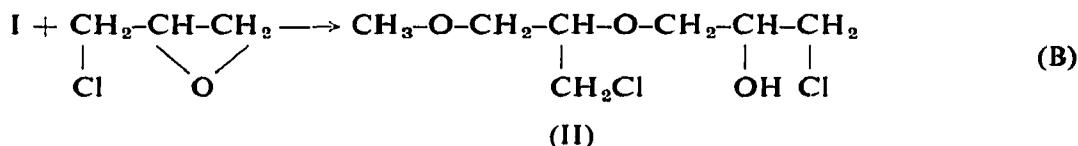




Die Herstellung von 1-Methoxy-3-chlor-2-propanol ( $C_\alpha$ -Äther) ist bereits von mehreren Autoren<sup>1-7</sup> beschrieben worden. Dagegen wurde 1-Methoxy-1-chlormethyl-2-äthanol ( $C_\beta$ -Äther) bisher nicht isoliert.

Da sich an die entstandene Hydroxylgruppe ein weiteres Monomermolekül anlagern kann, schreitet die Reaktion bis zur Erreichung des gewünschten Polyadditionsgrades oder bis zur Erschöpfung des Monomers fort. Im Falle von Methanol verläuft als erste Wachstumsstufe die Reaktion



Die entstandene Verbindung ist eine Kombination von  $\alpha,\alpha$ -Äthern. Theoretisch können auch Verbindungen mit den Kombinationen  $\alpha,\beta$ ,  $\beta,\alpha$  und  $\beta,\beta$  entstehen.

Während bei der Reaktion von einem Molekül Methanol mit einem Molekül Epichlorhydrin nur zwei Isomere entstehen können, wächst bei der Reaktion mit einem weiteren Molekül Epichlorhydrin die Zahl der möglichen Isomere auf vier. Nach der Reaktion des dritten Epichlorhydrinmoleküls gibt es bereits acht mögliche Isomere ( $\alpha,\alpha,\alpha$ ,  $\alpha,\alpha,\beta$ ,  $\alpha,\beta,\alpha$ ,  $\beta,\alpha,\alpha$ ,  $\alpha,\beta,\beta$ ,  $\beta,\alpha,\beta$ ,  $\beta,\beta,\alpha$ ,  $\beta,\beta,\beta$ ). Da jede Kombination stets unter Bildung des  $\alpha$ -Äthers (Bildung sekundärer Hydroxylgruppe) oder  $\beta$ -Äthers (Bildung primärer Hydroxylgruppe) reagieren kann, ist in der  $n$ -ten Polyadditionsstufe des Epichlorhydrins theoretisch die Entstehung von  $2^n$  Isomeren möglich. Dies ist in Bezug auf eine Trennung und Identifizierung eine unangenehm hohe Zahl.

Die entstandenen sowie Ausgangshydroxylgruppen wetteifern gegenseitig um das freie Epichlorhydrin. Es kommt zu irreversibelen nachfolgenden Konkurrenzreaktionen. Aus kinetischen Versuchen<sup>7,8</sup>, die im Überschuss der Hydroxylverbindung durchgeführt wurden, wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der mit Bortrifluorid-diäthylätherat katalysierten Reaktion B etwa dreimal schneller als die der Reaktion A ist. Es wird vorausgesetzt, dass nur  $\alpha$ - bzw.  $\alpha,\alpha$ -Isomere entstehen. Der Reaktionsmechanismus beider Reaktionen ist derselbe.

