

Friedrich Fischer und Helmut Koch

Konfigurative Zuordnung über sterisch definierte Epoxidringe, VII*)

Über die säurekatalysierte Hydrolyse aromatisch substituierter Epoxide

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden, Tharandt

(Eingegangen am 11. August 1965)



Die Hydrolysegeschwindigkeit aromatisch substituierter Äthylenoxide wurde gemessen. Reaktivitätsunterschiede *cis/trans*-isomerer Verbindungen, Aktivierungsentropien, Produktzusammensetzung, Aciditätsabhängigkeit und Einfluß von D₂O auf die Reaktionsgeschwindigkeit weisen auf grundsätzlich monomolekularen Ablauf hin.



Die alkalische Ringöffnung von Epoxiden ist zweiter Ordnung. Das am wenigsten substituierte C-Atom wird bevorzugt angegriffen, wobei meist Konfigurationsumkehr eintritt.

Im sauren Gebiet reagiert das protonierte Epoxid. Infolge der stärkeren Tendenz zur Bindungslösung im Onium-Ion ändert sich der Mechanismus in S_N1-Richtung. Der Epoxidring öffnet sich meist an dem C-Atom, dessen Substituenten am besten ein Carbonium-Ion zu stabilisieren vermögen, und zwar oft unter Erhalt der Konfiguration. Sterische Einflüsse spielen dabei eine untergeordnete Rolle¹⁾.

In dieses allgemeine Bild²⁾ fügten sich nun Ergebnisse von F. Fischer³⁾ über die säurekatalysierte Ringspaltung der Phenylmethyläthylenoxide nicht ohne weiteres ein. In Abhängigkeit von der Konfiguration (*cis* oder *trans*) spalten diese entweder am α -(Benzyl)- oder β -C-Atom.

Weitere Unklarheiten zum Mechanismus säurekatalysierter Epoxidspaltungen betreffen das Ausmaß des S_N1-Charakters im Übergangszustand des Reaktionsschrittes protoniertes Epoxid \rightarrow Produkt, wenn ein schwaches Nucleophil angreift⁴⁻⁶⁾.

Zur Klärung dieser Fragen tragen die vorliegenden Untersuchungen über die Hydrolyse aromatisch substituierter Epoxide bei.

Methoden

Für die Messung der Ringöffnungsgeschwindigkeit erwies sich die Dilatometrie am geeignetsten; Diolkonzentrationen wurden jodometrisch⁷⁾, Isomerenzusammensetzungen papierchromatographisch⁸⁾ bestimmt.

*) VI. Mittel: F. Fischer und D. Grams, Chem. Ber. 97, 2005 (1964).

1) J. G. Pritchard und F. A. Long, J. Amer. chem. Soc. 78, 2667 (1956).

2) R. E. Parker und N. S. Isaacs, Chem. Reviews 59, 742 (1959).

3) F. Fischer, Chem. Ber. 94, 893 (1961).

4) J. G. Pritchard und F. A. Long, J. Amer. chem. Soc. 79, 2362 (1957).

5) H. Kwart und A. L. Goodman, J. Amer. chem. Soc. 82, 1947 (1960).

6) J. Koskikallio und E. Whalley, Trans. Faraday Soc. 55, 815 (1959).

7) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 2, S. 365, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

8) F. Fischer und H. Koch, J. Chromatogr. 16, 246 (1964).

Ergebnisse

Vergleich der Reaktivitäten *cis/trans*-isomerer, aromatisch substituierter Epoxide

Die säurekatalysierte Ringspaltung aliphatischer Epoxide wurde in Wasser⁴⁾ untersucht. Wir benutzten, um in homogener Phase arbeiten zu können, wäßriges Dioxan (Dioxan/H₂O = 70 : 30 Vol.-%). Zum Vergleich wurde auch die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthylenoxids in wäßrigem Dioxan gemessen.

Tab. 1. Vergleich der Hydrolysegeschwindigkeiten von drei Epoxid-Paaren bei 29.84°. $k_{II} = k_I/[H^+]$

Substanz	100 · [H ⁺]	10 ⁵ · k _I (sec ⁻¹)	10 ³ · k _{II} (l/Mol · sec)
<i>cis</i> -2-Methyl-3-phenyl-äthylenoxid	1.95	13.7	7.05
<i>trans</i> -2-Methyl-3-phenyl-äthylenoxid	0.193	26.9	140
<i>cis</i> -Stilbenoxid	1.93	4.86	2.51
<i>trans</i> -Stilbenoxid	1.93	8.14	4.23
<i>cis</i> - α -Methyl-stilben-oxid	2.53	7.44	2.94
<i>trans</i> - α -Methyl-stilbenoxid	0.193	9.66	49.9
Äthylenoxid	2.54	15.8	6.23

