

Received: February 8, 1979

DARSTELLUNG EINIGER PERFLUORBENZOL-DI-, TRI- UND TETRA-SULFONSAUREN

P. SARTORI und G. BAUER

Fachbereich 6 - Chemie, Gesamthochschule Duisburg,
Bismarckstr. 81, D 4100 Duisburg

SUMMARY

1,2,3,4-Tetrafluorbenzenesulfonic acid, 1,2,4,5-tetrafluorbenzenesulfonic acid, 1,2,3,5-tetrafluorbenzenedisulfonic acid, 1,3,5-trifluorobenzene-2,4-disulfonic acid and 1,3,5-trifluorobenzenetrisulfonic acid are obtained by sulfonation of the three isomeric tetrafluorobenzenes, and of 1,3,5-trifluorobenzene, with stabilized SO_3 at normal pressure. Starting from dilithium 1,2,3,4-tetrafluorobenzene-disulphinate 1,2,3,4-tetrafluorobenzenedisulfonic acid can be prepared via oxidation with hydrogen peroxide. Fluorine displacement reactions lead to 1-thiol-2,3,5-trifluorobenzenedisulfonic acid, 1-thiol-2,3,6-trifluorobenzenedisulfonic acid, 1-thiol-2,4,5-trifluorobenzenedisulfonic acid, 1-thiol-2,5-difluorobenzenetrisulfonic acid and 1-thiol-3,5-difluorobenzenetrisulfonic acid, which can be converted into 1,2,4-trifluorobenzenetrisulfonic acid, 1,3-difluorobenzene-tetrasulfonic acid and 1,4-difluorobenzenetetrasulfonic acid by oxidation procedures. N.m.r. parameters of the new compounds are described.

ZUSAMMENFASSUNG

1,2,3,4-Tetrafluorbenzolsulfonsäure, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure sowie 1,3,5-Trifluorbenzol-2,4-disulfonsäure und 1,3,5-Tri-

fluorbenzoltrisulfonsäure werden durch Sulfonierung der drei isomeren Tetrafluorbenzole und 1,3,5-Trifluorbenzol mit stabilisiertem SO_3 bei Normaldruck erhalten. Von Dilithium-1,2,3,4-tetrafluorbenzoldisulfinat ausgehend wird 1,2,3,4-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure dargestellt. Substitutionsreaktionen führen zu 1-Thiol-2,3,5-trifluorbenzoldisulfonsäure, 1-Thiol-2,3,6-trifluorbenzoldisulfonsäure, 1-Thiol-2,4,5-trifluorbenzoldisulfonsäure, 1-Thiol-2,5-difluorbenzoltrisulfonsäure und 1-Thiol-3,5-difluorbenzoltrisulfonsäure, die durch Oxidation in 1,2,4-Trifluorbenzoltrisulfonsäure, 1,3-Difluorbenzoltetrasulfonsäure und 1,4-Difluorbenzoltetrasulfonsäure überführt werden. Ihre Darstellung sowie die NMR-spektroskopische Identifizierung der neuen Verbindungen werden beschrieben.

EINLEITUNG

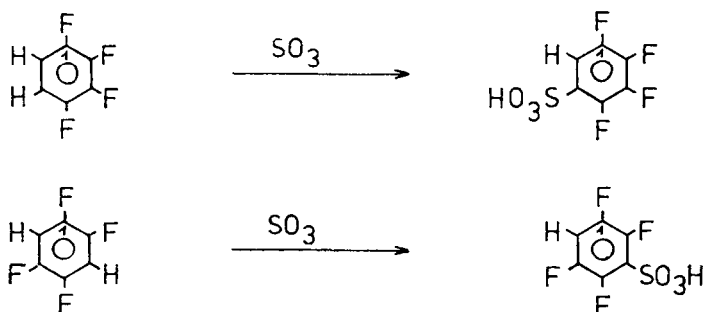
In einer vorhergehenden Veröffentlichung [1] berichteten wir über die quantitative Bildung von Perfluorbenzolsulfonsäure aus der Umsetzung von Pentafluorbenzol mit flüssigem SO_3 . Ferner konnten wir in derselben Arbeit nachweisen, daß durch die Einführung der SO_3H -Gruppe die nukleophile Substitution des dazu para-ständigen Fluors leicht erfolgen kann. Es gelang uns so, von Perfluorbenzolsulfonsäure ausgehend, über die Zwischenstufenprodukte 1-Thiol-2,3,5,6-tetrafluorbenzolsulfonsäure und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäuremonochlorid 1,2,4,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure in nahezu quantitativer Ausbeute zu präparieren. Beide Verfahren erschienen uns deshalb geeignet, in direkter oder stufenweiser Synthese zu neuen, bisher unbekanntem Perfluorbenzolpolysulfonsäuren zu gelangen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Umsetzung mit SO_3

1,3,5-Trifluorbenzol sowie die drei isomeren Tetrafluorbenzole wurden bei Normaldruck mit stabilisiertem Schwefeltrioxid zur Reaktion gebracht.

1,2,3,4-Tetrafluorbenzol und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol setzten sich bei 100 °C vollständig zu den entsprechenden monosulfonsäuren um.



Eine Steigerung der Temperatur bis auf 160 °C führte zu keiner weitergehenden Sulfonierung der literaturbekannten Verbindungen [2, 3], was sich aus der für elektrophile Substitutionen stark desaktivierten o- und p-Stellung erklären läßt.

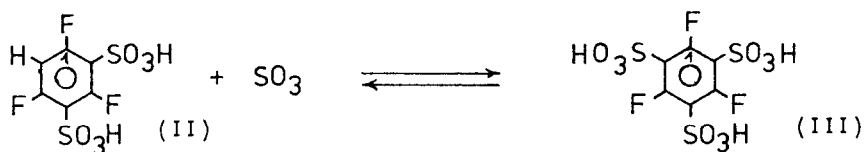
Dagegen bildete sich aus 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol bei einer Temperatur von 120 °C nach 12stündiger Reaktionszeit ein Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure. Bei 160 °C konnte dann schließlich die angenähert quantitative Umsetzung zu 1,2,3,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure (I) erreicht werden.



1,3,5-Trifluorbenzol reagierte mit Schwefeltrioxid bei 110 °C vollständig und ohne Nebenproduktbildung zu 1,3,5-Trifluorbenzol-2,4-disulfonsäure (II) ab.

