

FRIEDRICH KLAGES, KASPAR BOTT<sup>1)</sup>, PETER HEGENBERG<sup>2)</sup>  
und HERBERT A. JUNG

Aciditätsbestimmung mit Hilfe aliphatischer Diazoverbindungen, II<sup>3)</sup>

**Die Aufstellung einer dynamischen<sup>4)</sup> Aciditätsreihe**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 31. März 1965)

Auf Grund der schon früher zur Messung von Säurestärken verwandten Geschwindigkeit der Säurezersetzung aliphatischer Diazoverbindungen wurde ein Aciditätsbestimmungsverfahren ausgearbeitet, das bei Verwendung mehrerer Diazoverbindungen abgestufter Säureempfindlichkeit einen bereits nahezu 10 Zehnerpotenzen breiten Aciditätsbereich lückenlos erfaßt. Die als Maß der Aciditätsdifferenz zweier Säuren dienenden Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von den jeweils zur Messung verwandten Diazoverbindungen, so daß eine rechnerische Eliminierung des Einflusses der letzteren und damit die Aufstellung einer eindeutigen Aciditätsreihe ermöglicht wird.

1. PROBLEMSTELLUNG

Die Auswertung der Geschwindigkeit der Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen durch Säuren zu Aciditätsmessungen geschah erstmals 1905 durch *Bredig*<sup>5)</sup>. Jedoch traten hier sowie auch bei späteren Versuchen anderer Autoren<sup>6)</sup> nicht die Säuren selbst mit der Diazoverbindung in Reaktion, sondern wegen des Arbeitens in wäßrigem Medium nur die dort gebildeten viel stärker sauren  $\text{OH}_3^{\oplus}$ -Ionen (bzw. nach heutiger Kenntnis  $\text{O}_4\text{H}_9^{\oplus}$ -Ionen). Die in diesen Versuchen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erfaßten also noch gar nicht die eigentliche dynamische Acidität der betreffenden Säuren, sondern lediglich die Konzentration der stets gleich aktiven  $\text{O}_4\text{H}_9^{\oplus}$ -Ionen. Es handelte sich somit nur um eine andersartige Bestimmung des pH-Wertes und damit der mit Hilfe von pH-Messungen viel leichter zu ermittelnden statischen Acidität.

Wenn man die Säuren dagegen in inerten, nicht zur Protonenaufnahme befähigten Solventen mit der Diazoverbindung umsetzt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar von ihrer Acidität abhängig. Erst hier können also die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion als Maßzahlen für die dynamische Säurestärke dienen.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. *K. Bott*, Univ. München 1962.

<sup>2)</sup> Teil der Dissertat. *P. Hegenberg*, Univ. München 1964.

<sup>3)</sup> I. Mitteil.: *F. Klages* und *K. Bott*, Chem. Ber. **97**, 735 (1964).

<sup>4)</sup> In Anlehnung an einen Nomenklaturvorschlag von *F. Arndt* (Abh. braunschweig. wiss. Ges., Bd. VIII, S. 1 (1964)) soll im folgenden unter „dynamischer“ Acidität die auf Grund von Reaktionsgeschwindigkeiten und unter „statischer“ Acidität die auf Grund von Reaktionsgleichgewichten ermittelten Säurestärken verstanden werden.

<sup>5)</sup> *G. Bredig* und *W. Fraenkel*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **11**, 525 (1905).

<sup>6)</sup> *A. Hantzsch*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 223 (1923); **30**, 204 (1924); Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 627 (1925); *M. Duboux* und Mitarbb., J. Chim. physique **24**, 253 (1927); Helv. chim. Acta **19**, 1177 (1936); **23**, 152 (1940) u. a.

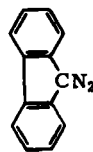
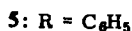
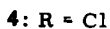
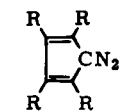
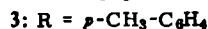
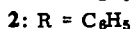
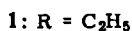
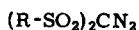
Erste Versuche in dieser Richtung führte *Weißberger*<sup>7)</sup> mit Diazoessigester in Benzol durch und fand in befriedigender Übereinstimmung mit den von uns gemessenen Werten (vgl. Tab. 4), daß die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzungsreaktion beim Übergang von der Mono- zur Trichloressigsäure um ca. 3 Zehnerpotenzen zunimmt. Auch Diazofluoren<sup>8)</sup> und Diphenyldiazomethan<sup>9)</sup> wurden schon zur Bestimmung der Aciditätsdifferenzen zwischen einer Reihe von Carbonsäuren angewandt.

Es ist die Aufgabe der von uns geplanten Untersuchungsreihe, diese noch unvollkommene Methode zu einem brauchbaren Aciditätsbestimmungsverfahren auszubauen, um mit seiner Hilfe Aufgaben in Angriff nehmen zu können, bei denen die klassischen statischen Methoden grundsätzlich versagen. Insbesondere die quantitative Erfassung der durch H-Brückenbildung der Säuren bedingten Aciditätsverminderung sowie der Unterschiede von dynamischer und statischer Acidität CH-acider Verbindungen sind in Aussicht genommen.

Die vorliegende Veröffentlichung beschränkt sich auf das Teilproblem der Aufstellung einer sich über einen breiten Bereich erstreckenden lückenlosen Aciditätsreihe.

## 2. DIAZOVERBINDUNGEN UND LÖSUNGSMITTEL

Man benötigt eine Reihe von Diazoverbindungen abgestufter Säureempfindlichkeit, deren der Messung zugängliche Reaktionsgeschwindigkeitsbereiche sich jeweils etwas überschneiden. Die folgenden 6 Diazoverbindungen umfassen lückenlos einen Aciditätsbereich von mehr als 15 Zehnerpotenzen; sie wurden bereits in der I. Mitteilung<sup>3)</sup> beschrieben: Bis-äthansulfon-diazomethan (1), Bis-benzolsulfon-diazomethan (2), Bis-[*p*-toluolsulfon]-diazomethan (3), Tetrachlor-diazocyclopentadien (4), Tetraphenyl-diazocyclopentadien (5) und 9-Diazo-fluoren (6). Sie sind sämtlich präparativ leicht zugänglich und bis auf 6 unbeschränkt lagerungsfähig.



