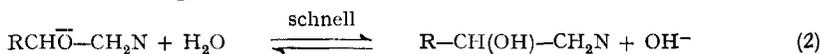
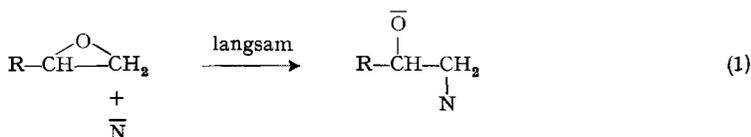


## 205. Die Reaktion von wässrigem Epichlorhydrin mit Hydroxid- und Phenolat-Ionen<sup>1)</sup>

von Jan Konecny

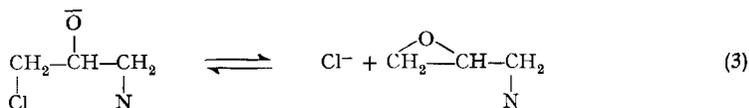
(2. VI. 66)

Die Spaltung des Epoxidringes durch nucleophile Reagentien wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  und andere Anionen in neutralen wässrigen Lösungen gehört zu den gründlichst untersuchten  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ-Reaktionen der organischen Chemie [1] [2]. Sie verläuft in zwei Stufen:

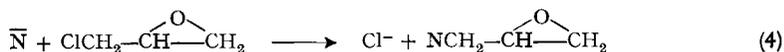


wo  $\bar{\text{N}}$  den Nucleophil darstellt. Chlorid, Bromid, Azid und Thiocyanat, sowie wahrscheinlich auch andere Anionen, greifen in neutralen Lösungen vorwiegend das unsubstituierte Kohlenstoffatom des Rings an [3] [4].

Für die Reaktion von Epichlorhydrin mit stark basischen Nucleophilen, wie z. B. Hydroxid- und Phenolat-Ionen, stehen im Prinzip zwei Wege offen [5], nämlich der oben erwähnte Mechanismus mit der reversiblen Folgereaktion [3] [6]:



oder der direkte Angriff auf den halogen-substituierten Kohlenstoff:



In dieser Mitteilung werden einige kinetische Messungen an den Systemen Epichlorhydrin-Natriumhydroxid und Epichlorhydrin-Natriumphenolat angegeben, die dieses Problem abklären. Im übrigen wird der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeiten von Epoxiden mit verschiedenen nucleophilen Reagentien kurz diskutiert.

**Ergebnisse.** – Die Reaktion von Epichlorhydrin mit Natriumhydroxid in Wasser ist in beiden Reagentien erster Ordnung, wie aus den in Tabelle 1 zusammengefassten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten  $k$  ersichtlich ist. Die Aktivierungsenergie  $E = 16,7 \text{ kcal}$  und der bimolekulare Stossfrequenzfaktor  $A = 4,7 \cdot 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

<sup>1)</sup> Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von den Herren M. SIEBER und T. HONGLER ausgeführt.

sind den Werten für die Reaktion von Äthylenoxid mit Natriumhydroxid ( $E = 18,1$ ,  $A = 1,2 \cdot 10^{11}$ ) und mit anderen Anionen [7] ähnlich.

Tabelle 1. *Geschwindigkeiten der Reaktion von Epichlorhydrin mit Natriumhydroxid in Wasser*

Temperatur °C	NaOH mol/l	$\overline{\text{CH}_2\text{ClCHCH}_2\text{O}}$ mol/l	$10^3 k$ l/mol · min
20,0	0,0491	0,0352	1,52
20,0	0,145	0,0948	1,67
20,0	0,473	0,254	1,65
40,0	0,0503	0,0282	9,94
40,0	0,0995	0,0629	10,4
60,0	0,0255	0,0117	51,9
60,0	0,0488	0,0265	49,0

Die Literatur enthält zahlreiche kinetische Angaben für Reaktionen diverser Nucleophile mit Epichlorhydrin und anderen Epoxiden, die eindeutig gemäss den Gleichungen (1) und (2) verlaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k$  für Epichlorhydrin, Glycidol und Äthylenoxid in Wasser sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. *Reaktionsgeschwindigkeiten ( $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) diverser Nucleophile mit Glycidol, Epichlorhydrin und Äthylenoxid in Wasser*

