

Die Säuredissoziationskonstanten von O,O-Dialkyl-Estern der Aroylamido-thiophosphorsäuren in Äthanol—Wasser-Mischungen

Von

J. Zsakó, O. Horowitz, L. Almasi und L. Paskucz

Aus der Chemischen Fakultät der „Babeş-Bolyai“-Universität
und dem Chemischen Institut
der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj

(Eingegangen am 30. September 1968)

Die Säuredissoziationskonstanten von O,O-Dialkyl-ester der Aroylamido-thiophosphorsäuren wurden in Äthanol—Wasser-Mischungen potentiometrisch bestimmt. Die experimentellen Angaben bestätigen bei einigen Vertretern dieser Verbindungsgruppe die Gleichung I*, bei anderen die Gleichung II**. Die charakteristischen Konstanten dieser Gleichungen werden ermittelt.

Ionization Constants of O,O-Dialkyl Aroylamido-thiophosphonates in Ethanol—Water Mixtures

The dissociation constants of O,O-dialkyl esters of aroylamido-thiophosphoric acids have been determined potentiometrically in ethanol-water mixtures. Some compounds of this group obey equation I*, others equation II**. The constants of these equations have been determined.

In vorhergehenden Arbeiten^{1, 2} bestätigten die experimentellen Ergebnisse die Gültigkeit der folgenden allgemeinen Gleichung, die den Ein-

* Gleichung I wurde von den Autoren als Kombination der *Ismajlow*- und *Hammett*-Gleichungen vorgeschlagen^{1, 4}.

** Gleichung II ist die Kombination der *Ismajlow*- und *Taft*-Gleichungen.

¹ J. Zsakó, M. Giurgiu, L. Almasi und A. Hantz, Rev. Roumaine Chim. **11**, 1019 (1966).

² J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu und A. Hantz, J. obschtsch. Chim. **35**, 1866 (1965); Chem. Abstr. **64**, 3331 d.

³ N. A. Ismajlow, „Elektrokhimia rastworow“ [russ.], Isd. Kharkovsk Univ., Kharkow, UdSSR, 1959, S. 795; Chem. Zbl. **1959**, 15 589.

⁴ A. Benkö, J. Zsakó und P. Nagy, Chem. Ber. **100**, 2178 (1967).

fluß der Substituenten und des Lösungsmittels auf die Dissoziationskonstante darstellt:

$$(\text{pK}_X)_M = (\text{pK}_H)_{\text{H}_2\text{O}} + \lg f_{\text{H}^+}^0 + \alpha_H \lg f_{\text{el}}^0 - (\rho_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_\alpha \lg f_{\text{el}}^0) \sigma. \quad \text{I}$$

Dabei ist $(\text{pK}_X)_M$ bzw. $(\text{pK}_H)_{\text{H}_2\text{O}}$ der pK-Wert der aromatischen Säure mit dem Substituenten X im Lösungsmittel M bzw. der nicht substituierten Säure in Wasser:

$f_{\text{H}^+}^0$ und f_{el}^0 sind die *Ismajlowschen* Aktivitätskoeffizienten*.

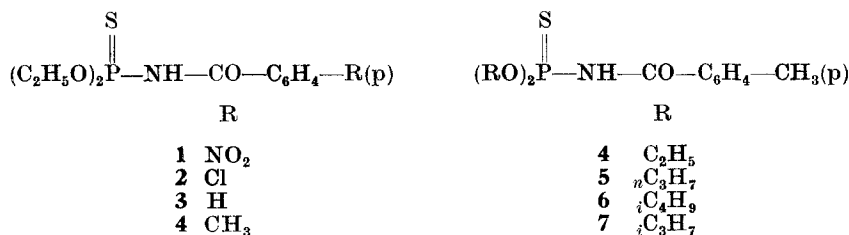
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ und σ sind die *Hammettschen* Konstanten, α_H und ρ_α die von uns eingeführten Proportionalitätsfaktoren.

