

Der Einfluß der Substrat-Micellierung auf die Geschwindigkeit der Solvolyse von 1-Methylheptyl-methansulfonat in Dioxan-Wasser¹⁾

Ingrid Mergelsberg, Heinz Langhals und Christoph Rüdhardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 12. November 1979

Die konduktometrisch bei 35°C bestimmte Solvolysekonstante von 1-Methylheptyl-methansulfonat in 25% Dioxan-75% Wasser sinkt mit steigender Substratkonzentration ($c_0 = 0.002 - 0.08$ mol/l). Ein Phasendiagramm zeigt, daß in diesem Konzentrationsbereich der Übergang vom einphasigen in den zweiphasigen Bereich erfolgt. Die Bedeutung dieser Beobachtung für die experimentellen Grundlagen des von Sneen 1969 vorgeschlagenen Ionenpaar-S_N2-Mechanismus wird diskutiert.

The Influence of Substrate Micellisation on the Rate of Solvolysis of 1-Methylheptyl Methanesulfonate in Dioxane-Water¹⁾

The solvolysis rate of 1-methylheptyl mesylate in 25% dioxane-75% H₂O was conductometrically determined at 35°C for varying substrate concentrations ($c_0 = 0.002 - 0.08$ mol/l). The rate constant decreased with increasing concentration in a manner typical of substrate micellisation above the *cmc*. A phase diagram shows that in this range of concentration the system is passing from the one phase into the two phase region. The implications of this observation for the experimental background of the ion-pair S_N2-mechanism proposed by Sneen in 1969 are discussed.

In einer vorangehenden Mitteilung²⁾ war festgestellt worden, daß die Geschwindigkeit der nach S_N1 verlaufenden Solvolysereaktion von *tert*-Alkyl-*p*-nitrobenzoaten oder *tert*-Alkylchloriden in 60% Dioxan-40% Wasser oder 60% Aceton-40% Wasser durch Selbstmicellierung verlangsamt wird, wenn im Alkylrest der eingesetzten Ester eine acht C-Atome lange Alkylkette auftritt. Das Ergebnis legte die Frage nahe, ob ein entsprechender Effekt auch die Solvolyse sek. Alkylester, insbesondere der 1-Methylheptyl-sulfonate beeinflusst. Dieser Frage kommt besondere Bedeutung zu, weil Sneen 1969 aufgrund ungewöhnlicher Beobachtungen bei der Solvolyse von 1-Methylheptyl-sulfonaten in 25% Dioxan-75% Wasser³⁾ erstmals die Vereinheitlichung des Mechanismus der nach S_N1 oder S_N2 verlaufenden Solvolysereaktionen durch die gemeinsame Ionenpaarzwischenstufe vorschlug^{4a)}. Diese Hypothese wurde seitdem von Sneen und anderen Autoren weiter verfolgt⁴⁾, aber in jüngster Zeit auch verschiedentlich kritisiert⁵⁾.

Insbesondere die Feststellung, daß Zusatz von Azidionen zur Solvolyse von optisch aktivem 1-Methylheptyl-mesylat in 75% H₂O-25% Dioxan die Kinetik fast nicht beeinflusst, aber dennoch zu invertiertem 1-Methylheptylazid führte³⁾, wurde als Beleg für die *RG*-bestimmende Bildung eines asymmetrischen Ionenpaars gewertet, das schnell von Azidionen unter Inversion angegriffen wird⁴⁾. Im weniger wasserhaltigen Medium (25% H₂O-75% Dioxan) beobachtete man für Azidionen die erste Ordnung^{3,6)}. Demnach soll die Ionenpaarbildung schnell und reversibel verlaufen und der Angriff des Azids am Ionenpaar der langsamste Teilschritt sein^{3,6)}. Bei mittlerer Wasser-

konzentration wurde darüber hinaus für Azidionen eine kinetische Reaktionsordnung zwischen nullter und erster Ordnung beschrieben⁶⁾.