$\bar{N}$	Glycidol <sup>a)</sup>	Epichlorhydrin <sup>a)</sup>	Äthylenoxid <sup>b)</sup>
H <sub>2</sub> O	$3,06 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-6}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$2,98 \times 10^{-6}$ c)	$1,12 \times 10^{-5}$ c)	—
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-4}$
Cl <sup>-</sup>	$1,50 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$4,79 \times 10^{-4}$
Br <sup>-</sup>	$1,03 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$ h)
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	$1,42 \times 10^{-2}$ f)	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	$2,34 \times 10^{-3}$ d)	—	$9,72 \times 10^{-3}$
OH <sup>-</sup>	$4,0 \times 10^{-3}$ e)	$1,61 \times 10^{-2}$ g)	$1,21 \times 10^{-2}$
CNS <sup>-</sup>	$7,9 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-2}$	—
I <sup>-</sup>	$1,62 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$ h)

a) In Wasser, 20° (BROENSTED *et al.* [8]).

b) In Wasser, 30° (VIRTANEN [9]); Werte für H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> wurden aus Angaben für andere Temperaturen berechnet. Der Wert für Cl<sup>-</sup>, berechnet aus den Daten von EASTHAM & LATREMOUILLE [7], ist  $4,4 \times 10^{-4}$ .

c) Berechnet aus den Angaben ( $n$  und  $s$ -Werten) von PETTY & NICHOLS [10].

d) J. KONECNY, unveröffentlichte Arbeit.

e) SWAIN & SCOTT [11].

f) In 9/1 *v/v* Wasser/Dioxan (CAVELL *et al.* [4]).

g) Diese Arbeit.

h) Berechnet aus den Angaben von EASTHAM & LATREMOUILLE [7] für 25°, 35° und 45°.

In Figur 1 sind die Geschwindigkeiten für Epichlorhydrin und Äthylenoxid als Funktion der entsprechenden Geschwindigkeiten für Glycidol aufgetragen (Kurve 3 wird später in einem anderen Zusammenhang erwähnt). Man sieht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für das System Epichlorhydrin-Hydroxid genau mit dem Wert übereinstimmt, den man, unter Voraussetzung des gleichen Reaktionsmechanismus, erwarten würde.

Das System Epichlorhydrin-Natriumphenolat wurde zwangsmässig in 2/1 *v/v* Wasser/Dioxan untersucht, da das Reaktionsprodukt ungenügend wasserlöslich war. Die Bildung des Chlorid-Ions in drei Phenol/Phenolat-Puffern ist graphisch in Figur 2 dargestellt. Man sieht, dass bei gleicher Anfangskonzentration des Phenolat-Ions die Bildung des Chlorids mit abnehmender Phenolkonzentration, d. h. zunehmendem pH, zunimmt, und dass sich die Bildungsgeschwindigkeit mit steigendem pH einem Grenzwert nähert. Diese Resultate sind ebenfalls mit dem Reaktionsverlauf entsprechend

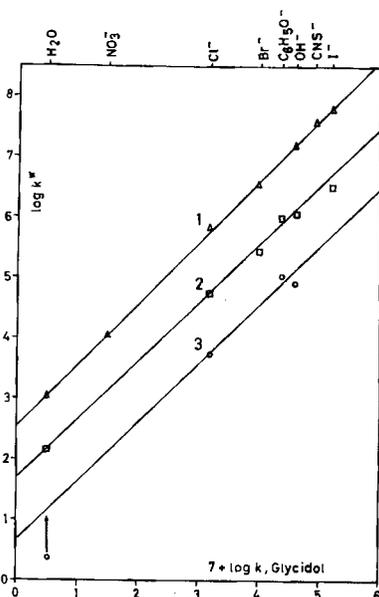


Fig. 1. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen von Epichlorhydrin und Äthylenoxid als Funktion der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten von Glycidol in Wasser

Kurve 1: Epichlorhydrin in Wasser,  $k^* = 10^9$  h.

Kurve 2: Äthylenoxid in Wasser,  $k^* = 10^8$  h.