Falls das Reaktionszentrum von dem Substituenten durch ein nicht aromatisches System getrennt ist, ist ein analoger Ausdruck der Gl. I gültig, in welchem anstatt der Substituentenkonstanten σ die *Taftschen* polaren Substituentenkonstanten σ^* stehen.

Die Gleichung lautet dann:

$$(\text{pK}_X)_M = (\text{pK}_H)_{\text{H}_2\text{O}} + \lg f_{\text{H}^+}^0 + \alpha_H \lg f_{\text{el}}^0 - (\rho_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_\alpha \lg f_{\text{el}}^0) \sigma^*. \quad \text{II}$$

In der vorliegenden Arbeit wird die Gültigkeit der Gl. I (für die Verbindungen 1—4) und der Gl. II (für 4—7) geprüft.



Da die Verbindungen 1—7 in Wasser schwer löslich sind, wurden die Dissoziationskonstanten potentiometrisch durch pH-Messungen in 40-, 60- und 80volumproz. Äthanol bestimmt, wobei die Lösungen ungefähr 2 mMol/l Säure HA enthielten, die mit NaOH genau zur Hälfte neutralisiert worden war.

Wie Tab. 1 zeigt, sind die Dissoziationskonstanten von der Natur der Substituenten und der Lösungsmittel abhängig.

Trägt man die pK-Werte der Verbindungen 1—4 gegen die *Hammettschen* Substituentenkonstanten auf, so wird die *Hammett-Beziehung* gut erfüllt.

* Der Definition *Ismajlows*³ nach entspricht der Ausdruck $RT \ln f_{\text{H}^+}^0$ der Änderung des chemischen Potentials, wenn ein Grammion Wasserstoffionen aus unendlich verd. wäßriger Lösung in eine unendlich verd. nichtwäßrige Lösung M übergeführt wird; $RT \ln f_{\text{el}}^0$ entspricht dem elektrostatischen Teil der Änderung des chemischen Potentials.

Tabelle 1. pK-Werte der Verbindungen 1—7 in Äthanol—Wasser-Mischungen

Verbindung	σ bzw. σ^*	40%	pK in Äthanol	
			60%	80%
1	0,78	7,16	7,27	7,62
2	0,227	8,03	8,15	8,48
3	0,000	8,50	8,62	8,88
4	— 0,170	8,70	8,85	9,16
4	— 0,200	8,70	8,85	9,16
5	— 0,230	8,78	8,95	9,22
6	— 0,250	8,92	9,04	9,34
7	— 0,380	9,27	9,47	9,71

Die *Taft*-Gleichung für Verbindungen mit mehreren Substituenten:

$$pK_X = pK_H - \rho \sum \sigma^* \quad \text{III}$$

ist, wie eine graphische Darstellung von pK_X gegen $\sum \sigma^*$ beweist, gut erfüllt. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate erhielten wir aus den experimentellen Werten (Tab. 1) die folgenden Gleichungen:

Verbindungen 1—4 in

40proz. Äthanol: $pK_X = 8,443 - 1,653 \sigma$; $r = 0,9983$

60proz. Äthanol: $pK_X = 8,575 - 1,686 \sigma$; $r = 0,9984$

80proz. Äthanol: $pK_X = 8,874 - 1,620 \sigma$; $r = 0,9997$

Verbindungen 4—7 in

IV

40proz. Äthanol: $pK_X = 8,083 - 3,148 \sum \sigma^*$; $r = 0,9916$

60proz. Äthanol: $pK_X = 8,166 - 3,439 \sum \sigma^*$; $r = 0,9993$

80proz. Äthanol: $pK_X = 8,536 - 3,096 \sum \sigma^*$; $r = 0,9961$,

wobei r der von *Jaffé* vorgeschlagene Korrelationsfaktor ist⁵.

