

Zur basenkatalysierten Epoxydspaltung

Von F. PATAT und E. WITTMANN *

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. **18 a**, 169–178 [1963]; eingegangen am 19. Dezember 1962)*Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet*

Als typisches Beispiel einer basischen Ätherspaltung wurde die erste Anlagerungsstufe von Äthylenoxyd an Phenol unter dem katalytischen Einfluß von Alkaliphenolaten und tertiären Aminen untersucht. Die Kinetik dieser Reaktion schließt einen einfachen bimolekularen Mechanismus aus und weist auf einen von Assoziaten bestimmten Reaktionsablauf hin. Der bisher angenommene ionische Reaktionsverlauf wird auf Grund systematischer Messungen an binären und ternären Reaktionsgemischen widerlegt. Der abgeleitete Reaktionsmechanismus und die sich daraus ergebende Kinetik erlauben eine einfache Deutung aller bisher bei der basischen Ätherspaltung erhaltenen Ergebnisse. Darüber hinaus läßt sich die bisher in eine kationische und anionische Reaktion eingeteilte Ätherspaltung zwanglos in einem gemeinsamen Reaktionsschema zusammenfassen.

Bis vor nicht allzu langer Zeit schienen alle Polymerreaktionen insofern einem einheitlichen Reaktionstyp anzugehören, als sowohl bei der Polymerisation als auch bei der Polykondensation entweder einmalig oder sich stufenweise wiederholend ein aktiver Keim in Form eines Ions oder Radikals gebildet wird. Dieser reagiert entweder augenblicklich mit einer ganzen Reihe von Monomermolekülen oder jeweils nur mit einem, wird deaktiviert, dann reaktiviert und wächst so nach und nach zu einem Hochpolymeren aus. Grundlagen einer prinzipiell davon verschiedenen Art von Polymerreaktionen wurden erstmalig von PATAT und Mitarbeitern¹ bei der als Fermentpolymerisation bekannten Dextranbildung aus Saccharose gefunden, für die früher ein Anionmechanismus und schließlich sogar ein Reaktionsablauf über Radikale diskutiert wurde. Bei diesen Arbeiten zeigte sich, daß das Wachstum des Dextranmoleküls unmittelbar an die Verknüpfung mit dem Enzym gebunden ist. Das Substrat wird dabei zwischen Enzym und bereits gewachsenem Polymeren eingeschoben.

Die Suche nach einfachen Reaktionen dieser Art führte zunächst zu den mit metallorganischen Katalysatoren nach K. ZIEGLER durchgeführten Olefinpolymerisationen, die weder die Merkmale einer radikalischen noch die einer anionischen Reaktion² zeigen. Zu einer weitergehenden kinetischen Klärung dieses Reaktionstyps gelangten SINN und ONSAGER³ im Falle der durch Lithiumbutyl initiierten Polyreaktion des

Isoprens in Kohlenwasserstoffen. Schließlich zeigten Arbeiten von PATAT und WOJTECH^{4,5} über die Äthylenoxydanlagerung an schwach protonierende Substanzen wie Alkohole oder Phenole unter der katalytischen Einwirkung ihrer Alkalisalze, daß dieser neue Reaktionstyp keineswegs auf komplizierte enzymatische Reaktionen oder metallorganische Systeme beschränkt ist.

Das gemeinsame Neue dieser Reaktionen gegenüber den bislang üblichen Formulierungen besteht darin, daß innerhalb eines Wachstumszyklus das Monomere nicht an ein freies Kettenende gebunden, sondern bifunktionell mit der wachsenden Kette und dem Katalysator verknüpft wird. Das Monomermolekül wird also im Reaktionsknäuel in einer Mehrzentrenreaktion zwischen das bereits gebildete Polymer und den Katalysator eingeschoben, so daß das zuletzt angelagerte Molekül am Katalysator sitzt. Dieser hier nur kurz umrissene Typ einer Polyreaktion wird nach PATAT⁶ als „Insertionstyp“ bezeichnet.

Seit den Arbeiten von BOYD und MARLE⁷ schien der Mechanismus der Äthylenoxydanlagerung an schwach protonierende Substanzen in einfacher Weise als bimolekulare anionische Umsetzung geklärt zu sein. Es zeigte sich jedoch bei genaueren kinetischen Messungen, daß diese Art der Epoxydspaltung keine einheitliche Bruttoreaktionsordnung aufweist. Untersuchungen dieser Tatsache durch PATAT, CREMER und

* Aus der Dissertation von EDUARD WITTMANN, Technische Hochschule München 1962.

¹ F. PATAT, Monatsh. Chem. **88**, 560 [1957].

² F. PATAT u. HJ. SINN, Naturwiss. **45**, 312 [1958]; Angew. Chem. **70**, 496 [1958].

³ HJ. SINN u. O. ONSAGER, Makromol. Chem. **52**, 246 [1962].

⁴ F. PATAT u. B. WOJTECH, Makromol. Chem. **37**, 1 [1960].

⁵ B. WOJTECH u. F. PATAT, Z. phys. Chem. **25**, 39 [1960].

⁶ F. PATAT, Pure Appl. Chem. **4** [1960].

⁷ D. R. BOYD u. E. R. MARLE, J. Chem. Soc. **105**, 2117 [1914].



BOBLETER⁸ bildeten den Ansatzpunkt der neueren Arbeiten, die von WOJTECH⁴ am System Phenol – Natriumphenolat in überschüssigem Äthylenoxyd durchgeführt wurden. Sie ergaben einen Geschwindigkeitsverlauf, der sich weder durch eine ganzzahlige noch durch eine gebrochene Ordnung wiedergeben ließ. Ähnliche Ergebnisse berichten andere Autoren in einer Reihe von Arbeiten an Alkohol-Alkoholat-Epoxydsystemen⁹. Sie begnügten sich jedoch durch Annahme einer Reaktion dritter Ordnung, eine Annäherung in formalkinetischer Hinsicht zu erreichen.

Der tatsächliche Verlauf ist indessen dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus den drei Ausgangssubstanzen ein ternärer Reaktionskomplex entsteht, der sich zu den Reaktionsprodukten umlagert. Im Falle des Phenols wird das Reaktionsgeschehen durch ein in überschüssigem Äthylenoxyd bereits vorgebildetes binäres Phenol-Epoxydassoziat etwas vereinfacht.