Mit Hilfe des mathematischen Modells<sup>9</sup>, welches unter der Voraussetzung gleicher Reaktionsgeschwindigkeiten aller Wachstumsstufen zusammengestellt wurde, kann für verschiedene  $K$ -Werte (Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstums- zur Startreaktion) die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Augenblick des völligen Durchreagierens des Epichlorhydrins bei verschiedenen Ausgangsmolverhältnissen von Epichlorhydrin zu Methanol ( $Q$ ) berechnet werden. Die Änderung des Gehaltes an nicht abgereagertem Methanol sowie der entstandenen Anlagerungszwischenprodukte mit der Änderung des  $Q$ -Wertes ist für verschiedene  $K$ -Werte charakteristisch. Durch einen Vergleich der tatsächlichen Zusammensetzung mit einer Reihe von Berechnungen des mathematischen Modells kann der wahrscheinliche  $K$ -Wert für die untersuchte Reaktion bestimmt oder der aus kinetischen Messungen erhaltene  $K$ -Wert überprüft werden. Während es bei  $K > 1$  schwierig ist, die kinetischen Versuche so anzuordnen, dass die Polyaddition höherer Grade nicht zur Geltung kommt, entfällt diese Schwierigkeit bei der Verwendung von Resultaten, die mit Hilfe der Gaschromatographie bzw. einer anderen analytischen Methode er-

halten wurden, die Angaben über den Gehalt wenigstens einer im Reaktionsgemisch enthaltenen Verbindung liefert.

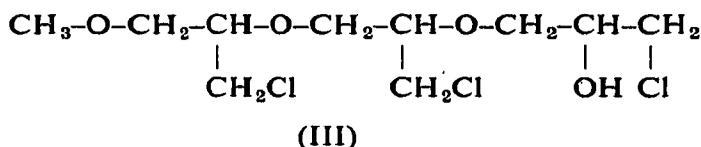
Gegen eine Anwendung der Papierchromatographie spricht der zu niedrige Siedepunkt der Verbindung I. Deshalb haben wir zur Trennung die Gaschromatographie herangezogen. Die Verbindung I ist bereits früher mit Hilfe dieser Methode<sup>9,10</sup> nachgewiesen worden, die Verbindung II bzw. höhere Verbindungen wurden bisher nicht identifiziert.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *Darstellung der Standardverbindungen*

Zur Darstellung der zu untersuchenden Verbindungen wurde Epichlorhydrin verwendet, das zweimal auf Kolonnen mit 5 bzw. 40 Böden rektifiziert worden war: Aufgefangen wurde die Fraktion K.p. = 115.0–116.0 °C/743 Torr bei der ersten und K.p. = 115.8 °/750 Torr bei der zweiten Rektifizierung. Der Gehalt an Epoxydgruppen betrug 99.98 % d.Th.<sup>11</sup>. Die Reinheit laut Gaschromatographie war 99.8 % (berechnet ohne Eichung und bei Anwendung der maximalen Geräteempfindlichkeit). Methanol p.a. wurde von Lachema (Brno, Tschechoslowakei) bezogen.

Als Standardverbindungen wurden die Verbindungen I, II und III



dargestellt und verwendet.

Im vorgelegten Methanol und Bortrifluoriddiäthylätherat wurde gleichmässig Epichlorhydrin eingetroppt (in einer dem gewählten  $Q$ -Wert entsprechenden Menge). Die Temperatur von 50° wurde auch nach beendeter Zugabe bis zum völligen Abreagieren des Epichlorhydrins aufrechterhalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch durch Mischen mit feingepulvertem Natriumkarbonat neutralisiert. Festteilchen wurden abfiltriert und das Filtrat wurde einer wiederholten fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die erhaltenen Äther sind bei normaler Temperatur farblose Flüssigkeiten. Eine Übersicht ihrer physikalisch-chemischen Daten ist in Tabelle I wiedergegeben. Angaben anderer Autoren wurden in Klammern gesetzt. Der Chlorgehalt wurde nach Lidařik<sup>12</sup>, und der Hydroxylgruppengehalt durch Acetylierung mit Acetanhydrid<sup>13</sup> bestimmt.

Die Berechnungen wurden mit dem Computer National Elliott 803B mit Hilfe des früher beschriebenen Programmes<sup>9</sup> durchgeführt.

