

Received: February 1, 1983; accepted: March 1, 1983

BESTIMMUNG DER ACIDITÄTSFUNKTION H_0 IN KONZENTRIERTEN WASSERIGEN LÖSUNGEN DER 1,2,4,5-TETRAFLUORBENZOLSULFONSAURE

P. SARTORI und W. HABEL

Fachbereich 6 - Anorganische Chemie der Universität - Gesamthochschule - Duisburg, Bismarckstr. 81, D 4100 Duisburg 1 (BRD)

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Hammett-Basen 4-Nitro-, 2-Nitro- und 4-Chlor-2-Nitroanilin wurde die Aciditätsfunktion H_0 der 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure in konzentrierten wäßrigen Lösungen bis zu einer Säurekonzentration von 75 % bestimmt. Über diesen Konzentrationsbereich hinaus gelang die Ermittlung des H_0 -Wertes für 100%ige 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure durch Extrapolation.

SUMMARY

The acidity function H_0 for 1,2,4,5-tetrafluorobenzene-sulfonic acid was determined using the Hammett bases 4-nitro-, 2-nitro- and 4-chloro-2-nitroaniline in aqueous media up to 75 % 1,2,4,5-tetrafluorobenzenesulfonic acid. Thereafter it was possible by extrapolation to ascertain an H_0 value for 100 % acid.

EINLEITUNG

Die Bestimmung der H_0 -Werte der wasserfreien 1,3,5-Tri-fluorbenzol-2,4-Disulfonsäure und 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol-disulfonsäure hatte gezeigt, daß eine Substitution des meta-ständigen Fluoratoms durch ein H-Atom zu einer Erniedrigung der Säurestärke um 0,51 logarithmische Einheiten - von - 6,77 auf - 6,26 - führt [1] [2].

In Analogie zu den beiden genannten Disulfonsäuren sollte nun auch der Einfluß der Fluorsubstitution durch Wasserstoff auf die Acidität am Beispiel der schon untersuchten Pentafluorbenzolsulfonsäure [3] bestimmt werden. Durch Substitution des para-ständigen Fluoratoms der Pentafluorbenzolsulfonsäure durch Wasserstoff wird die 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure, die präparativ leicht zugänglich ist [4] [5], gebildet. Auch hier konnte beim Übergang von der Pentafluor- zur 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure eine Verringerung der Acidität und damit eine Vergrößerung des H_0 -Wertes erwartet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Bestimmung der Aciditätsfunktion H_0 der 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure gelang in Analogie zu den schon früher beschriebenen Untersuchungen an fluorierten Benzolmono- und Benzoldisulfonsäuren [1] [2] [3] [6].

In der Tabelle 1 sind die $\log I$ -Werte der eingesetzten Hammett-Indikatorbasen aufgeführt. Die aus Figur 1 durch das Überlappungsverfahren bestimmten pK_{BH^+} -Werte der Indikatoren sind in der Tabelle 2 mit den Daten der Pentafluorbenzolsulfonsäure verglichen. In der Tabelle 3 schließlich sind die H_0 -Werte der 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure wiedergegeben. Hierbei wurden die H_0 -Werte für den Säurekonzentrationsbereich von 75 - 100 % 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure durch Extrapolation bestimmt. Die H_0 -Werte sind in Figur 2 gegen die Säurekonzentration aufgetragen und ergeben so den Aciditätskurvenverlauf der 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure. Der Schnittpunkt des Graphen ergab einen H_0 -Wert von $H_0 = -3,54$ für 100%ige 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure.

Erwartungsgemäß führt also die Substitution des zur Sulfonsäuregruppe paraständigen Fluoratoms der Pentafluorbenzolsulfonsäure durch ein Wasserstoffatom zu einer Erniedrigung der Acidität von $-3,98$ [3] auf $-3,54$.