Damit ergibt sich für den Gesamtumsatz ein Zeitgesetz, das formal dem MICHAELIS-MENTEN-Mechanismus entspricht. Diese Parallele ist typisch für die Wirksamkeit des Katalysators und zeigt, daß der Reaktionsverlauf unter Ausschaltung ionischer oder radikalischer Zwischenstufen durch teilweise vorgebildete Assoziationskomplexe bestimmt wird.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen war es Zweck vorliegender Arbeit, den Charakter der Einzelreaktionen und Assoziatbildungen genauer zu erfassen und die Gültigkeitsbreite des Mechanismus zu zeigen.

V Versuchsergebnisse

1. Für den ersten Reaktionsschritt bei der Kondensation von Äthylenoxyd an Phenol mit Hilfe basischer Katalysatoren erbrachten die kinetischen Untersuchungen folgende Resultate:

a) Wie in den Arbeiten mit WOJTECH⁴ beschrieben, ist bei Verwendung aller nachfolgend erwähnten Katalysatoren die molare Abnahme von Äthylenoxyd und Phenol, im Rahmen der erwähnten Fehlergrenzen bei der Äthylenoxydbestimmung fast gleich, d. h. die Reaktion bleibt bis zum quantitativen Phenolumsatz auf der ersten Stufe, dem Monophenylmonoäthylenglykoläther ($C_6H_5OC_2H_4OH$, kurz Monoäther) stehen.

b) Aus Messungen der Anfangsgeschwindigkeiten eines Äthylenoxyd-Phenolsystems bei verschiedenen Natriumphenolatkonzentrationen (Abb. 1) ergibt sich für die Reaktion bezüglich der Katalysatorkonzentration eindeutig eine erste Ordnung.

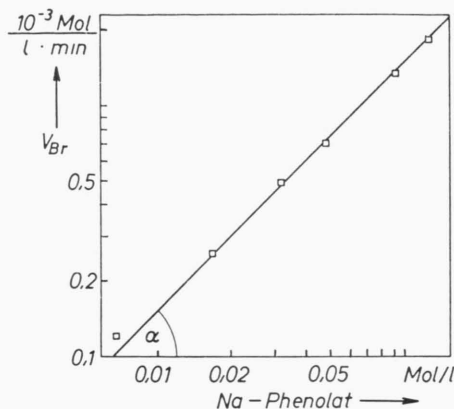


Abb. 1. Zur Ermittlung der Reaktionsordnung in Bezug auf ÄO. $\text{tg } \alpha = 1$.

c) Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration wurden die Zeitumsatzkurven einer Versuchsreihe mit Natriumphenolat als Katalysator bei 60 °C auf einheitliche Katalysatorkonzentration von 0,01 Mol/l umgerechnet und daraus die Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt. Da im verwendeten Meßbereich das Verhältnis Äthylenoxyd/Phenol noch immer mindestens 4 : 1 betrug, gibt nach den Arbeiten von WOJTECH⁴ und später noch zu erwähnenden Tatsachen die in Abb. 2 gezeigte Kurve, die wirkliche Änderung der Reaktionsordnung in Bezug auf die Phenolkonzentration wieder. Diese ist wie die logarithmische Auftragung zeigt, nicht konstant, sondern ändert sich mit der Konzentration.

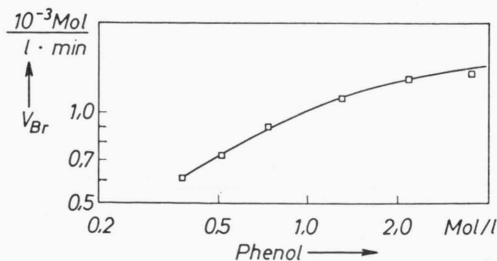


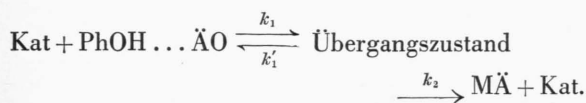
Abb. 2. Zur Ermittlung der Reaktionsordnung in Bezug auf Phenol.

⁸ F. PATAT, E. CREMER u. O. BOBLETER, Monatsh. Chem. **83**, 322 [1922]; J. Polymer. Sci. **12**, 489 [1954].

⁹ A. I. LOWE u. B. I. WEIBULL, J. Polymer. Sci. **12**, 493 [1954].

Da nach WOJTECH⁴ reines Äthylenoxyd ohne Zusatz von protonenaktiven Substanzen keine Reaktion zeigt, ist der Ablauf der Reaktion nur über einen trimolekularen Übergangszustand zu erklären, dessen Bildung in der Aufeinanderfolge zweier bimolekularer Teilschritte erfolgt. Die kinetische Auswertung zeigt, daß den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Bildung dieses Zwischenkörpers die reversible Reaktion eines binären Äthylenoxyd-Phenol-Adduktes mit dem Katalysator darstellt. In Analogie zu den nach MICHAELIS-MENTEN beschriebenen Fermentreaktionen lagert sich dieser „Katalysator-Substrat“-Komplex in einem weiteren geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu den Reaktionsprodukten um.

Die Reaktion ist demnach folgendermaßen zu formulieren:



Für die Aufstellung des kinetischen Ansatzes ist zu berücksichtigen, daß nur der freie Anteil von Katalysator und Phenol für die Komplexbildung in Frage kommt. Da jedoch die Komplexkonzentration im Verhältnis zur Phenolkonzentration in jeder Phase der Reaktion sehr klein bleibt, braucht man die dadurch verursachte Verminderung der Phenolkonzentration nicht zu berücksichtigen. Unter diesen Voraussetzungen kommt man zu folgenden kinetischen Ansätzen:

$$V_{\text{Bildung}} = d\text{Kpl}/dt = k_1[\text{Kat}_{\text{frei}}][\text{PhOH} - \text{ÄO}],$$

$$V_{\text{Verbrauch}} = -d\text{Kpl}/dt = k_2[\text{Kpl}] + k_1'[\text{Kpl}],$$

wobei $[\text{Kat}_{\text{frei}}]$ nur die Konzentration an freiem Katalysator bezeichnet, dessen Konzentration gegeben ist durch

$$[\text{Kat}_{\text{frei}}] = [\text{Kat}_{\text{ges}}] - [\text{Kpl}].$$

Weiter kann man, wie später gezeigt wird, die gesamte Phenolmenge bei Äthylenoxydüberschuß als Assoziat vorliegend annehmen.

$$[\text{PhOH}] = [\text{PhOH} - \text{ÄO}].$$

Ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung groß gegen die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes, so ist

$$d\text{Kpl}/dt = -d\text{Kpl}/dt.$$

Daraus errechnet sich die Komplexkonzentration zu $k_1[\text{PhOH}]([\text{Kat}_{\text{ges}}] - [\text{Kpl}]) = k_2[\text{Kpl}] + k_1'[\text{Kpl}]$,

$$[\text{Kpl}] = \frac{k_1[\text{PhOH}][\text{Kat}_{\text{ges}}]}{k_2 + k_1' + k_1[\text{PhOH}]},$$

und die Bildungsgeschwindigkeit des Monoäthers M ist gegeben durch

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = \frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = k_2[\text{Kpl}] = \frac{k_1[\text{PhOH}][\text{Kat}_{\text{ges}}]}{k_2 + k_1' + k_1[\text{PhOH}]} k_2.$$

