

Received: November 9, 1981

BESTIMMUNG DER ACIDITÄTSFUNKTION H_0 VON PENTAFLUORBENZOLSULFONSAURE UND PENTAFLUORBENZOESÄURE IN ACETON

W. HABEL und P. SARTORI

Universität - Gesamthochschule - Duisburg, Fachbereich 6 -
Chemie, Bismarckstr. 90, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Für Pentafluorbenzolsulfonsäure und Pentafluorbenzoesäure in Aceton wurde die Aciditätsfunktion H_0 mit Hilfe der Hammett-Basen 4-Nitro-, 2-Nitro-, 4-Chlor-2-Nitro-, 2,5-Dichlor-4-Nitro-, 2,6-Dichlor-4-Nitro- und 2,4-Dinitroanilin bestimmt. Die experimentelle Ermittlung der H_0 -Werte gelang im Falle der Pentafluorbenzolsulfonsäure bis zu einer Säurekonzentration von 74 Gew.%, im Falle der Pentafluorbenzoesäure bis zu einer Konzentration von 80 Gew.%. Die H_0 -Daten der 100%igen Säuren konnten durch Extrapolation bestimmt werden und ermöglichten unter Zuhilfenahme der H_0 -Werte des Systems Pentafluorbenzolsulfonsäure/Wasser eine Aussage über den theoretischen Funktionsverlauf der Acidität H_0 des Systems Pentafluorbenzoesäure/Wasser.

EINLEITUNG

Das Hammettsche Prinzip der Aciditätsbestimmung starker Säuren in wäßrigen Systemen mit Hilfe ähnlich strukturierter Indikatoren [1] erfuhr durch Verwendung nicht wäßriger und gemischt wäßriger, inerter Lösungen eine zusätzliche Erweiterung. In der Literatur finden sich eine Vielzahl verwendbarer Medien, mit im Vergleich zu Wasser niedrigeren Dielektrizitätskonstanten, die zur Bestimmung von Aciditätsfunktio-

nen geeignet erscheinen. Beispielhaft seien die Untersuchungen in Nitromethan [2] [3], Sulfolan [4] [5], Dimethylsulfoxid [6] [7], Cyclohexylamin [8], Ameisensäure [9] [10] [11], Essigsäure [12] [13] [14], Trifluoressigsäure [15] [16] [17], Ethanol [18] [19], Methanol [19] [20], Isopropanol [21], Dioxan [14] [22] [23] sowie in Aldehyden und Ketonen [24] [25] erwähnt.

Die Möglichkeit, auf verschiedene nicht wäßrige Lösungsmittel auszuweichen, wird vor allem bei der Aciditätsbestimmung von Säuren, die in Wasser eine geringe Löslichkeit aufweisen, von Bedeutung.

Um die Säurestärke der analogen Säuren $C_6F_5SO_3H$ und C_6F_5COOH vergleichen zu können, war eine Variation des Lösungsmittels unumgänglich.

Wegen der sehr geringen Löslichkeit von Pentafluorbenzoesäure in Wasser erschien Aceton, in welchem sowohl $C_6F_5SO_3H$ als auch C_6F_5COOH ausgezeichnet löslich sind, als Lösungsmittel geeignet. Da für $C_6F_5SO_3H$ die Aciditätsfunktion H_0 in konzentrierten wäßrigen Lösungen von uns schon bestimmt worden war [26], haben wir nun versucht, durch Ermittlung der H_0 -Funktion von $C_6F_5SO_3H$ und von C_6F_5COOH in Aceton eine Vergleichsmöglichkeit der Säurestärken zu erhalten, um durch Korrelation und Extrapolation der experimentell gewonnenen H_0 -Werte Aussagen über die Säurestärke des Systems C_6F_5COOH/H_2O machen zu können.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Analogie zur Bestimmung der Aciditätsfunktion H_0 der Pentafluorbenzolsulfonsäure in wäßrigen Lösungen [26] wurden die H_0 -Werte der beiden Säuren C_6F_5COOH und $C_6F_5SO_3H$ in Aceton ermittelt. Die Bestimmung der Größe $\log I = \log \frac{[BH^+]}{[B]}$, die ja entsprechend der Gleichung $H_0 = pK_{BH^+} - \log I$ zur Errechnung der H_0 -Werte führt, gelang durch UV-Spektroskopie im Bereich 414 - 342 μ . Die so erhaltenen $\log I$ -Werte der beiden Säuren sind in der Tabelle 1) wiedergegeben.