Kurve 3: Äthylenoxid in 60-proz. g/g Dioxan/Wasser,  $k^* = 10^7$  h.

den Gleichungen (1), (2) und (3) im Einklang, denn die Geschwindigkeit der Dehydrohalogenierung des entstandenen Chlorhydrins  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  zu dem entsprechenden Epoxid ist der  $\text{OH}^-$  Konzentration proportional [6]. Wenn die Reaktion hingegen gemäss der Gleichung (4) verlaufen würde, hätte pH bei konstantem Phenolat keinen Einfluss auf die Bildung des Chlorid-Ions<sup>2)</sup>.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit dürfte noch der Einfluss von Lösungsmitteln auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Nucleophile mit einem gegebenen Substrat erwähnt werden. Vor kurzer Zeit wurde die Reaktion von Äthylenoxid mit verschiedenen Nucleophilen in Wasser/Dioxan-Gemischen von VIRTANEN [9] sehr gründlich untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei 30°, teils aus den Daten für andere Temperaturen berechnet, sind in Figur 3 graphisch dargestellt. Man sieht, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ionen mit der Wasser-

<sup>2)</sup> Die Bildung von  $\text{Cl}^-$  durch die Nebenreaktion von Epichlorhydrin mit  $\text{OH}^-$  ist unwesentlich bei dem pH der angewendeten Puffer. Auf Grund der aus Figur 1 ersichtlichen Korrelation darf für das Verhältnis  $k_{\text{OH}^-}/k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-}$  für Epichlorhydrin der gleiche Wert wie für Glycidol (1,7) angenommen werden. Dieser Wert und die mittels der Dissoziationskonstante von Phenol berechneten  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen ergeben ungefähr  $2/10^3$  für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten des Epichlorhydrins mit  $\text{OH}^-$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  in dem alkalinsten Puffer.

konzentration im Bereich von 30–100% nicht sehr stark ändern<sup>3)</sup>. Hingegen nimmt die pseudo-bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{H_2O}$  für Wasser bedeutend ab, denn die Geschwindigkeit der Solvolyse des Äthylenoxids in Wasser-Dioxan sowie in Wasser-Aceton und Wasser-Dimethylsulfoxid ist eher der dritten als der ersten Potenz der Wasserkonzentration proportional [9] [12]. Der unterschiedliche Einfluss des Lösungsmittels auf  $k_{H_2O}$  und die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ionen kommt deutlich zum Vorschein, wenn man die  $\log k$ -Werte in 60-proz. Dioxan gegen

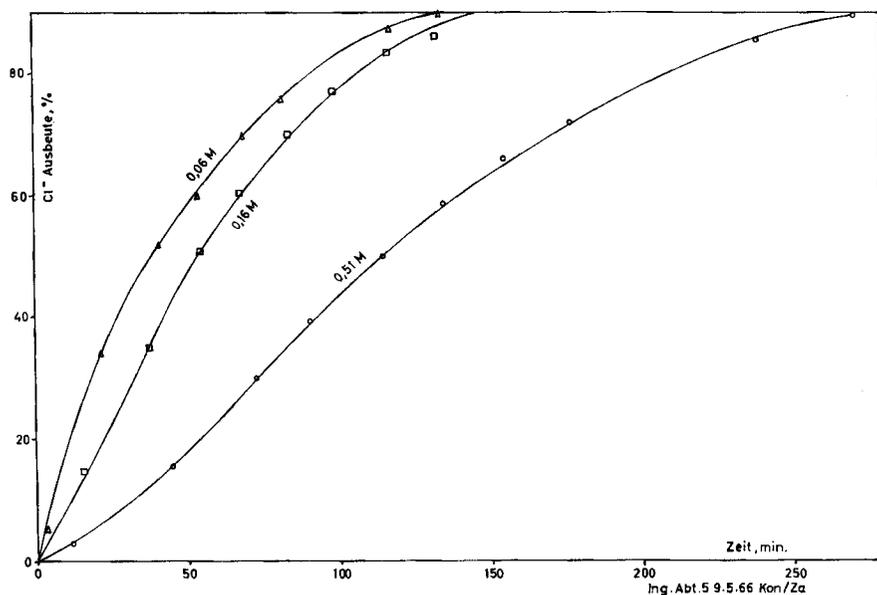


Fig. 2. Die Geschwindigkeit der Bildung von Chlorid-Ion aus 0,040 M Epichlorhydrin und 0,32 M Natriumphenolat in 2/1 v/v Wasser/Dioxan bei verschiedenen Phenolkonzentrationen (0,51, 0,16 und 0,06 M)

