

## Kinetik der Umsetzung von Formaldehyd mit 2,6-Dimethyl-4-propenylphenol in alkalischem Medium

Von

H. Griengl und W. Sieber

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1973)

### *Kinetics of the Reaction of Formaldehyde with 2,6-Dimethyl-4-propenylphenol in Alkaline Medium*

The *Prins* reaction of formaldehyde is also in alkaline medium of first order for both formaldehyde and olefin, as shown by an investigation of the reaction with 2,6-dimethyl-4-propenylphenol. Mechanistic implications are discussed.

Die Umsetzung von Formaldehyd mit Olefinen in saurem Medium (*Prins*-Reaktion) folgt in den untersuchten Beispielen einer Geschwindigkeitsbeziehung erster Ordnung bezüglich jedes Reaktanten<sup>1, 2, 3</sup>. Damit sind Reaktionsmechanismen ausgeschlossen, welche die Beteiligung von zwei Molekülen Formaldehyd im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beinhalten<sup>4</sup>.

Zur Bestimmung von Reaktionsordnung und Aktivierungsparametern, und um die Geschwindigkeit des langsamsten Reaktionsschritts in Relation zu Parallel-, vor- oder nachgeschalteten Reaktionen setzen zu können<sup>5</sup>, untersuchten wir die Kinetik der *Prins*-Reaktion in alkalischem Medium<sup>6</sup> mit 2,6-Dimethyl-4-propenylphenol (1) als Modellsubstanz<sup>5</sup>.

### Ergebnisse

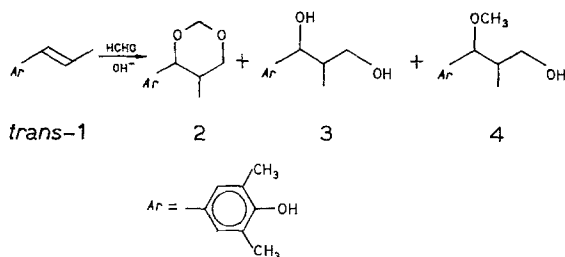
*Trans*-1 ergibt in wäbr. NaOH bei Raumtemp. in Gegenwart eines etwa 10<sup>3</sup>fachen molaren Überschusses Formaldehyd zu mindestens 95% das 1,3-Dioxan 2 neben wenig 3 und 4<sup>5</sup>.

Für eine Reaktion zweiter Ordnung gilt bei Vorliegen eines großen Überschusses an Formaldehyd

$$-\frac{dc_{\text{Olef}}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{Form}} \cdot c_{\text{Olef}} = k'_{\text{Prins}} \cdot c_{\text{Olef}} \quad (1)$$

mit

$$k'_{\text{Prins}} = k_2 \cdot c_{\text{Form}} \text{ bzw. } k_2 = \frac{k'_{\text{Prins}}}{c_{\text{Form}}} \quad (2)$$



Die Änderung der Konzentration von 1 kann im UV bei 286 nm bequem verfolgt werden, wobei die gemessene Extinktion um die ebenfalls in diesem Bereich erfolgende Absorption des gebildeten 2 zu korrigieren ist. Die auf diese Weise bei verschiedenen Formaldehyd-Konzentrationen (jeweils etwa  $10^6$ -facher molarer Überschuß) bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k'_{\text{Prins}}$  entspricht bis zu einer Halbwertszeit einem Zeitgesetz erster Ordnung, nimmt jedoch bei längerer Reaktionsdauer ab, da die parallel verlaufende *Cannizzaro*-Reaktion die Formaldehyd-Konzentration verringert. Berücksichtigt man diese Abnahme, so ist  $k'_{\text{Prins}}$  im gesamten beobachteten Bereich (etwa 3 Halbwertszeiten) konstant.