6

Von den genannten 6 Diazoverbindungen wurden für die vorliegende Untersuchung 4--6 benötigt. Sie enthalten außer der eigentlichen Diazogruppe keinerlei basische Funktionen im Molekül, die als Acceptoren von Protonen stören können. Insbesondere Diazoessigester, Diazomalonestere und ähnliche an sich recht säurestabile Diazoverbindungen erwiesen sich wegen derartiger Komplikationen<sup>10)</sup> als nicht für unsere Zwecke geeignet.

Als nicht-basische, auch zu den stärksten Säuren keine H-Brücken ausbildende Reaktionsmedien dienten die Chlorkohlenwasserstoffe Methylenchlorid und Äthylenchlorid; diese bieten gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen den Vorteil eines größe-

<sup>7)</sup> A. Weißberger, J. Amer. chem. Soc. **65**, 245 (1943).

<sup>8)</sup> H. Staudinger und A. Gaule, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1910 (1916); vgl. auch K. D. Warren, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2561.

<sup>9)</sup> R. W. Taft jr. und D. J. Smith, J. Amer. chem. Soc. **76**, 305 (1954); vgl. auch A. Bukley und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1963**, 178; J. D. S. Ritter und S. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1507 (1964).

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. K. Bott, Angew. Chem. **76**, 992 (1964).

ren Lösungsvermögens, insbesondere für eine Reihe von Salzen mit sauren Kationen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in beiden Solventien nahezu gleich groß, so daß die Messungen in ihnen unmittelbar miteinander verglichen werden können.

### 3. BESTIMMUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs geschieht durch volumetrische Bestimmung des bei der Zersetzung der Diazoverbindung gebildeten Stickstoffs. Da dieser auch bei intensivem Rühren zur Retention neigt, kann die Reaktionsgeschwindigkeit nur bis herab zu Halbwertszeiten von ca. 5 Min. sicher gemessen werden. Andererseits ist es wünschenswert, die einzelnen Bestimmungen innerhalb eines Arbeitstages durchzuführen, woraus zwangsläufig eine obere Grenze der Halbwertszeit von 3–4 Std. folgt. Die Spanne der unmittelbar der Messung zugänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten beträgt also nur wenig mehr als eine Zehnerpotenz, so daß man mit einer Diazoverbindung nur bei Variation der Versuchstemperatur einen größeren Aciditätsbereich erfassen kann.

Auf Grund der stöchiometrischen Gleichung ist ein bimolekularer Reaktionsverlauf zu erwarten, für dessen Geschwindigkeit die Gleichung:

$$\frac{dD}{dt} = -D \cdot S \cdot k' \quad (1)$$

( $D$  = Konzentration der Diazoverbindung,  $S$  = Konzentration der Säure jeweils in Mol/l;  $t$  = Zeit in Min.) gilt. Da die so definierte Geschwindigkeitskonstante  $k'$  nicht ohne weiteres direkt gemessen werden kann, geht man zweckmäßig folgendermaßen vor:

1. Nach Auswahl einer geeigneten Diazoverbindung wird jeweils eine optimale Temperatur ( $T$ ) ermittelt, die die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei mehreren Konzentrationen erlaubt.

2. Bei Verwendung eines 10- bis 20-fachen Säureüberschusses verläuft die Reaktion pseudomonomolekular; d. h. das Produkt  $S \cdot k'$  in Gleichung 1 bleibt nahezu unverändert und kann durch die neue Konstante  $k''$  ersetzt werden. Die Bestimmung von  $k''$  geschieht dann durch graphische Auswertung der für Reaktionen 1. Ordnung gültigen Gleichung:

$$\ln D/D_0 = -k'' \cdot t \quad (2)$$

( $D_0 = D$  für  $t = 0$ )

3. Die Berechnung von  $k'$  erfolgt schließlich aus der Säurekonzentrationsabhängigkeit von  $k''$  mit Hilfe der aus der Definition von  $k''$  unmittelbar folgenden Gleichung (3):

$$k' = k''/S \quad (3)$$

4. Da die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  aus thermodynamischen Gründen nur dann als Maßzahl für die Säurestärke dienen kann, wenn sie sich auf eine stets gleiche Reaktionstemperatur ( $T_0$ ) bezieht, müssen in einem letzten Schritt die bei  $T$  bestimmten  $k'_T$ -Werte in die entsprechenden  $k'_{T_0}$ -Werte umgerechnet werden. Als  $T_0$  wählten wir 25°C, bei der auch die meisten statischen Aciditätsmessungen vorgenommen wurden, um bei einem späteren Vergleich der dynamischen  $k$ - und der statischen  $K$ -Werte mit dem gleichen „Energemaßstab“ zu messen.

Die erforderliche lineare Zeitabhängigkeit von  $\ln D/D_0$  war stets für eine, meistens sogar für 2 Halbzzeiten streng erfüllt. Dagegen trat bei der Berechnung von  $k'$  aus  $k''$

mit Hilfe von Gleichung (3) insofern eine Komplikation ein, als sich die  $k''$ -Werte in einem  $k''/S$ -Diagramm nicht in der erwarteten Weise auf durch den Nullpunkt gehenden Geraden anordnen, sondern oberhalb einer gewissen Minimalkonzentration mit ziemlicher Genauigkeit auf Geraden, die die Abszisse in einem von Säure zu Säure verschiedenen Abstand ( $S_x$ ) vom Nullpunkt schneiden. Man erhält infolgedessen oberhalb der erwähnten Mindestkonzentration, die meistens das 1.3- bis 1.5-fache von  $S_x$  beträgt, eindeutige konzentrationsunabhängige  $k'$ -Werte, wenn in Gleichung (3) die tatsächliche Säurekonzentration  $S$  durch die auf graphischem Wege ermittelte reduzierte Konzentration  $S' (= S - S_x)$  ersetzt wird.