die  $\log k$ -Werte in Wasser oder, was praktisch auf das Gleiche kommt, gegen die Nucleophilkonstanten  $n$  von SWAIN & SCOTT<sup>4)</sup> [11] aufträgt (s. Figur 1, Kurve 3).

Ähnliche Abweichungen des Wertes  $k_{H_2O}$  von der Gleichung (5)

$$\log k/k_{H_2O} = s n \quad (5)$$

von SWAIN & SCOTT [11] dürften auch bei anderen nucleophilen Substitutionsreaktionen auftreten. Sie verstecken sich aber leicht in dem empirischen Parameter  $s$ , da für andere schwache Nucleophile ( $n < 2,7$ ) als Wasser ( $n = 0$ ) selten Messungen vorliegen.

<sup>3)</sup> Gewisse Unterschiede in den Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten, die gewiss mit den Grössen der Ionen und der Verteilung ihrer elektrischen Ladung zusammenhängen, kommen aber deutlich zum Vorschein. Der Unterschied zwischen  $OH^-$  und  $C_6H_5O^-$  ist besonders auffallend.

<sup>4)</sup> Die ursprünglichen  $n$ -Werte für  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $CNS^-$  wurden von PETTY & NICHOLS [10] korrigiert.

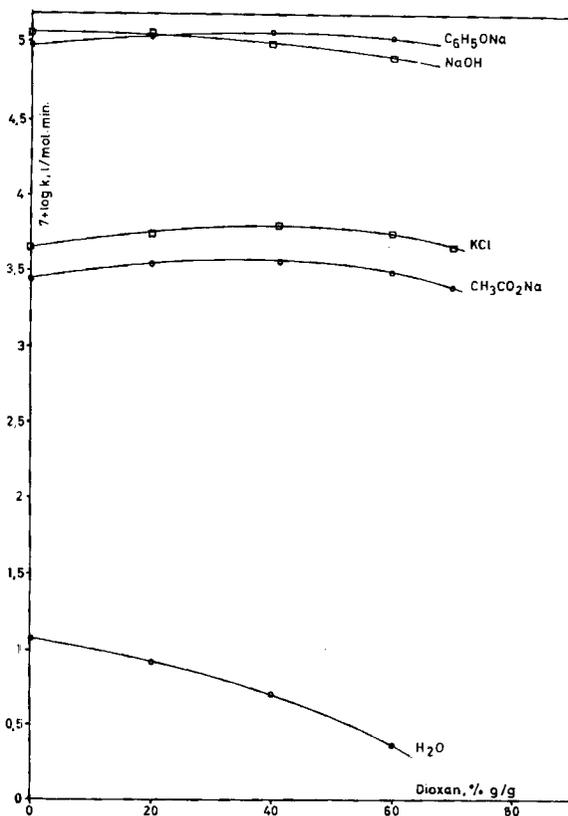


Fig. 3. Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf die Geschwindigkeiten der Reaktionen von Äthylenoxid mit verschiedenen Nucleophilen in Wasser/Dioxan-Gemischen bei 30°

**Experimentelles.** – Epichlorhydrin wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt und enthielt weniger als 1% Verunreinigungen gemäss Titration und gas-chromatographischer Analyse. Alle anderen Materialien waren FLUKA-Reagentien «*puriss. p. a.*». Das angewendete destillierte Wasser wurde durch Kochen von  $CO_2$  befreit und unter reinem Stickstoff aufbewahrt.