Dieser Ausdruck entspricht dem Zeitgesetz einer MICHAELIS-MENTEN-Reaktion und nimmt durch Integration folgende Form an:

$$[\text{Kat}_{\text{ges}}] t = \frac{-\ln[\text{PhOH}]}{k_2 k_1 / (k_1' + k_2)} - \frac{[\text{PhOH}]}{k_2} + C.$$

Durch Einsetzen der Anfangsgrößen $[\text{PhOH}]_{t=0} = [\text{PhOH}_0]$ ergibt sich für die Reaktion das integrale Zeitgesetz:

$$\frac{\ln[\text{PhOH}_0]/[\text{PhOH}]}{k_1 k_2 / (k_1' + k_2)} + \frac{[\text{PhOH}_0] - [\text{PhOH}]}{k_2} = [\text{Kat}_{\text{ges}}] t.$$

Man kann nun die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_2 und die zu K zusammengefaßte Größe $k_1 k_2 / (k_1' + k_2)$ entweder über das Geschwindigkeits- oder das integrale Zeitgesetz erfassen. Der größeren Genauigkeit halber wird letzteres Verfahren verwendet. Um die sich dabei ergebenden statistischen Schwankungen möglichst klein zu halten, werden mehrere Zeitumsatzkurven mit verschiedenen Katalysatorgehalten auf eine Katalysatorkonzentration umgerechnet und damit eine gemeinsame Umsatzkurve erhalten, wie sie Abb.3 am Beispiel fünf verschiedener Katalysatoren bei 60 °C zeigt. Ähnliche Zeit-Umsatzkurven wurden für die weiteren Katalysatoren bei 70 und 80 °C erhalten. Daraus lassen

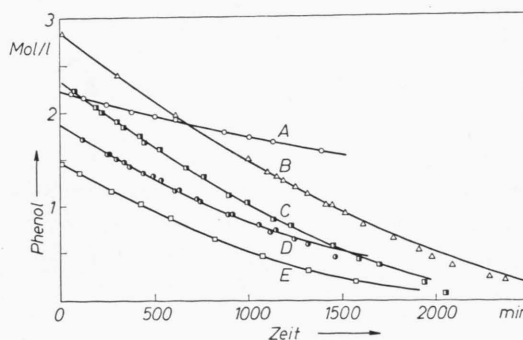


Abb. 3. Berechnete Zeit-Umsatz-Kurven mit den experimentellen Werten. A Li-Phenolat, B K-Phenolat, C Dimethyl-Anilin, D Cs-Phenolat, E Na-Phenolat.

sich die in Tab. 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten ermitteln.

	60°		70°		80°	
	K $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	k_2 min^{-1}	K $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	k_2 min^{-1}	K $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	k_2 min^{-1}
PhOLi	0,03	0,21	0,04	0,24	0,10	0,34
PhONa	0,23	0,17	0,61	0,35	1,51 *	0,67 *
PhOK	0,17	0,22	0,43	0,46	1,09	0,88
PhOCs	0,11	0,37	0,30	0,53	0,95	0,97
Dim. Anilin	0,26	0,19	0,70	0,49	1,76	0,88
Tri.äthyl-amin			0,97	0,33		
Tri.prop.amin			0,92	0,23		
Tri.butyl-amin			1,15	0,38		
Tri.hexyl-amin			1,10	0,22		

* Die Werte wurden der Arbeit von WOJTECH entnommen ⁴.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten.

Die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den aus den Konstanten berechneten Zeitumsatzkurven bis zu sehr hohen Umsätzen zeigen die Kurven der Abb. 3.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten können außerdem über die ARRHENIUS-Gleichung Aktivierungsenergie und Aktionskonstante ermittelt werden. Für die komplexe Konstante K ist dies jedoch nicht sinnvoll, während sich aus k_2 für den Komplexzerfall folgende Werte ergeben (Tab. 2).

	Q_2 kcal	A_2 sec ⁻¹
PhOLi	6,8	$0,94 \cdot 10^2$
PhONa	16,0	$0,88 \cdot 10^8$
PhOK	16,1	$1,45 \cdot 10^8$
PhOCs	12,9	$0,11 \cdot 10^8$
Dim.anilin	16,4	$2,22 \cdot 10^8$

Tab. 2.

2. Zur Bestätigung des auf Grund der formal-kinetischen Ergebnisse postulierten Reaktionsablaufs ist es notwendig, die Besonderheiten mit anderen Methoden zu untersuchen. Hierbei erscheinen Dampfdruckmessungen zur Charakterisierung der Assoziationsprodukte in dem beschriebenen Reaktionsmedium vielversprechend, da sie neben Rückschlüssen auf die Teilchenzahl auch eine Bestimmung der Wechselwirkungskräfte erlauben.

Zunächst fällt auf, daß das System Phenol – Äthylenoxyd keinen idealen Verlauf der Dampfdruckkurve gemäß dem RAOULTschen Gesetz aufweist.

Vielmehr tritt nur im Bereich von 0 bis 50 Mol-Proz. Phenol ein geradliniger Verlauf der Dampfdruckkurve auf, während sich bei höheren Phenolkonzentrationen die Werte asymptotisch dem von reinem Phenol nähern. Diesem Kurvenverlauf entspricht die Annahme, daß bei hoher Äthylenoxydkonzentration das gesamte Phenol als Assoziat von Äthylenoxyd an Phenol in Form eines Ätherates vorliegt, und zwar als relativ stabiles Addukt, das bis zu niedrigen Konzentrationen an freiem Äthylenoxyd, d. h. bis nahe an das Verhältnis Phenol zu Äthylenoxyd 1 : 1 heran, einen idealen Verlauf der Dampfdruckkurve bewirkt.

Der Verlauf der Verdampfungsenthalpie in Abb. 4 unterstreicht diese Annahme. Im Bereich hoher Äthylenoxydkonzentrationen erhält man eine Gerade, die dem idealen Verhalten eines Zweistoffsystems entspricht, wobei als eine Komponente Äthylenoxyd und als die andere das Äthylenoxyd-Phenol-Addukt angenommen werden muß. Im Gebiet hoher Phenolkonzentrationen findet sich ein Zweistoffsystem von Phenol und diesem Ätherat, das ebenfalls einen linearen Verlauf der Enthalpiekurve in diesem Bereich bedingt. Zwischen beiden Zweistoffsystemen liegt ein kurzer Übergangsbereich beim äquimolaren Verhältnis von Phenol und Epoxyd.