TABELLE 1

log I-Werte als Funktion der 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäurekonzentration

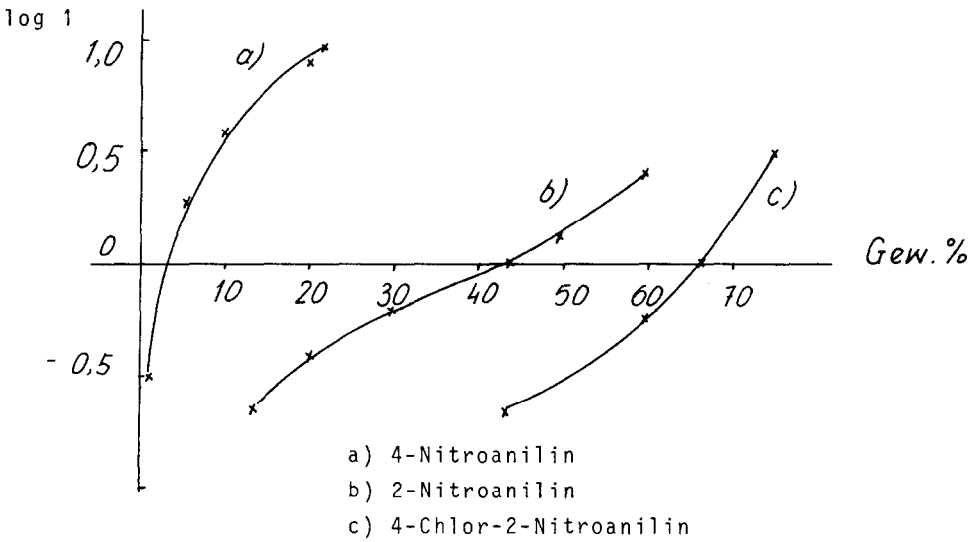
Gew. %	log I	Gew. %	log I
4-NITROANILIN			
0,27	- 1,07	9,74	0,59
0,68	- 0,59	13,58	0,74
0,97	- 0,43	16,33	0,82
1,39	- 0,27	20,02	0,89
3,38	0,11	23,26	0,98
5,27	0,30		
2-NITROANILIN			
13,63	- 0,65	39,52	- 0,06
19,98	- 0,41	44,66	0,01
24,64	- 0,31	50,03	0,11
28,97	- 0,23	56,42	0,27
34,11	- 0,14	60,01	0,39
4-CHLOR-2-NITROANILIN			
43,22	- 0,66	66,75	0
50,03	- 0,52	71,33	0,28
57,29	- 0,33	74,47	0,48

TABELLE 2

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

Indikator	λ_{max} (nm)	pK_{BH^+}	
		$C_6F_5SO_3H$ [3]	$C_6F_4HSO_3H$
4-Nitroanilin	380	0,99 ^a	0,99 ^a
2-Nitroanilin	414	- 0,285	- 0,33
4-Chlor-2-Nitro- anilin	427	- 0,80	- 0,96

^a Standard [7] [8]