Das Auftreten der zunächst rein empirischen Größe  $S_x$  läßt sich am einfachsten dahingehend interpretieren, daß für jede Kombination von Säure und Diazoverbindung ein charakteristischer, der Konzentration  $S_x$  entsprechender konstanter Anteil der Säuremoleküle in noch nicht geklärter Weise *inaktiviert* wird. Inwieweit jedoch diese vorläufige Arbeitshypothese berechtigt ist und  $S_x$  eine tatsächliche physikalische Realität zukommt, kann erst nach Vorliegen eines umfangreicheren Tatsachenmaterials entschieden werden.

Zur Berechnung von  $S'$  und damit auch von  $k'$  dienten jeweils 3–4 bei verschiedenen Säurekonzentrationen bestimmte  $k''$ -Werte. In Tab. 1 finden sich die Ergebnisse dieser Aciditätsmessungen zusammengestellt<sup>11)</sup>.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist gut, so daß die jeweiligen Quotienten  $k''/S'$  innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 10\%$  um den für  $k'$  angegebenen Mittelwert schwanken. Zusammen mit einer weiteren kleinen Fehlergrenze bei der Bestimmung von  $S_x$  dürften die angegebenen  $pk'$ -Werte ( $-\log k'$ ) also auf etwa 0.05  $pk$ -Einheiten genau sein.

Die Arrhenius-Gleichung ermöglicht die Umrechnung von  $T$  auf  $T_0$ :

$$pk'_T = pk'_{T_0} + \frac{E_A(T - T_0)}{4.576 \cdot T \cdot T_0} \quad (4)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_A$ <sup>12)</sup> bestimmten wir aus den  $k''$ -Werten bei drei bis vier verschiedenen Temperaturen in der üblichen Weise (Tab. 2). Die Umrechnung erhöht die Fehlerbreite des  $pk'$ -Wertes auf  $\pm 0.1$  bis 0.2 Einheiten.

<sup>11)</sup> Da die  $k'_{T_0}$ -Werte und in noch höherem Maße die später definierten  $k$ -Werte innerhalb weiter Grenzen variieren, ist es auch hier zweckmäßig, den bekannten  $pK$ -Werten der statischen Acidität analoge Symbole für die negativen dekadischen Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einzuführen. Sie sind im folgenden zur Unterscheidung von den Ausdrücken  $pK$ ,  $pK'$ , usw. für die Charakterisierung von Gleichgewichtskonstanten durch die neuen Symbole  $pk$ ,  $pk'$ ,  $pk''$  usw. gekennzeichnet.

<sup>12)</sup> Es ist noch nicht sicher, ob der in Gleichung (4) auftretenden, von uns experimentell bestimmten Energiegröße  $E_A$  die physikalische Realität einer Aktivierungsenergie zukommt, da möglicherweise an ihr auch die Wärmetönung einer Protonenübertragungsreaktion beteiligt ist. In letzterem Falle würden die in dieser Veröffentlichung angegebenen  $k$ ,  $k'$  und  $k''$ -Werte keine reinen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mehr sein, sondern die Produkte von Gleichgewichts- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Möglichkeit der Verwendung der  $k$ ,  $k'$  und  $k''$ -Werte zu Aciditätsmessungen wird durch diese Komplikation jedoch nicht beeinträchtigt.

Tab. 1. Die Berechnung der  $k'T$ - und  $pk'T$ -Werte aus den  $k''$ -Werten

Säure	Diazo- Verb. Nr.	$D \cdot 10^3$ $T$ in °C	1. Messg. $S \cdot 10^3$ $k'' \cdot 10^3$	2. Messg. $S \cdot 10^3$ $k'' \cdot 10^3$	3. Messg. $S \cdot 10^3$ $k'' \cdot 10^3$	4. Messg. $S \cdot 10^3$ $k'' \cdot 10^3$	$S_x \cdot 10^3$	$k'T$ $pk'T$
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	4	12.0 -24.5	230.0 332	266.0 453	200.0 189	— —	154.0	4.25 -0.63
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4	11.8 +25	400.0 17.2	500.0 32.5	730.0 67.2	— —	290.0	0.155 +0.81
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	5	4.2 -51.5	44.0 64	58.5 131	73.2 198	— —	30.7	4.75 -0.68
CF <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H	4	11.8 +25	396.0 11.5	494.0 18.4	721.0 34.5	— —	236.0	0.071 +1.15
CF <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H	5	4.2 -51.5	30.8 40.2	46.3 102	61.7 166	— —	21.3	4.10 -0.61
CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4	11.8 +45	405.0 11.0	507.0 16.0	678.0 27.7	743.0 32.4	230	0.0625 +1.20
CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	5	11.8 -53	102.0 23.0	133.0 43.0	160.0 53.7	220.0 88.3	62.0	0.554 +0.26
CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	5	11.8 -15	130.0 6.78	207.0 20.5	256.0 30.2	— —	93.0	0.183 +0.74
Pikrinsäure	5	10.5 +22	109.0 25.8	146.0 33.5	184.0 45.8	380.0 92.0	0.0	0.243 +0.62
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H	5	13.5 +22	1000.0 10.95	1200.0 15.6	1530.0 23.7	1870.0 31.2	520	0.0231 +1.64
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H	6	14.75 -36	100.0 6.72	160.0 16.0	220.0 23.7	257.0 30.7	55.0	0.150 +0.82
CH <sub>2</sub> BrCO <sub>2</sub> H	5	8.0 +34.5	354.0 7.55	378.0 8.44	462.0 11.0	664.0 16.4	76.0	0.0281 +1.55
CH <sub>2</sub> BrCO <sub>2</sub> H	6	12.1 -30	186.0 11.25	254.0 18.45	354.0 27.4	420.0 31.4	50.0	0.088 +1.06
CH <sub>2</sub> I CO <sub>2</sub> H	5	13.0 +46.6	890.0 18.7	1070.0 25.6	1230.0 32.5	— —	420	0.0398 +1.40
CH <sub>2</sub> I CO <sub>2</sub> H	6	10.4 -20	244.0 16.1	269.0 19.8	314.0 23.7	— —	35.0	0.0848 +1.07
HCO <sub>2</sub> H	6	10.4 -24.5	408.0 25.8	463.0 37.4	818.0 117.5	1145.0 181.5	286	0.215 +0.67
( <i>m</i> )F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - CO <sub>2</sub> H	6	8.7 +40	63.0 25.3	125.0 61.0	179.0 100.5	— —	24.0	0.625 +0.20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> H	6	11.0 +25	490.0 14.85	583.0 23.9	858.0 51.7	— —	338	0.0980 +1.01
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	6	11.0 +25	274.0 7.17	343.0 8.57	412.0 10.0	667.0 16.2	0.0	0.0250 +1.60
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	6	10.0 +25	672.0 11.25	1000.0 21.7	1340.0 32.8	1705.0 43.5	328	0.0325 +1.49

