

Über die Produkte der Reaktion von Methylbromid und Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-methanolischen Lösungen und den Verlauf dieser S_N2-Reaktion

J. Friedrich, H. Sonnefeld und W. Jansen

Oldenburg, Fachbereich Chemie der Universität

Eingegangen am 22. Juli bzw. 3. November 1997

Herrn Prof. Dr. Manfred Weidenbruch zur Vollendung des 60. Lebensjahres gewidmet

Concerning the Products of the Reaction of Methyl Bromide and Ethyl Bromide with Potassium Hydroxide in Aqueous Methanolic Solutions and the Progress of this S_N2-Reaction

Abstract. Investigations of the reaction of methyl bromide and ethyl bromide with potassium hydroxide in methanolic and aqueous methanolic solutions show that the main products of these reactions are dimethyl ether and ethylmethyl ether. The reaction rates measured in methanolic or aqueous methanolic solutions are the same whether potassium hydroxide or potassium methoxide are used. These results are caused by an equilibrium between hydroxide and methoxide ions with which we could establish the equilibrium constant near 0.6. This means that a solution of sodium hydroxide $c=0.1 \text{ mol l}^{-1}$ in methanol contains roughly 99.8% of methoxide ions. The reaction rates in methanolic as well as in aqueous methanolic solutions are strict second order. The reaction rate measured

at several temperatures permitted the calculation of E_A^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger . Furthermore the kinetic investigations show that the nucleophilicity of methoxide ions is lower compared to hydroxide ions. The calculation of the Swain–Scott-parameter n results in a nucleophilicity scale in order to methoxide, hydroxide, ethoxide ions. The kinetic investigations of the reaction of ethyl bromide with methoxide and hydroxide ions in methanolic solutions demonstrate that at high temperatures the rate constant of methoxide ions is higher than that of hydroxide ions. The opposite case can be observed at lower temperatures. At the temperature of 20 °C the rate constants of both reactions are equal. This is to do with the isokinetic effect which one is rarely able to observe at room temperatures.

1 Einleitung

In einem vorangegangenen Beitrag haben wir gezeigt, daß bei der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in ethanolischen bzw. methanolischen Lösungen oder alkoholisch-wäßrigen Lösungsmittelgemischen Diethylether bzw. Ethylmethylether entstehen anstatt, wie in Lehrbüchern der Organischen Chemie beschrieben, die Alkohole [1]. Erst bei Mischungsverhältnissen von ca. 20% Alkohol und 80% Wasser (in Vol.-%) überwiegen im Produkt die Alkohole. Aber selbst in rein wäßrigen Ausgangslösungen liegen neben etwa 80% Ethanol noch etwa 17% Diethylether vor.

Ursache hierfür ist ein Gleichgewicht zwischen Alkohol und Hydroxid-Ionen einerseits und Alkoholat-Ionen und Wasser andererseits, dessen Gleichgewichtskonstante wir für das Gleichgewicht



zu $K = 0,5$ bei 20 °C ermittelten. Da darüber hinaus die Substitutionsgeschwindigkeit der Ethanolat-Ionen ($k_{20 \text{ °C}} = 3,64 \times 10^{-5} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) gegenüber der der Hydroxid-Ionen ($k_{20 \text{ °C}} = 1,38 \times 10^{-5} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) etwa dreimal höher ist, so ist die bevorzugte Bildung von Ethern

im Laufe einer Reaktion zweiter Ordnung nicht verwunderlich. Neben der Reaktion von Hydroxid-Ionen mit Ethylbromid wird die Reaktion mit Methylbromid als Hauptbeispiel für den S_N2 -Reaktionsmechanismus in Lehrbüchern der Organischen Chemie behandelt. Hierbei soll in ethanolischen bzw. wäßrig-ethanolischen Lösungen im Laufe einer Reaktion 2. Ordnung ausschließlich Methanol als Reaktionsprodukt entstehen [2]. Das Beispiel eignet sich deshalb so gut, weil die Konkurrenzreaktion der Eliminierung hier nicht berücksichtigt zu werden braucht. In [3] konnten wir zeigen, daß bei der Reaktion von Methylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-ethanolischen Lösungen bis zu einem Ethanol/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-% das Hauptprodukt der Reaktion der Ethylmethylether ist und nicht Methanol.

Analog zu den oben beschriebenen Ergebnissen sollten die entsprechenden Ether auch bei den Reaktionen von Methylbromid und Ethylbromid mit Hydroxid-Ionen in wäßrig-methanolischen Lösungen entstehen.

