

Received: February 16, 1978

2,3,5,6-TETRAFLUORBENZOLDISULFONSÄURE AUS PENTAFLUORBENZOL-
SULFONSÄURE

P. SARTORI und G. BAUER

Fachbereich 6 - Chemie, Gesamthochschule Duisburg,
Bismarckstraße 81, D 4100 Duisburg

ZUSAMMENFASSUNG

Die Sulfonierung von Pentafluorbenzol mit flüssigem SO_3 bei Normaldruck zu Pentafluorbenzolsulfonsäure sowie deren Umsetzung zu 1-Thiol-2,3,5,6-tetrafluorbenzolsulfonsäure, 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäuremonochlorid und 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure werden beschrieben. Die wasserfreie Pentafluorbenzolsulfonsäure und 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure werden dargestellt.

SUMMARY

The sulfonation of pentafluorobenzene with liquid SO_3 to pentafluorobenzenesulfonic acid at normal pressure as well as its conversion to 1-thiol-2,3,5,6-tetrafluorobenzenesulfonic acid, 2,3,5,6-tetrafluorobenzenedisulfonic acid monochloride and 2,3,5,6-tetrafluorobenzenedisulfonic acid are described. The preparation of anhydrous pentafluorobenzenesulfonic acid and 2,3,5,6-tetrafluorobenzenedisulfonic acid is described.

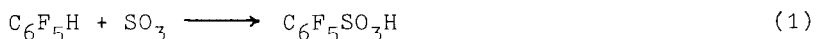
EINLEITUNG

Bereits in einer früheren Arbeit haben wir den Erhalt von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure aus der Umsetzung von Poly(2,3,5,6-tetrafluor-p-phenylenquecksilber (II)) mit Chlorsulfonsäure beschrieben [1]. Im Verlauf weiterer Arbeiten zur Darstellung wasserfreier Perfluorarylsulfonsäuren gelang es

uns, von Pentafluorbenzol ausgehend, über Pentafluorbenzolsulfonsäure und die bisher unbekanntes Verbindungen 1-Thiol-2,3,5,6-tetrafluorbenzolsulfonsäure und 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäuremonochlorid 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure in über 90%iger Ausbeute gezielt zu synthetisieren

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Pentafluorbenzol wurde mit flüssigem SO_3 bei Normaldruck zu Pentafluorbenzolsulfonsäure umgesetzt.

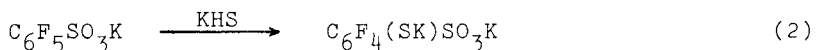


Nach der Aufarbeitung des in Eiswasser aufgenommenen Reaktionsgemisches wurde das Monohydrat $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 101 °C, in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Im Bombenrohr durchgeführte Sulfonierungen mit reinem SO_3 [2] zeigen Ausbeuten in gleicher Höhe, bedingen jedoch einen größeren Arbeitsaufwand.

Die wasserfreie Säure wird, vom Hydrat ausgehend, außer durch isotherme Destillation [2] auch durch Umsetzung mit SOCl_2 erhalten. Nach Abzug überschüssigen Thionylchlorids kann die Verbindung zur weiteren Reinigung einer einfachen Sublimation unterzogen werden. Die lagerstabile, wasserfreie Pentafluorbenzolsulfonsäure weist einen Schmelzpunkt von 32 °C auf.

Zur Darstellung von 1-Thiol-2,3,5,6-tetrafluorbenzolsulfonsäure wurde das Kaliumsalz der Pentafluorbenzolsulfonsäure in wässriger Lösung mit KHS umgesetzt.