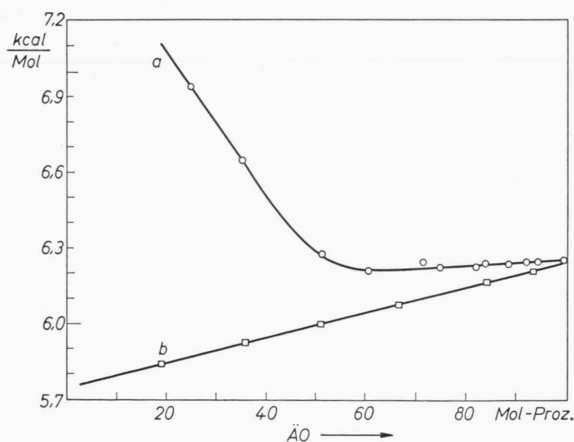


Abb. 4. Verdampfungsenthalpie der binären Systeme; a) Phenol-Äthylenoxyd, b) Monoäther-Äthylenoxyd.

Im kinetisch vermessenen Bereich relativ niedriger Phenolkonzentrationen liegt also ein Addukt an Äthylenoxyd vor, das als solches direkt in die Kinetik der Additionsreaktion eingreifen kann. Im Vergleich dazu wurde das System Äthylenoxyd – Monophenylglykoläther untersucht. Schon die Dampfdruckkurven zeigen in ihrem geradlinigen Verlauf, daß es sich

dabei um Lösungen gegenseitig sich wenig beeinflussender Komponenten handelt, was durch den Verlauf der Verdampfungsenthalpie noch unterstrichen wird.

Sind die Messungen am ternären System wegen der kaum auszuschließenden Reaktion auch sehr kritisch zu betrachten, so kommt ihnen doch für die Deutung des Reaktionsablaufes eine entscheidende Bedeutung zu. Hier steigt mit zunehmender Katalysatorkonzentration bei konstanter Phenol- und Äthylenoxydkonzentration der Dampfdruck etwas an. Dieses Ergebnis läßt sich jedoch nicht durch Erfassen eines weiteren Temperatur- und vor allem eines größeren Konzentrationsbereiches seitens des Katalysators verdeutlichen, weil dann die Anlagerungsreaktion zu stark zur Wirkung kommt und sogar bei Normaltemperatur thermische Explosionen auftreten. Es ist aber hinreichend zu ersehen, daß bei Zusatz von Natriumphenolat als Katalysator das Phenol-Äthylenoxyd-Addukt getrennt und durch ein Assoziat Phenol-Katalysator ersetzt wird.

3. Eine Grundstütze des von INGOLD vorgeschlagenen anionischen Mechanismus der basenkatalysierten Ätherspaltung ist deren erste Ordnung in bezug auf die Katalysatorkonzentration. Leitfähigkeitsmessungen in verdünnten Lösungen schwacher Elektrolyte erlauben nun, Aussagen über die Ionenkonzentration des Systems, und zeigen deren Änderung mit der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten, in unserem Falle des Katalysators. In dem Konzentrationsbereich, für den die erste Ordnung bezüglich des Katalysators gilt, müßte also ein linearer Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und Ionenkonzentration bzw. Leitfähigkeit bestehen.

Zunächst muß natürlich das System Phenol-Äthylenoxyd als Lösungsmittel untersucht werden. Dabei zeigt sich, daß Phenol in diesen Lösungen nur eine sehr geringe Leitfähigkeit und damit nur eine sehr geringe Dissoziation aufweist, die bei niedrigen Konzentrationen schon einem Grenzwert zuläuft. Bei den kinetisch untersuchten Konzentrationsverhältnissen wird nun die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration bestimmt, und es ergibt sich die Kurve der Abb. 5. Die eindeutig erste Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf den Katalysator korrespondiert also keineswegs, wie aus dem Diagramm hervorgeht, mit einer linearen Funktion zwischen Leitfähigkeit, d. h. Ionenkonzentration und Katalysatorkonzentration. Die Leitfähigkeitswerte konvergieren vielmehr schon bei relativ niedrigen Katalysatorkonzentrationen,

also innerhalb des Gebietes, für das eine 1. Reaktionsordnung festgestellt wurde, gegen einen Grenzwert. Außerdem zeigt sich, daß überhaupt nur ein sehr geringer Anteil des Katalysators dissoziiert ist.

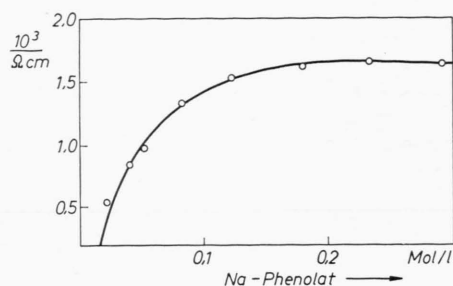


Abb. 5. Leitfähigkeitswerte bei 0 °C von Phenol/ÄO-Na-Phenolat bei konstanter Phenolkonzentration 0,68 Mol/l.

4. Einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Assoziationsverhältnisse im Reaktionsmedium erbrachten die Infrarotuntersuchungen. So verschiebt sich im System Phenol-Äthylenoxyd die dem assoziierten Phenol zuzuordnende OH-Valenzschwin-

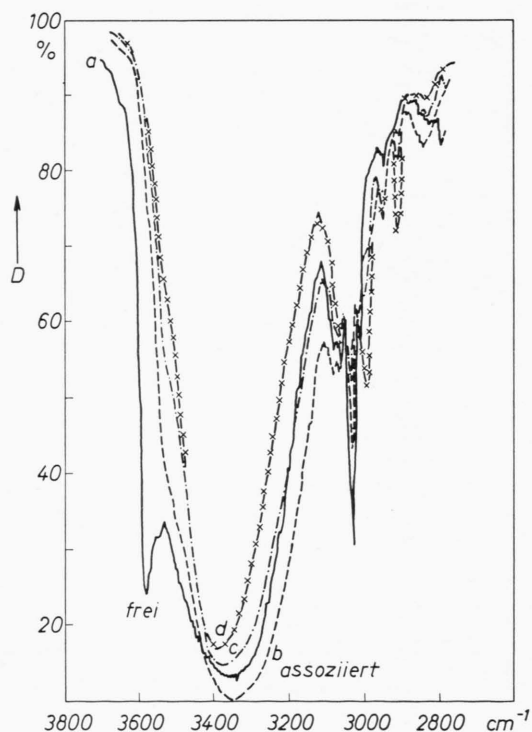


Abb. 6. Ausschnitt aus den IR-Spektren; a) Phenol in Schwefelkohlenstoff; b) Phenol in Äthylenoxyd (Molverhältnis 2/1); c) Phenol in Äthylenoxyd (1/1); d) Phenol in Äthylenoxyd (1/2). D=Durchlässigkeit.

