

Friedrich Klages, Herbert A. Jung und Peter Hegenberg¹⁾

Aciditätsbestimmung mit Hilfe aliphatischer Diazoverbindungen, III²⁾

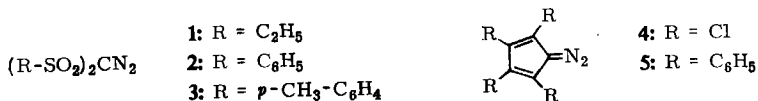
Die dynamische Acidität sehr starker Säuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. November 1965)

In Ergänzung der II. Mitteilung²⁾ wurden mit Hilfe säurestabiler Diazoverbindungen die Protonenaktivitäten starker und sehr starker Säuren (bis zur Chlorsulfonsäure) bestimmt, sowie diese Säuren nach Ermittlung der Säureempfindlichkeitskonstanten der Diazoverbindungen an die früher aufgestellte dynamische Aciditätsreihe nach oben angeschlossen. Dadurch konnte der der Messung zugängliche lückenlose Aciditätsbereich auf nunmehr ca. 16 *pK*-Einheiten erweitert werden.

In der II. Mitteilung²⁾ wurde bereits erwähnt, daß mit Hilfe der dort angeführten Diazoverbindungen Bis-äthansulfon-diazomethan (**1**), Bis-benzolsulfon-diazomethan (**2**) und Bis-*p*-toluolsulfon-diazomethan (**3**) auch die Acidität sehr starker Säuren bestimmt werden kann. Diese Messungen, sowie auch einige weitere mit Tetrachlor-diazocyclopentadien (**4**) und Berechnungen für Tetraphenyl-diazocyclopentadien (**5**), die für den Anschluß an die in der II. Mitteilung aufgestellte dynamische Aciditätsreihe erforderlich waren, geschahen in voller Analogie zu den früheren Angaben und führten zu den in den folgenden vier Punkten zusammengefaßten Ergebnissen.



1. Die Säurezersetzung der Diazoverbindungen **1**–**3** verläuft ebenfalls bei mehr als 10fachem Säureüberschuß stets pseudomonomolekular, so daß man $k''^3)$ leicht graphisch bestimmen kann.

¹⁾ Teil der Dissertat. P. Hegenberg, Univ. München 1964.

²⁾ II. Mittel.: F. Klages, K. Bott, P. Hegenberg und H. A. Jung, Chem. Ber. **98**, 3765 (1965).

³⁾ In Übereinstimmung mit den in l. c.²⁾ verwandten Symbolen bedeuten: k' die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion zwischen Säure und Diazoverbindung; k'' die Geschwindigkeitskonstante der gleichen Reaktion bei pseudomonomolekularem Verlauf (jeweils für Minuten als Zeiteinheit und Konzentration in Mol/l); k die dynamische Acidität; F_A die Säureempfindlichkeitskonstante der Diazoverbindung A; pK , pK' , pK'' und pF_A die negativen dekadischen Logarithmen von k , k' , k'' und F_A ; $pF_{A/B} = pF_A - pF_B$; S die Säurekonzentration; S_x deren empirisches Korrekturglied; S' die reduzierte Säurekonzentration; D die Konzentration der Diazoverbindung (jeweils in Mol/l); T die Reaktionstemperatur in °C; E_A die Aktivierungsenergie in kcal/Mol.

2. Die Berechnung von k'^3 aus k'' und der Säurekonzentration (zu k''/S) führte wie früher nur dann zu eindeutigen Konstanten, wenn man statt S die reduzierte Konzentration $S - S_x$ in die Gleichung einsetzt. Die empirische Größe S_x bestimmten wir wiederum graphisch, und zwar aus 4 bei verschiedenen Säurekonzentrationen gemessenen k'' -Werten. In Tab. 1 sind die dieser Berechnung zugrundeliegenden, von uns gemessenen k'' -Werte, die sonstigen Versuchsdaten und die sich aus beiden errechnenden S_x - und k'_T -Werte zusammengestellt.