Tab. 2. Umrechnung der  $pK'_T$ -Werte auf die Vergleichstemperatur  $T_0 = 25^\circ$ 

Säure	Diazo- Verb. Nr.	$S \cdot 10^3$ $D \cdot 10^3$	1. Mes- sung $T$ in $^\circ\text{C}$ $k'' \cdot 10^3$	2. Mes- sung $T$ in $^\circ\text{C}$ $k'' \cdot 10^3$	3. Mes- sung $T$ in $^\circ\text{C}$ $k'' \cdot 10^3$	4. Mes- sung $T$ in $^\circ\text{C}$ $k'' \cdot 10^3$	$E_A$ in kcal/Mol $pK'_{25}$
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	4	12.0 180	-41.5 35.7	-30.5 63.2	-24.5 109.0	— —	7.56 -1.62
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	5	4.2 44.0	-51.5 64.0	-44.5 132	-37.0 208	-30.5 426	9.85 -3.16
$\text{CF}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	5	4.2 50.0	-54 51.1	-50 76.1	-45 141	-41 186	10.35 -3.26
$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	4	11.8 743	+35 15.6	+40 21.8	+45 32.5	+50 38.6	14.30 +1.80
$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	5	4.2 102	-53 36.35	-49 55.25	-45 80.3	-41 121.5	10.28 -2.40
$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$	5	11.8 207	-30 4.60	-20 8.95	-15 20.5	-10 32.5	12.30 -0.68
Pikrinsäure	5	10.5 109	+15 16.8	+22 25.8	+27.5 43.3	+ 8 10.6	10.71 +0.54
$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	5	13.5 1200	+17 8.20	+22 15.60	+27 25.6	+33.4 47.9	17.40 +1.51
$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	6	14.75 160	-41 8.95	-36 16.0	-31 25.6	-26 43.5	11.90 -1.42
$\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$	5	8.0 863	+28.5 13.25	+34.5 22.0	+41.2 36.5	+47 51.2	13.46 +1.89
$\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$	6	12.1 207	-34 7.68	-30 12.80	-22 30.1	-15 64.0	13.46 -1.18
$\text{CH}_2\text{JCO}_2\text{H}$	5	13.0 1070	+29 5.35	+36.5 11.25	+41.6 16.6	+46.6 25.6	16.35 +2.21
$\text{CH}_2\text{JCO}_2\text{H}$	6	10.4 170	-20 11.78	-15 20.15	-10 31.6	- 5 55.0	14.25 -0.79
$\text{HCO}_2\text{H}$	6	10.4 745	-42 9.58	-38 17.9	-34 32.0	-24.5 93.4	15.00 -1.52
$(m)\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$	6	8.7 63.0	+30 9.72	+40 25.3	+50 69.5	— —	18.93 +0.87

## 4. DIE ELIMINIERUNG DES EINFLUSSES DER DIAZOVERBINDUNGEN

Die in den Tab. angeführten  $pK'_{25}$ -Werte können nur beschränkt als Maßzahlen für die Säurestärke angesehen werden, da sie nicht nur von der Acidität der Säuren, sondern auch von der Säureempfindlichkeit der Diazoverbindung abhängig sind. Man erhält infolgedessen zunächst für jede Diazoverbindung eine Aktivitätsreihe der mit ihr gemessenen Säuren und steht vor der weiteren Aufgabe, diese Teilreihen zu einer Gesamtreihe über den Aciditätsbereich zusammenzuschließen.

Diese Aufgabe kann nur dann befriedigend gelöst werden, wenn vorausgesetzt werden darf, daß die  $pK'_{25}$ -Differenzen zwischen einer Reihe von Säuren, die mit der gleichen Diazoverbindung umgesetzt werden, ausschließlich auf den entsprechenden Aciditätsdifferenzen beruhen und von der Natur der jeweiligen Diazoverbindung

unabhängig sind; denn nur, wenn dies der Fall ist, stellen die beobachteten Teilstücke echte Aciditätsreihen dar, und nur dann ist infolgedessen eine eindeutige Umrechnung der Geschwindigkeitskonstanten von einer Diazoverbindung auf die andere möglich.