### *Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen*

Die verwendete Glaskolonne war 200 cm × 0.3 cm i.D., 10% Silikonpolymer SE-30 auf Chromaton N-AW-DMCS, Körnung 0.20 bis 0.25 mm. Die Temperatur des Verdampfers war 280°, die der Kolonne bei isothermaler Analyse 220° und bei programmierter Analyse 200 bis 280° (5°/min) und die des Flammenionisationsdetektors

TABELLE I  
CHARAKTERISTIK DER STANDARDVERBINDUNGEN

| Verbindung | Gehalt in Äquiv. (pro 100 g) |                | Siedepunkt<br>(°C/Torr) | $n_D^{25}$ | $d_4^{25}$ | $R_M$  | Lit.  |
|------------|------------------------------|----------------|-------------------------|------------|------------|--------|-------|
|            | Chlor                        | Hydroxygruppen |                         |            |            |        |       |
|            | Theor.                       | Gef.           |                         |            |            | Theor. | Gef.  |
| I          | 0.8027                       | 0.8004         | 79-79.3/23              | 1.4437     | 1.1568     | 28.70  | 28.59 |
|            |                              | 0.8027         | 76.5/20                 | 1.4422     | 1.1570     |        | 28.49 |
|            |                              |                | 170/760                 |            |            |        |       |
|            |                              |                | 170.5-171.5/760         |            |            |        |       |
|            |                              |                | 173/760                 |            |            |        |       |
|            |                              |                | 94-96/50                | 1.4488*    | 1.1647**   |        |       |
|            |                              |                |                         |            |            |        |       |
| II         | 0.9212                       | 0.9299         | 77.1-77.6/0.1           | 1.4679     | 1.2304     | 49.06  | 49.04 |
|            |                              |                | 159-160.2/21            | 1.4722‡    | 1.2457**   |        | 48.81 |
| III        | 0.9689                       | 0.9717         | 158-162/1.5             | 1.4790     |            |        |       |
| IV         | 0.9946                       | 0.9800         | 165-170/0.7             | 1.4858     |            |        |       |

\* Temperatur: 15.4°.

\*\* Temperatur: 20°.

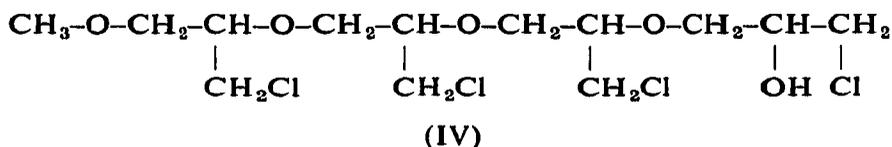
‡ Temperatur: 19.3°.

280°. Die Durchflussmenge des Trägergases (Stickstoff) war 25 ml/min. Der Fractovap GV, Modell 200, war von Carlo Erba (Milan, Italien).

Bei der Identifizierung der Verbindungen betrug die Temperatur im Thermostat 220°. Bei der Analyse des Reaktionsgemisches wurde mit programmierter Temperatur 200° bis 280° (5°/min) gearbeitet.

#### Qualitative und quantitative Auswertung der Reaktionsprodukte

Für die qualitative und quantitative Auswertung der Reaktionsprodukte von Methanol mit Epichlorhydrin wurden die Verbindungen I, II und III dargestellt. Es ist nicht gelungen, die Verbindung IV



darzustellen, weil ihr Siedepunkt zu hoch und ihr Anteil in den Reaktionsprodukten zu gering ist. Je höher der Additionsgrad des Zwischenproduktes ist, desto reichhaltiger ist das Gemisch, aus dem die gewünschte Verbindung isoliert werden muss. Es ist uns nur gelungen, diese Verbindung zu konzentrieren (siehe Tabelle I). Die Identifizierung der Hauptisomere der Verbindungen I, II und III wurde durch den Vergleich mit den Elutionszeiten der Standardverbindungen vorgenommen. Die Identifizierung der übrigen Isomere wurde mit Hilfe der graphischen Abhängigkeit des Logarithmus der Elutionszeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül durchgeführt. Die Elutionszeiten sind in Tabelle II angegeben. Zwei mit \* gekennzeichnete Isomere