2 Die Produkte der Reaktion von Methylbromid und Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in methanolischen und wäßrig-methanolischen Lösungen

Zur näheren Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden Methylbromid, $c = 0,3 \text{ mol l}^{-1}$ und Kaliumhydroxid, $c = 0,3 \text{ mol l}^{-1}$, in methanolischen bzw. wäßrig-methanolischen Lösungen und Ethylbromid, $c = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ und Kaliumhydroxid, $c = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$, in methanolischen und wäßrig-methanolischen Lösungen im Autoklaven bei 100°C über 18 Stunden lang umgesetzt. Beim Lösen von Kaliumhydroxid muß berücksichtigt werden, daß das käufliche Produkt einen Wasseranteil von etwa 0,5 Mol enthält, der auch durch Schmelzen nicht zu entfernen ist [4]. Ein zu hoher Dampfdruck des Methylbromids bei Temperaturen von z.B. 30°C in methanolischen Lösungen braucht nicht befürchtet zu werden, da er nach [5] bei 30°C in 0,3 molarer methanolischer Lösung nur 87,3 hPa beträgt. Die Ausbeuten an Ethern sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei der Reaktion von Methylbromid mit Kaliumhydroxid in absolutem Methanol ist das Hauptprodukt der Reaktion Dimethylether (Tab.1). Bei Erhöhung des Wassergehaltes tritt ab einem Methanol/Wasser-Verhältnis von 88,9/11,1 Vol.-% als weiteres Produkt der Reaktion Methanol auf. Bemerkenswert ist, daß bis zu einem Methanol/Wasser-Verhältnis von 49,4/50,6 Vol.-% der Dimethylether noch Hauptprodukt der Reaktion ist. Aufgrund der Tatsache, daß in reinem Methanol ausschließlich der Dimethylether auftritt und dieser noch bis zu einem Methanol/Wasser-Gemisch von 49,4/50,6 Vol.-% das Hauptprodukt der Reaktion ist, muß man auch hier davon ausgehen, daß das Gleichgewicht



auf der Seite der Methanolat-Ionen liegt. Unterstützt wird dieser Sachverhalt durch die Produktuntersuchung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-methanolischen Lösungen. Auch hier liegt bis zu einem Methanol/Wasser-Gemisch von 49,9/50,1 Vol.-% der Ethylmethylether als Hauptprodukt vor.

3 Die reaktionskinetischen Daten der Reaktion von Methylbromid und Ethylbromid mit Methanolat- und Hydroxid-Ionen in wäßrig-methanolischen Lösungen

Bei unseren Untersuchungen wurden jeweils äquimolare Konzentrationen an Base und Alkylhalogenid eingesetzt. Die Verseifungsreaktionen von Methylbromid wurden bei 0, 10, 20 und 30°C , die von Ethylbromid bei 0, 10, 20, 30 und 40°C in Methanol/Wasser-Gemischen von 100/0, 90/10, 75/25 und 50/50 Vol.-% durchgeführt, die Reaktionen verliefen streng nach einer Kinetik 2. Ordnung. Da das eingesetzte käufliche Kaliumhydroxid 0,5 Mol Wasser enthält, weichen die Mischungsverhältnisse bei Einsatz von Kaliumhydroxid von der Ganzzahligkeit ab. Die in Tab. 2, 3 und 4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte von 4...6 Einzelmessungen.

Tab. 1 Reaktion von Methylbromid $c(\text{MeBr}) = 0,30 \text{ mol l}^{-1}$ mit KOH $c(\text{Base}) = 0,30 \text{ mol l}^{-1}$ und Ethylbromid $c(\text{EtBr}) = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ mit KOH $c(\text{Base}) = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen bei 100°C

Methanol/Wasser Vol.-%	Methylgruppen bezogen auf das eingesetzte Methylbromid (=100 %) Dimethylether	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ in Vol.-%	Ethylgruppen bezogen auf das eingesetzte Ethylbromid (=100 %) Ethylmethylether
98,8/1,2	100,0	99,9/0,1	99,2
88,9/11,1	85,0	89,9/10,1	100,0
69,2/30,8	75,5	74,9/25,1	94,4
49,4/50,6	68,3	49,9/50,1	61,2
29,6/70,4	16,5	24,9/75,1	27,5

Tab. 2 Kinetische Daten der Reaktion von Methylbromid mit Kaliummethanolat bzw. -hydroxid mit $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{O}^-) = c(\text{MeBr}) = 0,125 \text{ mol l}^{-1}$