Bezeichnet man diese, die Dimensionen einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufweisende dynamische Acidität mit  $k$ , so würde die Erfüllung der genannten Voraussetzung bedeuten, daß die  $k$ -Werte und die experimentell bestimmbaren  $k'_{25}$ -Werte einer Reihe von Säuren (bei Verwendung der gleichen Diazoverbindung) einander streng proportional verlaufen, d. h. daß es für jede Diazoverbindung einen bestimmten Proportionalitätsfaktor gibt, mit dessen Hilfe man die  $k'$ - in die  $k$ -Werte umrechnen kann. Diese Proportionalitätsfaktoren weisen den Charakter von Säurestabilitätskonstanten der im folgenden mit A, B usw. bezeichneten Diazoverbindungen auf, werden aber zweckmäßig als reziproke Werte ( $1/F_A$ ,  $1/F_B$  usw.) der mit  $F_A$ ,  $F_B$  usw. benannten Säureempfindlichkeitskonstanten der gleichen Diazoverbindungen definiert. Es gilt somit die Gleichung:

$$k = \frac{k'_A}{F_A} = \frac{k'_B}{F_B} = \dots \quad (5)$$

Geht man jetzt wieder von den  $k$ - zu den  $pk$ -Werten und in entsprechender Weise auch von den  $F$ - zu den  $pF$ -Werten über, so werden aus den Quotienten Differenzen, und man kommt nach entsprechender Umformung von Gleichung (5) zu der Beziehung:

$$pk'_A - pk'_B = pF_A - pF_B \equiv \Delta pF_{A/B} \quad (6)$$

Mit Hilfe von Gleichung (6) ist es vor allem möglich, die wichtige Größe  $\Delta pF_{A/B}$  zu berechnen, wenn sich die von den Diazoverbindungen A und B erfaßbaren Aciditätsbereiche so weit überschneiden, daß wenigstens eine Säure mit beiden Diazoverbindungen vermessen werden kann. Ferner lassen sich bei Kenntnis des  $\Delta pF_{A/B}$ -Wertes auf Grund von (6) auch die wegen zu langsam oder zu schnell verlaufender Reaktion nicht mehr direkt bestimmbaren  $pk'_A$ -Werte aller anderen Säuren aus den experimentell zugänglichen  $pk'_B$ -Werten berechnen (zu  $pk'_B + \Delta pF_{A/B}$ ).

Gleichung (6) gestattet indirekt sogar die Berechnung von  $pF$ -Differenzen, wenn sich die der Messung zugänglichen Aciditätsbereiche zweier Diazoverbindungen (z. B. A und D) nicht mehr überschneiden. In diesem Fall benötigt man lediglich eine oder mehrere Diazoverbindungen (z. B. B und C) mit einer mittleren Säureempfindlichkeit als Brücke und kann dann die experimentell nicht mehr erfaßbare große  $pF$ -Differenz additiv aus den kleineren  $\Delta pF$ -Werten im Sinne folgender Gleichung zusammensetzen:

$$\Delta pF_{A/D} = \Delta pF_{A/B} + \Delta pF_{B/C} + \Delta pF_{C/D} \quad (7)$$

Schließlich ist es mit Hilfe von Gleichung (6) auch möglich, nachzuprüfen, wie weit die für die Gültigkeit der Gleichungen (5)–(7) vorausgesetzte Konstanz der  $F$ -Werte der einzelnen Diazoverbindungen auch tatsächlich erfüllt ist. Sind die  $F$ -Werte nämlich bis zu einem gewissen Grade von der Natur der zu bestimmenden Säure abhängig, so sollte die Berechnung der  $pF$ -Differenzen zu verschiedenartigen Ergebnissen führen, wenn man sie jeweils mit mehreren Säuren vornimmt, die mit beiden Diazoverbindungen vermessen werden können. In Tab. 3 ist eine derartige Berechnung für  $\Delta pF_{4/5}$  und  $\Delta pF_{5/6}$  mit jeweils 3 Carbonsäuren durchgeführt worden.

Tab. 3. Die Berechnung der  $\Delta pF$ -Werte

	1. Säure	2. Säure	3. Säure	$\Delta pF$ (Mittelwerte)	
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CF}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$		
$pk'_{25}$ für 4	+0.81	+1.15	+1.80		$\Delta pF_{5/4}$ -4.2
$pk'_{25}$ für 5	-3.16	-3.26	-2.40	$\Delta pF_{4/5}$	
Differenz	+3.97	+4.41	+4.20	+4.2	$\Delta pF_{5/5}$ $\pm 0$
	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2\text{JCO}_2\text{H}$		
$pk'_{25}$ für 5	+1.51	+1.89	+2.21		
$pk'_{25}$ für 6	-1.42	-1.18	-0.79	$\Delta pF_{5/6}$	$\Delta pF_{5/6}$
Differenz	+2.93	+3.07	+3.00	+3.0	+3.0

Danach streuen die  $\Delta pF$ -Werte beim Übergang 4/5 um  $\pm 0.22$  und beim Übergang 5/6 sogar nur um  $\pm 0.07$   $pk$ -Einheiten um den in der 5. Spalte angegebenen Mittelwert. Beide Ergebnisse sind recht befriedigend, denn man muß berücksichtigen, daß die  $pF$ -Differenzen jeweils aus 2  $pk'$ -Werten gewonnen werden, die selbst nicht genauer als auf  $\pm 0.1$   $pk$ -Einheiten, beim Übergang 4/5 wegen der Überbrückung von jeweils ca.  $75^\circ$  bei der Ermittlung der  $pk'_{(5)}$ -Werte sogar nicht genauer als  $\pm 0.2$   $pk$ -Einheiten bestimmt werden können. In keinem Falle übersteigt die Streuung also die Fehlergrenze der Methode. Damit erweisen sich aber die  $F$ -Werte als innerhalb dieser Fehlergrenze konstant, und die Gleichungen (5)–(7) dürfen angewandt werden. Ferner liegt in der in Abbild. 1 zum Ausdruck kommenden streng linearen Beziehung zwischen den  $pk$ - und  $pK$ -Werten einer Reihe von Carbonsäuren ein indirekter Beweis für die Anwendbarkeit der Gleichungen (5)–(7) vor.