gungsbande von 3350 cm^{-1} mit zunehmender Verdünnung nach höheren Wellenzahlen. Daneben zeigt Abb. 6, daß die dem monomeren Phenol zugehörige OH-Valenzschwingungsbande nahe 3600 cm^{-1} schon bei geringen Äthylenoxydzusätzen völlig verschwindet. Darin kommt die starke Assoziationstendenz von Äthylenoxyd mit monomerem Phenol zum Ausdruck. Außerdem wird die Intensität der OH-Valenzschwingungsbande bei 3350 cm^{-1} durch den Zusatz von Alkaliphenolat zu einer Äthylenoxyd-Phenollösung, wie aus Abb. 7 hervorgeht, stark vermindert. Dies geht sogar so weit, daß beim molaren Ver-

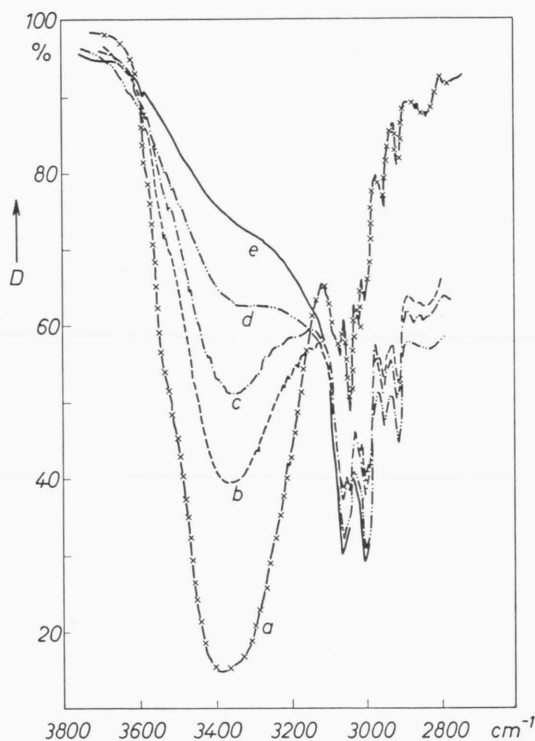


Abb. 7. Ausschnitt aus den IR-Spektren; a) Phenol in Äthylenoxyd (Molverhältnis 2/1); b) Phenol/Natriumphenolat (5/1); c) Phenol/Natriumphenolat (4/1); d) Phenol/Natriumphenolat (3/1); e) Phenol/Natriumphenolat (2/1) in überschüssigem Äthylenoxyd. D =Durchlässigkeit.

hältnis Phenol : Phenolat = 2 : 1 diese dem assoziierten Phenol zuzuordnende Bande fast völlig verschwindet bzw. zu einer sehr breiten Schulter auseinandergezogen wird. Die gleiche Erscheinung zeigt in Abb. 8 das Spektrum einer Phenol-Phenolat-Suspension ähnlicher Zusammensetzung in Tetrachlorkohlenstoff. Dies läßt das Vorliegen ähnlicher Assoziate in beiden Fällen vermuten.

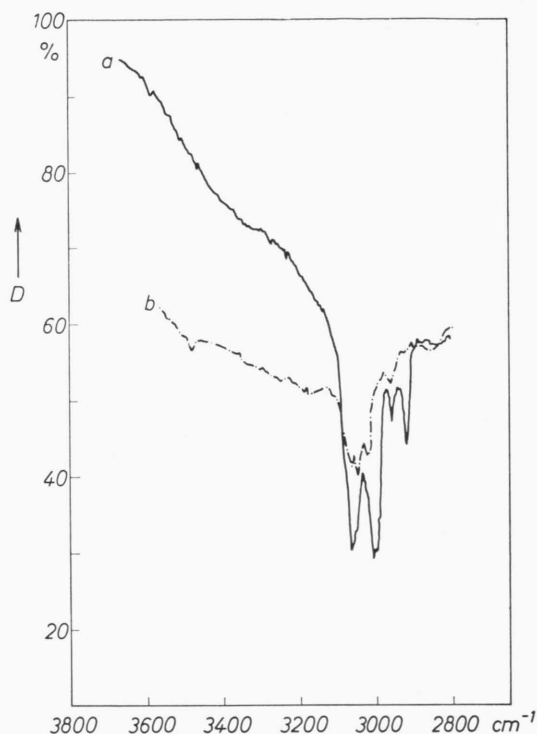


Abb. 8. Ausschnitt aus den IR-Spektren Phenol/Natriumphenolat (2/1) in Äthylenoxyd (a) und in Tetrachlorkohlenstoff (b). D =Durchlässigkeit.

Bei der Verwendung einesamins wie Dimethylanilin an Stelle der Alkaliphenolate kann man außer der Verschiebung der OH-Valenzschwingung bei 3350 cm^{-1} nach etwas längeren Wellen und einer Verminderung der Intensität, die durch eine abnehmende Phenolkonzentration verursacht wird, keine wesentliche Veränderung des Spektrums gegenüber dem System Phenol – Äthylenoxyd feststellen. Aus Abb. 9 ist deutlich zu ersehen, daß die OH-Valenzschwingungsbande des Phenols auch bei einem molaren Verhältnis Amin zu Phenol 1 : 1 in überschüssigem Äthylenoxyd erhalten bleibt. Dabei ist zu bemerken, daß dieses Amin eine dem Alkaliphenolat vergleichbare katalytische Aktivität aufweist und, falls die Reaktion über den hier beschriebenen Zwischenkörper abläuft, ähnliche spektrale Veränderungen zu erwarten wären.