Temperatur in °C	0		10		20		30	
	MeO ⁻	OH ⁻	MeO ⁻	OH ⁻	MeO ⁻	OH ⁻	MeO ⁻	OH ⁻
Eingesetzte Nucleophile:	MeO ⁻		OH ⁻		MeO ⁻		OH ⁻	
Methanol/Wasser in Vol.-%	100/0		98,8/1,2		90/10		88,9/11,1	
	75/25		74,1/25,9		50/50		49,4/50,6	
	Geschwindigkeitskonstanten		$k \cdot 10^{-4}$ in $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$					
100/0	0,129		0,486		1,626		5,268	
98,8/1,2		0,129		0,487		1,717		5,328
90/10	0,195		0,699		2,294		7,136	
88,9/11,1		0,199		0,716		2,366		7,290
75/25	0,264		0,947		2,929		8,801	
74,1/25,9		0,274		0,716		3,045		9,011
50/50	0,360		1,256		3,976		11,46	
49,4/50,6		0,350		1,203		3,804		11,11
Eingesetztes Nucleophil:	CH ₃ O ⁻		OH ⁻					
Lösungsmittel:	100 Vol.-% Methanol		Methanol/Wasser 98,8/1,2 Vol.-%					
E_A^\ddagger in kJ mol^{-1}	85,4 ($\pm 1,54$)		85,4 ($\pm 1,3$)					
ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1}	83,0 ($\pm 0,91$)		82,9 ($\pm 1,2$)					
ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-33,87 ($\pm 0,23$)		-33,78 ($\pm 0,16$)					

(In () Standardabweichung für E_A^\ddagger und ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1} für ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)**Tab. 3** Kinetische Daten der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliummethanolat bzw. -hydroxid mit $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{O}^-) = c(\text{EtBr}) = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ in absolutem Methanol

Temp. (°C)	Nucleophile	
	CH ₃ O ⁻ in 100 Vol.-% CH ₃ OH	OH ⁻ in CH ₃ OH/H ₂ O 99,9/0,1 Vol.-%
0	0,097	0,095
10	0,337	0,329
20	1,378	1,350
30	5,057	4,990
40	17,37	17,03
E_A^\ddagger in kJ mol^{-1}	96,8 ($\pm 0,92$)	96,9 ($\pm 0,74$)
ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1}	94,3 ($\pm 0,84$)	94,4 ($\pm 0,82$)
ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-15,85 ($\pm 0,25$)	-15,80 ($\pm 0,12$)

(In () Standardabweichung für E_A^\ddagger und ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1} , für ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß bei den Reaktionen von Methylbromid und Ethylbromid mit Methanolat- und Hydroxid-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur zunehmen, mit zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch aber ebenfalls zunehmen (Tab. 2–4). Durch die Zunahme des Wasseranteils im Lösungsmittelgemisch verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Hydroxid- und Methanolat-Ionen auf die Seite der Hydroxid-Ionen, so daß der nucleophile Angriff der Methanolat-Ionen zunehmend erschwert und der Angriff durch die Hydroxid-Ionen begünstigt wird. Da aber mit zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeiten ansteigen, die Hydroxid-Ionen also schneller substituieren als die Methanolat-

Ionen, muß man davon ausgehen, daß die Nucleophilie der Hydroxid-Ionen in einem Methanol/Wasser-Gemisch stärker ausgeprägt ist als die der Methanolat-Ionen. Dies ist insofern überraschend, als bei der Reaktion von Methylbromid mit Ethanolat- und Hydroxid-Ionen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch abnehmen, z. B. von $28,2 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in 100 Vol.-% Ethanol auf $16,6 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in einem Ethanol/Wasser-Gemisch von 49,4/50,6 Vol.-%. [3]. Die Nucleophilie der Ethanolat-Ionen ist also im Gegensatz zu der der Methanolat-Ionen stärker ausgeprägt als die der Hydroxid-Ionen. Auch bei diesem System zeigt sich, daß die kinetischen Daten sowohl beim Einsatz von Kaliummethanolat als auch beim Einsatz von Kaliumhydroxid nahezu gleiche Werte aufweisen.

Tab. 4 Kinetische Daten der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliummethanolat bzw. -hydroxid mit $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{O}^-) = c(\text{EtBr}) = 0,15 \text{ mol l}^{-1}$ in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen bei 30 °C

CH ₃ OH/H ₂ O in Vol.-%	Nucleophil	
	CH ₃ O ⁻	OH ⁻
100/0	5,057	
99,9/0,1		4,990
90/10	6,337	
89,9/10,1		6,511
75/25	10,80	
74,9/25,1		10,91
50/50	11,01	
49,9/50,1		11,29

4 Die reaktionskinetischen Daten der Reaktionen von Methylbromid und Ethylbromid mit Hydroxid-Ionen in Aceton/Wasser-Gemischen