FIGUR 1

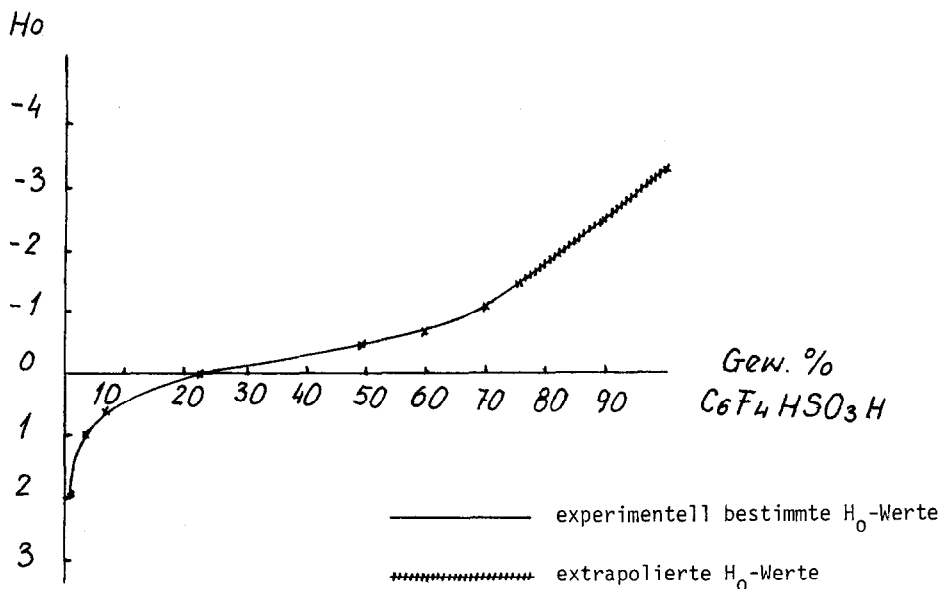
log I gegen Gew.% $C_6F_4HSO_3H$

TABELLE 3

 H_0 -Werte der 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure

Gew.% Säure	H_0	Gew.% Säure	H_0
1,0	1,4	50,0	- 0,44
3,0	0,94	55,0	- 0,56
5,0	0,72	60,0	- 0,71
8,0	0,51	65,0	- 0,9
10,0	0,4	70,0	- 1,15
15,0	0,23	75,0	- 1,48*
20,0	0,09	80,0	- 1,83*
25,0	- 0,03	85,0	- 2,23*
30,0	- 0,13	90,0	- 2,65*
35,0	- 0,2	95,0	- 3,1*
40,0	- 0,27	100,0	- 3,54*
45,0	- 0,34		

* extrapolierte Werte



FIGUR 2
 H_0 -Werte aufgetragen gegen Säurekonzentration (Gew.%)

EXPERIMENTELLER TEIL

Indikatoren

Die kommerziell erhältlichen Hammett-Indikatoren 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin und 4-Chlor-2-Nitroanilin wurden durch Umkristallisation aus Ethanol und anschließender Sublimation gereinigt.

1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure [4] [5]

30 g 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolsulfonsäure wurden mit 50 g flüssigem SO_3 in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß für 72 h bei einer Temperatur von 100 °C gehalten und nach Zusatz weiterer 20 g SO_3 nochmals 5 h auf 160 °C erhitzt. Das auf Eis gegossene Reaktionsgemisch wurde mit $BaCO_3$ neutralisiert, $BaSO_4$ abfiltriert und die Bariumsallzölösung über einen Kationenaustauscher (Lewatit

S 100) gegeben. Das Eluat wurde mit Aktivkohle behandelt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Weiteres Entwässern im Hochvakuum lieferte eine schneeweiße Verbindung der Zusammensetzung $C_6F_4HSO_3H$. Ausbeute \sim quantitativ.

UV-spektroskopische Messungen

Die UV-Spektroskopische Bestimmung des Quotienten $I = \frac{[BH^+]}{[B]}$ wurde in Analogie zu [1] [2] [3] [6] mit einem Gerät Perkin Elmer 576 durchgeführt.

DANKSAGUNG

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 W. Habel, P. Sartori, J. Fluorine Chem. 21, 351 (1982).
- 2 W. Habel, P. Sartori, J. Fluorine Chem., in Vorbereitung.
- 3 W. Habel, P. Sartori, J. Fluorine Chem. 19, 311 (1982).
- 4 P. Sartori, G. Bauer, J. Fluorine Chem. 12, 203 (1978);
ibid. 14, 201 (1979).
- 5 P. Robson, T.A. Smith, R. Stephens, J.C. Tatlow, J. Chem. Soc. 3692 (1963).
- 6 W. Habel, P. Sartori, J. Fluorine Chem. 20, 559 (1982).
- 7 M.J. Jorgensen, D.R. Hartter, J. Am. Chem. Soc. 85, 878 (1963).
- 8 M.A. Paul, F.A. Long, Chem. Rev. 1 (1957).