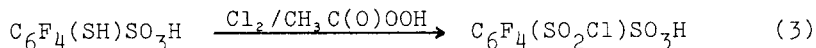


Mittels ^{19}F -NMR spektroskopischer Aufnahmen wurde das Reaktionsende festgestellt. Mehrfachsubstitutionen oder das ortho-Substitutionsprodukt konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Behandlung des Reaktionsgemisches mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Lewatit S 100) führte zu einer wässrigen Lösung der Säure, aus der das Hydrat $\text{C}_6\text{F}_4(\text{SH})\text{SO}_3\text{H} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden konnte. Das IR-Spektrum der grauweißen Substanz zeigt bei 2570 cm^{-1} die für die -SH Gruppe typische schwache Bande. Die chemischen Verschiebungen der Fluorkerne des $[\text{AB}]_2\text{X}$ -Spinsystems wurden zu $\sigma(\text{A}) - 63,25 \text{ ppm}$

und $\delta(B)$ -68,52 ppm bestimmt. Die Differenz der chemischen Verschiebungen beträgt 5,27 ppm. Sie fällt bedeutend geringer als beim Dikaliumsalz aus, bei dem 9,11 ppm gemessen wurden.

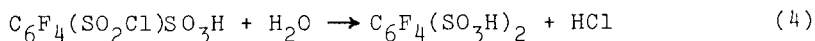
Die quantitativ verlaufende Oxydation des Thiols erfolgte in einem Lösungsmittelgemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid mit Chlor und Peressigsäure.



Im Gegensatz zu Pentafluorbenzolsulfochlorid [3] ist 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäuremonochlorid äußerst hydrolyseempfindlich. So wird schon bei Verwendung von 60%igem H_2O_2 anstelle von Peressigsäure ein Produktgemisch aus Disulfonsäure und Disulfonsäuremonochlorid erhalten.

Die durch Abzug aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum gereinigte Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 78 °C, ihr durch die Fluorkerne gebildetes $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem weist die chemischen Verschiebungen $\delta(A)$ -61,48 ppm und $\delta(B)$ -62,42 ppm auf.

2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure wird aus der Hydrolyse des Disulfonsäuremonochlorids erhalten.



Die durch alleinige Zugabe von H_2O bei Raumtemperatur nach 30 Minuten vollständig verlaufende Reaktion lieferte nach dem Einengen der wässrigen Lösung und anschließendem Trocknen im Hochvakuum bei Temperaturen unter 100 °C ein Produkt, das als das Dihydrat der Säure identifiziert wurde: $\text{C}_6\text{F}_4(\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Durch Neutralisation des Disulfonsäuremonochlorids mit wässriger KOH wird das schwer lösliche Kaliumsalz der Disulfonsäure erhalten. Die Umsetzung verläuft auch hier quantitativ.

Die wasserfreie Disulfonsäure wurde, vom Dihydrat ausgehend, auf zwei Wegen erhalten. Einmal durch Sublimation und zum anderen durch Umsetzung mit Thionylchlorid. Die klar schmelzende 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure hat einen Schmelzpunkt von 202,5 °C, sie ist extrem hygroskopisch und kann ohne Zersetzung unter Feuchtigkeitsausschluß gelagert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer, Typ 311 A, der Firma Variat MAT aufgenommen. Alle Angaben beziehen sich auf 70 eV Spektren. Als NMR-Spektrometer diente ein Gerät des Typs R 12 B der Firma Perkin-Elmer. Die chemischen Verschiebungen sind positiv in Richtung steigender Frequenz angegeben. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Gitterspektrometer 577 derselben Firma verwendet.

Pentafluorbenzolsulfonsäure(a) Monohydrat

84 g C_6F_5H (0,5 Mol) wurden mit 48 g flüssigem SO_3 (0,6 Mol) in einem Einhalskolben mit Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsschluß für 12 h bei einer Temperatur von 100 °C gehalten. Das auf Eis gegossene Reaktionsgemisch wurde mit $BaCO_3$ neutralisiert, $BaSO_4$ abfiltriert und die Bariumsallösung über einen Kationenaustauscher (Lewatit S 100) gegeben. Das Eluat wurde mit Aktivkohle behandelt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Weiteres Entwässern im Hochvakuum bei 100 °C für 8 h lieferte schneeweißes Monohydrat: $C_6F_5SO_3H \cdot H_2O$ (266,1), Ausbeute: 128 g (96,2 %), Schmp. 101 °C - [2]: 101,2 °C -, Säureäquivalent 265,8, ber. 266,1.