TABELLE 1

logI-Werte als Funktion der Säurekonzentration

1a: logI-Werte der Pentafluorbenzoesäure in Aceton

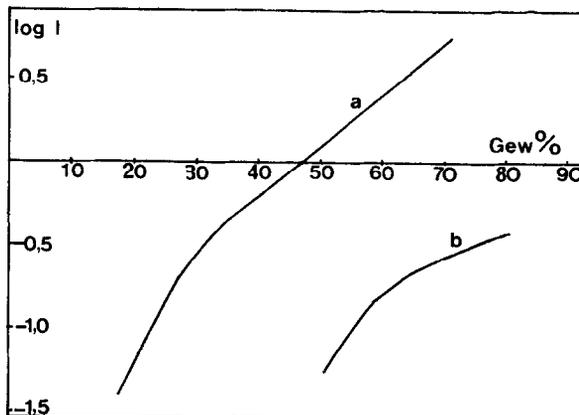
Gew. %	logI	Gew. %	logI
4-Nitroanilin			
16,93	- 1,42	37,71	- 0,30
20,74	- 1,15	43,33	- 0,12
24,98	- 0,86	50,50	0,09
26,63	- 0,74	55,37	0,25
29,33	- 0,60	60,41	0,39
31,45	- 0,50	66,48	0,56
33,45	- 0,45	72,28	0,71
2-Nitroanilin			
49,51	- 1,28	66,49	- 0,65
53,32	- 1,06	71,38	- 0,58
55,37	- 0,97	76,18	- 0,50
58,02	- 0,86	79,76	- 0,45
60,29	- 0,79		
<u>1b</u> : logI-Werte der Pentafluorbenzolsulfonsäure in Aceton			
4-Chlor-2-Nitroanilin			
1,03	- 0,34	3,74	0,20
2,31	0	5,01	0,28
8,34	0,43	18,12	0,73
11,04	0,49	21,48	0,86
14,32	0,62	24,76	1,05
2,5-Dichlor-4-Nitroanilin			
9,35	- 0,77	24,87	0
10,61	- 0,63	29,34	0,16
11,70	- 0,58	32,60	0,30

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

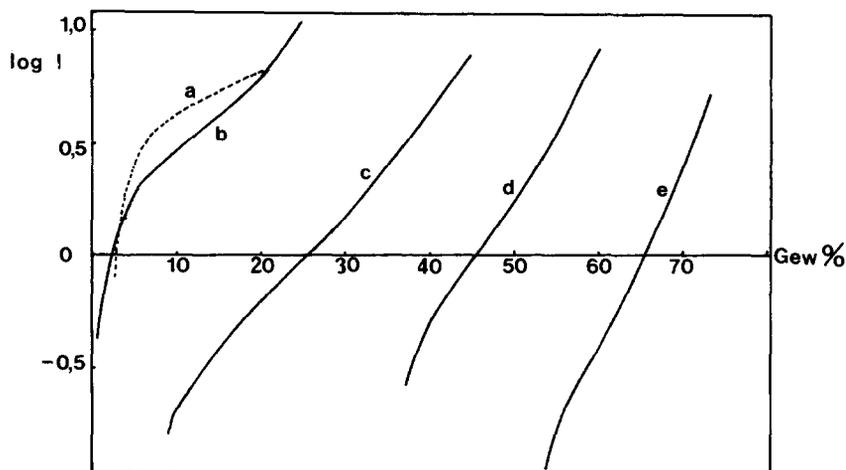
Gew. %	log I	Gew. %	log I
13,01	- 0,53	35,23	0,42
14,76	- 0,46	37,63	0,54
17,88	- 0,28	41,03	0,70
20,29	- 0,24	44,89	0,89
2,6-Dichlor-4-Nitroanilin			
37,68	- 0,54	48,34	0,15
39,03	- 0,33	50,49	0,27
41,61	- 0,20	54,32	0,50
46,01	0,02	60,34	0,92
2,4-Dinitroanilin			
54,01	- 0,94	63,78	- 0,13
55,32	- 0,73	66,02	0,05
58,41	- 0,53	69,98	0,37
61,51	- 0,30	73,45	0,72

In den beiden folgenden Figuren 1 und 2 sind die oben genannten logI-Werte der jeweiligen Indikatoren gegen die Säurekonzentration der entsprechenden Säure aufgetragen.



a) 4-Nitroanilin
b) 2-Nitroanilin

FIGUR 1. log I gegen Gew. % C_6F_5COOH .