Bei der Ausführung der Versuche wurden die Hydroxid- oder Phenolat-Lösungen in einem thermostatisierten Bad (Temperaturregelung auf  $\pm 0,03^\circ$ ) unter Stickstoff magnetisch gerührt. Nach dem Zusatz von Epichlorhydrin bei der Reaktionstemperatur wurden Proben der Lösung aus dem abgedichteten Gefäss mittels einer Spritze entnommen, dann sofort mit Eisessig angesäuert, verdünnt und potentiometrisch mit 0,1N  $AgNO_3$  titriert. Die Reaktionen wurden gewöhnlich bis zum 80–90%-Umsatz des Epichlorhydrins verfolgt.

#### SUMMARY

The reactions of epichlorhydrin with hydroxide and phenolate ions in water are shown to proceed by the same mechanism as the reactions of other epoxides with nucleophilic reagents, and not by direct attack on the halogen-substituted carbon. The effect of solvent composition on the linear free energy correlations, like the equation of SWAIN & SCOTT, is discussed on the basis of recent literature data.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. PARKER & N. S. ISAACS, Chem. Reviews *59*, 737 (1959).  
 [2] A. A. FROST & R. G. PEARSON, «Kinetics and Mechanism», John Wiley and Sons, Inc., New York 1962, p. 288.  
 [3] J. K. ADDY & R. E. PARKER, J. chem. Soc. *1963*, 915; *1965*, 644.  
 [4] E. A. S. CAVELL, R. E. PARKER & A. W. SCAPLEHORN, J. chem. Soc. *1965*, 4780.  
 [5] W. FISCH, Chimia *16*, 66 (1962).  
 [6] P. BALLINGER & F. A. LONG, J. Amer. chem. Soc. *81*, 2347 (1959); C. G. SWAIN, A. D. KETLEY & R. F. W. BADER, *ibid.* *81*, 2353 (1959); D. PORRET, Helv. *24*, 80 E (1941); *27*, 1321 (1944).  
 [7] A. M. EASTHAM & G. A. LATREMOUILLE, Canad. J. Chemistry *30*, 169 (1952).  
 [8] J. N. BRÖNSTED, M. KILPATRICK & M. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. *51*, 428 (1929).  
 [9] P. O. I. VIRTANEN, Ann. Acad. Sci. fennicae *A 124*, 9 (1963).  
 [10] W. L. PETTY & P. L. NICHOLS, JR., J. Amer. chem. Soc. *76*, 4385 (1954).  
 [11] C. G. SWAIN & C. B. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. *75*, 141 (1953).  
 [12] P. O. I. VIRTANEN, Suomen Kemistilehti *B 38*, 135 (1965).

## 206. Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid

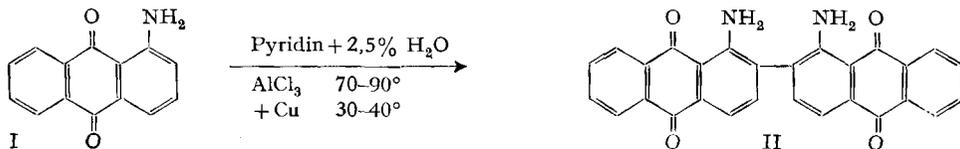
## 1. Mitteilung

Über Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und  
 1-Amino-anthrachinon-2-sulfonsäure  
 in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze

von A. K. Wick

(3. VI. 66)

Nach einem Patent von MIEG [1] kondensiert sich 1-Aminoanthrachinon (I) in einer Schmelze von wasserhaltigem (2,5%) Pyridin und Aluminiumchlorid bei 70–90° zu 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl (II). Kupferpulver wirkt als Katalysator und lässt die Reaktion schon bei 30–40° eintreten, wobei gleichzeitig ein reineres Produkt in grösserer Ausbeute entsteht [2].



Im Anschluss an die Nacharbeitung dieser Angaben, welche sich mit 75-proz. Ausbeute unter Anwendung des Kupferkatalysators bei 80–85°<sup>1)</sup> gut reproduzieren liessen, schien es von Interesse, das Verhalten von 1-Aminoanthraquinonen mit besetzter 2-Stellung unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

Im Hinblick auf eine neue Synthesemöglichkeit für die auch technisch interessante 4,4'-Diamino-1,1'-dianthraquinonyl-3,3'-disulfonsäure (IV) wurde als Untersuchungs-

<sup>1)</sup> Bei tieferen Temperaturen tritt die Reaktion nicht immer ein.