(b) Wasserfreie Säure

Unter Feuchtigkeitsschluß und heftigem Rühren wurden 66,5 g Monohydrat (0,25 Mol) und 119 g $SOCl_2$ (1 Mol) für 8 h bei 40 °C gehalten. Nach Abzug von überschüssigem $SOCl_2$ verblieb wasserfreie Pentafluorbenzolsulfonsäure in quantitativer Ausbeute. Sublimation im Hochvakuum bei 60 °C ergab 61 g gereinigtes Produkt (Kühlfingertemperatur < 0 °C).

$C_6F_5SO_3H$ (248,1), Ausbeute: 61 g (98,4 %), Schmp. 32 °C - [2]: 30 - 32 °C -, Säureäquivalent 248,5, ber. 248,1.

^{19}F -NMR ($\{AB\}_2C$ -Spinsystem): $\delta(A)$ -69,20 ppm, $\delta(B)$ -91,47 ppm, $\delta(C)$ -80,38 ppm. 10%ige Lösung in H_2O . Interner Standard: CF_3COOH .

MS: m/e (rel Int.) 248(58), 231(8), 184(48), 183(16), 168(12), 157(56), 164(15), 155(14), 149(8), 148(9), 137(8),

136(28), 118(11), 117(100), 99(18), 98(22), 93(25), 81(10),
79(12), 69(13), 65(84), 60(49), 45(71), 43(80), 42(11),
32(28), 31(21), 28(98).

IR (kapillar): 3600 - 1800, Breite Bande mit Maxima bei
etwa 2815 und 2380, 1640 m-s, 1515 st, 1485 st, 1390 st,s,
1300 m, 1275 m, 1165 st, 1100 st, 1030 - 1025 m, 980 st,
845 s, 725 m-s, 635 m-s, 605 m-s [2].

1-Thiol-2,3,5,6-tetrafluorbenzolsulfonsäure (n.V.)

(a) Säure

28,6 g $C_6F_5SO_3K$ (0,1 Mol) wurden in H_2O gelöst und
tropfenweise mit einer wäßrigen KHS-Lösung (16,8 g KOH in
150 ml H_2O mit H_2S gesättigt) (0,3 Mol) versetzt. Die
Mischung wurde 6 h unter Rühren bei einer Temperatur von 60 °C
belassen, am Rotationsverdampfer eingengt und über einen
Ionentauscher gegeben (Lewatit S 100). Die stark saure Lösung
wurde weiter eingengt und das erhaltene Produkt 12 h im
Hochvakuum bei 60 °C getrocknet. Die grauweiße Substanz wurde
als $C_6F_4(SH)SO_3H \cdot 2,5 H_2O$ (307,23) bestimmt. Ausbeute:
29,5 g (96 %), Schmp. 117 °C, Säureäquivalent 153,2, ber.
153,6, Schwefel 21,0 %, ber. 20,83 %.

^{19}F -NMR ([AB] $_2X$ - Spinsystem): $\delta(A)$ -63,25, $\delta(B)$ -68,52 ppm.
10%ige Lösung in H_2O . Interner Standard: CF_3COOH .

MS: m/e (rel. Int.) 264(7), 263(6), 262(59), 198(12),
197(23), 181(8), 166(6), 151(6), 150(14), 149(8), 137(25),
131(7), 117(10), 111(8), 99(6), 93(6), 87(11), 69(7), 65(22),
64(7), 63(9), 57(6), 50(7), 44(6), 43(11), 40(7), 32(100).

IR (kapillar): 3660 - 1650 Breite Bande mit Maxima bei
etwa 3000, 2200 und 1700, 2570 s, 1620 s, 1450 st, 1390 s,
1370 s, 1260 m, 1235 st, 1210 st, 1200 - 1160 Sch m, 1045 st,
990 m, 965 m, 940 s, 895 m, 800 s, 720 s, 630 st, 612 m,
535 s, 530 s, 525 s.