Um die kinetischen Daten der Reaktion von Methylbromid und Ethylbromid mit Hydroxid-Ionen mit denen der Reaktionen der Alkylhalogenide mit Methanolat- und Ethanolat-Ionen vergleichen zu können, wurden die Verseifungsreaktionen mit Hydroxid-Ionen in Aceton/Wasser-Gemischen von 50/50 Vol.-% untersucht. In einem solchen Lösungsmittelgemisch ist ein homogenes System für alle Reaktionspartner gewährleistet, bei den geringen Basenkonzentrationen ist Aceton als inert zu betrachten. Allerdings bleiben in den Meßreihen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten nur bis etwa 10% Stoffumsatz konstant. Bei höheren Stoffumsätzen werden die Substitutionsreaktionen durch Hydroxid-Ionen durch die Substitution der Alkoholat-Ionen überlagert, so daß es zu einer Änderung der Konstanten kommt. Die Geschwindigkeitskonstanten sowie die übrigen kinetischen Daten findet man in Tab. 5.

Der Tab. 5 ist zu entnehmen, daß bei der Reaktion von Methylbromid mit Ethanolat-, Methanolat- und Hydroxid-Ionen die Ethanolat-Ionen etwa 1,5–2 mal schneller substituieren als die Hydroxid-Ionen, während die Methanolat-Ionen im Vergleich zu den Hydroxid-Ionen bei allen untersuchten Temperaturen eine deutlich geringere Substitutionsgeschwindigkeit aufweisen. Zwar ist die Aktivierungsenergie für die Reaktion von Methylbromid mit Ethanolat- und Methanolat-Ionen größer als für die Reaktion mit Hydroxid-Ionen, allerdings ist die Aktivierungsentropie dieser Reaktion deut-

lich geringer als für die Reaktionen mit den Alkoholat-Ionen. Bei der Reaktion von Ethylbromid mit Methanolat- und Hydroxid-Ionen stellt man überraschenderweise fest, daß bei 40 und 30 °C die Methanolat-Ionen schneller substituieren als die Hydroxid-Ionen, bei 20 °C die Substitutionsgeschwindigkeiten nahezu gleich sind, während bei 0 und 10 °C die Hydroxid-Ionen schneller substituieren als die Methanolat-Ionen.

5 Das Gleichgewicht



Analog den in [1] durchgeführten Untersuchungen zur Lage des Gleichgewichtes zwischen Hydroxid- und Ethanolat-Ionen wurde die Konstante für das Gleichgewicht zwischen Methanol und Hydroxid-Ionen einerseits und Methanolat-Ionen und Wasser andererseits bestimmt. Grundlage für die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{O}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

sind die in Tab. 2 enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen und Temperaturen von 0, 10, 20 und 30 °C sowie die in Tab. 5 (linke Spalte) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von Methanolat-Ionen in absolutem Methanol und Hydroxid-Ionen in Wasser/Aceton-Gemischen. Aus diesen unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich die Gleichgewichtskonzentrationen an Me-

Tab. 5 Vergleich der kinetischen Daten der Reaktionen von Methylbromid und Ethylbromid mit Methanolat-, Ethanolat- und Hydroxid-Ionen

Temp. (°C)	$c(\text{Nucleophil})=c(\text{CH}_3\text{Br})=0,125 \text{ mol l}^{-1}$			$c(\text{Nucleophil}) = c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = 0,15 \text{ mol}^{-1}$		
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (100 Vol.-% EtOH) ¹⁾	CH_3O^- (100 Vol.-% MeOH)	OH^- (Aceton/H ₂ O 50/50 Vol.-%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (in 100 Vol.-% EtOH) ²⁾	CH_3O^- (in 100 Vol.-% MeOH)	OH^- (Aceton/H ₂ O 50/50 Vol.-%)
	Geschwindigkeitskonstanten $k \cdot 10^{-4}$ in $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$			Geschwindigkeitskonstanten $k \cdot 10^{-5}$ in $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
0	0,739	0,129	0,575	0,274	0,097	0,136
10	2,689	0,486	1,910	1,042	0,338	0,424
20	9,196	1,626	5,859	3,635	1,370	1,350
30	28,16	5,270	16,82	12,31	5,057	4,003
40					17,38	11,06
Eingesetztes Nucleophil:	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	CH_3O^-	OH^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	CH_3O^-	OH^-
E_A^\ddagger in kJ mol^{-1}	83,6 (± 2,2)	85,4 (± 1,54)	77,3 (± 1,3)	86,3 (± 0,8)	96,8 (± 0,92)	80,2 (± 0,74)
ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1}	81,2 (± 2,2)	83,0 (± 0,91)	74,9 (± 1,1)	83,9 (± 0,8)	94,3 (± 0,84)	77,8 (± 0,82)
ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-26,18 (± 0,48)	-33,87 (± 0,23)	-51,14 (± 0,36)	-44,56 (± 1,6)	-15,85 (± 0,25)	-72,58 (± 0,12)
ΔG^\ddagger in kJ mol^{-1} (bei 20 °C)	88,7	92,9	89,9	96,8	99,0	99,1