FIGUR 2. $\log I$ gegen Gew.% $C_6F_5SO_3H$.

- a) Bezugsindikator 4-Nitroanilin [26]
- b) 4-Chlor-2-Nitroanilin
- c) 2,5-Dichlor-4-Nitroanilin
- d) 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin
- e) 2,4-Dinitroanilin

Der zur Berechnung der pK_{BH^+} -Werte nach der Überlappungsmethode notwendige Bezugswert wurde durch den pK_{BH^+} -Wert des Indikators 4-Nitroanilin des Systems $C_6F_5SO_3H/H_2O$ [26] geliefert (Figur 2, Kurve a). Der pK_{BH^+} -Wert des 4-Nitroanilins war in diesem Fall mit + 0,99 festgelegt [9] [27]. Der Kurvenverlauf in den beiden Figuren 1 und 2 gestattete eine präzise Ermittlung der pK_{BH^+} -Daten nach der Überlappungsmethode für die Systeme $C_6F_5COOH/Aceton$ und $C_6F_5SO_3H/Aceton$.

$$pK_{CH^+} - pK_{BH^+} = \log[CH^+]/[C] - \log[BH^+]/[B] \quad (1)$$

C = Indikator C

B = Indikator B

Die auf diese Weise erhaltenen pK_{BH^+} -Werte sind in der Tabelle 2 aufgeführt und mit den in H_2O als Lösungsmittel bestimmten pK_{BH^+} -Daten der Pentafluorbenzolsulfonsäure verglichen.

TABELLE 2

UV-Absorptionen und pK_{BH^+} -Werte der Indikatoren bei 25 °C

Indikator	λ_{max} nm		pK_{BH^+}		
	H ₂ O [26]	Ac.	C ₆ F ₅ SO ₃ H/H ₂ O [26]	C ₆ F ₅ SO ₃ H/Ac.	C ₆ F ₅ COOH/Ac.
4-Nitroanilin	380	367	0,99 ^{a)}	-	- 0,56
2-Nitroanilin	414	401	- 0,285	-	- 1,80
4-Chlor-2-Nitroanilin	427	414	- 0,80	0,91	-
2,5-Dichlor-4-Nitroanilin	371	354	- 1,89 ^{b)}	- 0,14	-
2,6-Dichlor-4-Nitroanilin	367	353	- 2,92	- 1,08	-
2,4-Dinitroanilin	-	342	-	- 2,38	-

a) übernommen in Anlehnung an [9] [27] und als Berechnungsgrundlage aller aufgeführten pK_{BH^+} -Werte verwendet

b) zusätzlich zu [26] ermittelter pK_{BH^+} -Wert

Die Vergrößerung der pK_{BH^+} -Werte entsprechender Indikatoren zeigt deutlich eine Erhöhung der Protonierungsfähigkeit der Pentafluorbenzolsulfonsäure in Aceton gegenüber H₂O als Lösungsmittel an. Da Aceton eine kleinere Dielektrizitätskonstante als H₂O besitzt ($\epsilon_{25^\circ C/Ac.} = 20,7$; $\epsilon_{25^\circ C/H_2O} = 78,54$), dürfte es zu einer geringeren Abschirmung bzw. Solvataion von Ionen und dadurch zu einer Aciditätserhöhung kommen.

Die empirisch ermittelten Gleichungen (2) und (3)

$$pK_{BH^+/H_2O} = 1,038 \cdot pK_{BH^+/Ac} - 1,745 \quad (2)$$

$$pK_{BH^+/Ac} = 0,963 \cdot pK_{BH^+/H_2O} + 1,68 \quad (3)$$

$$pK_{BH^+/H_2O} = pK_{BH^+}\text{-Wert in H}_2\text{O}$$

$$pK_{BH^+/Ac} = pK_{BH^+}\text{-Wert in Aceton}$$

geben bis auf 0,04 logarithmische Einheiten (ca. 4 %) den Zusammenhang der pK_{BH^+} -Daten der Pentafluorbenzolsulfonsäure für die beiden Lösungsmittel H₂O und Aceton wieder.