(b) Dikaliumsalz

Durch Neutralisation von 30,7 g (0,1 Mol) des Thiols mit
KOH wurde das Dikaliumsalz in quantitativer Ausbeute erhalten.
Nach 8stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 120 °C lag es in

wasserfreier Form vor. $C_6F_4(SK)SO_3K$ (338,3), Ausbeute: 33,8 g (100 %), Schwefel 18,77 % ber. 18,92 %.

^{19}F -NMR ([AB]₂-Spinsystem): $\delta(A)$ -65,77 ppm, $\delta(B)$ -74,88 ppm. 10%ige Lösung in H₂O. Interner Standard: CF₃COOK.

IR (KBr): 1630 s, 1610 s, 1545 s, 1496 m, 1460 st, 1425 m, 1396 s, 1374 s, 1361 m, 1285 Sch m, 1274 m, 1252 st, 1220 st, 1208 st, 1196 Sch st, 1115 s, 1088 s, 1065 st, 1015 s, 952 st, 820 s, 742 s, 726 s, 660 st, 630 m, 545 m, 520 s, 472 m, 410 s.

2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäuremonochlorid (n.V.)

15,35 g $C_6F_4(SH)SO_3H$ · 2,5 H₂O (0,05 Mol) wurden in 200 ml Eisessig gelöst, mit 20 ml Essiganhydrid versetzt und tropfenweise mit 50 ml einer 10%igen Peressigsäure gemischt. Die Lösung wurde unter gleichzeitiger Cl₂-Einleitung für 4 h bei 30 °C gehalten. Das Produkt wurde im Hochvakuum weitestgehend von flüchtigen Bestandteilen abgetrennt. Die Analysenwerte lassen auf etwa 95%ige Reinheit schließen. $C_6F_4(SO_2Cl)SO_3H$ (328,66), Ausbeute: 16,5 g (100 %), Schmp. 78 °C, Säureäquivalent 110,2 ber. 109,54, Schwefel 19,02 % ber. 19,47 %, Chlor 10,47 % ber. 10,80 %.

^{19}F -NMR ([AB]₂-Spinsystem): $\delta(A)$ -61,48 ppm, $\delta(B)$ -62,42 ppm. 5%ige Lösung in Eisessig. Interner Standard: CF₃COOH.

MS: m/e (rel. Int.) 328(4), 293(12), 264(11), 230(23), 229(14), 202(10), 200(28), 185(8), 184(7), 183(20), 181(8), 180(11), 171(9), 166(44), 165(8), 164(9), 154(10), 153(33), 152(22), 150(14), 149(74), 148(>100), 146(33), 133(11), 118(7), 117(8), 99(17), 98(8), 94(7), 79(7), 66(8), 65(23), 64(43), 60(16), 52(31), 51(16), 50(91), 49(57), 48(73), 45(50), 44(14), 43(28), 42(11), 38(27), 36(76), 32(33), 28(100).

IR (KBr): 3650 - 1850 Breite Bande mit Maxima bei etwa 3000, 2600 und 2200, 1730 br m, 1630 s, 1470 br st, 1440 m, 1402 st, 1280 st, 1252 st, 1232 st, 1222 st, 1185 st, 1065 st, 1050 Sch m, 975 st, 970 st, 938 s, 915 s, 796 m, 760 s, 738 s, 660 m, 650 st, 635 m, 602 m, 590 m, 560 m, 545 m, 534 m, 420 s.

2,3,5,6-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure(a) Dihydrat (n.V.)

34 g $C_6F_4(SO_2Cl)SO_3H$ (0,1 Mol) wurden in 100 ml H_2O gelöst und 30 Minuten stehengelassen. Durch Einengen der Lösung und anschließendem 8stündigem Trocknen im Vakuum bei Temperaturen von 80 - 100 °C wird das Dihydrat quantitativ erhalten. $C_6F_4(SO_3H)_2 \cdot 2 H_2O$ (346,25), Ausbeute: 34 g (100 %), Schmp. 173 °C, Säureäquivalent 173,9 ber. 173,12, Schwefel 18,22 % ber. 18,48 %.