Tab. 1. Berechnung der k'_T - und pk'_T -Werte aus den k'' -Werten³⁾

Säure	Diazo- verb.	$10^3 D$ T in °C	$10^3 S$ (Mol/l)				$10^3 S_x$	k'_T pk'_T
			$10^3 k''$ (min ⁻¹)					
			Messung 1	2	3	4		
ClSO ₃ H	1	11.5	765	950	1135	1405	570	0.0566
		-9.2	11.1	21.6	31.7	47.1		1.25
ClSO ₃ H	2	11.9	86	172	259	325	100	0.50
		-49.1	7.58	35.7	82.0	110		0.30
(C ₂ H ₅) ₂ OH] [⊕] SbCl ₆ [⊖]	1	11.1	200	226	250	277	69	0.40
		+25	53	60.6	71.7	82.6		0.40
(C ₂ H ₅) ₂ OH] [⊕] SbCl ₆ [⊖]	2	6.25	99	151	—	—	0	0.647
		-20	62.4	98.4	—	—		0.19
HClO ₄	2	11.1	471	589	647	—	270	0.122
		-20	24.4	38.9	45.8	—		0.91
CH ₃ OSO ₃ H	2	11.4	677	767	990	1115	550	0.086
		+19.5	10.9	17.9	38.3	48.3		1.07
CH ₃ OSO ₃ H	3	10.7	676	863	1125	1370	430	0.0434
		-10	11.2	18.4	29.9	40.7		1.36
C ₆ H ₅ SO ₃ H	2	12.1	1020	1132	1245	1390	320	0.0515
		+75	36.3	43.0	46.0	55.5		1.29
C ₆ H ₅ SO ₃ H	3	11.1	446	596	671	737	350	0.138
		+60	13.4	34.5	74.8	53.6		0.86
CH ₃ SO ₃ H	3	11.1	552	743	905	1100	370	0.045
		+50	7.67	16.1	24.6	34.3		1.35
CH ₃ SO ₃ H	4	3.5	181	249	274	328	110	1.99
		-30	136	265	320	421		-0.30
C ₂ H ₅ SO ₃ H	3	11.1	925	1068	1225	1620	680	0.0264
		+50	6.40	10.3	14.3	24.8		1.58
C ₂ H ₅ SO ₃ H	4	11.1	210	305	311	338	130	0.461
		-34	39.1	82.3	84.7	97.8		0.34
i-C ₃ H ₇ SO ₃ H	3	11.1	1040	1380	1730	2050	600	0.00522
		+55	1.37	4.06	5.27	7.52		2.28
i-C ₃ H ₇ SO ₃ H	4	11.1	167	203	239	276	110	0.50
		-20	23.0	41.7	57.5	77.5		0.30

3. Die für die Umrechnung der bei T bestimmten k'_T -Werte auf die Vergleichstemperatur von 25° benötigte Aktivierungsenergie E_A wurde, soweit T nicht von vornherein gleich 25° gewählt werden konnte, aus 4 (bzw. in einem Fall 3) bei verschiedenen Temperaturen und gleicher Säurekonzentration bestimmten k'' -Werten graphisch ermittelt, die Berechnung dann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Berechnung (einschließlich der erforderlichen experimentellen Daten) finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Berechnung der pk'_{25} - aus den pk'_T -Werten³⁾

