

Das Solvosystem Benzoylchlorid, 4. Mitt.:¹

Spektrophotometrische Untersuchungen

Von

V. Gutmann und G. Hampel

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. August 1961)

Das Ausmaß des Chloridionenüberganges von Triphenylchloromethan zu Metallchlorid wurde in Benzoylchlorid spektrophotometrisch ermittelt und ergab folgende Reihung der Cl⁻-Akzeptorstärken: SbCl₅ ~ FeCl₃ > GaCl₃ > SnCl₄ > BCl₃ > ZnCl₂ > TiCl₄ > SbCl₃ > AlCl₃ > PCl₅. Die Cl⁻-Donorstärken wurden spektrophotometrisch gegenüber Eisen(III)-chlorid untersucht: Et₄NCl > AlCl₃ > TiCl₄ > SnCl₄ > PCl₅ > ZnCl₂ > SbCl₃ > BCl₃ > GaCl₃ > SbCl₅ ~ FeCl₃. Die Unterschiede gegenüber dem Verhalten in Phenylphosphoroxychlorid werden auf die relativ schwächeren O-Donoreigenschaften des Benzoylchlorids zurückgeführt.

Ähnlich wie in Phosphoroxychlorid² und Phenylphosphoroxychlorid³ wurden die an sich bekannten Chloridionenübergänge in Benzoylchlorid⁴⁻⁹ spektrophotometrisch untersucht. Als Chloridionendonator wurde Tri-

¹ 3. Mitt.: V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 404 (1957).

² M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, Mh. Chem. **92**, 590 (1961).

³ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, Mh. Chem. **92**, 582 (1961).

⁴ V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 216 (1957).

⁵ V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 292 (1957).

⁶ R. Ch. Paul und G. Singh, Current Sci. [Indien] **26**, 391 (1957).

⁷ R. Ch. Paul, M. S. Bains und G. Singh, J. Indian Chem. Soc. **35**, 489 (1958); **36**, 183 (1959).

⁸ R. Ch. Paul, K. Chander und G. Singh, J. Indian Chem. Soc. **35**, 869 (1958).

⁹ R. Ch. Paul, J. S. Johar und G. Singh, J. Indian Chem. Soc. **37**, 195 (1960).

phenylchloromethan verwendet, welches in reinem Benzoylchlorid eine farblose Lösung gibt. Erst bei Zusatz eines Akzeptorchlorides tritt Gelbfärbung auf, wobei die Intensität der Bande zwischen 360 m μ und 500 m μ

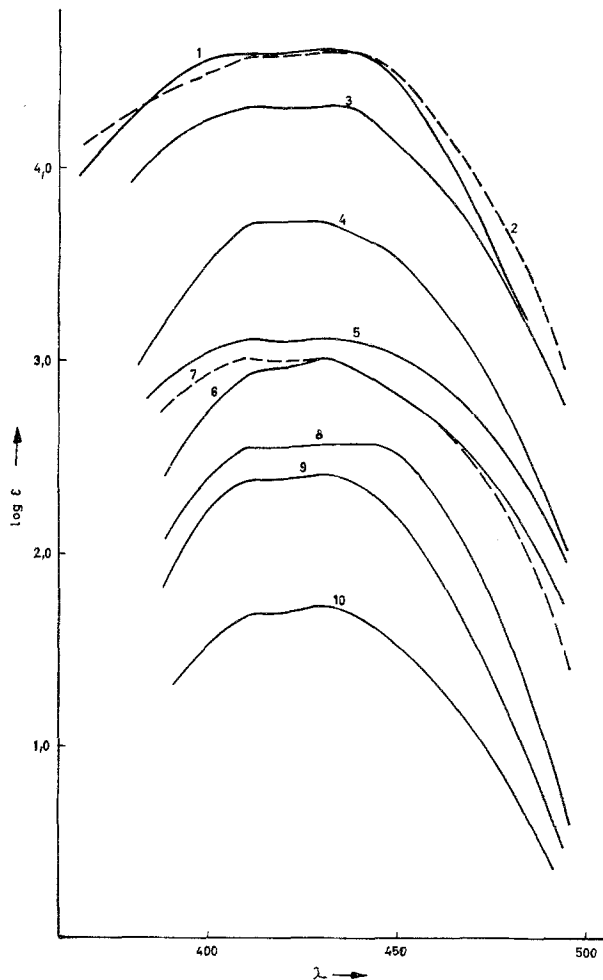
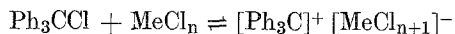