Auftragung von  $k'_{\text{Prins}}$  gegen die Formaldehyd-Konzentration ergibt bis zu über 3 Mol/l Linearität, d. h. die Umsetzung ist erster Ordnung auch in bezug auf Formaldehyd. Zwischen 3 und 6 Mol/l nimmt die

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter

	Temp., °C	$k_2 \cdot 10^5$ <sup>a, b</sup> Mol/sec, l	$E_a$ <sup>d</sup> kcal/Mol	$\Delta H^\ddagger$ <sup>d</sup> kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ <sup>e</sup> kcal/Grd., Mol
<i>cis</i> -1	13,0	1,12 <sup>c</sup>	19,0	18,4	— 18,4
	21,7	3,57			
	28,0	7,03			
	31,1	9,69			
<i>trans</i> -1	16,9	10,6	17,1	16,6	— 21,6
	21,8	17,6			
	25,1	24,2			
	29,4	35,7			

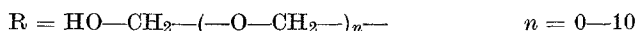
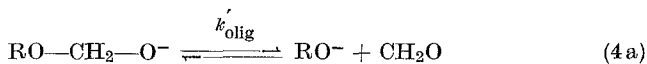
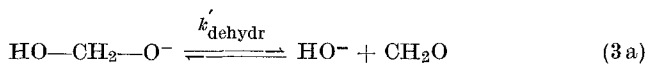
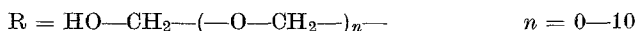
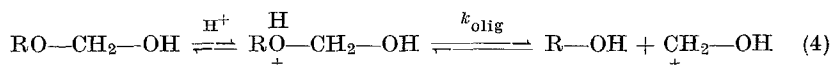
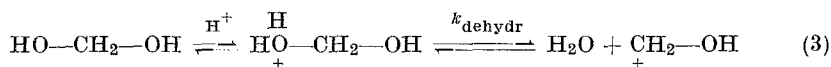
<sup>a</sup>  $c_{\text{Form}}$  3,13 Mol/l. <sup>b</sup> Mittelwert mehrerer Messungen, mittlerer Fehler  $\pm 3\%$ . <sup>c</sup>  $c_{\text{Form}}$  6,52 Mol/l. <sup>d</sup> Mittlerer Fehler  $\pm 0,05$ . <sup>e</sup> Mittlerer Fehler  $\pm 0,2$ .

Gesamtreaktionsordnung scheinbar ab. Messungen bei höheren Konzentrationen waren nicht möglich, da dann die Umsetzung zu rasch verläuft, um mit der gewählten Methode kinetisch erfaßt werden zu können.

### Diskussion

Wie im sauren Medium folgt die *Prins*-Reaktion auch in alkalischem Medium bezüglich des Formaldehyds einer Geschwindigkeitsbeziehung erster Ordnung. Der langsamste Schritt der Reaktionsfolge ist der Zusammentritt eines Moleküls Olefin mit einem Molekül Formaldehyd; die weitere Umsetzung zum Dioxan **2** erfolgt in Übereinstimmung mit dem für die *Prins*-Reaktion in alkalischem Medium formulierten Mechanismus<sup>5</sup> rasch.

In allen kinetisch untersuchten *Prins*-Reaktionen wurde eine scheinbare Abnahme der Reaktionsordnung mit steigender Formaldehyd-Konzentration gefunden<sup>1, 2, 3, 11</sup>. Der Grund liegt darin\*, daß Formaldehyd in wäbr. Lösung praktisch ausschließlich als Methylendiol oder in Form oligomerer Hydrate vorliegt. Die Lage des Gleichgewichts zwischen Monomerem und Oligomeren ist von der Gesamtkonzentration an Formaldehyd abhängig<sup>7a, 8</sup>. In bezug auf die Kinetik der *Prins*-Reaktion entspricht die Freisetzung von Formaldehyd aus Methylendiol (3) und den Halbacetal-Endgruppen der Oligomeren (4) einem vorgelagerten Gleichgewicht<sup>10</sup>.



Die Geschwindigkeitskonstanten von Dehydratisierung und Abbau der Oligomeren sind dabei mindestens um den Faktor  $10^3$  größer als die Geschwindigkeitskonstanten von *Prins*-Reaktionen sowohl in saurem wie auch in alkalischem Medium<sup>9</sup>.

\* Bezüglich einer anderen Interpretation kinetischer Untersuchungen in Eisessig vgl.<sup>11</sup>.