Im Vergleich zu C₆F₅SO₃H lassen die pK_{BH^+} -Werte der Pentafluorbenzoesäure in Aceton, die ebenfalls auf den pK_{BH^+} -

Wert des 4-Nitroanilins von + 0,99 im System $C_6F_5SO_3/H_2O$ bezogen sind, eine viel geringere Säurestärke erkennen.

Die pK_{BH^+} -Werte sowie die $\log I$ -Werte ermöglichen die Ermittlung der Aciditätsfunktion H_0 der beiden Säure-Aceton-Systeme nach

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log I \quad (4)$$

TABELLE 3

 H_0 -Werte

Gew.% Säure	$C_6F_5SO_3H$ in H_2O [26]	$C_6F_5SO_3H$ in Ac.	C_6F_5COOH in H_2O a)	C_6F_5COOH in Ac.
5,0	0,6	0,6	2,7 *	2,7 *
8,0	0,41	0,49	1,59 *	1,9 *
10,0	0,35	0,41	1,32 *	1,55 *
12,0	0,29	0,34	1,11 *	1,3 *
15,0	0,23	0,23	0,98 *	0,98 *
16,0	0,21	0,2	0,95 *	0,91 *
20,0	0,15	0,08	0,64 *	0,6
25,0	0,07	- 0,13	0,34 *	0,28
30,0	0	- 0,33	0,12 *	0,03
35,0	- 0,08	- 0,55	- 0,02 *	- 0,16
40,0	- 0,16	- 0,79	- 0,07 *	- 0,34
45,0	- 0,26	- 1,05	- 0,13 *	- 0,52
50,0	- 0,39	- 1,33	- 0,2 *	- 0,69
55,0	- 0,53	- 1,63	- 0,28 *	- 0,85
60,0	- 0,73	- 1,98	- 0,37 *	- 0,99
64,0	- 0,94	- 2,28	- 0,45 *	- 1,09
68,0	- 1,18	- 2,59	- 0,54 *	- 1,18
72,0	- 1,45	- 2,93	- 0,62 *	- 1,25
76,0	- 1,73	- 3,29 *	- 0,69 *	- 1,31
80,0	- 2,01	- 3,68 *	- 0,74 *	- 1,36
85,0	- 2,45	- 4,18 *	- 0,84 *	- 1,43 *
90,0	- 2,9 *	- 4,74 *	- 0,91 *	- 1,48 *
95,0	- 3,43 *	- 5,3 *	- 1,00 *	- 1,54 *
100,0	- 3,98 *	- 5,85 *	- 1,09 *	- 1,6 *

a) Die H_0 -Werte wurden anhand der Gleichung

$$\frac{H_0(C_6F_5COOH/Ac) \cdot H_0(C_6F_5SO_3H/H_2O)}{H_0(C_6F_5SO_3H/Ac)} = H_0(C_6F_5COOH/H_2O)$$

berechnet. * = extrapolierte H_0 -Werte

Während die H_0 -Werte der Pentafluorbenzolsulfonsäure in H_2O bis zu einer Säurekonzentration von 85 Gew.% experimentell bestimmbar waren [26], konnten sie für das System $C_6F_5SO_3H/Ac$ aus Löslichkeits- und Stabilitätsgründen nur bis zu einer Konzentration von 74 Gew.% ermittelt werden. Wie Figur 3 verdeutlicht, weist der Kurvenverlauf der Aciditätsfunktion H_0 des Systems $C_6F_5SO_3H/Ac$ eine ausgezeichnete Steigungsproportionalität zur Kurve der Pentafluorbenzolsulfonsäure in H_2O als Lösungsmittel auf, so daß durch Extrapolation die H_0 -Daten der Pentafluorbenzolsulfonsäure in Aceton für den Konzentrationsbereich 74 - 100 Gew.% bestimmt werden konnten. Voraussetzung hierfür ist ein nicht völlig andersartiger Kurvenverlauf der Aciditätsfunktion im Bereich 74 - 100 Gew.%. Der auf diese Weise für 100%ige Pentafluorbenzolsulfonsäure aus dem System $C_6F_5SO_3H/Ac$ erhaltene H_0 -Wert liegt bei $H_0 = -5,85$, also um 1,87 logarithmische Einheiten (47 %) niedriger als der aus dem System $C_6F_5SO_3H/H_2O$ extrapolierte Wert $H_0 = -3,98$ für 100%ige Pentafluorbenzolsulfonsäure.