Abb. 1. Spektren von Ph_3CCl in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in Gegenwart von Akzeptorchloriden (1:1). Zum Vergleich die Kurve des Ph_3COH in H_2SO_4 (1)

- | | |
|--|---------------------|
| (1) Ph_3COH in H_2SO_4 | (6) TiCl_4 |
| (2) SbCl_5 | (7) ZnCl_2 |
| (3) GaCl_3 | (8) SbCl_3 |
| (4) SnCl_4 | (9) AlCl_3 |
| (5) BCl_3 | (10) PCl_5 |

der Konzentration der $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ionen proportional ist (Abb. 1). Sie ist damit auch ein Maß für die Bildung des Chlorokomplexes:



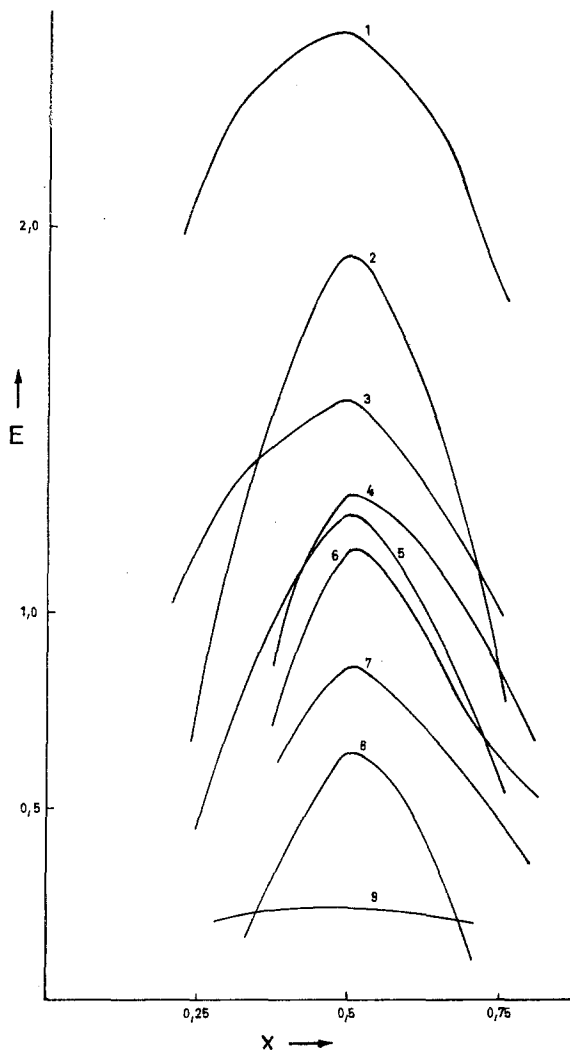


Abb. 2. Jobsche Kurven für Lösungen $\text{Ph}_3\text{CCl} + \text{MeCl}_n$ in Benzoylchlorid. Die Lage der Maxima hinsichtlich x gibt das Reaktionsverhältnis an

- | | | |
|--|--|--|
| (1) SnCl_4 ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) | (4) $\frac{1}{2} \text{GaCl}_3$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-5}$) | (7) $\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) |
| (2) SbCl_3 ($c \sim 5 \cdot 10^{-5}$) | (5) AlCl_3 ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (8) BCl_3 ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) |
| (3) SbCl_5 ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (6) $\frac{1}{2} \text{TiCl}_4$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) | (9) PCl_5 ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) |

Mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variation nach Job¹⁰ konnte, da die Ausgangsprodukte Triphenylchlormethan und Metallchlorid jeweils in Benzoylchlorid nicht im sichtbaren Bereich absorbieren,