Säure	Diazoverb. $10^3 S$	T in °C $10^3 k''$ (min ⁻¹)				E_A (kcal/Mol) pk'_{25}
		Messung 1	2	3	4	
ClSO ₃ H	1	-14	-9.2	-3.5	0	14.0
	950	13.3	21.6	37.6	52.5	-0.08
ClSO ₃ H	2	-53	-49.4	-47	-42.5	12.0
	172	19.7	35.5	48.1	77.5	-2.65
(C ₂ H ₅) ₂ OH] [⊕] SbCl ₆ [⊖]	2	-20	-15	-10	—	16.65
	124	71.5	160	300	—	-1.99
HClO ₄	2	-20	-11	-5	—	18.3
	471	24.4	107	129	—	-1.49
CH ₃ OSO ₃ H	2	+5	+9.5	+14.5	+19.5	14.5
	1115	9.6	20.1	26.1	50.0	+0.82
CH ₃ OSO ₃ H	3	-10	-5	+2	+5	17.9
	633	9.1	17.9	45.2	71.1	-0.36
C ₆ H ₅ SO ₃ H	2	+60	+65	+75	+80	15.6
	1390	20.2	40.4	55.5	79.3	+2.94
C ₆ H ₅ SO ₃ H	3	+50.5	+55.5	+60	+65	15.6
	737	27.1	40.8	53.7	78.8	+2.06
CH ₃ SO ₃ H	3	+42	+46	+50	—	12.1
	1100	20.8	26.1	34.3	—	+2.04
CH ₃ SO ₃ H	4	-30	-27	-24	-21	9.1
	181	136	179	227	293	-1.81 ⁴⁾
C ₂ H ₅ SO ₃ H	3	+42	+46	+50	+56	12.1
	1365	12.0	15.4	17.9	27.4	+2.27
C ₂ H ₅ SO ₃ H	4	-38.5	-34	-29	-24.5	9.1
	210	29.4	39.1	64.4	78.8	-1.31
i-C ₃ H ₇ SO ₃ H	3	—	—	—	—	12.1 ⁵⁾
	—	—	—	—	—	+3.08
i-C ₃ H ₇ SO ₃ H	4	-26	-23.5	-20	-17	9.0
	239	38.1	48.3	57.5	77.5	-0.88

4. Der Einfluß der Diazverbindungen wurde wiederum mit Hilfe der ΔpF -Werte³⁾ eliminiert. Wie in der II. Mitteil.²⁾ abgeleitet, ist $\Delta pF_{A/B}$ gleich der Differenz der pk'_{25} -Werte, die eine Säure bei der Aciditätsmessung mit den beiden Diazverbindungen A und B zeigt (also = $pk'_{25(A)} - pk'_{25(B)}$). Wie früher wurde die Gültigkeit dieser Berechnung zugrundeliegenden Gesetze durch Bestimmung der ΔpF -Werte mit jeweils mehreren Säuren gesichert.

Die für die Übergänge zwischen den Diazverbindungen 1 und 2, 2 und 3 sowie 3 und 4 durchgeführten Berechnungen von ΔpF enthält Tab. 3. Die gefundenen pk' -Differenzen unterscheiden sich jeweils nur geringfügig voneinander, so daß die

4) Wegen der höheren Reinheit (Hochvakuumdestillation) um 0.2 pk -Einheiten saurer als in der II. Mitteil. angegeben.

5) Wegen der für Äthylchlorid als Reaktionsmedium ungünstigen Temperaturbedingungen konnte hier E_A nur sehr ungenau bestimmt werden. Es wurde deswegen der gleiche Wert wie bei der Methan- und Äthansulfonsäure in Ansatz gebracht, der etwa in der Mitte der für eine genauere Berechnung zu breiten Fehlergrenzen liegt.

angegebenen Mittelwerte innerhalb der experimentellen Fehlergrenze von ± 0.2 pK -Einheiten mit dem beobachteten Befund übereinstimmen.

In der letzten Spalte von Tab. 3 sind schließlich noch die ΔpF -Werte zwischen den Diazoverbindungen **5** einerseits und **1** bis **3** andererseits³⁾ angeführt, mit deren Hilfe man schließlich das jeweilige pK (zu $pK'_{25(A)} + \Delta pF_{5/A}$ [für $A = 1$ bis 3]) erhält.

Tab. 3. Die Berechnung der ΔpF -Werte

	1. Säure	2. Säure	3. Säure	ΔpF (Mittelwerte)	
	ClSO_3H	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]^\oplus$			
pK'_{25} mit 1	-0.08	+0.40			
pK'_{25} mit 2	-2.65	-1.99		$\Delta pF_{1/2}$	$\Delta pF_{5/1}$
Differenz:	+2.57	+2.39		+2.5	-11.5
	$\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$			
pK'_{25} mit 2	+0.82	+2.94			
pK'_{25} mit 3	-0.36	+2.06		$\Delta pF_{2/3}$	$\Delta pF_{5/2}$
Differenz:	+1.18	+0.88		+1.0	-9.0
	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$		
pK'_{25} mit 3	+2.00	+2.27	+3.08		
pK'_{25} mit 4	-1.81	-1.31	-0.88	$\Delta pF_{3/4}$	$\Delta pF_{5/3}$
Differenz:	+3.81	+3.58	+3.96	+3.8	-8.0