(In () Standardabweichung für E_A^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔG^\ddagger in kJ mol^{-1} , für ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); ¹⁾ = Werte nach [3], ²⁾ = Werte nach [1].

thanolat- bzw. Hydroxid-Ionen und damit die Gleichgewichtskonstante K bestimmen. Die Geschwindigkeits-Konzentrations-Gesetze gelten jeweils auch für die Anfangskonzentrationen – hier $c(\text{Base}) = 0,125 \text{ mol l}^{-1}$. Es gilt:

$$c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{O}^-) = 0,125 \text{ mol l}^{-1} = c_0,$$

$$c(\text{CH}_3\text{O}^-) = x, \quad c(\text{OH}^-) = c_0 - x.$$

Beim Lösen einer Base z.B. KOH verändern sich auch die Ausgangskonzentrationen von Methanol und Wasser, so daß sich ergibt:

$$K = \frac{(c(\text{CH}_3\text{OH}) - x) \cdot (c_0 - x)}{x \cdot (c(\text{H}_2\text{O}) + x)}$$

Es ist nun:

$$\frac{dc}{dt_{\text{Gesamt}}} = \frac{dc}{dt_{\text{OH}^-}} + \frac{dc}{dt_{\text{MeO}^-}}$$

Da die Geschwindigkeit-Konzentration-Gesetze auch für die Anfangskonzentrationen gelten, ist

$$\frac{dc}{dt_{\text{Gesamt}}} = k_3 \cdot (c_0)^2$$

mit den in Tab. 2 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_3 .

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Anfangskonzentration an Methanolat-Ionen mit den Geschwindigkeitskonstanten k_2 , die mit Methanolat-Ionen in absolutem Methanol bestimmt wurden (Tab. 5, links 2. Spalte), lautet:

$$\frac{dc}{dt_{\text{MeO}^-}} = k_2 \frac{(c_0)^2}{c_0}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Anfangskonzentration an Hydroxid-Ionen mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 , die mit Hydroxid-Ionen in Wasser/Aceton-Gemischen bestimmt wurden (Tab. 5, links 3. Spalte), lautet:

$$\frac{dc}{dt_{\text{OH}^-}} = k_1 \frac{(c_0 - x) \cdot (c_0)^2}{c_0}$$

Damit ergibt sich nach $k_3 \cdot c_0^2 =$

$$k_2 \frac{x \cdot (c_0)^2}{c_0} + k_1 \frac{(c_0 - x) \cdot (c_0)^2}{c_0}$$

$$K = c_0 \frac{(k_3 - k_1)}{(k_2 - k_1)}$$

eine Bestimmungsgleichung für x .

Beispielhaft erhält man für ein Methanol/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-% und 0°C $k_3 = 0,360 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bei dieser Temperatur ist $k_2 = 0,129 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_1 = 0,575 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für die Berechnung von x ergibt sich damit:

$$x = 0,125 \text{ mol l}^{-1} \frac{0,360 \text{ mol l}^{-1} - 0,575 \text{ mol l}^{-1}}{0,129 \text{ mol l}^{-1} - 0,575 \text{ mol l}^{-1}} =$$

$$0,0603 \text{ mol l}^{-1}.$$

Damit erhält man:

$$K = \frac{12,6232 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0,0647 \text{ mol l}^{-1}}{27,8381 \text{ mol l}^{-1} \cdot 0,0603 \text{ mol l}^{-1}} = 0,486.$$

Tab. 6 zeigt die ermittelten Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Temperaturen.

Tab. 6 Gleichgewichtskonstanten nach

$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

MeOH/H ₂ O (Vol.-%)	Temperatur (°C)			
	0	10	20	30
90/10	0,620	0,619	0,689	0,677
88,9/11,1	0,678	0,684	0,625	0,745
75/25	0,609	0,641	0,636	0,589
74,1/25,9	0,625	0,639	0,637	0,608
50/50	0,486	0,535	0,549	0,613
49,4/50,6	0,517	0,439	0,459	0,542
Mittelwert	0,589	0,592	0,599	0,629

Die berechneten Gleichgewichtskonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten, die beim Einsatz von Kaliumhydroxid als Base erhalten wurden und den Werten, die beim Einsatz von Kaliummethanolat als Base erhalten worden sind. Trotz der unterschiedlichen Methanol/Wasser-Gemische sind bei konstanter Temperatur die Unterschiede zwischen den einzelnen Gleichgewichtskonstanten nicht allzu groß, so daß die Bildung eines Mittelwertes gerechtfertigt erscheint. Eine deutliche Temperaturabhängigkeit der ermittelten Gleichgewichtskonstanten ist im Gegensatz zum Hydroxid/Ethanolat-Gleichgewicht nicht festzustellen.