Diskussion

Im wesentlichen stehen neben dem von PATAT und WOJTECH⁴ vorgeschlagenen Insertionsmechanismus zwei weitere Formulierungen der basenkatalysierten

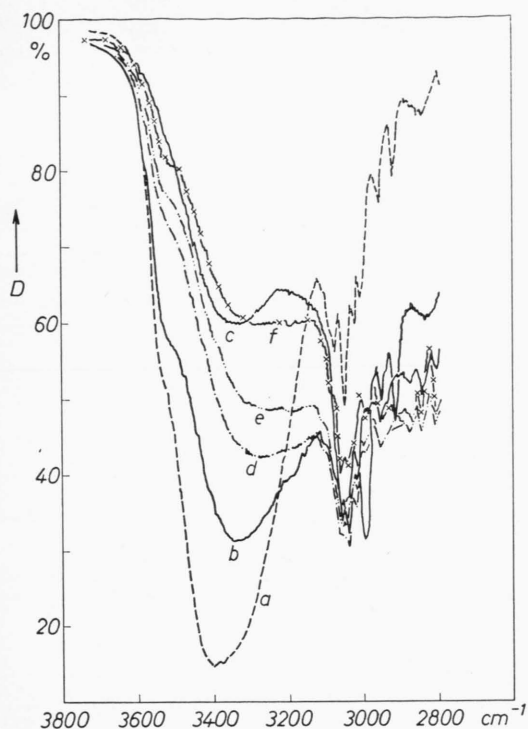
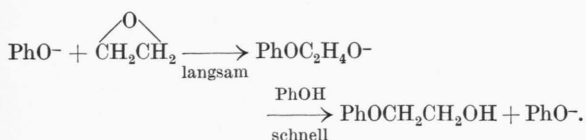


Abb. 9. Ausschnitt aus den IR-Spektren; a) Phenol in Äthylenoxyd (Molverhältnis 2/1); b) Phenol/Dimethylanilin (5/1); c) Phenol-Dimethylanilin (4/1); d) Phenol/Dimethylanilin (3/1); e) Phenol/Dimethylanilin (2/1); f) Phenol/Dimethylanilin (1/1) in überschüssigem Äthylenoxyd.
D = Durchlässigkeit.

Epoxydspaltung zur Diskussion. Der von INGOLD¹⁰ vorgeschlagene bimolekular anionische Reaktionsmechanismus geht in der nachfolgenden Form auf die Arbeiten von BOYD und MARLE⁷ zurück.



Einem geschwindigkeitsbestimmten Umsatz von Epoxyd mit dem Anion des Katalysators zum Glykolation folgt dabei eine sehr rasch verlaufende Reaktion mit der entsprechenden Hydroxylkomponente, im vorliegenden Fall mit Phenol, die zum Reaktionsprodukt führt.

Daneben sollte der von LOWE und WEIBULL⁹ gemachte Vorschlag einer trimolekularen Reaktion der

Komponenten nur der besseren formalkinetischen Erfassung der Epoxydspaltung dienen.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit schließen nun endgültig das Vorliegen einer ionischen Reaktion aus und bestätigen einen nichtionischen Reaktionsverlauf. So wird einerseits die streng lineare Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatorkonzentration bestätigt, andererseits weicht jedoch die Leitfähigkeit des Systems und damit dessen Ionenkonzentration von einer linearen Funktion zur Katalysatorkonzentration stark ab. Dies kann in dem gemessenen Konzentrationsbereich, der durchwegs unter einem Prozent gehaltenen Lösungen, nicht durch Aktivitätskoeffizienten oder den Einfluß eines Salzeffektes erklärt werden. Eine weitere, vom Standpunkt des ionischen Mechanismus aus kaum zu erklärende Erscheinung ist, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit eines Epoxyds an eine protonenaktive Substanz nicht von deren Azidität abhängt. Sollte doch die Anionenkonzentration in der Lösung einer stärker saueren Verbindung und deren Alkali- oder Ammoniumsalz als Katalysator größer sein als die einer schwächeren Säure bei gleichen Konzentrationsverhältnissen. Entsprechend müßte sich die Reaktionsgeschwindigkeit verhalten. Man findet jedoch eine entgegengesetzte Tendenz: Es ergibt sich zwar eine nach der Acidität abgestufte Reaktionsfolge, indem in einem System Benzoesäure, Phenol, Äthylenoxyd und Katalysator zunächst nur Benzoesäure mit Äthylenoxyd umgesetzt wird und nach deren Verbrauch erst Phenol zur Reaktion gelangt. Die Geschwindigkeiten der Additionsreaktionen weisen aber einen entgegengesetzten Gang auf. So verläuft die Anlagerung von Äthylenoxyd an Monoäther rascher als die an das saure Phenol. Vor allem aber entscheiden die kinetischen Ergebnisse gegen einen ionischen Reaktionsverlauf. Verlangt ein ionischer Mechanismus die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Phenolkonzentration, so müßte nach dem von LOWE und WEIBULL⁹ vorgeschlagenen Mechanismus eine erste Ordnung in bezug auf die protonenaktive Substanz zu erwarten sein. In Wirklichkeit findet man jedoch keine konstante Reaktionsordnung.

Tatsächlich zeigen alle drei Reaktanten – Äthylenoxyd, Phenol und Phenolat – einen geschwindigkeitsbestimmenden Einfluß auf die Reaktion. Da eine trimolekulare Reaktion auszuschließen ist, ergibt sich für den Reaktionsverlauf zwangsläufig die

¹⁰ C. K. INGOLD, Structure and Mechanics in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca 1953.

Aufeinanderfolge von zwei bimolekularen Teilreaktionen folgender Art:

1. Der Verlauf der DK im System Phenol – Äthylenoxyd und vor allem die Dampfdruckmessungen, deren Aussage durch die berechneten Enthalpiewerte bestärkt wird, weisen auf das Vorhandensein eines sehr ausgeprägten Assoziates hin, dessen starke Bildungstendenz auch in den Infrarotspektren zum Ausdruck kommt. Der chemischen Natur nach handelt es sich dabei um eine Ätheratbildung, wobei im wasserfreien System der Einfluß des als LEWISSCHER Säure wirkenden Phenols und des als LEWIS-Base fungierenden Äthylenoxyds besonders stark zur Geltung kommt. Die Gleichgewichtskonzentration des Adduktes im binären System wird entsprechend hoch sein.

2. Phenol und der Katalysator zeigen daneben noch eine für den primären Reaktionsschritt ausreichende Wechselwirkung bzw. Assoziatbildungstendenz, die ähnlich der Hydratbildung bei Alkalihydroxyden verläuft. Diese Reaktion des Phenols als Elektronenakzeptor mit dem Alkaliphenolat als Elektronendonator kommt besonders im Infrarotspektrum zum Ausdruck, aus dem gleichzeitig eine relativ hohe Gleichgewichtskonzentration des Adduktes folgt.