¹⁰ P. Job, Ann. Chim. [10] 9, 113 (1928).

das Reaktionsverhältnis festgestellt werden (Abb. 2). Demnach nehmen Zinkchlorid, Gallium(III)-chlorid und Titan(IV)-chlorid zwei Chloridionen, alle anderen untersuchten Chloride nur ein Chloridion von Triphenylchlormethan auf. Für Titan(IV)-chlorid ist die Bildung des $[\text{TiCl}_6]^{--}$ -Ions schon früher auf konduktometrischem und potentiometrischem Weg festgestellt worden. Auffallend ist, daß Zinn(IV)-chlorid in Benzoylchlorid mit Tetraalkylammoniumchlorid Hexachlorostannat gibt, von Triphenylchlormethan aber nur ein Chloridion aufnimmt.

In Abb. 1 sind $\log \epsilon$ der Lösungen gegen die Wellenlänge bei Molverhältnissen 1:1 enthalten. Daraus wurde direkt die Reihung der Cl^- -Akzeptorstärken ermittelt, die folgendermaßen abnehmen: $\text{SbCl}_5 > \text{GaCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{TiCl}_4 > \text{SbCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{PCl}_5$.

Aus den Bildungsgraden $\alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ mit $\epsilon = \frac{E}{c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}}$ wurden Näherungswerte für die Bildungskonstanten der Chlorokomplexe erhalten (Tab. 1), welche etwa um zwei Größenordnungen höher liegen als in Phenylphosphorochlorid.

Tabelle 1. Scheinbare Bildungskonstante der Chlorokomplexe in Benzoylchlorid

Chlorid	K	Chlorid	K
FeCl_3	$> 10^4$	ZnCl_2	60
SbCl_5	$> 10^4$	TiCl_4	58
GaCl_3	$\sim 10^4$	SbCl_3	1,8
SnCl_4	300	AlCl_3	1,5
BCl_3	70	PCl_5	0,2

Da die Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel ähnlich sind, werden Unterschiede in der Solvation hierfür maßgeblich sein¹¹. Für die bekannten Solvate des Benzoylchlorids sind verschiedene Strukturauffassungen diskutiert worden. Auf Grund der Infrarotspektren der kristallisierten TiCl_4 -Verbindung dürfte O-Koordination vorliegen¹². Die vorliegenden Ergebnisse lassen jedoch erwarten, daß die Solvatbindung bei Benzoylchloridverbindungen wesentlich schwächer sein wird als bei Phenylphosphorochloridverbindungen.

Eisen(III)-chlorid gibt in Benzoylchlorid bei $c \sim 10^{-3}$ eine rotbraune Lösung, welche nach Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid gelb wird und das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum gibt, ähnlich wie in Phosphorochlorid¹³

¹¹ V. Gutmann, Österr. Chemiker-Ztg., **62** (1961), im Druck.

¹² B. P. Susz und D. Cassamatis, Helv. Chim. Acta **44**, 395 (1961).

¹³ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 272 (1961). J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).

oder Phenylphosphoroxychlorid¹⁴ (Abb. 3). Derselbe Übergang wird auch beim Verdünnen beobachtet.

Fügt man an Stelle des Tetraäthylammoniumchlorids einen schwächeren Chloridionendonator zur Eisen(III)-chloridlösung hinzu, so nähert sich die Bandenkante je nach der Donorstärke mehr oder weniger stark dem