Bei der Diskussion der Daten der Tab. 1 tritt eine Größe auf, die aus den Meßwerten nicht zugänglich ist, die Konzentration an korrespondierender Säure des Epoxids. Wir prüften IR-spektrophotometrisch die Acceptorstärke der Methylphenyläthylenoxide für Wasserstoffbrücken gegenüber Phenol in CCl₄⁹⁾. Die Spektren wiesen im Bereich der O–H-Schwingungen keine Unterschiede auf. Man kann abschätzen¹⁰⁾, daß durch derartige Messungen der Acceptorstärke pK-Unterschiede von etwa 0.2 Einheiten erkannt werden können. Die Reaktivitätsunterschiede sind also, zumindest bei den 2-Methyl-3-phenyl-äthylenoxiden, nicht auf Basizitätsunterschiede zurückzuführen.

Produktanalyse

Aromatisch substituierte Epoxide reagieren in saurer Lösung auf mehreren Wegen; hauptsächlich wird durch Ringöffnung Diol und durch Umlagerung Oxoverbindung gebildet. Im Falle der beiden 2-Methyl-3-phenyl-äthylenoxide entstehen Phenylacetone, *threo*- und *erythro*-Methylphenylglykol und in geringer Menge (<10%) zwei weitere Produkte, deren chromatographische Trennung nicht gelang. Da vor allem der Anteil der Diolbildung interessierte, wurden die Nebenprodukte nicht weiter untersucht.

Gibt die Produktanalyse Auskunft über die Reaktionswege? Zunächst schien dies in Frage gestellt, da Diole und Oxoverbindungen Ringketale bilden. Man kann jedoch zeigen, daß der dadurch bedingte Fehler zu vernachlässigen ist (Versuchsteil).

⁹⁾ F. Fischer, H. Fritzsche und H. Koch, unveröffentlicht.

¹⁰⁾ J. A. Pullin und R. L. Werner, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1257 (1965).

In den folgenden Tabellen ist der Anteil Methylphenylglykol aufgeführt, der bei der säurekatalysierten Solvolyse der Methylphenyläthylenoxide in Dioxan/Wasser entsteht (Tabellen 2–4). Bei einer Wasserkonzentration (9.1 Mol-%) wurde auch das Phenylacetone gaschromatographisch bestimmt: 56% aus dem *trans*- und 63% aus dem *cis*-Isomeren. Die Isomerenzusammensetzung der gebildeten Diole bei verschiedenen Temperaturen ist in Tab. 5 angegeben.

Tab. 2. Abhängigkeit der Diolausbeute vom Wassergehalt des wäbr. Dioxans bei 30°. $[H^+] = 10^{-1}$ Mol/l (*cis*-Verb.) bzw. 10^{-2} Mol/l (*trans*-Verb.)

Wassergehalt (Mol-%)	57.5	35.3	20.5	9.1	4.75	2.44
% <i>cis</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	64.0	59.0	49.0	28.0	13.8	4.5
% <i>trans</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	80.0	60.5	53.0	34.0	21.0	8.4

Tab. 3. Abhängigkeit der Diolausbeute in wäbr. Dioxan von der Reaktionstemperatur. $[H^+] = 10^{-1}$ Mol/l (*cis*-Verb.) bzw. 10^{-2} Mol/l (*trans*-Verb.)

Epoxid	Temp.	% Diol	Vol.-% H ₂ O
<i>cis</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	20°	26.8	2
	40°	29.6	2
	58°	30.3	2
<i>trans</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	20°	40	3
	30°	39	3
	40°	36.5	3
	58°	24	3

Tab. 4. Ausbeute an Diol bei Reaktion des *trans*-Methylphenyläthylenoxids in Dioxan/Wasser bei verschiedener H^+ -Konzentration (1.9 Vol.-% H₂O), $t = 30^\circ$

$[H^+]$	% Diol
$2.5 \cdot 10^{-3}$	32
$7.5 \cdot 10^{-3}$	31.4
$2 \cdot 10^{-2}$	32

Tab. 5. Isomerenzusammensetzung des Diolgemisches bei der Ringspaltung der Methylphenyläthylenoxide in wäbr. Dioxan (30 Vol.-% H₂O). $[H^+] = 8.43 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (*cis*-Verb.) und $1.42 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (*trans*-Verb.)

Epoxid	Temp.	% Inversion
<i>cis</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	19.9°	67
	24.8°	67
	29.8°	69
	45.0°	67
<i>trans</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	19.5°	78
	24.8°	76
	29.8°	74
	45.0°	76

Tab. 5 gibt Werte an, die mit Literaturwerten¹¹⁾ nicht genau übereinstimmen. Möglicherweise ist der Grund dafür, daß die zitierten Autoren im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit in inhomogener Phase hydrolysierten.