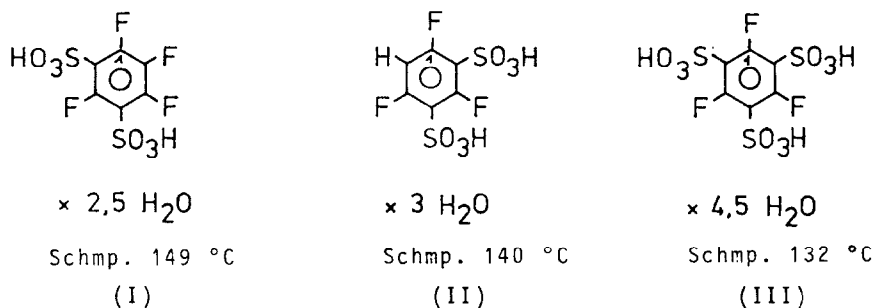


Die Substitution des dritten Wasserstoffs gestaltete sich etwas schwieriger: Die Temperatur wurde langsam unter Erhöhung des SO_3 -Überschusses bis auf 220°C gesteigert. Bei einer durch NMR-Analyse festgestellten Verteilung von etwa 3:7 an Di- zu Trisubstitutionsprodukt wurde der Versuch beendet. Die Dauer der Sulfonierung betrug bis dahin drei Wochen. Die Beobachtung, daß erst durch Vergrößerung des SO_3 -Überschusses ein steigender Anteil an 1,3,5-Trifluorbenzoltrisulfonsäure (III) gebildet wurde, weist auf das Vorliegen einer bei dieser Temperatur stärker ausgeprägten Gleichgewichtsreaktion hin.



(III) konnte als schwerer lösliches Natriumsalz durch wiederholtes Umkristallisieren von (II) abgetrennt und in 56%iger Ausbeute erhalten werden.

Die neuen Sulfonsäuren (I), (II) und (III) wurden in hydratisierter Form isoliert:

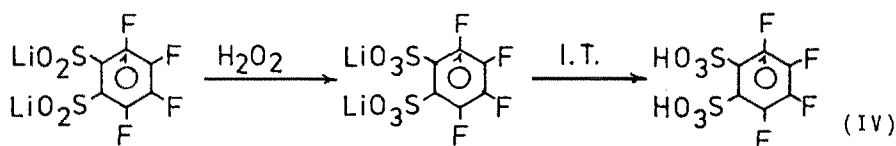


Ihre feinkörnigen, weißen Kristalle sind ausgesprochen hygroskopisch und weisen stark aciden Charakter auf. Während das sehr stabile Pentafluorbenzolsulfonsäuremonohydrat bei $m/e = 266$ als Molekülion im Massenspektrum auftritt [4], konnte eine entsprechende Beobachtung bei den in dieser Arbeit

dargestellten Sulfonsäuren nicht gemacht werden. Als höchste Massenzahlen werden hier in der Regel die Werte verzeichnet, die den Molekülonen der wasserfreien Verbindungen zuzuordnen sind.

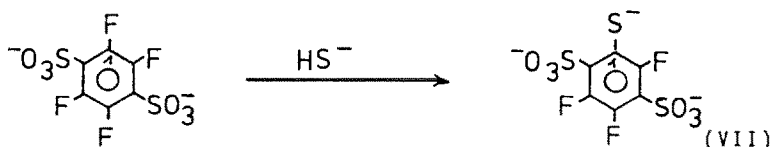
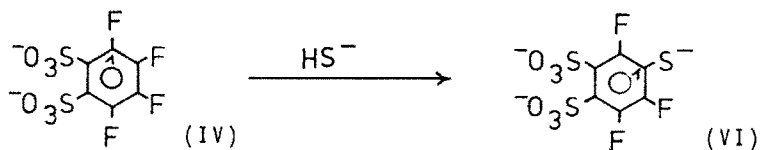
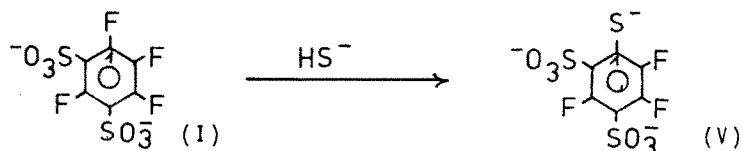
2. Mehrstufige Synthese

1,2,3,4-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure (IV), die wie (I), (III) und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure [1] in die Ausgangsstufe der Präparationen eingesetzt werden sollte, mußte als neue Verbindung erst von uns dargestellt werden. Von 1,2-Dibromtetrafluorbenzol ausgehend wurde über das Dilithiums Salz der 1,2,3,4-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure [5] 1,2,3,4-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure (IV) durch Oxidation mit 25%igem H_2O_2 in wäßriger Lösung erhalten.



Die Bildung größerer Mengen an Nebenprodukten konnte erst bei Reaktionstemperaturen unterhalb 20 °C vermieden werden, so daß (IV) nach mehrfachem Umkristallisieren und nach der Behandlung mit einem Ionenaustauscher (Lewatit S 100) in reiner Form vorlag. Die in 31,3%iger Ausbeute als weißes, feinkristallines Monohydrat gewonnene Verbindung schmilzt bei 182 °C unter Zersetzung.

Die Umsetzungen der drei Tetrafluorbenzoldisulfonsäuren mit KHS oder NaHS zu den entsprechenden Monothioltrifluorbenzoldisulfonsäuren verliefen quantitativ. Unterschiede zeigten sich jedoch in der Reaktivität der einzelnen Säuren. Während (I) und (IV) bei einem maximalen Molverhältnis von Säure zu HS^- wie 1:3 in die Substitutionsreaktion eintraten und 1-Thiol-2,3,5-trifluorbenzoldisulfonsäure (V) bzw. 1-Thiol-2,3,6-trifluorbenzoldisulfonsäure (VI) bildeten, wurde 1,2,4,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure erst bei Zusatz der neunfachen NaHS-Menge und nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß zu 1-Thiol-2,4,5-trifluorbenzoldisulfonsäure (VII) umgesetzt.

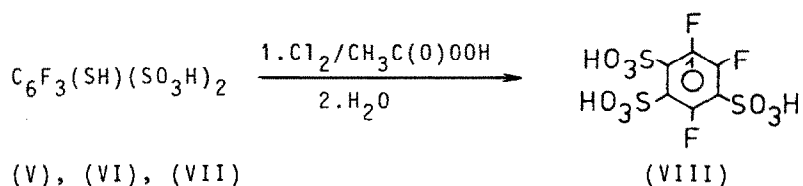


Die hier für nukleophile Austauschreaktionen geltenden Prioritäten der Substitutionsabfolge ($p > o > m$) erklären die Reaktionsunterschiede. Im Falle der 1,2,4,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure liegt o-/m-Substitution vor, während (I) und (IV) unter o-/p- bzw. m-/p-Substitution reagierten.