TABELLE II

#### ELUTIONSZEITEN DER GEFUNDENEN ISOMERE

Die Elutionszeiten sind in Minuten angegeben.

| Verbindung | Isomer |      |      |      |      |      |       |       |
|------------|--------|------|------|------|------|------|-------|-------|
|            | A      | B    | C    | D    | E    | F    | G     | H     |
| I          |        |      |      |      | 0.5  | 0.6  |       |       |
| II         |        |      | 1.6  | 1.9  | 2.1  | 2.4  |       |       |
| III        | 5.0    | 5.5  | 7.0  | 7.9  | 9.2  | 10.0 | 10.7  | 11.9  |
| IV         | 22.5   | 23.4 | 24.5 | 32.2 | 38.2 | 41.4 | 43.7* | 48.4* |

\* Diese Isomere wurden nur aus dem Diagramm abgelesen.

wurden nicht gefunden, die zugehörigen Zeiten wurden aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit abgelesen (siehe Fig. 1).

Für die quantitative Auswertung der Reaktionsgemische wurden für die Hauptisomere der Verbindungen I, II und III Korrekturfaktoren mit Hilfe künstlicher Standardverbindungen von I, II und III ermittelt. Die Faktoren für II und III wurden auf den Faktor von I bezogen. Die resultierenden Faktoren sind: für die Verbindung I = 1, für II = 1.2 und für III = 1.42.

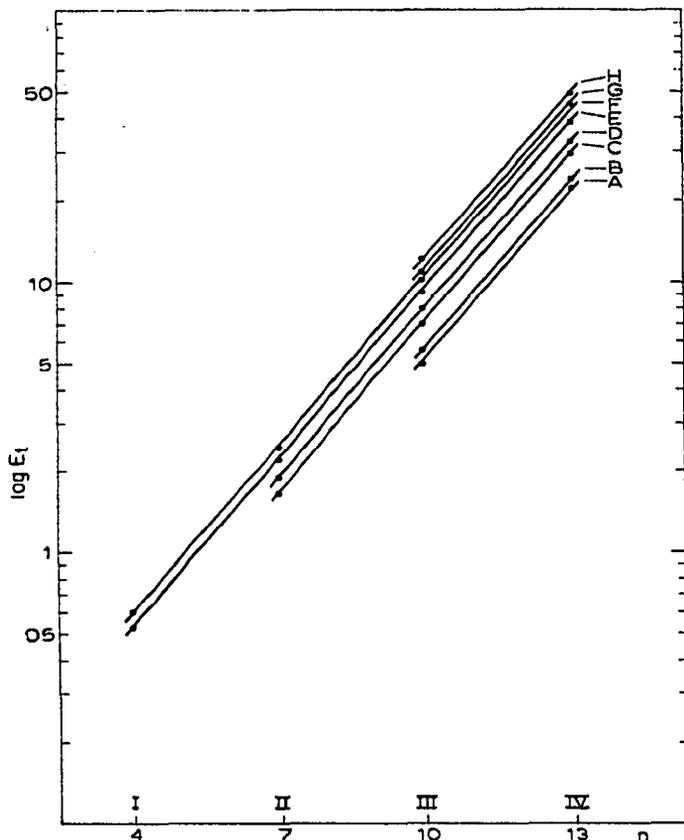


Fig. 1. Abhängigkeit des Logarithmus der Elutionszeiten von der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Isomeren der Verbindungen I bis IV bei 220°. Die Verbindung I hat vier, die Verbindung II sieben, die Verbindung III zehn und die Verbindung IV dreizehn Kohlenstoffatome im Molekül.