Um zu prüfen, ob diese Ergebnisse durch Micell- oder Grenzflächeneffekte in den stärker wasserhaltigen Medien beeinflusst oder verursacht sind, untersuchten wir die Solvolysereaktion von 1-Methylheptyl-mesylat in wäßrigem Dioxan erneut. Micell- und Grenzflächeneffekte wurden bereits bei anderen Solvolysereaktionen beobachtet⁷⁾.

Der Einfluß der Substratkonzentration auf die Solvolysegeschwindigkeit

Da Micelleffekte stets erst oberhalb sog. kritischer Micellkonzentrationen (*KMK*) beobachtet werden⁸⁾, verfolgten wir die Kinetik der Solvolyse von 1-Methylheptyl-mesylat in 75% H₂O-25% Dioxan bei 35 °C konduktometrisch zwischen $c_0 \approx 0.002$ und $c_0 \approx 0.08$ mol/l. Die Einzelmessungen folgten bei der niedrigeren Konzentration bis 75% Umsatz, bei der höheren Konzentration bis 50% Umsatz der 1. Ordnung mit Korrelationskoeffizienten $r \geq 0.999$. Die graphische Auswertung der Versuche in Abb. 1 zeigt, daß die Solvolysegeschwindigkeit ab $c_0 \approx 0.007$ mol/l in einer Weise, die typisch für das Auftreten von Micellen ist²⁾, stark abfällt. In diesem Bereich sinkt k sogar linear mit $\log c_0$ ab.

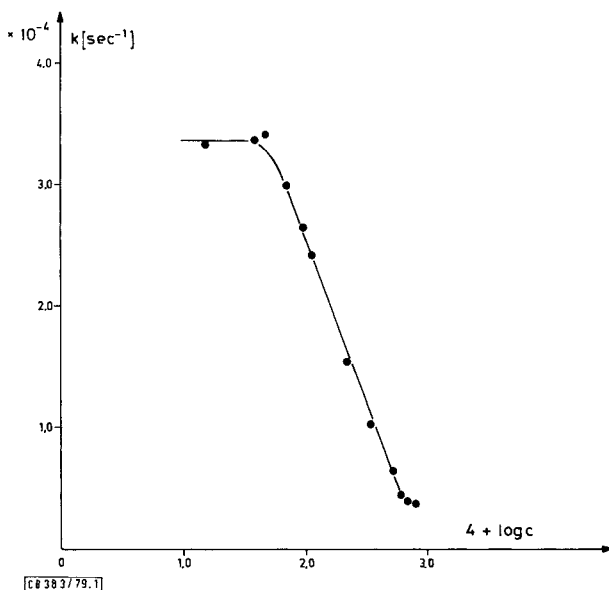


Abb. 1. Einfluß der Konzentration c_0 auf die Solvolysekonstante von 1-Methylheptyl-mesylat in 25% Dioxan-75% H₂O bei 35 °C

Eine weitere Erhöhung der Konzentration war wegen der dann auftretenden stärkeren Abweichungen von der 1. Ordnung und den größeren Meßfehlern nicht mehr möglich. Es stellte sich heraus, daß dies durch den Übergang in einen zweiphasigen Bereich verursacht ist. Bei den Messungen oberhalb der *KMK* wurde nämlich bereits eine leichte Trübung der Lösung festgestellt, bei den höheren verwendeten Konzentrationen schied sich das Solvenssystem beim Stehenlassen langsam in 2 Phasen.

Um die Phasenverhältnisse besser zu charakterisieren und um auch die in der Literatur für dieses System beschriebenen Messungen^{3,6)} besser beurteilen zu können, wurde durch visuelle Feststellung des Klarpunktes in Abhängigkeit von der Temperatur ein Phasendiagramm aufgestellt (s. Abb. 2). Es zeigt sich, daß bei den Messungen der Abb. 1 ein Übergang vom Einphasengebiet in das Zweiphasengebiet durchlaufen wurde und daß auch der größte Teil der Messungen von *Sneen*^{3,6)} im Zweiphasengebiet vorgenommen worden ist.