Um zu unterscheiden, welche der beiden Reaktionen als Primärschritt für die Additionsreaktion in Frage kommt, wurden Messungen am ternären System angestellt. Die Übereinstimmung der Infrarotspektren von Phenol/Phenolat mit denen bei Äthylenoxydzusatz verweist ebenso wie die Dampfdruckmessung im ternären System auf die Bildung eines Phenol-Natriumphenolatassoziates bei höheren Katalysatorkonzentrationen. Während für die Bildung eines ähnlichen Adduktes im Falle des Amins keine Hinweise vorhanden sind, wie ebenfalls aus den Infrarotspektren zu entnehmen ist.

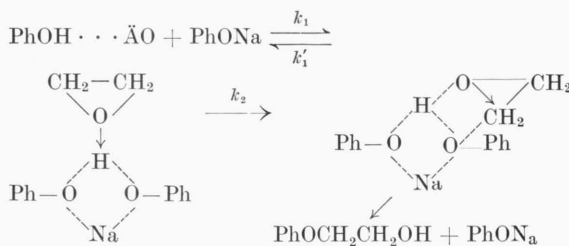
Es kommt also im ternären System der Ausgangskomponenten zu einer Reaktion von Phenol als Elektronenakzeptor und Äthylenoxyd bzw. Alkaliphenolat als Elektronendonatoren, in deren Verlauf sich ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht einstellt, dessen Lage durch die höhere Basizität des Alkaliphenolats gegenüber dem Epoxyd bestimmt wird. Da nun kein Anlaß besteht, für die kinetisch ähnlich ablaufende aminkatalysierte Reaktion einen anderen Mechanismus anzunehmen, andererseits aber nichts auf das Vorhandensein eines Katalysator-Phenolassoziates hinweist, das über eine einfache Salzbil-

dung hinausgeht, liegt auf Grund der kinetischen Befunde folgende Deutung nahe: In jedem Reaktionssystem existieren zwei Assoziate, deren Gleichgewichte sich wie folgt einstellen:



Ist der Katalysator Alkaliphenolat, so liegt das Gleichgewicht auf der rechten, ist es ein Amin, auf der linken Seite. Maßgebend für die Reaktion ist in beiden Fällen das ternäre Addukt von Äthylenoxyd und Phenol mit dem Katalysator, dessen Wirksamkeit so zu erklären ist, daß die Aktivität des Protons am Phenol durch Einwirkung des Katalysators erhöht wird.

So kommt durch die Phenolate der Alkalimetalle oder der Amine ein Reaktionsverlauf zustande, der in seinem Mechanismus der allgemeinen, säurekatalysierten Ätherspaltung gleicht. Die wesentliche Reaktion ist dabei die Ausbildung einer Oxoniumstruktur, die sicherlich nicht völlig symmetrisiert ist, da es eine der Wasserstoffbrückenbindung entsprechende Bindung über Natrium nicht gibt. Für diesen Zwischenkörper eröffnen sich nun zwei Reaktionswege, einerseits der Zerfall in die Ausgangskomponenten und andererseits eine für den Reaktionsverlauf geschwindigkeitsbestimmende Umlagerung, mit der eine durch Ladungsverschiebung bedingte Lockerung der Bindefestigkeiten verbunden ist. In einer Zweizentrenreaktion erfolgt dann der Zerfall des Assoziats in die Reaktionsprodukte, wie aus dem nachstehenden Reaktionsschema zu ersehen ist:



Dieses Reaktionsschema erklärt in zwangloser Weise alle bisher gefundenen Einzelheiten der basenkatalysierten Anlagerungsreaktion von Epoxyden an schwach protonenaktive Substanzen, im besonderen der Äthylenoxydaddition an Phenol. Vor allem findet die kinetische Behandlung der Reaktion ihre deutliche Bestätigung in der Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten Zeit-Umsatz-Kurven. Dabei ist die relativ geringe, aber eindeutig systematische Abweichung der Werte ge-

gen Ende der ersten Anlagerungsstufe wahrscheinlich auf die vorgelagerten Gleichgewichte zurückzuführen, deren wichtigstes die Umwandlung des Katalysators vom Phenolat in das entsprechende Alkoholat des gebildeten Reaktionsproduktes darstellen dürfte.

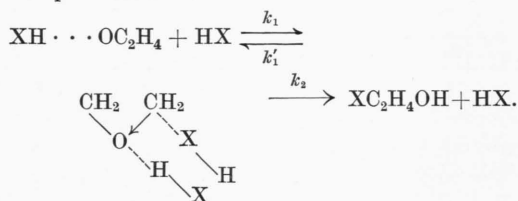
Betrachtet man nun die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Katalysatorsysteme, so fällt der große Unterschied zwischen Lithiumphenolat und den anderen Alkaliphenolaten auf. Überraschenderweise kommen die verwendeten Amine letzteren trotz ihres unterschiedlichen basischen Charakters, in ihrer katalytischen Wirksamkeit sehr nahe. Diese in den Geschwindigkeitskonstanten angedeutete Tendenz wird durch den Vergleich der Aktionskonstanten und der Aktivierungsenergien der Zerfallsreaktion des Übergangskomplexes bestätigt. Ein wesentlicher Sprung tritt auch hier nur zwischen Lithiumphenolat und den anderen Alkaliphenolaten und Aminen auf. Dabei zeigt sich, daß sowohl Q als auch A bzw. S^{++} gegenüber den anderen Werten wesentlich verkleinert wird, wodurch es zu der starken Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten kommt. Daraus folgt ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen eines Übergangskomplexes, dessen Abreaktion durch seine geometrischen Möglichkeiten an einen außerordentlich spezifischen und damit beschränkten Reaktionsweg gebunden ist. Überraschend hoch ist auch beim Übergang von Lithium- zu Natriumphenolat der Kompensationseffekt, aber dadurch verständlich, daß eine schwierig zu erreichende geometrische Anordnung einen energetisch günstigen Reaktionsablauf ermöglicht.

Da die Stabilität des ternären Übergangskomplexes von der Protonenaktivität der beteiligten Säure und von der Basizität des dazugehörigen Katalysators abhängt, kommt in einem System verschieden acider Ausgangskomponenten eine nach der Protonenaktivität der beteiligten Substanzen abgestufte Umsatzfolge zustande, die wegen der durch das Elektronendonator-Akzeptorgleichgewicht verursachten Konkurrenzreaktion geringfügige Überlagerungen aufweist. Es besteht jedoch keine Beziehung zwischen der Reihenfolge der Reaktionen und deren Gesamtgeschwindigkeit, da Komplexstabilität und Reaktivität nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Dies bedeutet für die Polyglykolbildung, daß nur für Reaktionsprodukte von Substanzen, deren Protonenaktivität bei der Anlagerung eines weiteren Monomeren unverändert bleibt, eine POISSON-

sche Molekulargewichtsverteilung zu erwarten ist, also nur für höhere Glykole.