Mit Hilfe der gemittelten Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C mit $K = 0,61$ berechnet man für Methanol einen pK_a -Wert von 15,5. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, daß der aus reaktionskinetischen Daten ermittelte Wert sehr gut mit den in der Literatur angegebenen pK_a -Werten übereinstimmt, z.B. [6] $pK_a=15,2$, [7] $pK_a=15,5$, [8] $pK_a=15,5$.

Das bedeutet, daß der pK_a -Wert für Methanol dem pK_a -Wert für Ethanol nach [1] entspricht. Auch Methanol stellt demnach eine stärkere Säure dar als Wasser und damit die konjugierte Base, das Methanolat-Ion mit einem pK_B -Wert von $-1,3$, eine schwächere Base als das Hydroxid-Ion mit einem pK_B -Wert von $-1,7$.

Untersuchungen der Reaktionen von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid und Kaliumpropanolat in wäßrig-propanolischen Lösungen haben überdies gezeigt, daß auch bei diesen Reaktionen bis zu Wasseranteilen von 30 Vol.-% der Ethylpropylether als Hauptprodukt auftritt [3]. Die kinetischen Messungen haben ergeben, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch geringer werden, da die Propanolat-Ionen im Vergleich zu den Hydroxid-Ionen eine etwa dreimal höhere Substitutionsgeschwindigkeit aufweisen. Die Berechnungen der Konstanten für das Gleichgewicht zwischen Propanol und Hydroxid-Ionen einerseits und Propanolat-Ionen und Wasser andererseits ergeben eine Gleichgewichtskonstante von $K = 2,1$ bei 30 °C, was bedeutet, daß dieses Gleichgewicht im Gegensatz zu dem Hydroxid/Ethanolat- und Hydroxid/Methanolat-Gleichgewicht auf der Seite der Hydroxid-Ionen liegt. Die bevorzugte Bildung des Ethylpropylethers ist daher nicht nur durch die Lage des Hydroxid/Propanolat-Gleichgewicht zu erklären, sondern vielmehr durch die wesentlich höhere Substitutionsgeschwindigkeit der Propanolat-Ionen.

6 Diskussion

Unsere Untersuchungen zeigen eindeutig, daß in weiten Bereichen der einzelnen Alkohol/Wasser-Gemische bei der Reaktion von Ethylbromid bzw. Methylbromid mit Methanolat- und Hydroxid-Ionen nicht die Alkohole, sondern die entsprechenden Ether die Hauptprodukte der Reaktion sind (Tab.1). Ihr Auftreten läßt sich mit dem Hydroxid/Ethanolat-Gleichgewicht und dem Hydroxid/Methanolat-Gleichgewicht erklären, welche auf der Seite der Ethanolat- bzw. Methanolat-Ionen liegen. Die Reaktionen verlaufen streng nach einem Konzentration-Zeit-Gesetz 2. Ordnung. In reinem Alkohol sind die kinetischen Daten für die Substitutionsreaktionen der Alkylhalogenide sowohl beim Einsatz von Kaliumhydroxid als auch beim Einsatz von Kaliumalkoholat als Nucleophil nahezu identisch (Tab. 2–4). Dar-

aus wird deutlich, daß es sich jeweils immer um die gleiche Reaktion handelt. Geringe Unterschiede der Werte sind auf das mit dem Kaliumhydroxid eingebrachte Wasser zurückzuführen.