Bestimmung der Aktivierungsentropie

Die Aktivierungsentropie ist ein Mittel, zwischen mono- und bimolekularen Übergangszuständen auch bei Solvolysen zu unterscheiden⁴⁾. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 6 ergeben sich die Aktivierungsgrößen der Tab. 7. Bei Phenylsubstitution steigen die Werte an. Das entspricht den Erwartungen, da die Reaktion S_N1-ähnlicher werden sollte. Die in Wasser bestimmte Aktivierungsentropie für Äthylenoxid⁴⁾ ist um 4 Clausius positiver als die von uns in 70-proz. Dioxan gemessene. Überträgt man diesen Unterschied auf die anderen Substanzen, erhält man für die Reaktion in Wasser Werte um und über Null. Die Größenordnung der Aktivierungsentropie ist mit einem gemeinsamen Mechanismus der Ringöffnung, vermutlich vom S_N1-Typ, in Einklang.

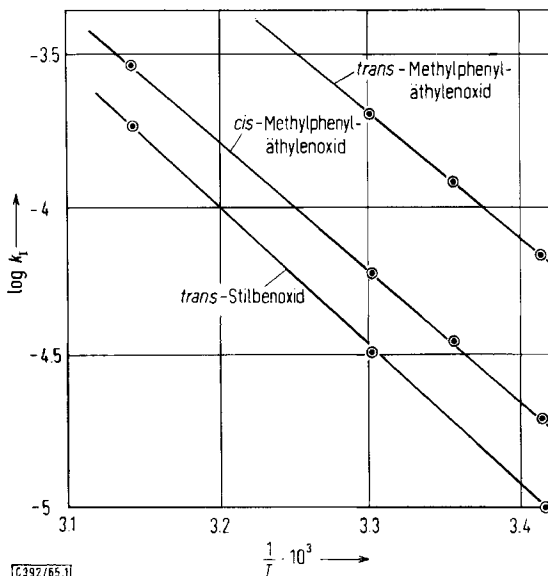
Tab. 6. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolyse von *cis*- und *trans*-Methylphenyläthylenoxid und *trans*-Stilbenoxid in Dioxan/Wasser (70 : 30)

Verbindung	Temperatur	10 ⁵ · k ₁ (sec ⁻¹)	[H ⁺]
<i>cis</i> -Methylphenyl- äthylenoxid	19.88°	1.93	8.43 · 10 ⁻³
	24.84°	3.54	8.43 · 10 ⁻³
	29.78°	5.94	8.43 · 10 ⁻³
	45.02°	29	8.43 · 10 ⁻³
<i>trans</i> -Methylphenyl- äthylenoxid	19.88°	6.72	1.42 · 10 ⁻³
	24.84°	11.8	1.42 · 10 ⁻³
	29.78°	19.9	1.42 · 10 ⁻³
<i>trans</i> -Stilbenoxid	19.78°	0.991	7.76 · 10 ⁻³
	24.84°	1.89	7.76 · 10 ⁻³
	29.86°	3.22	7.76 · 10 ⁻³
Äthylenoxid	24.90°	11.7	3.22 · 10 ⁻²
	30.00°	20.2	3.22 · 10 ⁻²
	35.28°	33.8	3.22 · 10 ⁻²
	40.38°	54.7	3.22 · 10 ⁻²

Tab. 7. Auf Einheitskonzentration an Säure normierte Reaktionsgeschwindigkeiten, Aktivierungsenthalpien und -entropien der Hydrolyse einiger Epoxide in Dioxan/Wasser (70 : 30). $t = 29.8^\circ$; $k_{II} = k_I/[H^+]$ (l/Mol · sec)

Verbindung	10 ³ · k _{II}	ΔH* (kcal)	ΔS* (Cl)
<i>cis</i> -Methylphenyl- äthylenoxid	7.05	19.4	-4
<i>trans</i> -Methylphenyl- äthylenoxid	140.0	18.4	-2
<i>trans</i> -Stilbenoxid	4.15	20.8	-1
Äthylenoxid	6.26	17.8	-10

¹¹⁾ M. Svoboda und J. Sicher, Collect. czechoslov. chem. Commun. 20, 1452 (1955).



Abbild. 1. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von *cis*- und *trans*-Methylphenyläthylenoxid und *trans*-Stilbenoxid in Dioxan/Wasser (70 : 30)

Der kinetische Isotopeneffekt durch das Solvens

Der Isotopeneffekt durch das Lösungsmittel bietet eine weitere Möglichkeit, Aussagen über säurekatalysierte Reaktionen zu machen. Der Quotient k_D/k_H für die Reaktionen in D_2O und H_2O sollte für unimolekulare Reaktionen größer als 2 sein, für bimolekulare aber zwischen 1 und 1.7 liegen^{12,13}). Die Meßwerte für 6 Epoxide zeigt Tab. 8. Um mit den schon bekannten k_D/k_H -Werten einiger aliphatischer Epoxide vergleichen zu können, wurden auch hier die Hydrolysegeschwindigkeiten des Äthylenoxids in 70-proz. Dioxan nochmals gemessen. Unser Wert ist mit dem in Wasser gefundenen identisch¹²⁾. Damit ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gesichert.