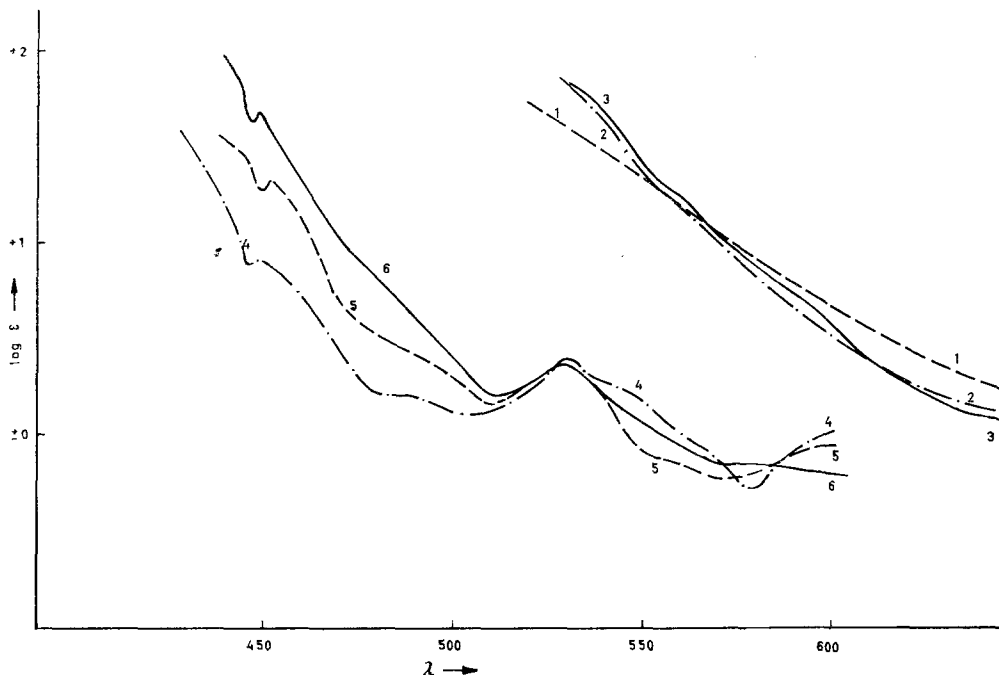
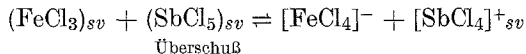


Abb. 3. Spektren von Eisen(III)-chloridlösungen

- | | |
|---|--|
| (1) FeCl_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (4) $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ |
| (2) FeCl_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ | (5) $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ |
| (3) FeCl_3 in POCl_3 | (6) $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ in POCl_3 |

$[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum. Die Größe der Verschiebung kann als Maß der Cl^- -Donorstärke herangezogen werden (Abb. 4) und führt zu folgender Reihung: $\text{Et}_4\text{NCl} > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{ZnCl}_2 > \text{SbCl}_3 > \text{BCl}_3$.

Antimon(V)-chlorid und Eisen(III)-chlorid sind in den Cl^- -Donor—Akzeptoreigenschaften in Benzoylchlorid ähnlich. Bei Zusatz eines zehnfachen Überschusses von Antimon(V)-chlorid zu einer roten Eisen(III)-chloridlösung verschiebt sich die Bandenkante ein wenig, zufolge des Gleichgewichtes



¹⁴ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

Andererseits bewirkt Zugabe eines zehnfachen Überschusses Antimon(V)-chlorid zu einer Tetrachloroferratlösung die Bildung geringer Mengen von solvatisiertem FeCl_3