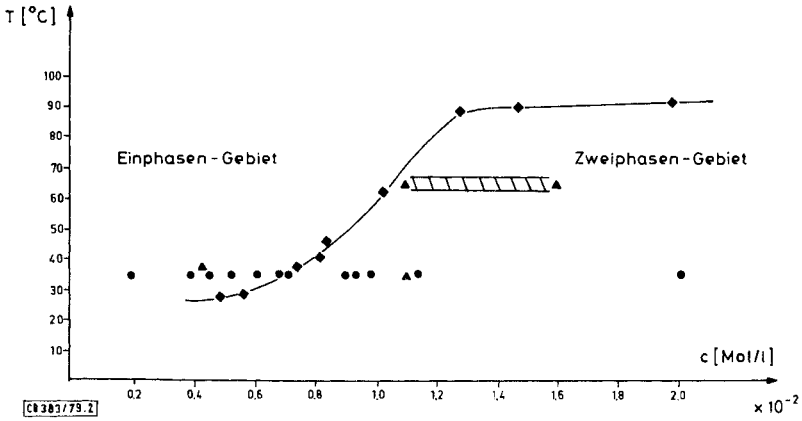


Abb. 2. Phasendiagramm (◆) von 1-Methylheptyl-mesylat in 25% Dioxan-75% Wasser. ▲ Messungen aus Lit.^{3,6)}, ● Messungen dieser Arbeit

Die Situation ist sogar noch komplizierter: Beim Versuch, ein Phasendiagramm für 2-Octanol – das Hauptprodukt der Solvolysereaktion – in dem gleichen Solvensgemisch aufzunehmen, erwies sich dieses bei 35 °C in 25% Dioxan-75% Wasser bis zur Konzentration 0,29 mol/l als vollständig löslich. Im Zuge der Solvolyse findet daher womöglich ein Übergang vom zweiphasigen in den einphasigen Bereich statt. Umso erstaunlicher ist es, daß bei den Messungen der Abb. 1 – sämtliche unter starkem Rühren vorgenommen – die 1. Reaktionsordnung feststellbar war.

Unabhängig wurde bestimmt, daß sich durch die Heterogenität der Dioxangehalt der wäßrigen Phase nur wenig erniedrigte (bei 0,065 mol/l Mesylatkonzentration auf 23%). Bei einphasig ausgeführter Solvolyse in 23% Dioxan-77% H₂O erhöhte sich die Geschwindigkeitskonstante nur um 30% im Vergleich zur homogenen Messung in 25% Dioxan-75% Wasser.

Nach Solvolyse einer 0,056 M Lösung des Mesylats in 25% Dioxan-75% Wasser – also im Zweiphasengebiet – wurden 79% 2-Octanol und 12% stereoisomeres 2-Octene durch GC bestimmt. *Sneen*⁶⁾ und *McLennan*⁵⁾ hatten nur maximal 2% Olefin festgestellt, während *Gregoriou* in 30% H₂O-70% Dioxan 30% Olefin bestimmte. *Gregoriou*^{5e)} führte seine Versuche allerdings mit einer 0,00175 M Mesylatlösung, nach unserem Phasendiagramm also im Einphasenbereich, durch. Dies erklärt vermutlich die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Arbeitsgruppen.