Tab. 8. Einfluß von schwerem Wasser auf die Hydrolysegeschwindigkeit aromatisch substituierter Epoxide. k_T -Werte in sec^{-1}

Verbindung	$100 \cdot [H^+]$	$10^4 \cdot k_{I(H)}$	$10^4 \cdot k_{I(D)}$	$\frac{k_{I(D)}}{k_{I(H)}}$	t
Äthylenoxid	2.54	1.58	3.43	2.18	29.88°
<i>cis</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	2.88	2.04	5.23	2.56	29.88°
<i>trans</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	0.193	2.69	6.47	2.40	29.88°
<i>cis</i> - α -Methylstilbenoxid	3.9	1.19	2.67	2.24	29.88°
<i>trans</i> - α -Methylstilbenoxid	3.9	2.74	6.24	2.28	12.93°
<i>trans</i> -Stilbenoxid	3.16	1.32	2.64	2.00	29.88°

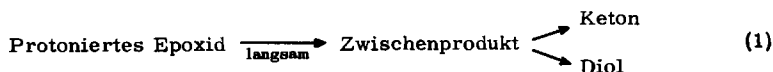
¹²⁾ J. G. Pritchard und F. A. Long, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6008 (1956).

¹³⁾ K. B. Wiberg, Chem. Reviews **55**, 713 (1955).

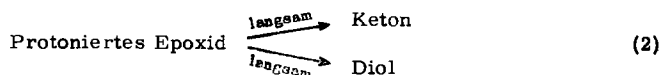
Die Aciditätsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Nach *Zucker* und *Hammett*¹⁴⁾ ist die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit entweder zu h_0 oder $[H^+]$ ein Kriterium zur Unterscheidung zwischen mono- und bimolekularen Mechanismen bei säurekatalysierten Reaktionen. Der Wert der Methode ist jedoch fraglich, vor allem wenn in organischen Lösungsmitteln gearbeitet wird^{14a)}. Außerdem sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den notwendigen Säurekonzentrationen für die dilatometrische Methode zu hoch. Das *Zucker-Hammett-Postulat* wurde deshalb nicht benutzt.

Phenylacetone und Methylphenylglykol können auf zwei Wegen gebildet werden. Entweder wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Zwischenprodukt gebildet, von dem aus schnelle Weiterreaktion erfolgt (1):



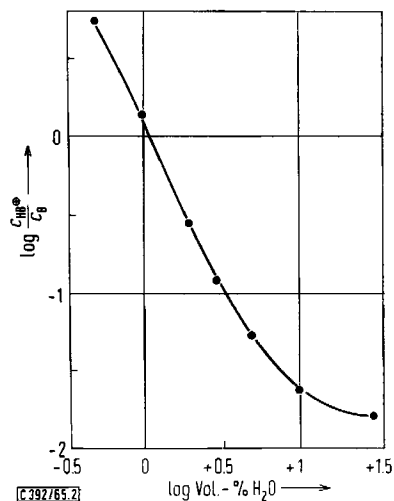
oder zwei Reaktionen laufen unabhängig nebeneinander her (2):



Die Diolbildung könnte in diesem Falle 0. oder 1. Ordnung in Wasser sein.

Variiert man bei konstanter Säurekonzentration die Zusammensetzung von Dioxan/Wasser-Gemischen, so ändern sich Wasserkonzentration *und* Acidität. Werden die aus Geschwindigkeitsmessungen in diesem System erhaltenen Konstanten logarithmisch gegen die Acidität aufgetragen, sollten Geraden entstehen, wenn alle Reaktionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nullter Ordnung in Wasser sind. Laufen jedoch eine wasserunabhängige Umlagerung und eine wasserabhängige Ringspaltung nebeneinander her, ist eine Kurve zu erwarten.

Abbild. 2. Die Acidität von $HClO_4$ ($7,83 \cdot 10^{-4} n$) in Dioxan/Wasser-Gemischen von 0,5 bis 30 Vol.-% Wasser



14) *L. Zucker* und *L. P. Hammett*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2791 (1939).

14a) *A. V. Willi*, Säurekatalysierte Reaktionen, S. 46, F. Vieweg, Braunschweig 1965.

Über die Acidität in Dioxan/Wasser-Gemischen liegen Literaturwerte¹⁵⁾ vor, allerdings mit HCl als Protonendonator. In der vorliegenden Arbeit mußte HClO₄ als Säure verwandt werden, da das Anion der katalysierenden Säure nicht nucleophil sein darf. Die Acidität in Dioxan/Wasser-Gemischen wurde deshalb gemessen, und zwar von 0.5 bis 30 Vol.-% Wasser und einer Säurekonzentration, die für diese Arbeit von Interesse war ($7.83 \cdot 10^{-4} n$). Indikator ist Dimethylgelb. Das Ergebnis zeigt Abbild. 2.