Die mit Hilfe der $\Delta pF_{5/A}$ -Werte ermittelten Aciditäten der starken Säuren sind schließlich in Tab. 4 zu einer Reihe zusammengefaßt, welche die in der II. Mitteil. beschriebene dynamische Aciditätsreihe fortsetzt. Diese überstreicht somit nunmehr von der Chlorsulfonsäure ($pK = -11.6$) bis zur Benzoesäure ($pK = +4.6$) einen lückenlosen Aciditätsbereich von mehr als 16 pK -Einheiten. Die beobachtete Reihenfolge der starken Säuren entspricht auch hier im wesentlichen der Erwartung. Überraschend ist lediglich die außerordentlich starke Acidität der Chlorsulfonsäure, die diejenige der Perchlorsäure noch um 1 pK -Einheit übertrifft.

Tab. 4. Die Berechnung der pK -Werte³⁾

Säure	Diazoverb.	pK'_{25}	$\Delta pF_{5/A}$	pK
ClSO_3H	1	-0.08	-11.5	-11.6
HClO_4	2	-1.49	-9.0	-10.5
$\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$	3	-0.36	-8.0	-8.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	3	+2.06	-8.0	-5.9
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	4	-1.81	-4.2	-6.0 ⁴⁾
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	4	-1.31	-4.2	-5.5
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	4	-0.88	-4.2	-5.1

Versuche, die Acidität der mutmaßlich noch stärker sauren Fluorsulfonsäure exakt zu bestimmen, scheiterten daran, daß kein für Aciditätsmessungen geeignetes und gleichzeitig gegen diese Säure beständiges Lösungsmittel zu finden war. Jedoch gestatten die durchgeführten Messungen die Schätzung, daß die Acidität derjenigen der Chlorsulfonsäure ähnlich ist.

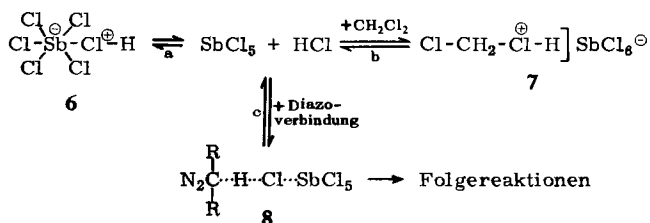
Während sich reines Antimonpentachlorid und auch reiner Chlorwasserstoff mit den Diazoverbindungen **1** und **2** nicht umsetzen, reagiert die Lösung eines Gemisches von Antimonpentachlorid mit überschüssigem Chlorwasserstoff in Methylchlorid

sowohl mit **1** als auch mit **2** noch etwas rascher als gleich konzentrierte Chlorsulfonsäurelösungen bei der gleichen Temperatur. Danach zeigt das System SbCl_5/HCl eine außerordentlich starke Acidität, für deren Zustandekommen zumindest die folgenden drei Möglichkeiten bestehen:

a) Es bilden sich im Rahmen eines protolytischen Gleichgewichts geringe Mengen der bisher als nicht-existenzfähig⁶⁾ angesehenen Hexachloro-antimonsäure der Struktur **6**⁷⁾ aus, die als Chloroniumverbindung zweifellos sehr stark sauer wäre.

b) Es bilden sich, ebenfalls im Rahmen eines protolytischen Gleichgewichts, geringe Mengen eines Chloroniumsalzes des Lösungsmittels der Struktur **7**⁷⁾, das ebenfalls eine sehr hohe Acidität erwarten läßt.

c) Die für die geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung erforderliche Aktivierungsenergie des Chlorwasserstoffmoleküls wird durch das Antimonpentachlorid infolge der Ausbildung des besonders energiearmen Übergangszustandes **8** wesentlich herabgesetzt, so daß wiederum eine starke Aciditätserhöhung resultiert:



In allen derartigen Fällen kann keine exakte Konzentration der in Lösung vorliegenden sauren Substanz und damit auch kein definierter Aciditätswert angegeben werden. Jedoch stellen die für die Antimonpentachlorid-Konzentration (als maximal mögliche und sicher um mehrere Zehnerpotenzen zu hohe Säurekonzentration) formal berechneten pK' - und pK -Werte Mindestaciditäten dar, die eine erste Abschätzung der Säurestärke derartiger Systeme Lewis-Säure/Halogenwasserstoff gestatten.