Von besonderem Interesse war es nun, den Einfluß von Azidionen auf die Solvolyse im stark wasserhaltigen Bereich in homogener Lösung zu messen, weil die kinetische Studie von *Sneen*, bei der Azidionen keinen nennenswerten kinetischen Effekt zeigten, im zweiphasigen Bereich durchgeführt worden sein dürfte. Dies zeigte ein Phasendiagramm von 1-Methylheptyl-mesylat in 25% Dioxan-75% Wasser, in dem $3.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l Natriumazid gelöst waren¹⁾. Da die Zweiphasigkeit in diesem salzhaltigen System bereits bei noch geringerer Mesylatkonzentration einsetzte (bei 35 °C bei $c_0 \approx 0.3 \cdot 10^{-2}$ mol/l Mesylat), war eine konduktometrische Verfolgung der Kinetik nicht mehr möglich. Auch der Versuch, den Einfluß von Azidzusatz in 25% Aceton-75% Wasser zu bestimmen, scheiterte, obwohl die Löslichkeit des Mesylats etwas größer war. Vermutlich verhinderte die Reaktion der gebildeten Methansulfonsäure mit NaN_3 eine Änderung der Leitfähigkeit während der Reaktion. Bei Zusatz von 0.25 bis $0.57 \cdot 10^{-2}$ mol NaClO_4 /l zur homogen durchgeführten Solvolyse des Mesylats in 25% Aceton-75% Wasser, stellte man keinen wesentlich außerhalb der Fehlergrenze liegenden Salzeffekt fest¹⁾. Die 1. Ordnung war ab ca. 60% Umsatz gestört, die Geschwindigkeit der Reaktion stieg danach an. Der geringe Salzeffekt ist mit einem klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus besser zu vereinbaren als mit dem Ionenpaar-Postulat. Zum gleichen Schluß hatten die von *Gregoriou* in homogener Phase durchgeführten Produktanalysen in 30% Dioxan-70% H_2O unter Azidzusatz geführt^{5e)}.

Diskussion der Ergebnisse

Die Konzentrationsabhängigkeit der Solvolysekonstanten von 1-Methylheptyl-mesylat in 25% Dioxan-75% H_2O (Abb. 1) und das Phasendiagramm in Abb. 2 legen nahe, daß die von *Sneen* für einen Ionenpaar- $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus aufgeführten, obengenannten Beobachtungen bei Azidzusatz durch Inhomogenität des Reaktionsmediums verursacht sind, weil Phasenübergänge die Kinetik beeinflussen. Der Versuch einer quantitativen kinetischen Analyse des Systems wird dadurch erschwert, daß sich die Phasenzusammensetzung im Zuge der Reaktion ändert, weil das Hauptprodukt 2-Octanol homogenisierend wirkt. Hierdurch ändert sich vermutlich sowohl die Konzentration als auch die Solvolysekonstante des Mesylats in der wäßrigen Phase im Zuge der Reaktion. Da der Dioxangehalt der wäßrigen Phase aber nur relativ wenig von der Mesylat-Anfangskonzentration verändert wurde, scheint dieser Effekt nicht gravierend zu sein.

Nicht geklärt ist auch, ob unter den heterogenen Bedingungen die Reaktion selbst an der Grenzfläche der Phasen erfolgt oder ob sich ein echtes Diffusionsgleichgewicht zwischen den Micellen bzw. der organischen Phase und der wäßrigen Phase einstellt mit Reaktion in letzterer.

Daher ist es auch schwer, die festgestellten kinetischen Effekte durch ein kinetisches Modell des zweiphasigen Systems zu erfassen. Unter der Annahme, daß die Solvolyse-reaktion nur in der wäßrigen Phase abläuft und die Diffusion zwischen den Phasen im Vergleich zur Solvolyse schnell ist, wurde eine kinetische Analyse versucht. Mit Hilfe des Nernstschen Verteilungssatzes

$$\alpha = \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{w}}} = \frac{n_{\text{org}} \cdot V_{\text{w}}}{n_{\text{w}} \cdot V_{\text{org}}} \quad \text{und} \quad n = n_{\text{org}} + n_{\text{w}} \quad \text{erhält man} \quad n_{\text{w}} = \frac{n}{\frac{\alpha \cdot V_{\text{org}}}{V_{\text{w}}} + 1}$$

Setzt man n_w in die kinetische Gleichung

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 \cdot n_w \quad \text{ein, so erhält man} \quad -\frac{dn}{dt} = \frac{k_1}{\frac{\alpha \cdot V_{\text{org}}}{V_w} + 1}$$