In (1) und (2) gilt daher für  $c_{\text{Form}}$  nicht die analytisch bestimmte Gesamtkonzentration an Formaldehyd, sondern die Gesamtkonzentration jener Species, die im vorgelagerten Gleichgewicht je ein Molekül Formaldehyd freisetzen, d. h.  $c_{\text{CH}_2(\text{OH})_2} + c_{\text{Oligomere}}$ . Bei höherer analytisch bestimmter Gesamtkonzentration an Formaldehyd nimmt  $c_{\text{CH}_2(\text{OH})_2}$  ab und der Anteil an höheren Oligomeren zu. Die für die *Prins*-

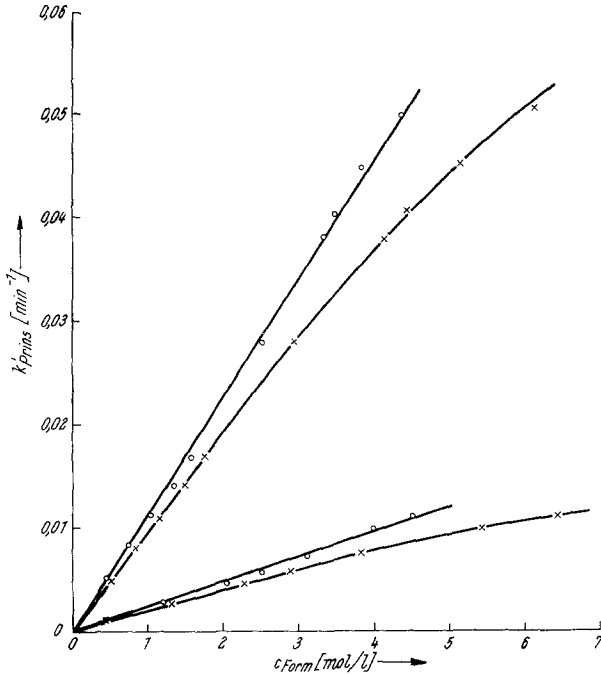


Abb. 1.  $k'_{\text{Prins}}$  als Funktion von  $c_{\text{Form}}$ .

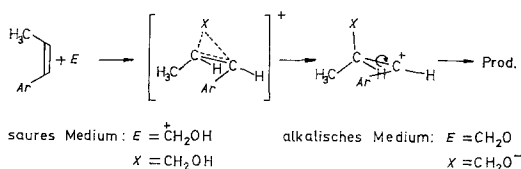
— x —:  $c_{\text{Form}}$  = analytisch bestimmte Gesamtkonz.; — o —:  $c_{\text{Form}}$  =  $c_{\text{CH}_2(\text{OH})_2} + c_{\text{Oligomere}}$

Reaktion effektive Konzentration  $c_{\text{CH}_2(\text{OH})_2} + c_{\text{Oligomere}}$  ist daher nicht linear von der analytisch bestimmten Gesamtkonzentration an Formaldehyd abhängig.  $k_2$  wird bei höherer Formaldehyd-Konzentration scheinbar kleiner als einer zweiten Ordnung bezüglich Formaldehyd und Olefin entspräche, sofern das Dehydratisierungs- und Oligomerisierungsgleichgewicht unberücksichtigt bleibt. Dieses ist allerdings für alkalische Formaldehydlösungen noch nicht bestimmt. Daher wurden in Abb. 1 die Werte für neutrale Lösungen verwendet<sup>7a, 8</sup>; dies ist gerechtfertigt, weil im betrachteten Bereich der Formaldehyd-Konzentration

die Lage des Hydratisierungs- und Oligomerisierungsgleichgewichts vom pH-Wert unbeeinflusst bleibt<sup>8b</sup>.

Die raschere Umsetzung von *trans*-Propenylbenzolen im Vergleich zum *cis*-Isomeren wurde auch bei der *Prins*-Reaktion in saurem Medium beobachtet, wobei in diesem Fall das Verhältnis  $k_{trans} : k_{cis}$  bei 25 °C, unabhängig von den Kernsubstituenten (*m*- und *p*-CH<sub>3</sub>, -Cl; *m*-NO<sub>2</sub>), 3,7 beträgt<sup>1d</sup> (alkalisches Medium:  $k_{trans-1}/k_{cis-1} = 4,8$ ). Sowohl für das *cis*- wie für das *trans*-Olefin ist die Reaktionskonstante  $\rho$  der säurekatalysierten Umsetzung — 3,28 und korreliert mit  $\sigma^+$ -Werten. Dies deutet darauf hin, daß im Übergangszustand ein deutlich positiviertes Zentrum in Konjugation zum aromatischen Ring steht, wobei die Wechselwirkung mit dem Phenylring im *cis*- und *trans*-Isomeren die gleiche ist. Die größere Aktivierungsenergie der Umsetzung des *cis*-Olefins muß daher von einer im *trans*-Übergangszustand nicht vorhandenen, ungünstigen sterischen Wechselwirkung herrühren.