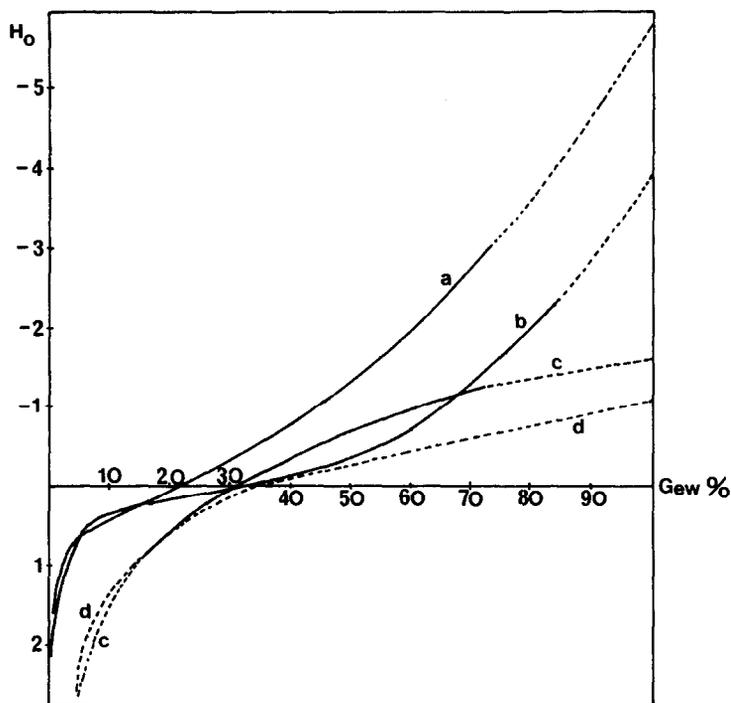
Die H_0 -Werte werden recht gut durch die empirisch gefundenen Gleichungen 7) und 8) beschrieben.

$$H_{0/Ac} = pK_{BH^+/Ac} - \log I_{Ac} \quad (5)$$

$$H_{0/H_2O} = pK_{BH^+/H_2O} - \log I_{H_2O} \quad \text{mit (2) und (3)} \quad (6)$$

$$H_{0/Ac} = 0,963 \cdot pK_{BH^+/H_2O} + 1,68 - \log I_{Ac} \quad (7)$$

$$H_{0/H_2O} = 1,038 \cdot pK_{BH^+/Ac} - 1,745 - \log I_{H_2O} \quad (8)$$



FIGUR 3. H_0 -Werte aufgetragen gegen Säurekonzentration (Gew.%).

- a) $C_6F_5SO_3H/Ac$
- b) $C_6F_5SO_3H/H_2O$
- c) C_6F_5COOH/Ac
- d) C_6F_5COOH/H_2O

----- extrapolierte H_0 -Werte; ————— experimentell bestimmte H_0 -Werte

Der Verlauf der Aciditätsfunktion H_0 des Systems C_6F_5COOH/Ac wird in Figur 3 durch den Kurvenast c) wiedergegeben. Die H_0 -Daten der Pentafluorbenzoesäure konnten für den Säurekonzentrationsbereich von 17 - 80 Gew.% experimentell bestimmt werden. Auch im Falle der Pentafluorbenzoesäure in Aceton gelang die Berechnung des Kurvenverlaufs der Aciditätsfunktion durch Extrapolation unter Voraussetzung eines

homogenen Funktionsverhaltens für die Konzentrationsbereiche 5 - 17 und 80 - 100 Gew.% Säure (Tabelle 3). Der auf diese Weise für 100%ige Pentafluorbenzoesäure gewonnene H_0 -Wert liegt bei $H_0 = -1,6$.