Das Prinzip der Protonenaktivierung bei der basenkatalysierten Epoxydspaltung mit schwachen Säuren führt zwangsläufig zur Annahme eines ähnlichen Reaktionsmechanismus bei der säurekatalysierten Reaktion. Sofern die Protonenaktivität der Säure zur Spaltung ausreicht, ergibt sich folgender Reaktionsablauf:

Eine Assoziation des Epoxyds mit der Säure führt in einer Gleichgewichtsreaktion zu der reaktionsbestimmenden Oxoniumstruktur des Ätherats. Dieser ternäre Zwischenkörper lagert sich in der oben gezeigten Weise unter entsprechender Ladungsverschiebung und Bindungsumbildung in einem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt zu den Endprodukten um.



Auch hier bewirkt die Assoziation der Reaktanten eine Bindungsauflockerung, die die Ätherspaltung einleitet, in deren Verlauf die Komplexstabilität die Selektivität des Umsatzes gewährleistet.

Die erwähnten Reaktionen verlaufen also nach dem Insertionsmechanismus, der allgemein eine Alternative zu den durch Ionen und Radikale gekennzeichneten Aufbaureaktionen darstellt. Dieser Verlauf ist durch die monofunktionelle Verknüpfung der Reaktionspartner charakterisiert. Bei der Insertion hingegen läuft die Reaktion über Addukte, die in einer Mehrzentrenreaktion unter Ausnutzung bifunktioneller Reaktionsmöglichkeiten abreagieren.

Experimenteller Teil

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen

Wie allgemein bei kinetischen Messungen wurden an alle verwendeten Substanzen höchste Reinheitsanforderungen gestellt. Die über die Alkoholate dargestellten Alkaliphenolate wurden in inerter Atmosphäre zur Gewährleistung völliger Wasser- und Carbonatfreiheit dargestellt und im Hochvakuum getrocknet.

¹¹ L. SHECHTER u. J. WYNSTRA, *Industr. Engng. Chem.* **48**, 86 [1956]. — H. A. PECORINI u. I. T. BANCHERO, *Industr. Engng. Chem.* **48**, 1287 [1956].

Die ebenfalls als Katalysatoren verwendeten Amine wurden allgemein nach einer Vordestillation über Bariumoxyd getrocknet und dann im Vakuum rektifiziert.

Besondere Reinheitsansprüche mußten an die in höheren Konzentrationen verwendeten Komponenten Phenol und Äthylenoxyd gestellt werden. Während bei Phenol eine Rektifikation über eine Sechsbodenkolonne ausreichend war, wurde Äthylenoxyd zunächst mittels eines KOH-Trockenturmes und einer Säule mit Aktivkohle von den größeren Verunreinigungen befreit, dann in dem anschließend kinetisch zu untersuchenden System vopolymerisiert. Diese Reaktion mußte mit Mengen bis zu 250 ml ausgeführt werden und wurde deshalb, um höhere Drücke möglichst zu umgehen, mit etwas erhöhter Katalysatorkonzentration bei Zimmertemperatur durchgeführt.

2. Kinetische Messungen

Zur Bestimmung der Zeit/Umsatzkurve eines Phenol/Äthylenoxyd/Katalysatorsystems ist man wegen des hohen Dampfdrucks der Proben dazu gezwungen, eine Stammlösung in verschiedene Glasampullen einzuschmelzen. Dies geschah mittels eines Ampullenrechens, der eine sehr saubere Präparation der Proben unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß erlaubte. Phenol und Katalysator wurden im Stickstoffgegenstrom in das Mischgefäß des Rechens eingebracht und eine bestimmte Menge vopolymerisiertes Äthylenoxyd hinzukondensiert. Die homogenisierte Lösung wurde auf die Ampullen verteilt, die unter Eiskühlung abgeschmolzen wurden. Die abgewogenen Ampullen wurden in Methanol-Trockeneis aufbewahrt. Die Reaktion erfolgte bei der gewünschten Temperatur in einem wassergefüllten Thermostaten. Die so erhaltenen Proben wurden zunächst aufgesprengt und ein Großteil des Äthylenoxyds in schwachem Wasserstrahlvakuum bei 0 °C unter Rühren abgesaugt. Die letzten Äthylenoxydanteile entfernten wir bei Zimmertemperatur mit einer Ölpumpe, wobei Verluste an Phenol und Reaktionsprodukt durch Kühlung des Ampullenhalses mit Trockeneis vermieden wurden. Nach ca. 15 min erreicht man so Gewichtskon-

stanz und kann die Äthylenoxydmenge mit einem Fehler von $\pm 0,4\%$ bestimmen.

Zur anschließenden Phenolbestimmung wurden die Proben in trockenem Methylisobutylketon gelöst und mit einer 0,2-n. Tetra-n-butylammoniumhydroxydlösung in Isopropanol titriert. Dabei diente ein Potentiograph der Fa. Metrohm mit kombinierter Glaselektrode als Indikationsinstrument. Die im Mittel zwischen 100 und 200 mg Phenol enthaltenen Proben wurden so auf $\pm 0,5\%$ genau analysiert.

3. Dampfdruck und Leitfähigkeitsmessungen

Die Dampfdruckbestimmungen wurden nach der statischen Methode im Bereich von 0–50 °C durchgeführt. Die unter Luftausschluß im Hochvakuum gefüllten Probekölbchen wurden zunächst an die Dampfdruckapparatur, bestehend aus Isoteniskop, Ausgleichsgefäß und Manometer, angeschmolzen und thermostatisiert. Dabei wurde das zwischen der Probe und dem Isoteniskop liegende, möglichst kleine Volumen mit einem Warmluftstrom über der Temperatur der Probe gehalten. Die erhaltenen Dampfdruckwerte wurden auf ihre Reproduzierbarkeit bei steigender und fallender Temperatur geprüft und daraus die Verdampfungsenthalpie nach CLAUSIUS-CLAPEYRON errechnet.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer Meßzelle mit blanken Platinelektroden mit einer optisch abgleichbaren Meßbrücke der Firma Philips durchgeführt. Die unter Stickstoffspülung in die trockene Zelle eingefüllten Proben wurden bei 0 °C mit einer 50 Herz-Wechselspannung vermessen.

4. Infrarotmessungen

Die Messungen erfolgten in aus Kochsalzplatten gekitteten Küvetten, in die die Substanz eingespritzt werden konnte. Damit waren Luftausschluß und relativ genaue Konzentrationsverhältnisse gewährleistet. Als Spektralphotometer diente ein Infracord 6 der Fa. Beckman.