Um die Gültigkeit der *Ismajlow*-Gleichung zu prüfen, wurde die von uns vorgeschlagene Form dieser Gleichung verwendet:

$$(pK)_M = (pK)_{H_2O} + \lg f_{H^+}^0 + \alpha \lg f_{el}^0. \quad V$$

Die $\lg f_{H^+}^0$ und $\lg f_{el}^0$ -Werte wurden von *Alexandrow* und *Ismajlow*⁶ in Äthanol—Wasser-Mischungen angegeben. Diese Werte sind, für die uns interessierenden Lösungsmittel, die folgenden:

Äthanolkonzentration (Vol.%)	40	60	80	100
$\lg f_{H^+}^0$	0,30	0,54	1,01	4,1
$\lg f_{el}^0$	0,133	0,215	0,362	0,970.

⁵ H. H. *Jaffé*, Chem. Review **53**, 191 (1953).

⁶ W. W. *Alexandrow* und N. A. *Ismajlow*, J. physik. Chem. (russ.) **32**, 404 (1958); Chem. Zbl. **1959**, 13 709.

Aus diesen Werten erhielten wir mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Konstanten $(pK)_{H_2O}$ und α für jede der Verbindungen 1—7.

Um den Einfluß der experimentellen Fehler zu vermeiden, wurden bei der Ermittlung der $(pK)_{H_2O}$ - und α -Werte anstatt der ursprünglichen experimentellen Ergebnisse die nach Gl. IV berechneten $(pK)_M$ -Werte verwendet. Sie sind samt den entsprechenden Korrelationsfaktoren r in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. pK der Verbindungen 1—7 in wäßriger Lösung, Proportionalitätsfaktoren α und Korrelationskoeffizient r

Verbindung	$(pK)_{H_2O}$	α	r
1	6,979	— 1,075	0,9814
2	7,916	— 1,173	0,9976
3	8,301	— 1,212	0,9995
4	8,588	— 1,243	0,9999
4	8,567	— 1,168	0,9998
5	8,667	— 1,180	0,9996
6	8,733	— 1,189	0,9985
7	9,168	— 1,252	0,9789

Aus Tab. 2 geht hervor, daß die *Ismajlow*-Gleichung befriedigt ist.

In vorhergehenden Arbeiten^{1, 4} wurde festgestellt, daß die Proportionalitätsfaktoren α lineare Funktionen der *Hammettschen* Substituentenkonstanten sein müssen. Die Methode der kleinsten Quadrate ergibt auf Grund der in Tab. 2 angegebenen α -Werte für diese Funktion die folgenden Beziehungen:

Verbindungen 1—4

$$\alpha = \alpha_H - \rho_\alpha \sigma = -1,213 + 0,176 \sigma; r = 0,9999 \quad \text{VI}$$

Verbindungen 4—7

$$\alpha = \alpha_H - \rho_\alpha \sum \sigma^* = -1,072 + 0,473 \sum \sigma^*; r = 0,9999$$

Bei Verwendung der in der Tab. 2 angegebenen Werte erhält man in ähnlicher Weise für die Dissoziationskonstanten der Verbindungen 1—7 in Wasser die folgenden Gleichungen:

Verbindungen 1—4

$$(pK_X)_{H_2O} = (pK_H)_{H_2O} - \sigma_{H_2O} \sigma = 8,300 - 1,694 \sigma; r = 0,9999. \quad \text{VII}$$

Verbindungen 4—7

$$(pK_X)_{H_2O} = (pK_H)_{H_2O} - \rho_{H_2O} \sum \sigma^* = 7,899 - 3,340 \sum \sigma^*; r = 0,9999.$$

Wie aus einer unserer Arbeiten⁴ hervorgeht, ist die *Hammettsche* Reaktionskonstante ρ in verschiedenen Lösungsmitteln eine lineare Funktion des $\lg f_{el}^0$ -Wertes des Lösungsmittels:

$$\rho_M = \rho_{H_2O} + \rho_\alpha \lg f_{el}^0. \quad \text{VIII}$$

Eine analoge Beziehung muß auch für die Reaktionskonstante der *Taft-*Gleichung gültig sein.