IR-Spektren der leicht gelblichen Thiole zeigten für (V) bei 2580 cm^{-1} und (VII) bei 2570 cm^{-1} die der -SH-Gruppe zuzuordnende schwache Bande. Für (VI) kann keine Angabe getroffen werden, da der entsprechende Bereich durch starke -O-H-Schwingungen überlagert war. Im Vergleich zu anderen Thiolen, insbesondere 1-Thiol-2,3,5,6-tetrafluorbenzolsulfonsäure [1], wurde bei den vorliegenden Thiodisulfonsäuren eine starke Intensitätsabnahme der SH-Schwingung beobachtet. Die Stabilität der Säuren ist nur begrenzt. In wässriger Lösung konnte ihre langsame Zersetzung beobachtet werden, die durch Schwefelabscheidung gekennzeichnet ist. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind wie die hydratisierten Säuren leicht gelb gefärbt.

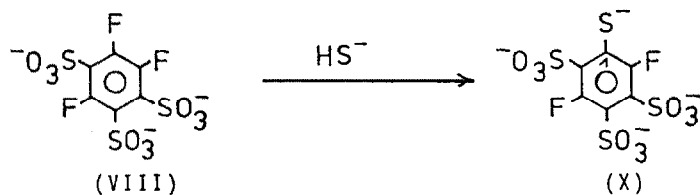
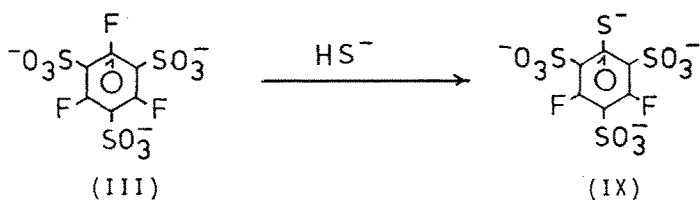
In einem Lösungsmittelgemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid wurden die Thiole (V), (VI) und (VII) unter Ein-

leitung von Chlor mit Peressigsäure oxidiert. Die aus den Reaktionen hervorgehenden Trifluorbenzoltrisulfonsäuremono-chloride sind extrem hydrolyseempfindlich. Der trotz Zugabe von Essigsäureanhydrid nicht vollständig abgebaute Wasser-gehalt der Ausgangsverbindungen reichte aus, die Säurechloride teilweise zu 1,2,4-Trifluorbenzoltrisulfonsäure (VIII) umzu-setzen. Sie wurden deshalb nicht isoliert, sondern nach Zu-gabe von H_2O in der Hitze vollständig hydrolysiert.



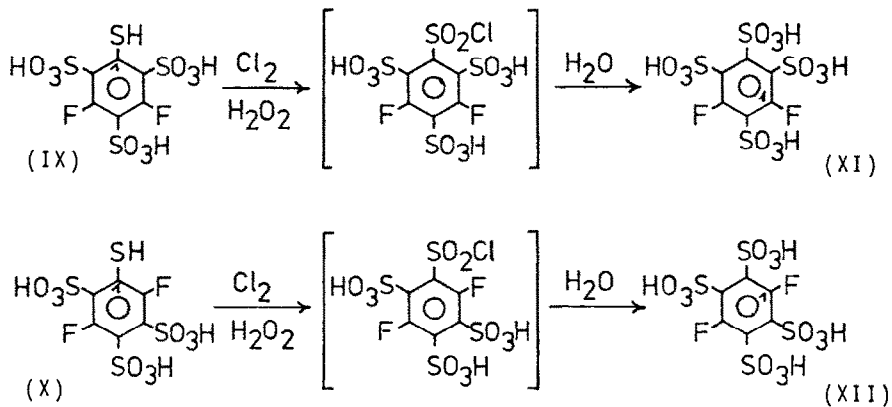
Die in 91,7%iger Ausbeute dargestellte Sulfonsäure (VIII) enthält nach Analysendaten pro Formeleinheit 2,5 Mol H_2O . Sie ist stark hygroskopisch, bildet feine grau-weiße Kristalle und schmilzt bei 151 °C.

Die weitere Umsetzung der beiden Trifluorbenzoltrisulfon-säuren (III) und (VIII) zu 1-Thiol-3,5-difluorbenzoltrisulfon-säure (IX) bzw. 1-Thiol-2,5-difluorbenzoltrisulfonsäure (X) verlief quantitativ.



Die SH-Schwingung im Spektrum von (X) war verdeckt. (IX) wies die entsprechende Bande mit sehr geringer Intensität bei 2550 cm^{-1} auf. Alkali- und Erdalkalisalze der beiden Verbindungen sind von gelber Farbe. Die in hydratisierter Form isolierten Säuren sind braungelb gefärbt und stark hygroskopisch. Ihre Beständigkeit ist noch geringer als die der Thioltrifluorbenzoldisulfonsäuren. Auch hier ist die Abscheidung von elementarem Schwefel ein sichtbares Zeichen ihrer Zersetzung.

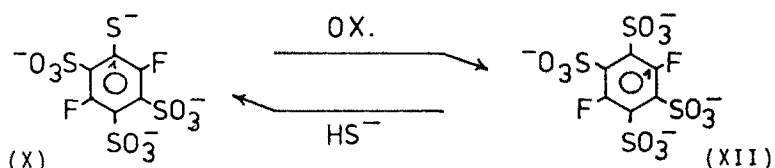
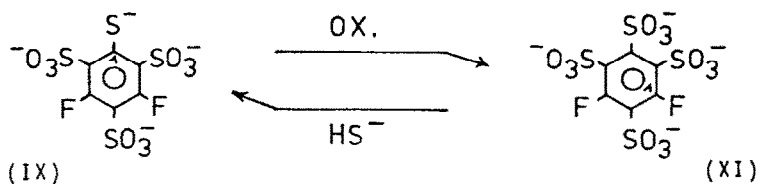
Unter Einleitung von Chlor wurden die in Eisessig gelösten Thiole (IX) und (X) mit H_2O_2 aufoxidiert. Die hydrolyseempfindlichen Difluorbenzoltetrasulfonsäuremonochloride wurden nicht isoliert, sondern sofort durch Zugabe von Wasser zu 1,3-Difluorbenzoltetrasulfonsäure (XI) bzw. 1,4-Difluorbenzoltetrasulfonsäure (XII) umgesetzt.