Die Reaktionen gehorchen exakt einer Kinetik 2. Ordnung, alleinige Reaktionsprodukte sind Ethylmethylether bzw. Dimethylether.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß bei der Reaktion von Methylbromid und Ethylbromid mit Kaliumhydroxid bzw. Kaliummethanolat in wäßrig-methanolischen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wasseranteil ebenfalls zunimmt und nicht – wie bei allen anderen von uns untersuchten Systemen – abnimmt. Mit zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Hydroxid-Ionen. Der damit verbundene Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit läßt darauf schließen, daß die Hydroxid-Ionen in den von uns untersuchten Temperaturbereichen und Lösungsmittelgemischen schneller substituieren als die Methanolat-Ionen. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für Hydroxid-, Methanolat- und Ethanolat-Ionen bestätigt dies. Während die Ethanolat-Ionen etwa doppelt so schnell substituieren wie die Hydroxid-Ionen, substituieren die Methanolat-Ionen etwa dreimal langsamer. Dies bedeutet, daß unter den vorliegenden Bedingungen die Nucleophilie der Methanolat-Ionen geringer ist als die der Hydroxid-Ionen. Allerdings ist anzumerken, daß bei unseren Untersuchungen das Lösungsmittel wechselte und damit auch die Solvation der Reaktionspartner. Insofern können Abweichungen zu den Nucleophilie Reihen anderer Autoren auftreten. Eine verlässlichere Nucleophilie Reihenfolge für Hydroxid-, Methanolat- und Ethanolat-Ionen könnte gewonnen werden, wenn die Reaktionen in demselben Lösungsmittel durchgeführt würden.

Bezüglich der Quantifizierung des kinetischen Terms Nucleophilie bestehen auch heute noch grundsätzliche Schwierigkeiten, obwohl es in den zurückliegenden Jahrzehnten nicht an Versuchen gemangelt hat, Reaktionsverläufe und -geschwindigkeiten mit Hilfe des Terms Nucleophilie vorherzusagen [z. B. 9–11]. Berechnet man z. B. mit den Geschwindigkeitskonstanten nach Tab. 5 den Swain-Scott-Parameter n für das System CH_3Br mit $s(CH_3Br) = 1$ auf der Basis $n(H_2O) = 0$, so erhält man $n(OH^-) = 4,23$, $n(CH_3O^-) = 3,68$ und $n(C_2H_5O^-) = 4,43$. Hieraus ergibt sich eine Nucleophilie Reihenfolge $CH_3O^- < OH^- < C_2H_5O^-$. Berechnet man weiterhin unter Verwendung der oben angeführten Nucleophilieparameter n den Substratparameter s für C_2H_5Br , so erhält man für die Reaktion von Ethylbromid mit Methanolat-Ionen $s(C_2H_5Br) = 0,00174$ und für die Reaktion mit Ethanolat-Ionen $s(C_2H_5Br) = 0,097$. Obwohl sich die eingesetzten Nucleophile nur unwesentlich voneinander unterscheiden, ist eine Konstanz des Substratpa-

parameter s für Ethylbromid nicht festzustellen, was wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Lösungsmittel zurückzuführen ist. Auch die von Ritchie *et al.* 1972 entwickelte Gleichung der konstanten Selektivitätsbeziehungen, wonach die relative Reaktionsgeschwindigkeit zweier Nucleophile von der Stärke des Elektrophils unabhängig und umgekehrt die relative Reaktivität zweier Elektrophile von der Stärke des Nucleophils unabhängig ist [12], scheint für die hier dargestellten Untersuchungen nicht zuzutreffen. 1994 entwickelten Mayr und Patz umfassende Nucleophil- und Elektrophilskalen als Ordnungsprinzipien polarer organischer Reaktionen [13], wodurch sie die Grundlage für eine gute Vorhersage zum Verlauf und zur Geschwindigkeit organisch-chemischer Reaktionen geschaffen haben. Allerdings wurden nur kinetische Aspekte von Nucleophil-Elektrophil-Kombinationen berücksichtigt, so daß sie zu dem Schluß kommen, daß eine umfassende Theorie für Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen nicht in Sicht ist.

Die Untersuchungen der Reaktion von Ethylbromid mit Methanolat- und Hydroxid-Ionen zeigen überdies, daß die Substitutionsgeschwindigkeit der Methanolat-Ionen bei 30 und 40 °C größer als die der Hydroxid-Ionen, bei 20 °C nahezu gleich und bei 10 und 0 °C kleiner als die der Hydroxid-Ionen ist. Es handelt sich hier um einen bei Raumtemperatur ansonsten selten zu beobachtenden isokinetischen Effekt. Die Änderung des Nucleophils von Methanolat-Ionen zu Hydroxid-Ionen ergibt bei einer bestimmten Temperatur T_{isokin} eine Gleichheit der Geschwindigkeitskonstanten dadurch, daß ein Aktivierungsparameter durch die Änderung des anderen in entgegengesetzter Richtung so kompensiert wird, daß gilt: $\delta \Delta H^\ddagger = T_{\text{isokin}} \cdot \delta \Delta S^\ddagger$ [14]. Mit den in Tab. 5 ermittelten energetischen Werten für die Reaktion von Ethylbromid mit Methanolat- und Hydroxid-Ionen (94,3–77,8) kJ mol⁻¹ = $T_{\text{isokin}} \cdot [-15,85 - (-72,58)]$ JK⁻¹ mol⁻¹ ergibt sich somit eine isokinetische Temperatur von 290,85 K (=17,7 °C).