Tabelle III enthält die Konzentrationen der einzelnen Additionsstufen (3-Chlor-2-hydroxypropyläther) der Rohaddukte, die aus den Peakflächen berechnet wurden. Durch Multiplikation mit den Korrekturfaktoren wurden korrigierte Werte erhalten. Weil die Verbindungen höherer Additionsstufen nicht identifiziert wurden,

TABELLE III

UNKORRIGIERTE UND KORRIGIERTE WERTE DER VERBINDUNGEN I BIS IV FÜR IM BEREICH DES MOLVERHÄLTNISSSES  $Q = 1/3$  BIS 5 DARGESTELLTE ADDUKTE

| Q   | Unkorrigiert |      |      |      | Korrigiert |      |      |
|-----|--------------|------|------|------|------------|------|------|
|     | I            | II   | III  | IV   | I          | II   | III  |
| 1/3 | 92.6         | 3.8  | —    | —    | 96.2       | 4.6  | —    |
| 1   | 82.4         | 15.7 | 1.8  | —    | 82.4       | 18.9 | 2.6  |
| 2   | 35.0         | 36.2 | 16.3 | 12.5 | 35.0       | 43.6 | 23.1 |
| 3   | 17.1         | 26.6 | 24.6 | 31.6 | 17.1       | 31.9 | 35.0 |
| 4   | 10.4         | 20.6 | 24.4 | 44.1 | 10.4       | 24.8 | 34.7 |
| 5   | 8.1          | 11.8 | 23.9 | 56.2 | 8.1        | 14.1 | 33.9 |

können nur die bei den Werten  $Q = 1/3$  und 1 erhaltenen Produkte für absolute gehalten werden. In den übrigen Fällen dann nur als relativer Ausdruck des gegenseitigen Verhältnisses der vier ersten untersuchten Additionsstufen. Auf Grund des Charakters der Chromatogramme kann angenommen werden, dass die Verteilungskurven hinter der Verbindung IV steiler zu niedrigeren Werten abfallen als davor.

## DISKUSSION

Wie aus der Theorie folgt, können bei der Reaktion von Methanol mit Epichlorhydrin  $2^n$  Isomere entstehen, wobei  $n$  dem Polyadditionsgrad entspricht. Von entscheidender Bedeutung ist das Ausgangsmolverhältnis  $Q$  und das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Wachstums- zur Startreaktion.

Obleich bei der Darstellung der Standardverbindungen I, II und III die Molverhältnisse so gewählt wurden, dass nur die Entstehung der Hauptverbindung unterstützt wird, zeigte sich, dass in Wirklichkeit neben den Grundisomeren des gewünschten Additionsgrades auch eine kleine Menge von Nebenisomeren dieses Grades sowie auch eine gewisse Menge von Isomeren der Nachbaradditionsgrade entsteht. Durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum ist es gelungen, den Gehalt an Isomeren der Nachbaradditionsgrade auf ein gewisses Mass herabzusetzen, das auch nach längerer Destillation konstant blieb. Der Gehalt an Nebenisomeren des untersuchten Additionsgrades blieb im Bereich 0.5–1%. Der Gehalt an Beimischungen in den einzelnen Standardverbindungen ist in Tabelle IV angegeben.

TABELLE IV

VERTEILUNG DER VERUNREINIGUNGEN IN DEN VERBINDUNGEN I BIS IV NACH WIEDERHOLTER FRAKTIONIRTER DESTILLATION IM VAKUUM

Relative Anteile.

| Verbindung | Summe der Isomeren der Verbindung |      |      |      |
|------------|-----------------------------------|------|------|------|
|            | I                                 | II   | III  | IV   |
| I          | 99.2                              | 0.8  | —    | —    |
| II         | 1.2                               | 97.9 | 0.9  | —    |
| III        | 1.1                               | 6.1  | 7.5  | 5.3  |
| IV         | 0.7                               | 0.8  | 83.0 | 15.5 |