Analysen ergaben, daß (XI) 2,5 Mol H_2O und (XII) 2 Mol H_2O je Formeleinheit enthielten. Ihre Schmelzpunkte betragen $108\text{ }^\circ\text{C}$ - (XI) - und $124 - 126\text{ }^\circ\text{C}$ - (XII) -. Die aus ebenfalls quantitativen Umsetzungen erhaltenen grau-weißen, feinkristallinen Verbindungen sind ausgesprochen hygroskopisch. Beide Säuren sind lagerstabil.

Während in den bisher angeführten Substitutionen mit KHS oder NaHS ein Fluor ausgetauscht wurde, zeigte sich beim Einsatz der Difluorbenzoltetrasulfonsäuren (XI) und (XII) ein anderes Reaktionsbild. Die Umsetzungen führten die Verbindungen

unter Austausch einer Sulfonsäuregruppe zu den schon angeführten Monothioldifluorbenzoltrisulfonsäuren (IX) und (X) zurück.



Ihre Identifizierung erfolgte durch NMR-spektroskopische Analyse. Als Grund für den Austausch der $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe kann einmal eine durch sterische Verhältnisse bedingte Bindungslockerung angenommen werden, zum anderen zeichnen sich die Reaktionen bezüglich der verbliebenen Sulfonsäuregruppen durch die Substitutionsabfolge $p > o > m$ aus, was der bisher zu beobachtenden Reaktionsweise entspricht.

NMR-Daten

Den ^{19}F -Spektren der dargestellten Verbindungen liegen Spinsysteme zugrunde, die eine Bestimmung der für die Strukturanalyse benötigten NMR-Parameter leicht ermöglichen. Sie können entweder direkt den Spektren entnommen oder auf einfache Weise berechnet werden. Lediglich das $[\text{AX}]_2$ -Spinsystem der 1,2,3,4-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure (IV) wurde unter Benutzung eines Computerprogramms [6] iterativ berechnet. Eine Gegenüberstellung der ermittelten Werte für die chemischen Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (J) mit literaturbekannten Daten [7] vergleichbarer Substanzen läßt eindeutige Rückschlüsse bezüglich der Stellung der einzelnen Substituenten zu. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle I wiedergegeben

Tabelle 1

Verbindung	Spin-system	δ [ppm]	J [Hz]	Verbindung	Spin-system	δ [ppm]	J [Hz]
IV 	[AX] 2	34,500 (1,4) 16,714 (2,3)	-22,40(12/34) 8,83(13/24) 9,40(1,4) -19,86(2,3)	V 	AMX	55,806 (5) 36,954 (3) 34,566 (2)	-23,19 (2,3) 13,43 (2,5) 3,66 (3,5)
I 	Λ [M] 2 X	53,733 (5) 38,806 (1,3) 5,681 (2)	-22,73(12/23) 1,40(15/35) 10,74(2,5)	VI 	AMX	66,371 (6) 46,218 (2) 33,482 (3)	-25,03 (2,3) 5,49 (2,6) 12,82 (3,6)
VIII 	AMX	59,527 (4) 40,014 (2) 33,577 (1)	-22,46(1,2) 11,72(1,4) $\sim \pm 2$ (2,4)	VII 	AXX'	60,375 (2) 29,755 (5) 28,956 (4)	\pm 0,40 (2,4) 13,77 (2,5) -23,22 (4,5)
III 	[A] 3	65,682(1,3,5)	-	X 	AX	64,803 (2) 59,454 (5)	13,97 (2,5)
XI 	[A] 2	66,420 (1,3)	-	IX 	[A] 2	55,546 (3,5)	-
XII 	[A] 2	58,293 (1,4)	-	II 	[A] 2 ^{XX} [X = ¹ H]	64,667 (1,5) 61,183 (3) 1,926 (6)	5,52(13/35) 10,63(16/56) -2,29 (3,6)

Erläuterungen zu Tabelle I:

Die Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen, Typ HX-90-R, Baujahr 1976. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind positiv in Richtung steigender Frequenz angegeben. Es wurden 0,5 molare Lösungen vermessen. Lösungs- und Lockmittel war D_2O . Die δ -Werte sind auf C_6F_6 (^{19}F) bzw. TMS (1H) als Bezugssubstanzen umgerechnet.

An dieser Stelle sei Herrn Dr. W. Peters, Universität Düsseldorf, Institut für Anorganische und Strukturchemie, auf die Aufnahmen der NMR-Spektren gedankt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Variat MAT, Typ 311 A, aufgenommen. Alle Angaben beziehen sich auf 70 eV Spektren.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Gitterspektrometer 577 der Firma Perkin Elmer verwendet.

Sulfonierungsreaktionen

Die Umsetzungen erfolgten in Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Liebigkühler unter Feuchtigkeitsausschluß. Die zu sulfonierenden Fluorbenzole wurden vorgelegt und unter Kühlung tropfenweise mit der angegebenen Menge Schwefeltrioxid versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Umsetzung wurden die Gemische auf Eis gegeben, mit $BaCO_3$ neutralisiert und überschüssiges $BaCO_3$ sowie $BaSO_4$ abfiltriert. Die Bariumsalzlösungen wurden über einen Kationenaustauscher (Lewatit S 100) gegeben, die Eluate mit Aktivkohle behandelt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Zur weiteren Trocknung verblieben die Sulfonsäuren bei 60 °C für 48 Stunden im Hochvakuum.

1,2,3,4-Tetrafluorbenzolsulfonsäure

5 g 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol und 8 g SO_3 (Molverh.: 1:3) wurden für 72 Stunden bei 100 °C belassen und nach Zusatz

weiterer 5 g SO_3 (Molverh.: 1:5) nochmals 5 Stunden auf 160 °C erhitzt.

$\text{C}_6\text{HF}_4(\text{SO}_3\text{H})$, Ausbeute: 7,6 g, ~ quantitativ. Die literaturbekannte Verbindung [2] wurde NMR-spektroskopisch identifiziert.

1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure

Ansatz und Reaktionsbedingungen wie unter 1,2,3,4-Tetrafluorbenzolsulfonsäure beschrieben.

$\text{C}_6\text{HF}_4(\text{SO}_3\text{H})$, Ausbeute: 7,8 g, quantitativ. Die literaturbekannte Verbindung [3] wurde NMR-spektroskopisch identifiziert.

1,2,3,5-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure (I) n.V.