##### 5. DIE AUFSTELLUNG EINER DYNAMISCHEN ACIDITÄTSREIHE

Die in Tab. 3 angeführten  $\Delta pF$ -Werte gestatten es bereits, mit Hilfe von Gleichung (6) und (7) die Aciditätsdifferenzen zwischen einer großen Anzahl von Säuren zu berechnen und damit eine relative dynamische Aciditätsreihe aufzustellen. Die Angabe eindeutiger  $pk$ - und auch  $pF$ -Zahlen erfordert jedoch — ähnlich wie bei der Spannungsreihe der Metalle, von denen ebenfalls nur die Differenzen der Abscheidungsspannung gemessen werden können — die Definition einer Bezugseinheit. Hier erscheint es zweckmäßig, den  $F$ -Wert 1 (bzw.  $pF$ -Wert 0) der Diazoverbindung 5 zuzuordnen, bzw., was auf dasselbe herauskommt, die  $k'_{25(5)}$ -Werte als die gesuchten, von den Diazoverbindungen unabhängigen Aciditätszahlen  $k$  zu definieren; denn in diesem Fall stimmen die von uns gemessenen dynamischen  $pk$ -Werte mit den der Literatur entnommenen statischen  $pK$ -Werten am besten in der Größenordnung überein. Für die Berechnung von  $pk$  aus den experimentell bestimmten  $pk'_{25(A)}$ -Werten ergibt sich somit die Gleichung:

$$pk \equiv pk'_{25(5)} = pk'_{25(A)} + \Delta pF_{5/A} \quad (8)$$

(für A (vorläufig) = 4, 5 oder 6)

Man braucht also nur den mit Hilfe der Diazoverbindung A bestimmten  $pk'_{25}$ -Werten (aus Tab. 1 oder 2) die in der letzten Spalte von Tab. 3 angeführten  $\Delta pF_{5/A}$ -



Werte hinzuzufügen. Die auf diese Weise erhaltenen, auf etwa eine Stelle hinter dem Komma genauen  $pK$ -Zahlen von 14 OH-aciden Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Die Berechnung der  $pK$ - aus den  $pK'$ -Werten

Säure	Diazo- Verb.	$pK'_{25}$	$\Delta pF_{5/A}$	$pK$	$pK$
$CH_3SO_3H$	4	-1.62	-4.2	-5.8	-0.60 <sup>13)</sup>
$CF_3CO_2H$	4	+0.81	-4.2	-3.2	0.22 <sup>14)</sup>
$CF_2ClCO_2H$	4	+1.15	-4.2	-3.0	$\sim 0.4$
$CCl_3CO_2H$	4	+1.80	-4.2	-2.4	0.73 <sup>13)</sup>
$CHCl_2CO_2H$	5	-0.68	0	-0.7	1.29-1.48
Pikrinsäure	5	+0.54	0	0.5	0.11
$CH_2ClCO_2H$	5	+1.51	0	1.5	2.87 <sup>15)</sup>
$CH_2BrCO_2H$	5	+1.89	0	1.9	2.90 <sup>15)</sup>
$CH_2JCO_2H$	5	+2.21	0	2.2	3.18 <sup>15)</sup>
$HCO_2H$	6	-1.52	+3.0	1.5	3.75 <sup>15)</sup>
( <i>m</i> ) $F-C_6H_4-CO_2H$	6	+0.87	+3.0	3.9	3.85 <sup>15)</sup>
$C_6H_5CH_2CO_2H$	6	+1.01	+3.0	4.0	4.27-4.31 <sup>15)</sup>
$CH_3CO_2H$	6	+1.49	+3.0	4.5	4.75 <sup>15)</sup>
$C_6H_5CO_2H$	6	+1.60	+3.0	4.6	4.60 <sup>15)</sup>

Darüber hinaus kann man mit Hilfe der Diazoverbindungen 1-3 auch die  $pK'$ -Werte von wesentlich stärkeren Säuren bis herauf zur Perchlorsäure und Chlorsulfonsäure bestimmen. Doch liegen in diesem Gebiet die  $\Delta pF$ -Werte noch nicht endgültig fest, so daß der Anschluß dieser Säuren einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleibt.

Ein Vergleich von dynamischen  $pK$ - und statischen  $pK$ -Zahlen stößt auf gewisse Schwierigkeiten, solange noch nicht sicher feststeht, welche physikalische Größe wir mit unseren  $pK$ -Werten messen<sup>12)</sup>. Aber selbst wenn sich der Idealfall verwirklichen sollte, daß die  $pK$ - den  $pK$ -Einheiten gleichgesetzt werden dürfen, treten stets sekundäre Störeffekte auf, die dieses Idealbild mehr oder weniger verfälschen.

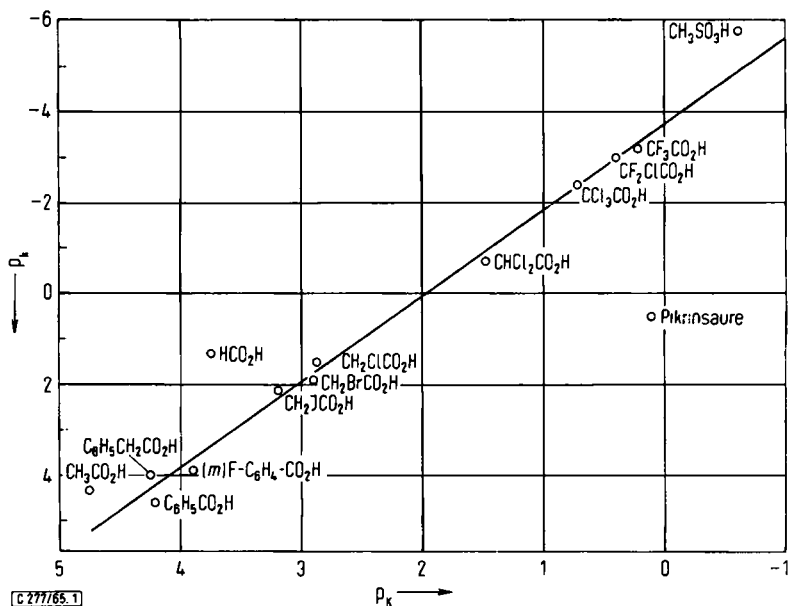
Beispielsweise werden bei der statischen Acidität in die  $pK$ -Differenzen einer Reihe von Säuren außer den Ablösungsenergien der Protonen stets die Differenzen der Solvatationsenergien sowohl der freien Säuren als auch der bei der Dissoziation gebildeten Ionen mit-erfaßt, während bei der dynamischen Acidität nur die Solvatationsenergie der freien Säuren, nicht aber die der Ionen in Erscheinung tritt. Auch eine evtl. Mesomeriestabilisierung der Ionen, die die statische Acidität CH-acider Verbindungen häufig beträchtlich erhöht, würde die dynamische Acidität nicht beeinflussen. Umgekehrt sollte man aber auch aus dem Grade der Nichterfüllung der Idealforderung, daß die  $pK$ - der  $pK$ -Einheit gleichgesetzt werden darf, im Sinne der eingangs erwähnten Versuchsplanung Rückschlüsse auf die Größe der sekundären Störeffekte ziehen können.