Eine durch einfache Extrapolation mögliche Abschätzung der H_0 -Daten der Pentafluorbenzoesäure in H_2O ist unter der Voraussetzung ähnlicher Systemverhältnisse relativ gut durchführbar. Die theoretischen H_0 -Daten der Aciditätsfunktion des Systems C_6F_5COOH/H_2O ergeben sich aus dem Verhältnis:

$$\frac{H_0(C_6F_5COOH/Ac) \cdot H_0(C_6F_5SO_3H/H_2O)}{H_0(C_6F_5SO_3H/Ac)} = H_0(C_6F_5COOH/H_2O)$$

und sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Die Abtragung dieser theoretischen Werte ergibt den in Figur 3 dargestellten Kurvenverlauf d). Der theoretische H_0 -Wert der 100%igen Pentafluorbenzoesäure aus dem System C_6F_5COOH/H_2O läßt sich zu $H_0 = -1,09$ berechnen.

Die erhaltenen H_0 -Daten der beiden 100%igen Säuren $C_6F_5SO_3H$ und C_6F_5COOH sind in der Tabelle 4 aufgeführt und mit Literaturwerten anderer Sulfon- und Carbonsäuren verglichen.

TABELLE 4

H_0 -Werte 100%iger Säuren

Säure	H_0 -Wert
CH_3SO_3H	- 7,86 [28] 7,98 [29]
$C_6F_5SO_3H(Ac)$	- 5,85
4- $CH_3-C_6H_4SO_3H$	- 4,5 [30]
$C_6F_5SO_3H(H_2O)$	- 3,98 [26]
HCOOH	- 2,22 [10]
$C_6F_5COOH(Ac)$	- 1,60
$C_6F_5COOH(H_2O)$	- 1,09

Die aufgeführten H_0 -Daten zeigen, daß es sich im Fall der Pentafluorbenzoesäure um eine relativ schwache Säure handelt, auf die eine von Randels und Tedder [31] beschriebene Gleichung, die empirisch einen Zusammenhang von H_0 -Wert, der Gleichgewichtskonstante K_a schwacher Säuren in H_2O sowie der Säurekonzentration beschreibt, herangezogen werden kann.

$$H_0 \approx 1/2 pK_a - 1/2 \log C_{acid} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (9)$$

Für einmolare Säurelösungen wird der Ausdruck $1/2 \log C_{acid} = 0$ und damit $H_0 \approx 1/2 pK_a$.

In der Tabelle 5 werden die einmolaren wäßrigen Lösungen der beiden Säuren $C_6F_5SO_3H$ und C_6F_5COOH auf diesen Zusammenhang hin untersucht und mit Literaturdaten weniger starker Säuren verglichen.

TABELLE 5

Vergleich der H_0 - mit pK_a -Werten weniger starker Säuren ($C_{acid} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Säure	pK_a	$1/2pK_a$	H_0	$(1/2pK_a - H_0)$	Gew.% Säure
HCOOH	3,75 [32]	1,88	1,62 [10]	0,26	4,4
$CH_2ClCOOH$	2,87 [33]	1,58	1,20 [28]	0,38	8,6
$CHCl_2COOH$	1,40 [34]	0,70	0,66 [28] [35] [36]	0,04	11,3
CCl_3COOH	0,63 [37]	0,32	0,10 [28] [31]	0,22	13,9
C_6F_5COOH	1,48 [38]	0,74	0,80	- 0,06	17,5
	1,75 [39]	0,88	0,80	0,08	
$C_6F_5SO_3H$	0,30 a)	0,15 a)	0,15 [26]	-	19,9

a) aus dem H_0 -Wert ermittelt

Der theoretisch bestimmte H_0 -Wert der einmolaren wäßrigen Pentafluorbenzoesäurelösung stimmt mit den bisher bekannten pK_a -Daten in hervorragender Weise überein. Anhand der

Gleichung (9) war es weiter möglich, einen pK_a -Wert der einmolaren wäßrigen Pentafluorbenzolsulfonsäure mit $pK_a = 0,3$ zu ermitteln.

EXPERIMENTELLER TEIL

Indikatoren

Die kommerziell erhältlichen Hammett-Indikatoren 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 4-Chlor-2-Nitroanilin, 2,5-Dichlor-4-Nitroanilin, 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin und 2,4-Dinitroanilin wurden durch Umkristallisation in Ethanol und anschließender Sublimation gereinigt. Ihre Schmelzpunkte stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein.

Pentafluorbenzoesäure

Pentafluorbenzoesäure wurde von der Firma Bristol Organics Ltd. bezogen.