15 g 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol (0,1 Mol) wurden mit 24 g SO_3 (0,3 Mol) 12 Stunden bei 120 °C gehalten. Nach Zugabe weiterer 8 g SO_3 (0,1 Mol) wurde die Reaktionstemperatur für 16 Stunden auf 160 °C erhöht.

$\text{C}_6\text{F}_4(\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (355,2), Ausbeute: 35,3 g (99,4 %). Feinkristalline, grau-weiße, stark hygroskopische Substanz. Schmp. 149 °C, Säureäquivalent 176,9, ber. 177,6, Schwefel 18,1 %, ber. 18,02 %.

MS: m/e (rel. Int.) 310(32), 246(11), 230(30), 213(5), 182(11), 166(6), 150(7), 149(32), 148(30), 146(7), 137(20), 136(6), 134(6), 133(9), 130(6), 118(23), 117(19), 106(6), 100(5), 99(71), 98(19), 87(5), 86(5), 81(13), 80(14), 79(12), 75(14), 69(11), 67(6), 65(100), 64(11), 31(17).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3700-3100 breite Bande mit Maximum bei 3450, s, 1640 m, 1603 st, 1470 breite Bande st, 1420 m, 1390 m, 1365 m, 1265 breite Bande st, 1242 breite Bande st, 1092 st, 1063 st, 915 st, 840 s, 830 s, 770 st, 755 st, 748 st, 650 st, 600 st, 555 st, 545 st, 470 s, 405 s, 363 m.

1,3,5-Trifluorbenzol-2,4-disulfonsäure (II) n.V.

13,2 g 1,3,5-Trifluorbenzol (0,1 Mol) und 17 g SO_2 (0,21 Mol) wurden bei 110 °C innerhalb 24 Stunden umgesetzt.

$\text{C}_6\text{HF}_3(\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (346,2), Ausbeute: 34 g (98,2 %).

Weiß, stark hygroskopische Kristalle. Schmp. 140 °C, Säureäquivalent 172,8, ber. 173,1, Schwefel 18,5 %, ber. 18,49 %.

MS: m/e (rel. Int.) 294(3), 292(21), 213(6), 212(62), 195(16), 149(8), 148(100), 147(69), 138(6), 132(10), 131(34), 128(8), 120(10), 119(25), 112(6), 100(23), 99(10), 92(8), 81(53), 80(7), 75(8), 69(6), 68(5), 65(21), 64(7), 63(6), 62(8), 61(6), 55(6), 50(8), 48(10), 45(12), 43(14), 41(10), 39(10), 32(49), 31(15).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3700-3300 breite Banden mit Maxima bei 3580 und 3460 s, 3090 m, 3050 s, 1660 m, 1610 breite Bande st, 1585 breite Bande st, 1463 st, 1418 breit st, 1345 m, 1335 bis 1170 breit, Maximum bei 1250 st, 1165 st, 1145 st, 1130 m, 1115 Schulter s, 1080 breit st, 1060 st, 1045 breit st, 850 st, 760 st, 749 st, 675 breit st, 600 st, 586 st, 578 st, 555 st, 539 st, 379 st.

1,3,5-Trifluorbenzoltrisulfonsäure (III) n.V.

26,4 g 1,3,5-Trifluorbenzol (0,2 Mol) und 80 g SO₃ (1 Mol) wurden bei 200 - 220 °C umgesetzt. Reaktionsdauer: drei Wochen. SO₃-Verluste wurden während der letzten zwei Wochen durch Zugabe von täglich 3 g SO₃ überkompensiert.

C₆F₃(SO₃H)₃ · 4,5 H₂O (453,3), Ausbeute: 50,8 g (56 %). Feinkristalline, hygroskopische, weiße Verbindung. Schmp. 132 °C, unter Sinterung, Säureäquivalent 151,7, ber. 151,1, Schwefel 21,2 %, ber. 21,18 %.

MS: m/e (rel. Int.) 372(5), 354(2), 308(3), 295(6), 294(67), 217(6), 210(5), 199(5), 168(8), 167(92), 164(6), 162(14), 148(46), 147(12), 145(5), 143(6), 138(21), 130(8), 129(15), 127(19), 120(33), 118(8), 117(90), 115(8), 99(12), 98(23), 94(6), 93(14), 92(23), 87(6), 91(8), 80(29), 79(15), 77(8), 75(7), 71(14), 65(64), 64(100), 63(8), 55(8), 51(12), 48(90), 45(14), 44(33), 43(21), 39(15), 36(17), 34(31), 32(94), 31(25).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3750-3200 breite Bande mit Maxima bei 3600 und 3520 m, 1660 s, 1635 m, 1590 st, 1440 m, 1425 m, 1412 st, 1235 sehr breite Bande st, 1092 st, 1080 st, 1045 st, 770 st, 752 st, 638 s, 600 st, 548 st, 395 s.

1,2,3,4-Tetrafluorbenzoldisulfonsäure (IV) n.V.

9 g Dilithium-1,2,3,4-tetrafluorbenzoldisulfinat (0,31 Mol) wurden in 40 ml H₂O gelöst, mit 10 g Eis versetzt und unter Zugabe von 20 ml 25%iger H₂O₂ oxidiert. Die Temperatur der Mischung wurde unter 20 °C gehalten. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert, die Restmenge in Wasser aufgenommen und über einen Ionenaustauscher (Lewatit S 100) gegeben. Die saure Lösung wurde mit KOH neutralisiert, das ausgefallene Salz mehrfach umkristallisiert und dann mit Hilfe des Ionentauschers in die Säureform überführt. Die Disulfonsäure wurde bei 60 °C im Hochvakuum für die Dauer von 48 Stunden getrocknet.

C₆F₄(SO₃H)₂ · H₂O (328,2), Ausbeute: 3,91 g (38,4 %, 31,3 % bei Bezug auf eingesetztes 1,2-Dibromtetrafluorbenzol [5]). Weiße, hygroskopische Kristalle. Schmp. 182 °C, unter Zersetzung, Säureäquivalent 162,9, ber. 164,1, Schwefel 19,6 %, ber. 19,50 %.