Die Konstanten der Gl. VIII werden aus denen der Gl. IV und VII berechnet. Aus obigen Angaben wurden nach Gl. VIII mittels der Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Werte erhalten:

Für die Verbindungen 1—4

$$\rho_M = 1,694 - 0,176 \lg f_{el}^0; \quad r = 0,7878 \quad \text{IX}$$

Für die Verbindungen 4—7

$$\rho_M = 3,340 - 0,478 \lg f_{el}^0; \quad r = 0,4489$$

Wie ersichtlich, sind die Werte der Konstanten in Gl. IX dieselben wie in den Gl. VI und VII; der Korrelationsfaktor r ist aber viel kleiner als in den obigen Fällen. Dies ist leicht erklärbar: Gl. IX wurde aus den tatsächlich gemessenen ρ -Werten ermittelt, während in Gl. VI und VII korrigierte pK -Werte verwendet wurden.

Die Reaktionskonstante ändert sich sehr wenig mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels; deshalb ist die Streuung der experimentellen Angaben von derselben Größenordnung wie die Änderungen selbst. Für die untersuchten Verbindungen 1—4 bzw. 4—7 lauten die Gl. I bzw. II nun folgendermaßen:

Verbindungen 1—4

$$(pK_X)_M = 8,30 + \lg f_{H^+}^0 - 1,21 \lg f_{el}^0 - (1,69 - 0,18 \lg f_{el}^0) \sigma \quad \text{X}$$

Für die Verbindungen 4—7

$$(pK_X)_M = 7,90 + \lg f_{H^+}^0 - 1,07 \lg f_{el}^0 - (3,34 - 0,48 \lg f_{el}^0) \Sigma \sigma^*$$

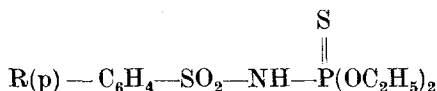
Mit Hilfe der Gl. X kann man die Dissoziationskonstanten der Säuren 1—7 für verschiedene Lösungsmittel berechnen (Tab. 3).

Der Vergleich mit den experimentellen Angaben (Tab. 1) zeigt eine gute Übereinstimmung: die Differenz zwischen den ber. pK -Werten (Gl. X) und den experimentell erhaltenen übersteigt nie die experimentellen Fehler der pK -Bestimmung, was für die Gültigkeit der Gl. I und II spricht.

Tabelle 3. Mit Hilfe der Gl. X berechnete pK-Werte der Verbindungen 1—4 und 4—8 in verschiedenen Äthanol—Wasser-Mischungen

Verbindung	Wasser	Äthanol			
		40%	60%	80%	100%
1	6,98	7,14	7,29	7,60	10,04
2	7,92	8,06	8,21	8,50	10,88
3	8,30	8,44	8,58	8,87	11,23
4	8,59	8,72	8,86	9,15	11,49
4	8,57	8,72	8,86	9,16	11,54
5	8,67	8,81	8,96	9,25	11,63
6	8,73	8,88	9,02	9,32	11,68
7	9,17	9,31	9,44	9,73	12,06

In unseren vorhergehenden Arbeiten erhielten wir für O,O-Diäthylester der Arylsulfonylamido-thiophosphorsäuren



die folgende Gleichung:

$$(\text{pK}_X)_M = 2,08 + \lg f_{\text{H}^+}^0 + 0,91 \lg f_{\text{el}}^0 - (1,14 + 1,1 \lg f_{\text{el}}^0) \sigma. \quad \text{XI}$$

Der Vergleich der Gl. X und XI zeigt die wesentlich kleinere Säurestärke der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Dies ist im Einklang mit der größeren Elektronegativität der SO₂-Gruppe im Vergleich zur CO-Gruppe. Die Reaktionskonstante $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ der Verbindungen 1—4 ist größer als die der entsprechenden Sulfonylamido-abkömmlingen; dies bedeutet, daß die elektrischen Effekte besser von der C=O-Gruppe als von der SO₂-Gruppe übertragen werden.