Diesen experimentellen Ergebnissen wird die Annahme eines unsymmetrischen überbrückten Ions als Übergangszustand gerecht (siehe auch <sup>1e</sup>).



Die an der vorliegenden Modellreaktion bestimmten Aktivierungsenthalpien stimmen in der Größenordnung mit den Werten für kernsubstituierte Styrole in saurem Medium<sup>1c</sup> überein, die Aktivierungsentropien sind dagegen in der säurekatalysierten Reaktion bedeutend stärker negativ.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für Unterstützung im Rahmen des Projekts Nr. 1272 und Herrn Prof. Dr. H. Weidmann für sein Interesse und die Förderung der vorliegenden Arbeit. Die numerische Berechnung erfolgte an der Univac 494 des Rechenzentrums Graz.

### Experimenteller Teil

#### Reaktionsprodukte bei den Versuchsbedingungen der kinetischen Untersuchungen

Eine Mischung von 490 ml *n*-NaOH und 500 ml 37,75proz. Formaldehydlösung wurde bei 20,0° gehalten, mit 10 ml einer Lösung von 600 mg *trans*-1<sup>5</sup> in 10 ml *n*-NaOH versetzt und 90 Min. stehengelassen. Nach Neutrali-

sation mit *n*-HCl wurde zweimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt und die äther. Phase getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Eindampfen im Vak. gab ein farbloses Öl, das bald durchkristallisierte. Dünnschichtchromatographische Untersuchung<sup>5</sup> ( $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  95 : 5) zeigte nur **2** und spurenweise **3** und **4**. Im NMR-Spektrum (in Pyridin) ist nur **2** feststellbar.

#### Bestimmung des Formaldehyd-Verbrauchs durch die Cannizzaro-Reaktion

Wäßrige, alkal. Formaldehydlösungen wurden den Bedingungen der kinetischen Untersuchungen unterworfen, und die Abnahme des Formaldehydgehalts aus aliquoten Anteilen mittels Sulfittitration<sup>7b, 12</sup> bestimmt.

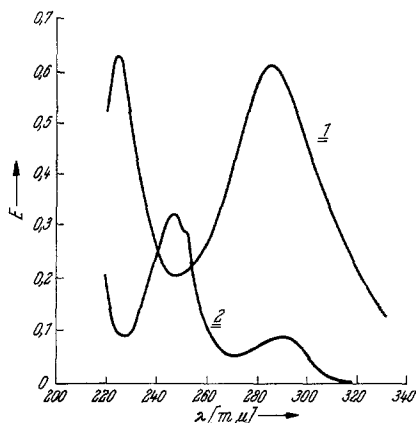


Abb. 2. UV-Spektrum von *trans*-**1** und **2** in 0,5*n*-NaOD

ε <sub>286</sub>	
<i>trans</i> - <b>1</b>	17550
<i>cis</i> - <b>1</b>	15500
<b>2</b>	3050
<i>threo</i> - <b>3</b>	1875

#### Durchführung der kinetischen Messungen

Der Küvettenkasten eines Beckman DB 2 UV-Spektrophotometers wurde mittels eines Ultra-Thermostaten NB (Meßgeräte-Werk Lauda) auf konstanter Temp. ( $\pm 0,1^\circ$ ) gehalten. Verdünnen von Formaldehydlösung (35% zur Analyse, Merck), ergab die zur Messung verwendete Stammlösung. Zur Herstellung der Reaktionslösung wurde diese ebenso wie *n*-NaOH auf Meßtemp. thermostatisiert, je 50 ml davon unter Rühren vereinigt und daraus je 3,5 ml zum Abgleichen des Spektrometers in die beiden 1cm-Quarzküvetten gegeben (Meßwellenlänge 286 nm). Der Inhalt der Küvette im Probenstrahlengang wurde hierauf wieder in die ursprüngliche Reaktionslösung zurückgegossen und diese mit 1 ml einer Lösung von 15 mg **1** in 25 ml *n*-NaOH unter Rühren vereinigt. Nach 1 Min. wurde die Probenküvette 3mal mit der Reaktionslösung gewaschen, mit Reaktionslösung gefüllt und mit der Messung begonnen, wobei die Probelösung nur zum jeweiligen Meßzeitpunkt durchstrahlt wurde.