MS: m/e (rel. Int.) 310(21), 231(6), 230(67), 228(16), 213(10), 167(6), 166(75), 165(15), 164(8), 150(6), 149(42), 148(29), 137(18), 136(8), 118(21), 117(14), 99(49), 98(18), 93(7), 88(6), 81(11), 80(9), 79(8), 75(8), 69(6), 65(53), 64(7), 57(81), 56(76), 55(19), 48(9), 45(10), 43(7), 41(100), 39(22), 31(9).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3740-3100 breite Bande, Maxima bei 3570, 3490 m, 1700-1570 breite Bande, Maxima bei 1640, 1630 und 1612 m, 1510 Schuiter m, 1500 m, 1448 st, 1408 m, 1319 m, 1305-1175 breite Bande, Maximum bei 1230 st, 1160 s, 1120 st, 1068 st, 860 s, 812 s, 754 s, 660 st, 652 st, 638 st, 628 st, 566 m, 555 m, 532 m.

Darstellung der Thiole

Die konzentrierten, wäßrigen Natrium- oder Kaliumsalz-lösungen der Sulfonsäuren wurden tropfenweise mit den aufgeführten Mengen 2 molarer NaHS- oder KHS-Lösungen versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung zum Rückfluß erhitzt. Die Lösungen wurden anschließend mit einem Kationenaustauscher (Lewatit S 100) behandelt, ausgefallener Schwefel abfiltriert,

H₂S verkocht und dann am Rotationsverdampfer bei 80 °C eingengt. Die so erhaltenen konzentrierten Lösungen der Thiole wurden nochmals mit Aktivkohle gereinigt, abfiltriert, eingengt und die Thiole bei 30 °C für die Dauer von fünf Tagen im Hochvakuum getrocknet.

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

12,9 g Dikalium-1,2,3,5-tetrafluorbenzoldisulfonat (0,033 Mol) und 50 ml 2m KHS-Lösung (0,1 Mol) wurden für die Dauer von 2,5 Stunden zur Reaktion gebracht.

C₆F₃(SH)(SO₃H)₂ · 2 H₂O (360,3), Ausbeute: 11,4 g (94,9 %) Die Verbindung ist hygroskopisch und wie ihre Alkali- und Erdalkalisalze gelb gefärbt. Sie zersetzt sich unter Schwefelabscheidung. Schmp. 113 °C, Säureäquivalent 120,4, ber. 120,1, Schwefel 26,5 %, ber. 26,64 %.

MS: m/e (rel. Int.) 326(6), 324(1), 306(3), 246(3), 245(3), 244(33), 232(7), 231(8), 230(74), 233(4), 231(38), 213(14), 180(6), 179(10), 178(14), 167(8), 166(88), 165(42), 164(23), 163(14), 162(43), 151(6), 150(33), 149(71), 148(10), 146(15), 144(8), 138(6), 137(38), 134(4), 132(8), 131(12), 130(18), 120(8), 119(44), 118(67), 117(10), 114(4), 113(6), 112(6), 111(7), 107(4), 106(8), 100(16), 99(95), 98(23), 93(34), 88(7), 87(23), 86(8), 81(38), 80(55), 79(16), 75(38), 74(7), 69(26), 68(14), 67(7), 66(15), 65(89), 64(100), 63(10), 61(12), 56(6), 51(6), 50(8), 48(89), 47(8), 32(18), 31(27).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3750-3000 breite Bande mit Maximum bei 3490 m, 1660 m, 1625 m, 1600m, 1535 s, 1475 m, 1450 Schulter m, 1435 m, 1390 m, 1375 Schulter m, 1225 breit st, 1130 breit s, 1082 m, 1052 st, 1035 Schulter m, 940 m, 910 s, 874 m, 840 s, 805 s, 750 s, 742 m, 730 s, 705 s, 695 s, 660 m, 625 s, 600 st, 555 m, 508 s.

IR (kapillar), -S-H-Schwingung: 2580 s.

1-Thiol-2,3,6-trifluorbenzoldisulfonsäure (VI) n.V.

3 g Dinatrium-1,2,3,4-tetrafluorbenzoldisulfonat wurden mit 7 ml 2m NaHS-Lösung umgesetzt. Molverhältnis 1:1,65. Reaktionsdauer: 4 Stunden.

$C_6F_3(SH)(SO_3H)_2 \cdot H_2O$ (342,3), Ausbeute: 2,9 g, quantitativ. Gelbliche, schmierige Substanz. Sie besitzt keinen klaren Schmelzpunkt, sondern eine Fließgrenze bei etwa 50 °C. Alkali- und Erdalkalisalze sind gelb. Die Verbindung zersetzt sich unter Schwefelabscheidung. Säureäquivalent 114,3, ber. 114,1, Schwefel 28,0 %, ber. 28,05 %.

MS: m/e (rel. Int.) 337(1), 324(1), 307(3), 306(10), 305(9), 243(7), 179(2), 177(3), 163(5), 162(18), 161(19), 159(3), 150(4), 149(9), 142(2), 131(2), 117(2), 111(10), 100(4), 99(7), 98(28), 87(20), 86(3), 84(2), 82(5), 81(42), 80(100), 79(5), 76(18), 66(4), 65(12), 64(70), 63(13), 50(2), 48(53), 44(10).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3750-2800 breite Bande mit Maximum bei 3460 m, 1665 breit m, 1650-1590 breite Bande, Maxima bei 1640, 1630, 1610 m, 1575 m, 1465 m, 1435 m, 1386 m, 1322 m, 1310-1150 breite Bande mit Maxima bei 1245, 1215 m, 1120 breit m, 1072 m, 1050 m, 975 s, 940 m, 852 s, 800 s, 760 s, 728 s, 695 m, 685 m, 670 m, 642 m-st, 620 m-st, 565 m, 548 m, 530 m, 480 s.

IR (kapillar), -S-H-Schwingung: verdeckt.

1-Thiol-2,4,5-trifluorbenzoldisulfonsäure (VII) n.V.

7,1 g Dinatrium-1,2,4,5-tetrafluorbenzoldisulfonat (0,02 Mol) wurden mit 90 ml 2m NaHS-Lösung (0,18 Mol) umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug vier Stunden.

$C_6F_3(SH)(SO_3H)_2 \cdot 3 H_2O$ (378,3), Ausbeute: 7,4 g (97,8 %). Stark hygroskopische, gelbliche Substanz. Zersetzt sich unter Schwefelabscheidung. Alkali- und Erdalkalisalze sind ebenfalls gelb gefärbt. Schmp. 142 °C, Säureäquivalent 125,7, ber. 126,1, Schwefel 25,5 %, ber. 25,38 %.