<sup>13)</sup> K. N. Boscombe und R. P. Bell, J. chem. Soc. [London] 1959, 1096.

<sup>14)</sup> A. L. Henne und C. J. Fox, J. Amer. chem. Soc. 73, 2323 (1951).

<sup>15)</sup> Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen (6. Aufl.), Bd. II/7, S. 8475, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

Um einen ersten Überblick über das Ausmaß dieser Störeffekte zu erhalten, sind in Abbild. 1 für die in Tab. 4 angeführten 14 Säuren die von uns bestimmten dynamischen Aciditäten den der Literatur entnommenen statischen Aciditäten gegenübergestellt.



Abbild. 1. Vergleich der  $p_k$ - und  $pK$ -Zahlen

Dieses Diagramm ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse:

1. In der Reihe der Carbonsäuren, die infolge ihrer ähnlichen Struktur ähnliche Störeffekte erwarten lassen, ordnen sich (mit Ausnahme der unter 3. erwähnten Ameisen- und Essigsäure) die mit Hilfe von 3 verschiedenen Diazverbindungen gewonnenen  $p_k$ - gegen die  $pK$ -Werte innerhalb  $\pm 0.3$   $p_k$ -Einheiten streng auf einer Geraden an. Hierdurch wird nicht nur, wie schon erwähnt, die Anwendbarkeit der Gleichungen (5)–(7) bestätigt, sondern auch die weitgehende Richtigkeit der in Tab. 3 angeführten  $\Delta pF$ -Werte, ohne die die Funktion in Abbild. 1 Unstetigkeiten aufweisen würde.

2. In der Reihe der Carbonsäuren beträgt die  $p_k$ -Differenz zwischen Trifluoressigsäure und Benzoesäure 7.8 Einheiten gegenüber einem Wert von nur 4.0 für die  $pK$ -Differenz. Hier unterscheiden sich die beiden Einheiten also annähernd um den Faktor 2.

3. Größere Abweichungen von der für die Carbonsäuren charakteristischen Geraden beobachtet man: a) bei der Essigsäure, die dynamisch um 1.0 und b) bei der Ameisensäure, die um 2.0  $p_k$ -Einheiten „zu sauer“ ist. Vermutlich ist bei diesen beiden Säuren die Abweichung auf ihre Sonderstellung als Anfangsglieder der Carbonsäuren zurückzuführen; c) bei der Methansulfonsäure, die ebenfalls gegenüber den Carbonsäuren um etwa 1  $p_k$ -Einheit „zu sauer“ ist, und d) bei der Pikrinsäure, die mit einer gegenüber einer statisch gleich sauren Carbonsäure um 4  $p_k$ -Einheiten zu kleinen dynamischen Acidität bei weitem die größte Abweichung zeigt.

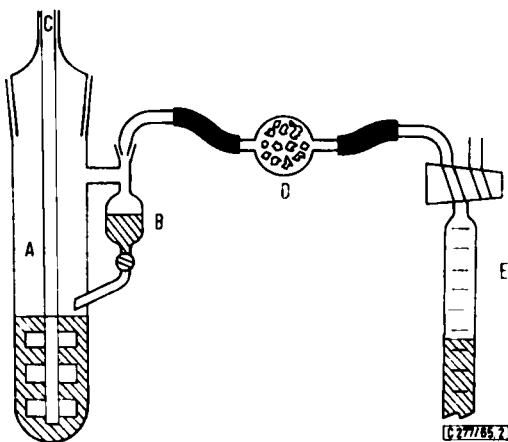
Trotz dieser z. T. beträchtlichen Abweichungen sprechen unsere Beobachtungen nicht entscheidend gegen die Möglichkeit, daß im Idealfall die  $p_k$ - und  $pK$ -Einheiten

gleich groß sind, denn sie lassen sich plausibel auf durch H-Brückenbildung verursachte Störeffekte zurückführen. Hierüber soll jedoch erst nach Beibringung eines größeren Tatsachenmaterials berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die sachliche und personelle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die in Abbild. 2 gezeigte Apparatur besteht aus einem 100-ccm-Reaktionsgefäß (A), das durch Schliffhahn und ein Druckausgleichsrohr mit dem Vorratsgefäß (B) verbunden ist. Ferner ist in A ein mit Paraffinöl gedichteter Schlifführer (C) eingebaut, dessen Flügel nahezu den ganzen Raum bestreichen und eine sehr intensive Rühren ermöglichen. Die entwickelten Gase werden über ein Trockenrohr (D) geleitet und in der Gasbürette (E, ca. 20 ccm) über Wasser aufgefangen.



Abbild. 2

**Versuchsausführung:** In A löst man die Säure unter strengem Feuchtigkeitsschluß in 55 ccm des jeweiligen Lösungsmittels und füllt in B 5 ccm einer Lösung der Diazoverbindung im gleichen Lösungsmittel ein, so daß nach der Vereinigung beider Lösungen ein Gesamtvolumen von 60 ccm resultiert. Anschließend wird die Apparatur bis zum oberen Rand von B in den Thermostaten getaucht; nach erfolgtem Temperatúrausgleich — der Büretenstand muß mindestens 5 Min. konstant bleiben, wodurch gleichzeitig die Dichtigkeit der Apparatur nachgeprüft wird — läßt man die Lösung der Diazoverbindung zur Säurelösung fließen.