## Berechnung

Abb. 2 zeigt das UV-Spektrum von *trans*-**1** und von **2** in 0,5*n*-NaOH und die Extinktionen bei der Meßwellenlänge. Ist die Umsatzvariable  $x = c_0 - c_t$  ( $c$  bedeutet  $c_{0\text{ier}}$ ), so gilt für *trans*-**1** (für *cis*-**1** analog)

$$E_t = E_0 - 17550 x + 3050 x = E_0 - 14500 x$$

$$x = (E_0 - E_t)/14500.$$

Die Bestimmung von  $E_0$  erfolgte durch graphische Extrapolation im Diagramm  $\log E_t$  als Funktion der Zeit  $t$ .

Zur Korrektur infolge der *Cannizzaro*-Reaktion wurden die experimentell bestimmten  $k'_{\text{Prins}}$  zum Zeitpunkt  $t$  mit einem Korrekturfaktor

$$f_{\text{korr}} = (c_{\text{Form}})_0 / (c_{\text{Form}})_t$$

[mit  $(c_{\text{Form}})_0$  = Anfangskonz. und  $(c_{\text{Form}})_t$  = Konz. zum Zeitpunkt  $t$ ] multipliziert.

## Literatur

- <sup>1</sup> a) *J. Gaillard, M. Hellin und F. Coussemant*, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 3360. b) *J.-P. Durand, M. Davidson, M. Hellin und F. Coussemant*, Bull. Soc. Chim. France **1970**, 4355. c) *J.-P. Durand, M. Davidson, M. Hellin und F. Coussemant*, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 159. d) *C. Bocard, M. Davidson, M. Hellin und F. Coussemant*, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 163. e) *M. Karpaty, M. Davidson, M. Hellin und F. Coussemant*, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 1731, 1736.
- <sup>2</sup> *L. J. Dolby, C. L. Wilkins und R. M. Rodia*, J. Org. Chem. **33**, 4155 (1968).
- <sup>3</sup> *T. Tanaka und Y. Nishimura*, Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ. **1968**, 1; Chem. Abstr. **70**, 37740 (1969).
- <sup>4</sup> *E. E. Smisman, R. A. Schnettler und P. S. Portoghese*, J. Org. Chem. **30**, 797 (1965).
- <sup>5</sup> *H. Griengl und W. Sieber*, Mh. Chem. **104**, 1008 (1973).
- <sup>6</sup> *H. Griengl, K. Dax und H. Schwarz*, Tetrahedron Letters **1968**, 2309; *H. Griengl, M. Appenroth, K. Dax und H. Schwarz*, Mh. Chem. **100**, 316 (1969).
- <sup>7</sup> a) *J. F. Walker*, Formaldehyde, 3. Aufl., S. 52ff. New York: Reinhold. 1964; b) l. c., S. 486.
- <sup>8</sup> a) *K. Moedritzer und J. R. van Wazer*, J. phys. Chem. **70**, 2025 (1966). b) *M. Hellin, J. Delmau und F. Coussemant*, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 3355. c) *R. P. Bell*, in: Adv. Phys. Org. Chem., Vol. **4**, S. 1 (*V. Gold*, Hrsg.). London-New York: Academic Press. 1966.
- <sup>9</sup> *R. P. Bell und P. G. Evans*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **291**, 297 (1966); *H.-G. G. Schecker und G. Schulz*, Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **65**, 221 (1969); *A. Skrabal und R. Leutner*, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 235 (1937); *A. Skrabal*, l. c. **41**, 32 (1938).
- <sup>10</sup> *A. A. Frost und R. G. Pearson*, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, S. 181. Weinheim: Verlag Chemie. 1964.
- <sup>11</sup> *K. B. Schowen, E. E. Smisman und R. L. Schowen*, J. Org. Chem. **33**, 1873 (1968).
- <sup>12</sup> *G. Lemme*, Chemiker-Ztg. **27**, 896 (1903), Chem. Zbl. **1903 II**, 911. *E. Heuser*, in: Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl*), Bd. **2**, S. 464 (*E. Müller*, Hrsg.), 4. Aufl. Stuttgart: G. Thieme. 1953.