MS: m/e (rel. Int.) 349(8), 326(6), 324(40), 308(34), 307(12), 306(100), 290(38), 262(11), 258(10), 244(8), 242(34), 230(43), 226(26), 207(6), 197(7), 194(9), 182(7), 178(14), 177(12), 166(10), 163(11), 162(27), 161(32), 159(7), 151(7), 150(25), 149(41), 146(13), 145(10), 143(6), 142(9), 138(6), 137(12), 134(15), 133(17), 132(6), 131(29), 130(24), 119(14), 118(21), 117(57), 115(7), 114(7), 113(6), 112(9), 111(58), 107(7), 106(40), 105(8), 100(10), 99(33), 98(14), 95(11), 93(34), 91(6), 88(7), 87(47), 81(12), 80(14), 79(15), 75(18),

71(10), 69(17), 68(7), 65(66), 64(71), 63(33), 48(41), 45(10), 36(7), 34(43), 33(18), 32(26), 31(23).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3750-2400 breite Bande mit Maxima bei 3470, 3280 und 2975 m, 1750-1540 breite Bande mit Maxima bei 1660, 1645, 1630 und 1598 m, 1480 m, 1465 m, 1440 st, 1408 st, 1395 st, 1388 st, 1315 st, 1300-1090 breite Bande mit Maxima bei 1230 st und 1140 m, 1075 m, 1065 m, 1045 st, 1010 m, 965 m, 940 m, 860 m, 835 m, 800 s, 755 m, 743 m, 725 m, 710 s, 650 st, 630 st, 550 st, 532 st, 430 s.

IR (kapillar), -S-H-Schwingung: 2570 s.

1-Thiol-3,5-difluorbenzoltrisulfonsäure (IX) n.V.

1) 24,3 g Trikalium-1,3,5-trifluorbenzoltrisulfonat (0,05 Mol) wurden für die Dauer von zwei Stunden mit 50 ml 2m KHS-Lösung zur Reaktion gebracht.

$C_6F_2(SH)(SO_3)_3 \cdot 4 H_2O$ (458,3), Ausbeute: 22,5 g (98,2 %). Die braungelb gefärbte Substanz zeigt hygroskopische Eigenschaften. Sie zersetzt sich unter Schwefelabscheidung. Alkali- und Erdalkalisalze sind von gelber Farbe. Schmp. 108 °C, Säureäquivalent 114,9, ber. 114,6, Schwefel 27,8 %, ber. 27,93 %.

MS: m/e (rel. Int.) 386 (M^+ fehlt), 384(1), 380(1), 368(1), 336(1), 320(1), 304(1), 290(3), 288(4), 257(3), 256(6), 243(1), 239(1), 224(1), 208(1), 176(1), 159(1), 146(1), 145(3), 144(1), 131(1), 101(5), 98(5), 81(6), 80(10), 69(1), 66(4), 65(5), 64(100), 50(1), 48(33), 32(3).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3720-3100 breite Bande, Maximum bei 3470 m, 1635 breit m, 1595 m, 1575 m, 1562 m, 1545 s, 1540 s, 1512 s, 1505 s, 1448 m, 1430 m, 1380 breit m, 1340-1160 breite Bande, Maximum bei 1225 st, 1125 breit m, 1070 st, 1052 st, 1025 Schulter m, 915 m, 817 s, 770 s, 752 m, 730 m, 700 m, 665 s, 655 s, 620 m, 598 st, 545 m, 505 s, 412 s.

IR (kapillar), -S-H-Schwingung: 2550 s.

2) 20 g Tetrakalium-1,3-difluorbenzoltetrasulfonat (0,034 Mol) wurden mit 25 ml 2m KHS-Lösung (0,05 Mol) umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug drei Stunden. Ausbeute: 19,3 g (89,4 %).

1-Thiol-2,5-difluorbenzoltrisulfonsäure (X) n.V.

1) 14,6 g Trikalium-1,2,4-trifluorbenzolsulfonat (0,03 Mol) wurden mit 20 ml 2m KHS-Lösung (0,04 Mol) bei 80 °C umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug vier Stunden.

$C_6F_2(SH)(SO_3H)_3 \cdot 2,5 H_2O$ (431,3), Ausbeute: 12,6 g (97,7 %). Die hygroskopische Verbindung zersetzt sich unter Schwefelabscheidung. Alkali- und Erdalkalisalze sind gelb gefärbt. Schmp. 124 - 126 °C, Säureäquivalent 108,1 %, ber. 107,8, Schwefel 29,7 %, ber. 29,68 %.

MS: m/e (rel. Int.) 386(1), 370(2), 368(6), 352(5), 350(20), 288(5), 274(5), 222(3), 212(3), 206(3), 158(3), 148(2), 146(4), 144(4), 142(13), 132(3), 131(8), 130(14), 118(4), 113(3), 112(4), 111(27), 103(3), 101(2), 100(3), 99(17), 98(11), 93(7), 92(3), 87(12), 82(3), 81(14), 80(36), 79(4), 75(3), 71(3), 69(4), 66(12), 65(16), 64(100), 63(6), 61(3), 50(11), 48(78), 44(9), 31(14).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3750-2900 breite Bande mit Maximum bei 3490 st, 1635 breit m, 1550 m, 1495 m, 1378 st, 1348 m, 1320-1185 breite Bande, Maximum bei 1225 st, 1175 st, 1125 breit st, 1070 st, 1050 st, 1040 st, 973 m, 865 m, 850 Schulter m, 800 s, 750 s, 720 st, 708 st, 686 s, 660 st, 625 st, 581 st, 560 s, 540 st.

IR (kapillar), -S-H-Schwingung: verdeckt.

2) 10,4 g Tetranatrium-1,4-difluorbenzoltetrasulfonat (0,02 Mol) wurden mit 35 ml 2m NaHS-Lösung (0,07 Mol) während drei Stunden bei 80 °C umgesetzt. Ausbeute: 6,5 g (75,4 %).

Oxidation der Thiole

10 - 20%ige Lösungen der Thiole in einem Gemisch aus 80 % Eisessig und 20 % Essigsäureanhydrid wurden für 15 Minuten mit Cl_2 begast und dann unter Kühlung tropfenweise mit 35%igem H_2O_2 bzw. 40%iger Peressigsäure versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abzug der flüchtigen Bestandteile wurden die Reaktionsprodukte mit H_2O versetzt und die Säurechloride in der Siedehitze vollständig hydrolysiert. Die Lösungen wurden am Rotationsverdampfer eingengt, mit KOH neutralisiert, die Kaliumsalze abfiltriert und

mit Äthanol gewaschen. Die gereinigten Salze wurden in H_2O aufgenommen und über einen Kationenaustauscher (Lewatit S 100) gegeben. Nach dem Einengen der Eluate wurden die erhaltenen Perfluorbenzolphosphorsulfonsäuren bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ für 48 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

1,2,4-Trifluorbenzoltrisulfonsäure (VIII) n.V.