Die Acidität bei 30% Wasser entspricht der einer wäßrigen Lösung von pH 5; bei 0.5% Wassergehalt ist der „Vergleichs-pH“ 2.57. Der pH-Wert der rein wäßrigen Lösung ist 3.11. Im Gegensatz zu den Lösungen von HCl in Dioxan/Wasser steigt die Acidität von HClO₄ bei fallendem Wassergehalt über den Wert in wäßriger Lösung; der Grund dafür ist in der höheren Säurestärke der Perchlorsäure zu suchen.

Braude und Stern¹⁵⁾ geben eine Erklärung ihrer Ergebnisse mit HCl. Für den Abfall der Acidität machen sie den Abbau der Wasserstoffbrückenstruktur des Wassers verantwortlich. Das kann man zeigen; die Kernresonanzsignale der Wasserprotonen wandern bei sinkender Wasserkonzentration nach höherer Feldstärke (Tab. 9). Damit wird die Deutung der zitierten Autoren gestützt.

Tab. 9. Lage des Protonenresonanzsignals von Wasser in Dioxan/Wasser-Gemischen in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Bezugspunkt: Tetramethylsilan

Vol.-% Wasser	τ
33	5.40
20	5.90
10	6.08

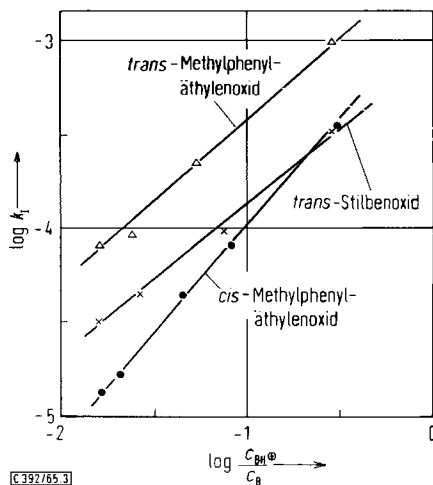
Der Anstieg der Acidität bei kleiner Wasserkonzentration ist durch den Ersatz der Säure H₃O⁺ durch die stärkere Säure C₄H₉O₂⁺ bedingt.

Tab. 10. Hydrolysegeschwindigkeiten von *cis*- und *trans*-Methylphenyläthylenoxid und *trans*-Stilbenoxid in Dioxan/Wasser. $t = 29.87^\circ$ für alle Messungen

Verbindung	Wassergehalt des Lösungsmittels (%)	$\frac{C_{HB^+}}{C_B}$	$10^3 \cdot [H^+]$	Geschwindigkeitskonstante $\cdot 10^5$ (sec ⁻¹)
<i>cis</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	27.8	0.0162	1.93	1.36
	12.5	0.0207	1.93	1.59
	5.6	0.0453	1.93	4.54
	3.8	0.0820	1.93	7.05
	1.95	0.301	1.93	35.7
<i>trans</i> -Methylphenyl-äthylenoxid	30	0.0160	0.507	8.06
	10	0.0240	0.507	9.03
	5	0.053	0.507	22.4
	2	0.285	0.507	98.5
<i>trans</i> -Stilbenoxid	30	0.0160	7.73	3.20
	9	0.0262	7.73	4.54
	4	0.075	7.73	9.10
	2	0.285	7.73	33.4

¹⁵⁾ E. A. Braude und F. S. Stern, J. chem. Soc. [London] 1948, 1976.

In Tab. 10 und Abbild. 3 sind die Ergebnisse der Hydrolysegeschwindigkeitsmessungen für 3 Epoxide in Dioxan/Wasser zusammengestellt. Die Acidität wurde nur bei einer, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch bei drei Säurekonzentrationen gemessen. Es wurde angenommen, daß die Form der Aciditätskurve (Abbild. 2) im Bereich von $10^{-2}n$ bis $10^{-3}n$ nicht von der Säurekonzentration abhängig ist. Die benutzten Aciditätswerte sind deshalb stets die gleichen, obwohl die Hydrolysen bei verschiedener Säurekonzentration abliefen. Abweichungen vom geradlinigen Verlauf sind nicht festzustellen.



Abbild. 3. Hydrolysegeschwindigkeiten von *cis*- und *trans*-Methylphenyläthylenoxid und *trans*-Stilbenoxid in Dioxan/Wasser bei 29.87°

Diskussion

Ein Mechanismus der untersuchten Solvolyse muß mehrere Tatsachen erklären können:

1. Die Hinweise auf unimolekularen Ablauf der Reaktion durch Aciditätsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Isotopeneffekt und Aktivierungsentropie (siehe Abbild. 3, Tab. 7 und 8).
2. Die Konkurrenz zwischen Diolbildung und Umlagerung (Tab. 2—5) und den im Gegensatz zur Umlagerung (Produkt immer Phenylaceton) auftretenden Orientierungswechsel bei Diolbildung.
3. Die ausgeprägte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom räumlichen Bau des Epoxids (Tab. 1). Da sowohl bei der *cis*- als auch bei der *trans*-Verbindung in Konkurrenz Diol- und Ketonbildung auftritt (siehe 2.), sind diese Reaktionen beide in ihrer Geschwindigkeit konfigurationsabhängig.