Es ist für uns überraschend, daß α_{H} und ρ_{α} negative Werte haben; da wir in den vorhergehenden Arbeiten^{1, 2, 4} positive α -Werte erhielten. Es ist möglich, die negativen α -Werte der viel kleineren Säurestärke der untersuchten Verbindungen zuzuschreiben.

Der negative ρ_{α} -Wert bedeutet die Verminderung der Reaktionskonstante mit steigendem Äthanolgehalt des Lösungsmittels. Im Falle der Verbindungen des Typs X—CO—NH—P(OC₂H₅)₂ [(pK)_{H₂O} = 9,46]



wurde eine ähnliche unerwartete Erscheinung beschrieben: der Wert von ρ in Wasser lag bei 1,78, während er in 50proz. Äthanol 1,75 ist⁷.

⁷ „Sprawotschnik Khimika“ [russ.] 2. Aufl., 3. B, Moskau, UdSSR 1965, S. 935.

Beschreibung der Versuche

Die Verbindungen 2—6 wurden nach einer vorhergehenden Arbeit⁸ synthetisiert. Die unbekanntenen Säuren 1 und 7 wurden nach demselben Syntheseprinzip erhalten. Ihre Schmelzpunkte und Analysenangaben sind die folgenden: Verbindung 1, Schmp. 103.

$C_{11}H_{15}N_2O_5PS$. Ber. C 41,50, H 4,75, P 9,73, S 10,07.
Gef. C 41,86, H 4,62, P 9,58, S 10,35.

Verbindung 7, Schmp. 84.

$C_{16}H_{26}NO_3PS$. Ber. C 55,95, H 7,63, P 9,02, S 9,34.
Gef. C 56,33, H 7,59, P 9,03, S 9,07.

Die Dissoziationskonstanten wurden potentiometrisch bestimmt. Da die Silbersalze der Verbindungen 1—7 schwerlöslich sind, wurde der *EMK*-Wert der folgenden Kette gemessen:

Glaselektrode/alkohol. Lösung von HA und NaA /wäbr. Kalomelektrode.

Die gemessene *EMK* enthält ein unbekanntes Flüssigkeits—Flüssigkeitspotential, deshalb kann der pH-Wert nicht unmittelbar berechnet werden. Die Messung der *EMK* der alkohol.-wäbr. 10^{-2} — $10^{-5}m$ -Lösungen von HCl und von $NaOH$ mit den gleichen Elektroden ermöglichte die Aufstellung je einer Eichkurve pH —*EMK* für die verschiedenen Äthanol—Wasser-Mischungen. Mit Hilfe dieser Eichkurven wurden aus der *EMK* der entsprechenden Ketten die pH-Werte der untersuchten Pufferlösungen bestimmt.

Auf Grund dieser pH-Werte wurden die Dissoziationskonstanten nach der Gleichung berechnet:

$$K = f_{\pm} a_{H^+} \frac{[H^+] + [NaOH]}{[HA] - [NaOH] - [H^+]} \quad XII$$

worin f_{\pm} der durchschnittliche Aktivitätskoeffizient, a_{H^+} die Aktivität der Wasserstoffionen, $[H^+]$, $[HA]$ und $[NaOH]$ die entsprechenden analytischen Konzentrationen sind⁹.

Da unsere Lösungen sehr verdünnt sind, konnte $f_{\pm} = 1$ angenommen werden.

Weil die Säurestärke der Verbindungen sehr klein ist, ist die Wasserstoffionenkonzentration vernachlässigbar. Da die Bedingung $[HA] = 2 [NaOH]$ genau beachtet wurde, war der gemessene pH-Wert gerade dem pK-Wert gleich.

⁸ L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **99**, 3293 (1966).

⁹ J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu und A. Hantz, Stud. Cercetări Chim. (Cluj) **14**, 271 (1963); Chem. Zbl. **1965**, 33—0846.