Als Lösungsmittel verwandten wir oberhalb von 0° Äthylenchlorid (wegen seines relativ niedrigen Dampfdruckes) und unter 0° Methylenchlorid (wegen seines relativ niedrigen Erstarrungspunktes). Beide Solventien (Merck reinst) wurden zur Trocknung zweimal von Phosphorpentoxid abdestilliert.

Da die Löslichkeit einiger Säuren bei niedriger Temperatur ziemlich gering ist, mißt man in diesen wenigen Ausnahmefällen bei herabgesetzten Konzentrationen beider Reaktionspartner (s. Tab. 1 und 2), jedoch bei annähernd gleichem D/S-Verhältnis wie bei den gewöhnlichen Messungen. Bei Verwendung einer nur 10 ccm fassenden Halbmikrobürette wird hierdurch die Meßgenauigkeit nicht beeinträchtigt.

Die angegebene Fehlerbreite der  $pK'_{25}$ -Werte von  $\pm 0.1$ – $0.2$  pk-Einheiten ist dadurch bedingt, daß die  $E_A$ -Werte in Anbetracht des meistens recht engen Temperaturbereiches, in

dem die Messungen möglich sind, im allgemeinen nur auf  $\pm 5\%$  genau bestimmt werden können. Diese Ungenauigkeit hat eine wechselnde Fehlerbreite der  $pk'_T$ -Werte zur Folge, weil diese einerseits proportional  $E_A$ , andererseits proportional der zu überbrückenden Temperaturdifferenz  $T - T_0$  ansteigt. Für einen mittleren  $E_A$ -Wert von 15 kcal/Mol — die Einzelwerte schwanken zwischen 8 und 18 kcal/Mol — und eine zu überbrückende Temperaturdifferenz von  $25^\circ$  errechnet sich z. B. eine Fehlergrenze von  $\pm 0.05$   $pk$ -Einheiten allein für die Umrechnung von  $pk'_T$  auf  $pk'_T_0$ . Unter Mitberücksichtigung der Streuung der  $pk'_T$ -Werte ergibt sich in summa also eine Fehlerbreite von  $\pm 0.1$   $pk$ -Einheiten, die bei der zuweilen erforderlichen Überbrückung von  $75^\circ$  etwa auf das Doppelte ansteigt.

#### Darstellung und Reinigung der Reagentien

a) *Tetraphenyl-diazocyclopentadien* (5): Die in der I. Mitteilung<sup>3)</sup> gegebene Darstellungsvorschrift wurde durch Verwendung von Triäthylamin (statt Phenyllithium) als Base wie folgt verbessert: Man rührt die Mischung von 6.0 mMol *Tetraphenyl-cyclopentadien* mit überschüss. (12 mMol) *Tosylazid*, 2.5 ccm *Triäthylamin* und 15 ccm *Tetrahydrofuran* 12 Std. bei Raumtemperatur, versetzt mit 1 l Methanol und läßt 1 Tag im Eisschrank kristallisieren. Die nahezu analysenreine Substanz (Schmp.  $149^\circ$ , Ausb. 89%) kann direkt zur Messung eingesetzt werden.

b) *Diazofluoren* (6): Das nach *Staudinger*<sup>16)</sup> dargestellte, zweimal aus Benzol umkristallisierte Präparat (Schmp.  $96-97^\circ$ ) wurde direkt eingesetzt.

6 zeigte in einigen Fällen in Äthylenchlorid als Lösungsmittel schon bei Raumtemperatur eine unter Stickstoffentwicklung vor sich gehende Zersetzung, die schneller verlief als die Säurezersetzung mit Essigsäure oder Benzoesäure. Z. B. wurden aus einer Lösung von 127 mg 6 in 60 ccm Äthylen bei  $25^\circ$  in Abhängigkeit von der Zeit die folgenden Stickstoffmengen freigesetzt:

ccm $N_2$ :	1.00	1.45	2.45	4.45	5.85	7.00	7.90	8.65	9.10	10.2	11.0	11.6
t in Min.:	2.0	4.0	7.0	10	12	14	16	18	20	26	32	40

Da diese thermische Zersetzung bereits beim Zusatz von 0.6 ccm Methanol unterblieb und offensichtlich in Gegenwart von Säuren ebenfalls vollständig unterdrückt wurde — sonst hätte die Säurezersetzung nicht wesentlich langsamer und im Sinne einer Reaktion 2. Ordnung ablaufen können — wurde sie vernachlässigt, wenn bei der Reaktion mit Säuren die oben beschriebenen kinetischen Gesetze erfüllt waren.

Jedoch trat bei der technischen Durchführung der Messung insofern eine gewisse Komplikation ein, als bei den bei  $25^\circ$  ausgeführten Versuchen im Vorratsgefäß B laufend geringe Mengen von Stickstoff freigesetzt wurden, so daß sich kein konstanter Bürettenstand einstellte. Hier wurden die Säurelösungen zunächst 15 Min. allein temperiert, und erst dann die Diazofluorenlösung in B eingefüllt, so daß diese schon nach weiteren 5 Min. (ohne Kontrolle der Volumkonstanz) mit der Säurelösung vereinigt werden konnte. Die während der anschließenden ersten 3 Versuchsminuten merklich erhöhte Stickstoffentwicklung (wegen der ohne Rühren unvermeidlichen Retention in B) wurde bei der Bestimmung von  $k''$  nicht mit in Ansatz gebracht.

c) Sämtliche Säuren wurden scharf getrocknet und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Stickstoffstrom eingewogen, um eine evtl. Herabsetzung der Acidität durch H-Brückenbildung zu den Wassermolekülen nach Möglichkeit auszuschließen.

<sup>16)</sup> H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2207 (1911).