Es scheint noch verfrüht, einen detaillierten Mechanismus für die Hydrolyse aufzustellen. Ohne die Zwischenprodukte exakt zu formulieren, lassen sich jedoch einige wichtige Aussagen machen.

Die relativ geringfügigen Unterschiede in der Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte von *cis*- und *trans*-2-Methyl-3-phenyl-äthylenoxid bei großen Reaktivitätsunterschieden ($\sim 1:20$) deuten auf geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines Zwischenproduktes hin, von dem aus schnelle Weiterreaktion zu Diol und Keton erfolgt. Nimmt man Parallelreaktionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an, so müßten so verschiedene Umsetzungen wie Hydridverschiebung und Ringöffnung nahezu gleichartig von der Konfiguration beeinflusst werden, was unwahrscheinlich ist. Im Zwischenstoff müssen die sterischen Unterschiede der Ausgangsverbindungen erhalten geblieben sein, um die wechselnde Orientierung bei Ringspaltung und die verschiedenen Temperatureinflüsse auf die Umlagerungs-Ringspaltungs-Konkurrenz zu ermöglichen.

Aktivierungsentropien, k_D/k_H -Werte und Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Acidität weisen auf einen monomolekular verlaufenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Indirekte Methoden wie die eben genannten sind zwar nur unter bestimmten Bedingungen aussagekräftig; deshalb sind grundsätzliche Zweifel möglich. Im vorliegenden Falle weisen jedoch mehrere Methoden auf unimolekularen Ablauf hin; weiter steht diese Annahme im Einklang mit der Formulierung eines gemeinsamen Zwischenproduktes.

Die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines Zwischenstoffes in monomolekularer Reaktion, gefolgt von Parallelreaktionen zu den Produkten, erscheint so als beste Interpretation der vorliegenden Versuchsdaten.

Wir danken Herrn Dr. H. J. Köhler für die Aufnahme der Kernresonanzspektren. Herrn S. Helm sind wir für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen zu Dank verpflichtet. Weiter danken wir Frau R. Töpelmann für experimentelle Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Dilatometrie: Dilatometer mit Hähnen erwiesen sich gegen organische Lösungsmittel als undicht¹⁶⁾, vgl. aber l. c.¹⁷⁾. Diese Schwierigkeit wurde durch Verwendung von Dilatomern ohne Hähne¹⁶⁾ umgangen. Dabei muß man zwei Nachteile in Kauf nehmen; der eine ist die Notwendigkeit, 2 Kapillaren pro Dilatometer auswählen zu müssen, statt nur einer bei Verwendung eines Hahnes; der andere Nachteil besteht in der hohen Überströmzeit ins Reaktionsgefäß. Bei engen Kapillaren und niedriger Temperatur werden bis zu 15 Min. benötigt. Man kann diesen Zeitverlust verkleinern, wenn man eine der beiden Kapillaren stärker wählt als die andere. Man muß dann eine Minderung der Empfindlichkeit in Kauf nehmen und außerdem darauf achten, daß der Meniskus in beiden Kapillaren genau gleichschnell wandert. Die Kapillaren der beiden benutzten Dilatometer hatten 0.44 und 0.44 bzw. 0.60 und 0.37 mm Durchmesser. Die Temperatur wurde auf $+0.005^\circ$ konstant gehalten. Größere Schwankungen machen sich bei Messungen in Dioxan wegen des großen Ausdehnungskoeffizienten sehr störend bemerkbar. Der Meniskusweg infolge Verdampfungsverlust konnte < 1 mm in 18 Stdn. bei 25° gehalten werden. Voraussetzung ist, daß der Meniskus mehr als 5 cm vom Ende der Kapillare entfernt ist. Die Ablesungen erfolgten ohne optische Hilfsmittel. Die Meniskuswege variierten zwischen 50 und 300 mm; meist lagen sie zwischen 100 und 200 mm. Die Anfangskonzentration der Epoxide lag zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

¹⁶⁾ E. D. Hughes, C. K. Ingold und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] 1950, 2466.

¹⁷⁾ J. Bartel und J. E. Dubois, Z. physik. Chem. [Frankfurt] 23, 37 (1960).

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der Methode von *Guggenheim*. Die Ergebnisse waren meist innerhalb von 1%, höchstens 2%, reproduzierbar. Bei großem Meniskusweg sind Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten von 0.5% noch sicher festzustellen.