Pentafluorbenzolsulfonsäure

Die Darstellung der Pentafluorbenzolsulfonsäure erfolgte nach Literaturvorschrift [40] [41].

UV-spektroskopische Messungen

Die Ermittlung des Quotienten $I = \frac{[BH^+]}{[B]}$ in Aceton als Lösungsmittel erfolgte in Analogie zu [26].

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

LITERATUR

- 1 L.P. Hammett, A.J. Deyrup, J.Am.Chem.Soc., 54, 2721 (1932).
- 2 H. Van Looy, L.P. Hammett, J.Am.Chem.Soc., 81, 3872 (1959).
- 3 L.C. Smith, L.P. Hammett, J.Am.Chem.Soc., 72, 301 (1950).

- 4 E.M. Arnett, C.F. Douty, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 409 (1964).
- 5 R.W. Alder, G.R. Chalkley, W.C. Whiting, *Chem. Commun.*, 405 (1966).
- 6 C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1721, 2752 (1967).
- 7 C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2960 (1967).
- 8 A. Streitwieser, E. Ciuffarin, J.H. Hammons, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 63 (1967).
- 9 M.A. Paul, F.A. Long, *Chem. Rev.*, 57, 1 (1957).
- 10 R. Stewart, T. Mathews, *Canad. J. Chem.*, 38, 602 (1960).
- 11 R. Grinter, S.F. Mason, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 882 (1964).
- 12 F.J. Ludwig, K.H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3853 (1954).
- 13 I.M. Kolthoff, S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1 (1956).
- 14 B. Torck, M. Hellin, F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. France*, 1657 (1962).
- 15 E.L. Mackor, P.J. Smit, J.H. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1309 (1957).
- 16 G. Dallinga, G. ter Maten, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 737 (1960).
- 17 H.H. Hyman, R.A. Garber, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1847 (1959).
- 18 B. Nahlovsky, V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 33, 3122 (1968).
- 19 W.A. D'Cruz, *Diss. Abs.*, 25, 829 (1964).
- 20 D. Rosenthal, H.B. Hetzer, R.G. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 549 (1964).
- 21 S.G. Entelis, G.V. Eckel, N.M. Chirkov, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 130, 826 (1960).
- 22 C.A. Bunton, T. Hadwick, *J. Chem. Soc.*, 3043 (1957).
- 23 D.V. Banthorpe, E.D. Hughes, C.K. Ingold, J. Roy, *J. Chem. Soc.*, 3294 (1962).
- 24 E.A. Braude, E.S. Stern, *J. Chem. Soc.*, 1976 (1948).
- 25 M.L. Ahrens, H. Strehlow, *Discuss. Faraday Soc.*, 39, 112 (1965).
- 26 P. Sartori, W. Habel, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- 27 M.J. Jorgenson, D.R. Hartter, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 878 (1963).
- 28 K.N. Bascombe, R.P. Bell, *J. Chem. Soc.*, 1096 (1959).
- 29 R.C. Paul, *J. inorg. nucl. Chem.*, 43, 171 (1981).
- 30 E.M. Arnett, G.W. Mach, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1177 (1966).
- 31 J.E.B. Randels, J.M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 1218 (1955).
- 32 H.S. Harned, N.D. Embree, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1042 (1934).

- 33 D.J.G. Ives, J.H. Pryor, J.Chem.Soc., 2104 (1955).
- 34 F.G. Ciapetta, M. Kilpatrick, J.Am.Chem.Soc., 70, 633 (1948).
- 35 R.P. Bell, A.H. Brown, J.Chem.Soc., 774 (1954).
- 36 D.P.N. Satchell, J.Chem.Soc., 3904 (1958).
- 37 H.v.Halban, J. Brüll, Helv.Chim.Acta, 27, 1711 (1944).
- 38 V.P. Petrov, V.A. Koptug, Reakts.Sposobnost Org.Soedin., Tartu,Gos.Univ., 3 (1), 135 (1966) C.A. 66, 10183.
- 39 P. Sartori, unveröffentliche Ergebnisse.
- 40 P. Sartori, G. Bauer, J. Fluorine Chem., 12, 203 (1978);
ibid. 14, 201 (1979).
- 41 P. Sartori, Vortrag IV. Europäisches Symposium über Fluorchemie, Ljubljana, 29.08.72.
K. Debus, Dissertation, Aachen 1972.