8 g 1-Thiol-2,3,5-trifluorbenzoldisulfonsäure (0,022 Mol) wurden mit 10 ml 40%iger Peressigsäure aufoxidiert.

$C_6F_3(SO_3H)_3 \cdot 2,5 H_2O$ (417,3), Ausbeute: 8,5 g (91,7 %). Weißes, feinkristallines Pulver, stark hygroskopisch. Schmp. $151\text{ }^\circ\text{C}$, Säureäquivalent 138,4, ber. 139,1, Schwefel 23,1 %, ber. 23,01 %.

MS: m/e (rel. Int.) 372(21), 334(54), 308(6), 294(9), 293(8), 292(89), 290(40), 274(5), 228(16), 226(19), 211(12), 210(34), 193(6), 164(29), 163(21), 162(9), 161(8), 159(6), 149(6), 147(9), 146(32), 144(6), 143(13), 142(7), 134(12), 133(11), 131(6), 130(24), 129(44), 126(9), 119(12), 118(22), 117(46), 116(11), 115(14), 111(13), 110(14), 106(24), 105(7), 99(17), 98(50), 95(9), 93(7), 91(6), 88(12), 87(17), 86(7), 81(26), 80(44), 79(55), 75(8), 71(9), 67(7), 65(100), 64(11), 63(9), 48(42), 46(16), 43(14), 41(11).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3750-3100 breite Bande, Maximum bei 3460 m, 1700-1540 breite Bande, Maxima bei 1630, 1600 s, 1460 Schulter m, 1455 m, 1448 Schulter m, 1412 m, 1405 s, 1395 s, 1318 m, 1245 sehr breit st, 1208 st, 1130 s, 1115 s, 1090 m, 1065 m, 1054 st, 1036 m, 945 s, 860 s, 760 m, 750 s, 735 m, 670 s, 655 m, 634 st, 602 m, 571 s, 560 s, 545 m, 540 s, 525 s, 440 s.

Die obigen Angaben sind auf die Umsetzungen der Thiole (VI) und (VII) übertragbar, sie werden deshalb nicht gesondert aufgeführt.

1,3-Difluorbenzoltetrasulfonsäure (XI) n.V.

15 g 1-Thiol-3,5-difluorbenzoltrisulfonsäure (0,033 Mol) wurden mit 20 ml 35%igem H_2O_2 aufoxidiert.

$C_6F_2(SO_3H)_4 \cdot 2,5 H_2O$ (479,3), Ausbeute: 14,6 g (92,3 %). Hygroskopische, feinkristalline, grauweiße Substanz. Schmp.

126 °C, unter Sinterung, Säureäquivalent 120,1, ber. 119,9, Schwefel 26,7 %, ber. 26,70 %.

MS: m/e (rel. Int.) 434 (M^+ fehlt), 416(7), 354(5), 352(18), 338(12), 337(7), 336(67), 288(5), 272(7), 256(7), 223(9), 208(43), 191(5), 143(5), 128(7), 127(9), 126(13), 115(16), 111(23), 110(20), 100(6), 99(25), 98(37), 95(10), 91(6), 88(14), 87(13), 86(5), 81(29), 80(30), 79(24), 75(15), 71(15), 68(5), 67(6), 65(100), 64(53), 61(15), 48(37), 44(6), 31(17).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3800-3100 breite Bande mit Maxima bei 3610, 3520, 3460 m, 2290 s, 1650 Schulter m, 1620 st, 1570 st, 1550 st, 1390 st, 1375 st, 1350-1160 breite Bande mit Maxima bei 1255, 1230, 1210 st, 1150 s, 1115 s, 1075 st, 1060 st, 1045 st, 885 s, 830 s, 770 m, 745 st, 730 st, 675 m, 660 m, 638 st, 602 st, 580 m, 564 st, 545 st, 539 m, 466 s, 435 s, 370 s.

1,4-Difluorbenzoltetrasulfonsäure (XII) n.V.

12 g 1-Thiol-2,5-difluorbenzoltrisulfonsäure (0,0278 Mol) wurden mit 15 ml 35%igem H_2O_2 aufoxidiert.

$C_6F_2(SO_3H)_4 \cdot 2 H_2O$ (470,3), Ausbeute: 11,6 g (88,7 %). Feinkristalline, hygroskopische, weiße Substanz. Schmp. 179 °C, Säureäquivalent 117,4, ber. 117,6, Schwefel 27,3 %, ber. 27,21 %.

MS: m/e (rel. Int.) 434 (M^+ fehlt), 438(1), 416(3), 398(9), 336(22), 334(12), 272(5), 98(39), 82(6), 81(55), 80(100), 65(11), 64(24), 48(19).

IR (KBr-Preßling), K-Salz: 3700-2800 breite Bande mit Maximum bei 3450 m, 1630 sehr breit s, 1430 s, 1410 s, 1384 st, 1332 s, 1262 st, 1246 breit st, 1212 st, 1205 Schulter st, 1178 st, 1120 breit m, 1063 st, 1058 st, 1046 st, 858 s, 712 breit st, 671 m, 650 st, 638 st, 625 Schulter s, 572 m, 556 st, 548 m, 540 s, 535 m, 510 m.

DANK

Für die Unterstützung unserer Arbeit mit Sach- und Personalmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft,

dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- 1 P. Sartori und G. Bauer, J. Fluorine Chem., 12 (1978) 203.
- 2 E. Nield, R. Stephens und J.C. Tatlow, J. Chem. Soc., (1960) 3800.
- 3 P. Robson, T.A. Smith, R. Stephens und J.C. Tatlow, J. Chem. Soc., (1963) 3692.
- 4 P. Sartori, Vortrag, IV. Europäisches Symposium über Fluorchemie, Ljubljana, 29.08.72.
K. Debus, Dissertation, Aachen, Bundesrepublik Deutschland, 1972.
- 5 R.J. Bertino, B.A.W. Collier, G.B. Deacon und I.K. Johnson, J. Fluorine Chem., 5 (1975) 335.
- 6 W. Peters, Programm KMR, Dissertation, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland, 1976.
- 7 K. Jones, E.F. Mooney, Fluorine 19 - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 391. In: Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Vol. 4, Edit.: E.F. Mooney, Acad. Press, London/New York (1971).