Lösungsmittel, Ausgangs- und Hilfssubstanzen

Dioxan: 2 l Dioxan wurden folgenden Operationen unterworfen: 20 Stdn. Rühren mit 200 g festem KOH auf dem Wasserbad; Filtrieren; 8 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß mit 100 ccm 20-proz. Perchlorsäure unter Durchleiten von CO₂; Wiederholung der Alkalibehandlung (8 Stdn.); Filtrieren; Stehenlassen mit 100 ccm 10-proz. Perchlorsäure und 3 g Perjodsäure; Wiederholung der Alkalibehandlung (8 Stdn.); Filtrieren; Kochen mit Na unter Rühren, zuletzt Zusatz von etwas Benzophenon. Vor Gebrauch wird abdestilliert. Dieses umständliche Verfahren war nötig, um sämtliche Acetalspuren — die bei spektroskopischen Untersuchungen nicht stören — zu entfernen. Ausb. etwa 50%.

cis-2-Methyl-3-phenyl-äthylenoxid: Durch erschöpfende Methylierung des ψ -Ephedrins und Hofmann-Abbau der quartären Base¹⁸⁾. Sdp.₁₃ 84°.

trans-2-Methyl-3-phenyl-äthylenoxid: Analog zur *cis*-Verbindung¹⁸⁾. Sdp.₁₃ 88°. Die Isomerenreinheit der Substanzen konnte gaschromatographisch gezeigt werden.

cis- und trans-Stilbenoxid: Aus den Olefinen durch Epoxydation mit Perphthalsäure. Schmp. 68–69° (*trans*) (Methanol), 37–38° (*cis*) (70-proz. Methanol), übereinstimmend mit Literaturwerten¹⁹⁾.

trans- α -Methyl-stilbenoxid: Analog zu den Stilbenoxiden. Schmp. 44–45° (70-proz. Methanol) (Lit.²⁰⁾: 45–46°).

*cis- α -Methyl-stilbenoxid*²¹⁾: 6 g *α -Methyl-isohydrobenzoin* (*threo*-Form) werden mit 5 g *p-Toluolsulfochlorid* in 30 ccm *Pyridin* 24 Stdn. stehengelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Ausäthern, Waschen mit Wasser und Entfernen des Äthers wurde in 40 ccm Methanol aufgenommen und mit 10 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge versetzt. Zugabe von Wasser und Äther, Aufarbeitung wie eben beschrieben und Umkristallisation aus 70-proz. Methanol lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 52°.

Photometrie: Als Indikator diente *p*-Dimethylamino-azobenzol. Die Extinktion der sauren Form des Indikators wurde bei 520 nm mit dem *Zeiss*chen Universalspektralphotometer gemessen. Die Aciditäten der Mischungen mit 5–30% Wasser sind an sich für den verwendeten Indikator zu klein. Die anderen zur Verfügung stehenden Indikatoren des fraglichen Umschlagsbereichs sind jedoch wegen des anderen Ladungstyps nicht brauchbar. Deshalb wurde die Indikatorkonzentration auf das 4fache erhöht und die Extinktion der Lösung, die nur protonierten Farbstoff enthält, errechnet. Die Säurekonzentration war $7.83 \cdot 10^{-4}$. (Tab. 11).

Gaschromatographie: Die Trennung der *cis-trans*-Isomeren gelang an einer 150 × 4 mm-Säule von 18% (CH₃)₃C–C₆H₄–O–C₆H₄–O–C₆H₄–C(CH₃)₃ auf Kieselgur. Trägergas wa₁ H₂; Gasdruck 0.4 atü, Temperatur 135°.

Produktanalyse: Der durch Ringketalbildung verursachte Fehler der Diolbestimmung kann abgeschätzt werden. Die in 80-proz. Aceton gemessene Gleichgewichtskonstante der Ringbildung von Aceton und Methylphenylglykolen liegt bei höchstens 10²²⁾. Unter den Analysenbedingungen — mindestens 2 Vol.-% Wasser im Lösungsmittel — und einer Ketonkonzentration von 0.05 Mol/l berechnet man einen Ketalgehalt von etwa 8% der Diolmenge. Der

18) *F. Fischer*, Chem. Ber. **89**, 2438 (1956).

19) *A. C. Cope*, *P. A. Trumbull* und *E. R. Trumbull*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2844 (1958).

20) *M. Tiffeneau* und *J. Lévy*, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1810 (1931).

21) *J. T. Rudesill*, Dissertation Abstr. **18**, 71 (1958).