Abgesehen von diesen eigentlichen Aciditätsmessungen wurden die folgenden allgemeinen Untersuchungen über das neue Aciditätsbestimmungsverfahren angestellt:

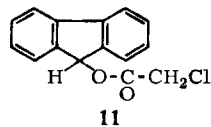
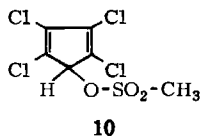
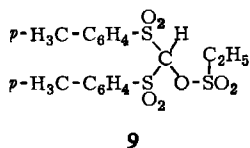
1. Neben Methylen- und Äthylenchlorid hat sich auch das bei 114° siedende 1.1.2-Trichlor-äthan als brauchbares Lösungsmittel für Aciditätsmessungen erwiesen, da in ihm innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Säurestärken beobachtet werden wie mit den bisher verwandten Solventien. Es bietet den Vorteil, daß man die Meßtemperatur bis auf 80° erhöhen und damit den von den einzelnen Diazoverbindungen erfassbaren Aciditätsbereich wesentlich verbreitern kann.

2. Um nachzuprüfen, ob die Säurezersetzung der Diazoverbindungen tatsächlich im Sinne des allgemein angenommenen Schemas einer Alkylierungsreaktion verläuft, wurden die Umsetzungsprodukte von a) Äthansulfonsäure mit **3**, b) Methansulfonsäure mit **4** und c) Chloressigsäure mit Diazofluoren isoliert und näher untersucht. In allen drei

⁶⁾ Vgl. u. a. A. Meuwesen und H. Mägling, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 262 (1956).

⁷⁾ Gegebenenfalls verteilt sich das Proton auch unter H-Brückenbildung mehr oder weniger gleichmäßig auf 2 benachbarte Chloratome.

Fällen entstanden kristallisierte Substanzen, deren erwartete Strukturen **9**, **10** und **11** durch Elementaranalyse und NMR-Spektren bestätigt wurden. Insbesondere die letzteren zeigten stets die für die nicht an der Umsetzung beteiligten Molekülteile beider Partner charakteristischen Protonensignale in einem Spektrum vereinigt und das Signal des im Verlaufe der Säurezerersetzung an den ursprünglichen Diazokohlenstoff tretenden einzelnen H-Atoms.



3. Die in der II. Mitteil. definierte empirische Größe S_x , die formal einen Konzentrationsanteil von inaktiven Säuremolekülen darstellt, erwies sich bei der Umsetzung von Chloressigsäure mit unterschiedlichen Mengen von **5** unter sonst gleichen Bedingungen als von der Konzentration dieser Diazoverbindung unabhängig. Danach kann die evtl. Inaktivierung der Säuremoleküle nicht durch die Diazoverbindung erfolgen. Es konnte jedoch bisher keine andere physikalisch begründete Beziehung zwischen den k'' - und k' -Werten aufgefunden werden, die die Berechnung ähnlich exakter Aciditäts- und auch ΔpF -Werte gestattet, so daß vorläufig an den Aciditätsberechnungen mit Hilfe von S_x festgehalten werden muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für sachliche, und zwei von uns auch für personelle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. *Reinigung der Säuren:* Da die Acidität der sehr starken Säuren schon durch wenig Wasser oder andere H-Brückenacceptoren wesentlich herabgesetzt wird, mußten alle Säuren sorgfältig gereinigt werden. Die in den Tab. 1 und 2 angegebenen Meßwerte wurden mit Säuren des folgenden Reinheitsgrades erzielt:

a) Chlorsulfonsäure erfordert keine besondere Trocknung, da sie von Wasser sofort zersetzt wird, sich also gewissermaßen selbst trocknet.

b) Wasserfreie Perchlorsäurelösungen in Methylenechlorid wurden nach Klages und Hegenberg⁸⁾ hergestellt.