Aus dem Chromatogramm in Fig. 2 ist zu sehen, dass bei jeder Additionsstufe ein Hauptisomer zusammen mit einer kleineren Menge weiterer Isomere entsteht. Durch Einzeichnung dieser Isomere der einzelnen Additionsstufen in die graphische Abhängigkeit des Logarithmus der Elutionszeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül (Fig. 1) zeigte sich, dass der Verbindung I zwei Isomere, der Verbindung II vier Isomere und der Verbindung III acht Isomere zugeordnet werden können. Dies entspricht völlig der Theorie. Bei der Verbindung IV wurden nur sechs Isomere gefunden. Nach den Voraussetzungen sollten es sechzehn sein. Aus dem Chromatogramm ist zu ersehen, dass die Trennung der Isomere bei allen Verbindungen (I bis IV) schlecht ist und am schlechtesten gerade bei der Verbindung IV. Im Hinblick auf

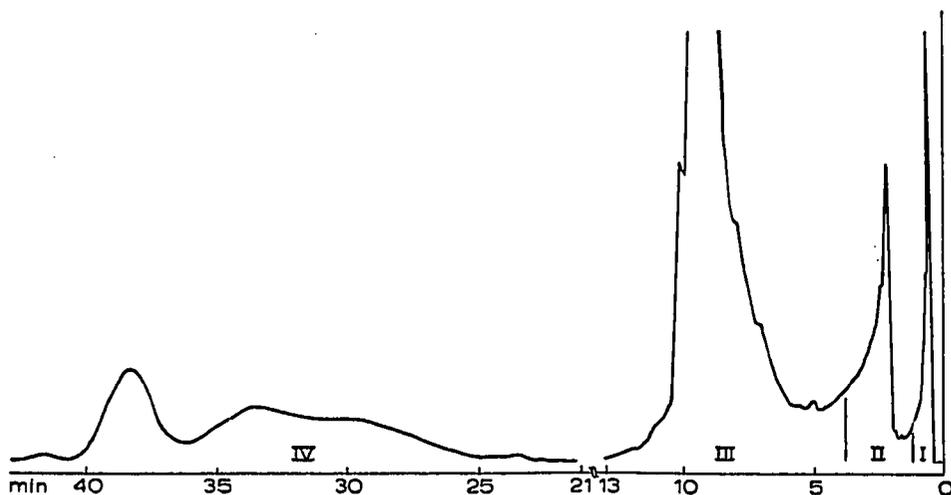


Fig. 2. Chromatogramm des bei  $Q = 4$  dargestellten Rohadduktes der Reaktion von Epichlorhydrin mit Methanol.

die hohe Zahl von Isomeren kommt es zu einer Koinzidenz ihrer Peaks, und es dürften nur Umhüllungskurven (Überlappung) einiger Isomere entstehen. Als Hauptisomere sehen wir die Kombinationen "α" an.

In Tabelle V sind die erhaltenen Gewichtsverhältnisse der Verbindungen I, II und III (korrigiert) bei verschiedenen Ausgangsmolverhältnissen  $Q$  mit den mit Hilfe des mathematischen Modells für einige  $K$ -Werte berechneten verglichen. Wie sich zeigte, verläuft die Polyaddition von Epichlorhydrin an Methanol langsamer als aus den kinetischen Untersuchungen<sup>7,8</sup> folgt ( $K = 3.075$ ). Zu einem ähnlichen Ergebnis<sup>14</sup> ist man auch bei einem Vergleich der Qualität von Butylglycidyläthern, die bei verschiedenen Ausgangsmolverhältnissen von Epichlorhydrin zu Butanol gewonnen wurden, mit den theoretisch berechneten Werten bei verschiedenen Geschwindigkeitsverhältnissen der Wachstums- zur Startreaktion gekommen. In unserem Fall gibt es die beste Übereinstimmung bei Produkten bei  $Q = 1/3$  und 1, wenn  $K = 0.1$  angenommen wird. Das bedeutet, dass gegen Erwartung die Wachstumsreaktion langsamer als die Startreaktion verläuft. Da bei höheren  $Q$ -Werten die höhe-