IR (kapillar): 3550 - 1850 Breite Bande mit Maxima bei 2800 und 2200, 1660 br m, 1475 - 1458 mehrere Banden st, 1440 st, 1402 m, 1260 - 1250 st, 1210 - 1200 st, 1180 - 1160 st, 1040 m, 1020 st, 960 st, 800 s, 658 st, 645 m.

(b) Wasserfreie Säure

i. 17,3 g $C_6F_4(SO_3H)_2 \cdot 2 H_2O$ (0,05 Mol) wurden mit 60 g $SOCl_2$ (0,5 Mol) unter heftigem Rühren für 12 h bei einer Temperatur von 60 - 70 °C gehalten. Nach Abzug von überschüssigem $SOCl_2$ im Hochvakuum verblieb die wasserfreie Disulfonsäure. $C_6F_4(SO_3H)_2$ (310,22), Ausbeute: 15,5 g (100 %), Schmp. 202,5 °C, Säureäquivalent 155,3 ber. 155,11.

ii. 17,3 g $C_6F_4(SO_3H)_2 \cdot 2 H_2O$ (0,05 Mol) wurden unter langsamer Erhöhung der Badtemperatur auf 220 °C im Hochvakuum sublimiert. Bis 200 °C konnte keine Sublimation und auch kein Schmelzvorgang beobachtet werden - vergl. Schmp. Dihydrat: 173 °C -. $C_6F_4(SO_3H)_2$ (310,22), Ausbeute: 14,7 g (95 %), Schmp. 202,5 °C, Säureäquivalent 154,9 ber. 155,11, Schwefel 20,38 % ber. 20,63 %.

^{19}F -NMR ($[A]_2$ -Spinsystem): $\sigma(A)$ -66,65 ppm. 10%ige Lösung in H_2O . Interner Standard: CF_3COOH .

MS: Die Massenzahlen und ihre Intensität werden durch die Einlaßtemperatur stark beeinflusst. Lediglich die Signale für m/e 287, 281, 213, 207, 147, 122 und 96 traten im gesamten Temperaturbereich von 45 - 135 °C in hoher Intensität auf.

IR (kapillar): 3250 - 1650 Breite Bande mit Maxima bei etwa 2800 und 2100, 1600 br s, 1475 - 1455 mehrere Banden st, 1438 st, 1390 m, 1375 m, 1275 st, 1255 st, 1218 st, 1180 st, 1155 st, 1140 m, 982 m, 970 st, 920 st, 800 s, 650 m, 600 st.

(c) Dikaliumsalz

17 g $C_6F_4(SO_2Cl)SO_3H$ (0,05 Mol) wurden mit wäßriger KOH-Lösung neutralisiert und das Salz durch 12stündiges Trocknen im Vakuum bei 120 °C in wasserfreier Form erhalten. $C_6F_4(SO_3K)$ (386,42), Ausbeute: 19,3 g (100 %), Schwefel 16,41 % ber. 16,56 %.

IR (KBr): 1450 st, 1438 st, 1420 st, 1382 m, 1258 st, 1248 st, 1234 st, 1226 st, 1210 st, 1036 st, 945 st, 780 s, 635 st, 625 st, 530 m, 510 m, 408 s.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit mit Sach- und Personalmitteln.

LITERATUR

- 1 P. Sartori und H.-J. Frohn, Chem. Ber., 107, 1195 (1974).
- 2 P. Sartori, Vortrag, IV. Europäisches Symposium über Fluorchemie, Ljubljana, 29.08.72.
K. Debus, Dissertation, TH Aachen, Bundesrepublik Deutschland, 1972.
- 3 P. Robson, T.A. Smith, R. Stephens und J.C. Tatlow, J. Chem. Soc., 3692 (1963).