c) Zur Gewinnung einer möglichst reinen Methylschwefelsäure werden in trockener Stickstoffatmosphäre 51.0 g (1.56 Mol) trockenes Methanol langsam in die auf -40° gekühlte äquimolekulare Menge Chlorsulfonsäure getropft. Trotz der tiefen Temperatur ist die Reaktion ziemlich heftig, so daß der freigesetzte Chlorwasserstoff etwas Methanol mitreißt. Anschließend leitet man zur Vertreibung des z. T. noch in Lösung befindlichen Chlorwasserstoffs bei der gleichen Temperatur einen Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch, bis in den austretenden Gasen kein Chlorwasserstoff mehr nachweisbar ist (ca. 6 Stdn.). Der nun noch vorhandene Chlorgehalt stammt von einer Beimengung von (in unserem Fall) 1.9% nicht umgesetzter Chlorsulfonsäure (infolge des Methanolverlustes), die durch nachträglichen Zusatz der genau berechneten Menge Methanol (0.93 g) ebenfalls zur Reaktion gebracht werden,

⁸⁾ F. Klages und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **74**, 902 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 659 (1962).

so daß nach abermaligem Vertreiben des neu entstandenen Chlorwasserstoffs ein chlorfreies Produkt resultiert.

Die so gewonnene *Methylschwefelsäure* erstarrt im Gegensatz zu den bisher nur als ölig beschriebenen Präparaten zwischen -30 und -35° zu einer Masse prismenförmiger Kristalle.

d) Die angeführten drei Sulfonsäuren werden bei der Hochvakuumdestillation vollständig wasserfrei. Nicht anwendbar ist dieses Verfahren jedoch bei der *p*-Toluolsulfonsäure, weil diese sich auch bei Destillationstemperaturen von 130° schon teilweise unter Bildung von Schwefelsäure und Di-*p*-tolylsulfon zersetzt.

2. Die *Messungen* nahmen wir in der früher beschriebenen²⁾ Apparatur nach den dort angegebenen Vorschriften vor. Außer den in den Tab. 1 und 2 angegebenen Versuchsergebnissen wurden die folgenden Messungen ausgeführt³⁾:

a) *System Antimonpentachlorid/Chlorwasserstoff*: In eine in einem 500-ccm-Meßkolben befindliche Lösung von 46.6 g *Antimonpentachlorid* in 450 ccm Methylenchlorid leiteten wir bei -25° nahezu die doppelt molare Menge *Chlorwasserstoff* ein (10.3 g) und füllten das Gefäß anschließend bei der gleichen Temperatur bis zur Meßmarke auf. Aliquote Teile dieser Standardlösung gaben nach Verdünnung auf das Arbeitsvolumen v ($= 60$ ccm) die folgenden Meßwerte.

α) Versuch: Diazoverb. 1; $D = 0.00416$; $T = -11^\circ$.

ccm Standardlösung	10	15	25	30	35
S (ber. für SbCl_5)	0.0525	0.079	0.131	0.158	0.184
$10^3 k''$ (gemessen)	7.68; 9.54	8.50; 14.1	11.4	17.7	20.0
$10^3 k' = 10^3 k''/S$	146; 182	108; 177	87	112	109

k'_{-11° (Mittelwert) $= 0.135 \pm 0.05$; $pk'_{-11^\circ} = +0.9 \pm 0.15$.

Zum Vergleich: pk'_{-11° für Chlorsulfonsäure und 1⁹⁾ $+1.33$.

β) Versuch: Diazoverb. 2; $D = 0.00416$; $T = -56^\circ$.

ccm Standardlösung	10	15	20	25
S (ber. für SbCl_5)	0.0525	0.079	0.105	0.131
$10^3 k''$ (gemessen)	83.5; 54.7	111	64; 136	79
$10^3 k' = 10^3 k''/S$	1590; 1040	1400	610; 1300	600

k'_{-56° (Mittelwert) $= 1.1 \pm 0.5$; $pk'_{-56^\circ} = 0.0 \pm 0.2$.