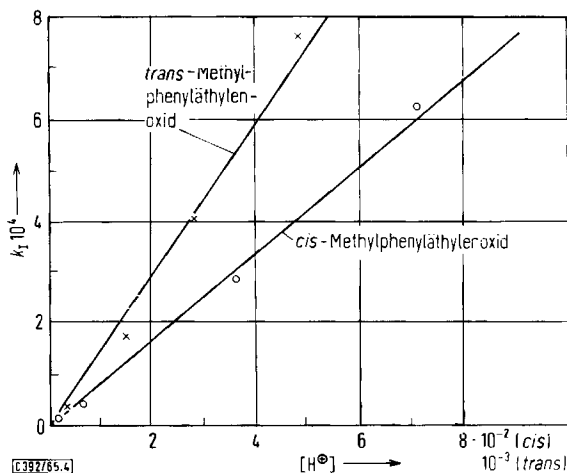
22) *F. Fischer* und *R. Schiene*, J. prakt. Chem. [4] **22**, 39 (1963).

Tab. 11. Aciditätsbestimmung von HClO_4 in Dioxan/Wasser-Gemischen

% H_2O	ϵ	$\frac{C_{\text{HB}^+}}{C_{\text{B}}}$	C_{B}	ϵ , 100% proton. Form	ϵ , 100% bas. Form
0.5	1.353	5.42	$4.47 \cdot 10^{-5}$	1.60	0.005
1.0	0.930	1.37	$4.47 \cdot 10^{-5}$	1.60	0.005
2.0	0.356	0.282	$4.47 \cdot 10^{-5}$	1.60	0.005
3.0	0.177	0.121	$4.47 \cdot 10^{-5}$	1.60	0.005
5.0	0.382	0.0535	$1.91 \cdot 10^{-4}$	7.20	0.02
10	0.170	0.0238	$1.91 \cdot 10^{-4}$	7.20	0.02
30	0.116	0.0161	$1.91 \cdot 10^{-4}$	7.20	0.02

tatsächliche Wert ist noch kleiner; denn einerseits sinkt die genannte Gleichgewichtskonstante mit abnehmender Acetonkonzentration, andererseits bildet im vorliegenden Fall nicht das Aceton, sondern das stärker gehinderte Phenylacetonein Ringketal. Der durch Ketalbildung verursachte Fehler darf deshalb vernachlässigt werden.

Die Bestimmung der Isomerenzusammensetzung erfolgte nach papierchromatographischer Trennung⁸⁾. Schleicher & Schüll-Papier 2043 b, durch 100stdg. Durchlauf von dest. Wasser in absteigender Chromatographieanordnung gewaschen, wurde in 20×59 cm-Bogen geschnitten und an der Schmalseite das Hydrolysat aufgetragen. Das Papier trennt bis zu 0.5 mg Methylphenylglykol-Gemisch pro cm. Als Laufmittel (absteigende Methode) dient wassergesätt. CCl_4 . Nach Entwicklung eines mitgelaufenen Vergleichsstreifens mit $\text{KJO}_4/\text{Benzidin}$ ²³⁾ konnte der Bogen an den fraglichen Stellen zerschnitten werden. Die Dirole wurden mit Wasser eluiert und jodometrisch bestimmt.



Abbild. 4. Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit des 2-Methyl-3-phenyl-äthyl-oxids von der H^+ -Ionenkonzentration in Dioxan/Wasser (70 : 30). $t = 30^\circ$

²³⁾ I. M. Hais und K. Macek, Handbuch der Papierchromatographie, S. 740, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1958.

Es sei darauf hingewiesen, daß man bei den jodometrischen Diolbestimmungen⁷⁾ mit extrem gereinigtem Dioxan arbeiten muß, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Bei den titrimetrischen Bestimmungen muß mit Schwankungen von 3 % gerechnet werden. Die chromatographische Methode ist weniger genau; bei den Testversuchen schwankten die Werte um 5 %.

Die Stabilität der Methylphenylglykole unter den Reaktionsbedingungen wurde geprüft; es findet weder Umlagerung noch Isomerisierung statt.

Das Umlagerungsprodukt, Phenylaceton, wurde einerseits gaschromatographisch, andererseits als Dinitrophenylhydrazon identifiziert. Um auf dem zweiten Weg sicher entscheiden zu können, wurden die Dinitrophenylhydrazone der als möglich angesehenen Umlagerungsprodukte hergestellt und an Al_2O_3 mit Hexan chromatographiert. Die Adsorbierbarkeit nahm in der Reihenfolge α -Phenyl-propionaldehyd-DNPH > Phenylaceton-DNPH > Propiophenon-DNPH ab. Der Einfluß der steigenden sterischen Hinderung ist zu erkennen.

Test auf eine unkatalysierte Konkurrenzreaktion: Für die Diskussion säurekatalysierter Hydrolysen muß man entscheiden können, ob eine unkatalysierte („Wasser“-) Reaktion nebenherläuft oder nicht. Deshalb wurde die Abhängigkeit der Solvolysegeschwindigkeit von der Säurekonzentration bestimmt. Das Ergebnis zeigt Abbild. 4. Man erkennt, daß keine nennenswerte Wasserreaktion nebenherläuft.

[392/65]