TABELLE V

VERGLEICH DER TATSÄCHLICHEN UND BERECHNETEN GEWICHTSVERHÄLTNISSSE DER VERBINDUNGEN I, II UND III BEI VERSCHIEDENEN WERTEN  $Q$  UND  $K$

| $Q$ | Tatsächliche Werte | Berechnete Werte |             |             |             |             |
|-----|--------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|     |                    | $K = 0.1$        | $K = 0.5$   | $K = 1.0$   | $K = 3.075$ | $K = 5.0$   |
| 1/3 | 1:0.05             | 1:0.04           | 1:0.18:0.02 | 1:0.30:0.05 | 1:0.68:0.26 | 1:0.89:0.47 |
| 1   | 1:0.23:0.03        | 1:0.24:0.03      | 1:0.62:0.20 | 1:0.87:0.41 | 1:1.36:1.13 | 1:1.55:1.56 |
| 2   | 1:1.25:0.66        | 1:1.72:1.23      | 1:1.65:1.33 | 1:1.74:1.66 | 1:1.91:2.42 | 1:1.93:2.68 |
| 3   | 1:1.87:2.05        | 1:3.50:4.90      | 1:2.96:4.05 | 1:2.59:3.61 | 1:2.24:3.44 | 1:2.09:3.29 |
| 4   | 1:2.39:3.34        | 1:3:4.5          |             |             |             |             |
| 5   | 1:1.74:4.17        | 1:7.1:20.2       |             |             |             |             |

ren Additionsstufen deutlich langsamer zunehmen, kann nicht die Reaktionsgeschwindigkeit aller Wachstumsreaktionen für gleich gehalten werden. Es kommt wahrscheinlich zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit des Wachstums mit dem Wachstum des Zwischenproduktmoleküls. Trotzdem entstehen so reichhaltige Gemische, dass es auch mit Hilfe der Gaschromatographie schwierig ist, diese völlig zu trennen und zu beschreiben.

#### LITERATUR

- 1 H. Flores-Gallardo und C. B. Pollard, *J. Org. Chem.*, 12 (1947) 831.
- 2 K. E. Marple, E. C. Shokal und T. W. Ewans, *U.S. Pat.*, 2,260,753 (1939).
- 3 IG Farben, *Fr. Pat.*, 697,786.
- 4 A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, 10 (1940) 981.
- 5 L. Blanchard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 39 (1926) 1263.
- 6 J. Novák und J. Řezníček, *J. Chromatogr.*, 43 (1969) 437.
- 7 S. Sekiguchi, I. Takase und K. Matsui, *Kogyo Kagaku Zasshi (Chem. High Polym.)*, 66 (1963) 1827.
- 8 S. Sekiguchi, I. Takase und K. Matsui, *Kogyo Kagaku Zasshi (Chem. High Polym.)*, 68 (1965) 945.
- 9 J. Novák und V. Šváb, *Makromol. Chem.*, 168 (1973) 131
- 10 S. Sekiguchi und S. Ishii, *Kogyo Kagaku Zasshi (Chem. High Polym.)*, 70 (1967) 46.
- 11 D. W. Knoll, *Chicago Meet. Amer. Chem. Soc.*, 18 (1958) 2.
- 12 M. Lidařík, *Kunstst. Plast.*, 6 (1959) 16.
- 13 A. Bring und F. Kadleček, *Plaste Kautsch.*, 5 (1958) 43.
- 14 J. Novák, *Agnew. Makromol. Chem.*, 35 (1974) 169