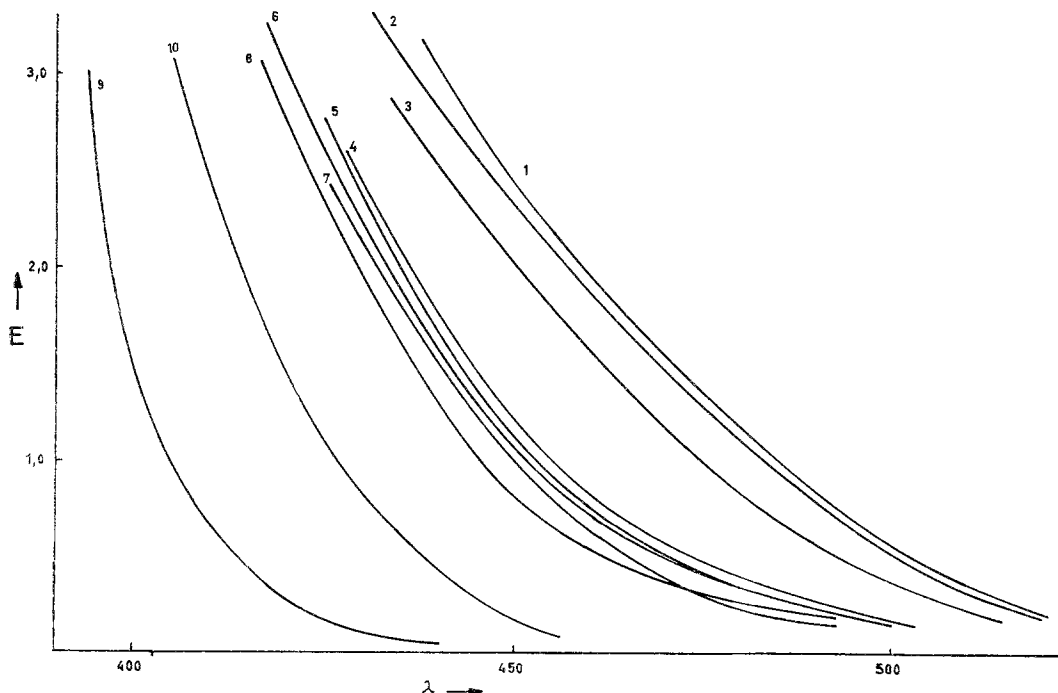
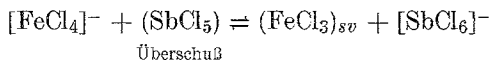


Abb. 4. Der Einfluß von Chloridionendonoren auf das Spektrum einer $5 \cdot 10^{-3}$ m FeCl_3 -Lösung in Benzoylchlorid

- | | |
|---|---|
| (1) FeCl_3 | (6) $\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ |
| (2) $\text{BCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ | (7) $\text{TiCl}_4 + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ |
| (3) $\text{SbCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ | (8) $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ |
| (4) $\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ | (9) $\text{Et}_3\text{NCl} + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ |
| (5) $\text{PCl}_5 + \text{FeCl}_3 = 1 : 1$ | (10) $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 10 : 1$ |

Bei gleichen Mengenverhältnissen finden die angegebenen Reaktionen jedoch nicht in nachweisbarem Ausmaß statt.

Die untersuchten Chloride verhalten sich in Benzoylchlorid als schwächere Chloridionendonoren als in Phosphoroxychlorid oder Phenylphosphoroxychlorid. Da die Betätigung als Chloridionendonor durch hohe Solvatation begünstigt und durch schwache Solvatation gehemmt wird¹¹, weist dieses Verhalten ebenfalls auf die bei der Besprechung der Cl^- -Akzeptorstärken erwiesenen schwachen O-Donor-Eigenschaften des Benzoylchlorids.

Experimenteller Teil

Die Reinigung des Benzoylchlorids sowie der verwendeten Chloride wurde schon früher beschrieben², ebenso die Durchführung der spektrophotometrischen Untersuchungen³.

Das Spektrum einer 10^{-2} m FeCl_3 -Lösung mit Ph_3CCl konnte nicht aufgenommen werden, da sich das Vergleichsspektrum nicht abgleichen ließ und durch die Umsetzung $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ entstand, dessen Bande durch das gleichzeitig entstehende $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum gestört wurde.

Fügte man zu einer 10^{-2} m FeCl_3 -Lösung, welche rotbraun gefärbt ist, eine äquimolare Menge Et_4NCl , erhielt man nicht das reine $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum, sondern ein Mischspektrum. Hiefür mag die zu geringe Löslichkeit des Et_4NCl in Benzoylchlorid verantwortlich sein, welche jedoch ausreichte, um aus einer $5 \cdot 10^{-3}$ m FeCl_3 -Lösung das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum zu erhalten.

In der Cl^- -Akzeptorreihe konnte die Stellung des HgCl_2 wegen zu geringer Löslichkeit nicht ermittelt werden.

Der Regierung der U.S.A. wird für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen gedankt.