Zum Vergleich: pk'_{-56° für Chlorsulfonsäure und 2⁹⁾ $+0.60$.

b) *Reaktion von Chloressigsäure mit verschiedenen Mengen von 5* ($T = +50^\circ$; $v = 60$ ccm):

S	0.020	0.040	0.060	0.080
$10^3 k''$ (für $D = 0.005$)	12.6	28.2	53.7	98.0
$10^3 k''$ (für $D = 0.010$)	7.83	28.9	62.6	97.3
$10^3 k''$ (für $D = 0.015$)	12.2	27.6	59.4	98.0

c) *Versuche zur Aciditätsbestimmung von Fluorsulfonsäure*: Die bei tiefer Temperatur hergestellten Lösungen von Fluorsulfonsäure in Methylenchlorid färben sich schon bei -40° innerhalb weniger Minuten gelb. Da die (an sich wünschenswerte) Aciditätsmessung mit 2 bei -50 bis -60° wegen zu geringer Löslichkeit der Säure nicht möglich war, mußte bei $+25^\circ$ mit 1 gearbeitet werden. Hier zeigte jedoch die Geschwindigkeit der Stickstoffent-

⁹⁾ Auf Grund der Angaben in Tab. 2 berechnet.

wicklung schon Abweichungen von dem für eine Reaktion 1. Ordnung erwarteten Verlauf, und die k'' -Werte waren nur etwa auf $\pm 50\%$ genau reproduzierbar. Ihre Auswertung wurde unter diesen Umständen unterlassen.

3. *Äthansulfonsäure-[bis-p-tolylsulfon-methylester]* (9): Aus den vereinigten Reaktionslösungen der Messungen von *Äthansulfonsäure* und der *Diazoverbindung* 3 (ca. 4.5 mMol 3) wurde die überschüss. Säure mit Natriumhydrogencarbonatlösung erschöpfend extrahiert und das Lösungsmittel bei Raumtemp. entfernt. Der ölige Eindampfrückstand kristallisierte bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank in Prismen, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 167° schmolzen. Reinausb. ca. 35%.

$C_{17}H_{20}O_7S_3$ (432.2) Ber. C 47.25 H 4.62

Gef. C 47.76 H 4.79 Mol.-Gew. 439 (osmometr. in $CHCl_3$)

NMR (60 MHz, $CDCl_3$): t 8.52 (3.1 H) und q 6.54 τ (2.0 H) für den Äthylrest; s 7.54 τ (5.9 H) für 2 Methylgruppen; s 3.97 τ (1.0 H) für tert. Wasserstoff und q 2.35 τ (8.2 H) für aromat. Protonen.

4. *Methansulfonsäure-[2,3,4,5-tetrachlor-cyclopentadienylester]* (10): Die vereinigten Reaktionslösungen aus 20 Messungen von *Methansulfonsäure* mit der *Diazoverbindung* 4 (zusammen 0.96 mMol) wurden wie in Versuch 3. aufgearbeitet und lieferten nach verlustreichem Umkristallisieren mit Aktivkohle aus Methanol 1.35 mMol 10 (32%) in farblosen Prismen vom Schmp. 103°.

$C_6H_4Cl_4O_3S$ (298.1) Ber. C 24.20 H 1.34 Gef. C 24.33 H 1.41

Das NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigte 2 Singulets bei 6.65 τ für die Methylprotonen bzw. 3.1 τ für das Proton am Ester-C-Atom.

5. *Chloressigsäure-[fluorenyl-(9)-ester]* (11): Die vereinigten Reaktionslösungen aus 10 Messungen von *Chloressigsäure* und (zusammen) 6.6 mMol *Diazofluoren* lieferten nach Aufarbeitung wie in Versuch 3. beim Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (3:1) 31% farblose Prismen vom Schmp. 95°.

$C_{15}H_{11}ClO_2$ (258.2) Ber. C 69.80 H 4.25

Gef. C 69.63 H 4.07 Mol.-Gew. 257 (osmometr. in $CHCl_3$)

NMR ($CDCl_3$): s 5.92 τ (2.0 H) für die Methylenprotonen des Acylrestes; s 3.23 τ (1.0 H) für das Einzelproton am Ester-C-Atom; m 2.57 τ (8.0 H) für aromatische Kernprotonen.

Bei der alkalischen Methanolyse (4stdg. Kochen mit 2*n* Natriummethylat) entstand Fluorenyl-(9) vom Schmp. 153°, das außer durch den Schmp. auch durch Elementaranalyse und Mol.-Gewichtsbestimmung identifiziert wurde.

[554/65]