Durch Koeffizientenvergleich mit dem experimentell über die ersten 1 bis 1.5 Halbwertszeiten bestimmten Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{dn}{dt} = k_{\text{exp}} \cdot n \quad \text{folgt} \quad k_{\text{exp}} = \frac{k_1}{\frac{\alpha \cdot V_{\text{org}}}{V_w} + 1}$$

Eine Zunahme des Volumens V_{org} der organischen Phase, wie sie bei steigender Mesylat-Konzentration zu erwarten ist, führt in Einklang mit Abb. 1 zu einem Absinken von k_{exp} .

Nimmt man zusätzlich eine Änderung von α und V_{org} mit steigendem Umsatz an

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha' n \quad V_{\text{org}} = V_{\text{org}}^0 + V'_{\text{org}} \cdot n$$

so läßt sich für $k_1 \cdot t$ eine aus 2 Termen bestehende Gleichung ableiten¹⁾

$$\frac{\alpha^0 V'_{\text{org}} + \alpha' V_{\text{org}}}{V_w} (n_0 - n) + \left(\frac{\alpha^0 V_{\text{org}}}{V_w} - 1 \right) \ln \frac{n_0}{n} = k_1 \cdot t$$

Term 0. Ordnung Term 1. Ordnung

Weil $(n_0 - n)$ zu Beginn der Reaktion klein ist, erwartet man für die Anfangsphase der Solvolyse eine Reaktion 1. Ordnung. Im Zuge der Reaktion gewinnt aber der 1. Term der Gleichung an Bedeutung, was zu einem Abweichen der Kinetik in Richtung 0. Ordnung führen sollte. Im deutlich zweiphasigen Bereich der in Abb. 1 aufgetragenen Versuche war diese Abweichung nach etwa 1 bis 1.5 Halbwertszeiten festzustellen. Die empirisch gefundene Beziehung $k_{\text{exp}} \approx \log c_0$ konnte mit diesem vereinfachten Modell allerdings nicht reproduziert werden. Die erwähnten, zugrunde gelegten Annahmen lassen auch keine quantitative Übereinstimmung erwarten.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Folgende Geräte fanden Verwendung: Leitfähigkeitsmeßgerät LF42, Wissenschaftliche Technische Werkstätten, Weilheim; Perkin-Elmer Gaschromatograph F 20b (FID); Haake Thermostat R22 mit Kontaktthermometer.

1-Methylheptyl-mesylat wurde wie in Lit.⁶⁾ beschrieben dargestellt und gereinigt. Das IR-Spektrum zeigte keine Absorption im Bereich der OH-Valenzschwingung.

Dioxan wurde nach der Methode von *Fieser*⁹⁾ vorgereinigt. Es wurde zusätzlich in einer Umlaufdestillationsapparatur über Natrium unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht und nicht früher als eine halbe Stunde vor Gebrauch entnommen.

Wasser wurde in einem Aquator IK 60 für aqua bidest. bereitet.

Kinetische Messungen

Solvolyse von 1-Methylheptyl-mesylat bei 35 °C: 10–400 mg des Mesylats wurden in 25 ml Solvens (25% Dioxan-75% Wasser) gelöst. Diese Lösung wurde in ein außen thermostatisiertes Glasgefäß mit Innenthermometer und Rührer unter Stickstoffatmosphäre eingefüllt und die zeitliche

Änderung ihrer Leitfähigkeit mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte nach dem Zeitgesetz der 1. Ordnung. Die Reaktionen wurden über 2.5 Halbwertszeiten verfolgt. Die Standardabweichung in k war im linearen Bereich durchweg $< 1\%$. Ergebnisse s. Tab. 1.

Tab. 1. Solvolyse von 1-Methylheptyl-mesylat in 25% Dioxan-75% Wasser bei 35.0 °C

$10^2 \cdot c$ (mol/l) ^{a)}	0.19	0.37	0.38	0.45	0.52	0.69	0.91
$10^4 \cdot k$ (s ⁻¹)	3.33	3.28	3.36	3.48	3.56	3.04	2.77
linear bis % Umsatz	75	75	75	75	75	75	75
$10^2 \cdot c$ (mol/l) ^{a)}	0.95	1.13	2.0	3.48	5.27	5.89	6.87
$10^4 \cdot k$ (s ⁻¹)	2.76	2.43	1.55	1.04	0.65	0.46	0.39
linear bis % Umsatz	63	63	50	50	63	63	50

a) Anfangskonzentration an 1-Methylheptyl-mesylat.

Produktanalyse: 1-Methylheptyl-mesylat wurde zusammen mit 2-Heptanol als internem Standard über 10 Halbwertszeiten bei 35 °C solvolysiert. Anschließend wurde mit dest. n-Pentan ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde mit einer gepackten Stahlsäule (20% Carbowax 2m auf Kieselgur) gaschromatographisch untersucht. Die Ofentemp. betrug 70 bzw. 130 °C. Ergebnisse s. Tab. 2.

Tab. 2. Ergebnisse der Produktanalyse^{a)}

Produkt	2-Octen(<i>cis/trans</i>) ^{b)}	2-Octanol
% Ausbeute	12.4	78.8

a) Anfangskonzentration an 1-Methylheptyl-mesylat $5.59 \cdot 10^{-2}$ mol/l. – b) Ca. 1 : 1-Gemisch.

Literatur

- 1) Aus der Diplomarbeit *I. Mergelsberg*, Univ. Freiburg 1979.
- 2) *Ch. Rüchardt, R. Hertel und W. Duisman*, Chem. Ber. **111**, 2179 (1978).
- 3) ^{3a)} *H. Weiner und R. A. Sneen*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 292 (1965). – ^{3b)} *H. Weiner und R. A. Sneen*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 287 (1965).
- 4) ^{4a)} *R. A. Sneen*, Acc. Chem. Res. **6**, 46 (1973). – ^{4b)} *V. J. Shiner und R. D. Fisher*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2553 (1971). – ^{4c)} *R. C. Seib, V. J. Shiner, V. Sendjarevic und K. Humski*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 8133 (1978). – ^{4d)} *A. Pross, H. Aronovitch und R. Koren*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1978**, 197.
- 5) *S. z. B.* ^{5a)} *T. W. Bentley und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7658 (1976). – ^{5b)} *F. L. Schadt, T. W. Bentley und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7667 (1976). – ^{5c)} *G. W. J. Flett* in Organic Reaction Mechanisms, S. 373 (Herausg. *A. C. Knipe und W. E. Watts*), J. Wiley & Sons, New York 1977. – ^{5d)} *T. W. Bentley und P. v. R. Schleyer*, Adv. Phys. Org. Chem. **14**, 2 (1977). – ^{5e)} *G. A. Gregoriou*, Tetrahedron Lett. **1976**, 4605, 4767. – ^{5f)} *D. J. McLennan*, Tetrahedron Lett. **1975**, 4689. – ^{5g)} *D. J. Raber, J. M. Harris, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4821 (1971).
- 6) *H. Weiner und R. A. Sneen*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 362 (1969).
- 7) ^{7a)} *S. L. Regen und J. J. Beese*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7117 (1978). – ^{7b)} *C. N. Sukenik, B. A. Weissman und R. G. Bergman*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 445 (1975). – *S. a.* ^{7c)} *T. W. Bentley und C. T. Bowen*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1978**, 557.
- 8) *S. z. B. L. R. Fisher und D. G. Oakenfull*, Chem. Soc. Rev. **6**, 25 (1977); *E. J. Fendler und J. H. Fendler*, Adv. Phys. Org. Chem. **8**, 271 (1970).
- 9) *L. F. Fieser*, Experiments in Organic Chemistry, 3. Aufl., S. 284, C. D. H. Heath u. Co., Boston, Mass. 1941.