Beschreibung der Versuche

Reaktion von Methylbromid und Ethylbromid mit KOH in Methanol/Wasser-Gemischen

Beispiel: Reaktion von Methylbromid mit KOH in einem Methanol/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%.

In 50 ml Wasser werden unter Köhlen 1,68 g (0,03 Mol) festes Kaliumhydroxid gelöst. In 50 ml Methanol werden unter Köhlen 2,847 g (0,03 Mol) Methylbromid zugegeben. Beide Lösungen werden im Autoklaven vereinigt und 18 h auf 100 °C temperiert.

Nach beendeter Reaktion werden bei Temperaturen von 20 °C ansteigend bis 270 °C die flüssigen und gasförmigen Produkte aus dem Autoklaven ausgetrieben und in einer ge-

kühlten Vorlage (exakt -40 °C) aufgefangen. Anschließend werden die verschiedenen Phasen gaschromatographisch auf Ethylmethylether, Dimethylether bzw. Ethanol und Methanol sowie ggf. auf Methylbromid und Ethylbromid analysiert (für die Analyse auf Ether: Gaschromatograph: MBM WLD 80-10 electronic, Säule Carbowax; für die der Alkohole: Hewlett Packard 5890, Säule HP-FFAP).

Zur quantitativen Bestimmung werden Vergleichschromatogramme bekannter Zusammensetzung erstellt. Der Dampf im 200 ml umfassenden Totvolumen der Apparatur wird ebenfalls auf Ether analysiert. Bei allen Versuchen werden zwischen 88,7...100% der eingesetzten Methylgruppen als Methanol, Ethylmethylether bzw. Dimethylether wiedergefunden.

Kinetische Verfolgung der Reaktionen von Methylbromid und Ethylbromid mit KOCH₃ in Methanol/Wasser-Gemischen

Beispiel: Kinetische Verfolgung der Reaktion von Methylbromid mit Kaliummethanolat in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen.

Entsprechend dem jeweiligen Methanol/Wasser-Gemisch werden in 25, 37,5, 45 oder 50 ml Methanol 0,49 g (0,0125 Mol) Kalium unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre gelöst. Die durch die stark exotherme Reaktion verdampfte Menge an Methanol wird mittels Wägung festgestellt und dementsprechend ersetzt. Anschließend wird gemäß dem Mischungsverhältnis der Lösungsmittel die entsprechende Menge Wasser zugegeben, wobei die Volumenkontraktion des Methanol/Wasser-Gemisches zu berücksichtigen ist. Die Lösung wird in einem Temperaturbad (für 0 und 10 °C Wärmebad MGW Lauda Ultra-Kryostat Uk 40, für 20, 30 und 40 °C Wärmebad Haake NB 22) 30 min. auf 0, 10, 20 bzw. 30 °C temperiert. Zu weiteren 25, 37,5, 45 oder 50 ml Methanol werden unter Köhlen 1,2 g (0,0125 mol) Methylbromid gegeben. Auch diese Lösung wird entsprechend temperiert und nach etwa einer Stunde zu der Kaliummethanolat-Lösung gegeben. Die Konzentrationen betragen jetzt jeweils 0,125 mol l⁻¹. Zur Bestimmung der Anfangskonzentration wird unmittelbar nach Vereinigung der beiden Lösungen eine 2 ml-Probe entnommen, diese in 40 ml Wasser gegeben und dann mit 0,025 mol l⁻¹ Salzsäure potentiometrisch titriert. Anschließend werden in bestimmten Zeitintervallen weitere 2 ml-Proben entnommen und die Basenkonzentration wie oben beschrieben bestimmt. Auf diese Weise wurden im Reaktionsbereich von 75–35% der Edukte insgesamt 10 Wertepaare erfaßt. Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten (berechnet nach einer Kinetik 2. Ordnung) 1,1 bis 2,4%.

Kinetische Verfolgung der Reaktion von Methylbromid und Ethylbromid mit KOH in Methanol/Wasser-Gemischen

Beispiel: Kinetische Verfolgung der Reaktion von Methylbromid mit KOH in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen. Entsprechend dem jeweiligen Methanol/Wasser-Gemisch werden in 50, 25 oder 10 ml Wasser 0,71 g (0,0125 Mol) Kaliumhydroxid unter Köhlen gelöst. Die Lösung wird dann 30 min. auf 0, 10, 20 bzw. 30 °C temperiert. In weiteren 50, 75 oder 90 ml Methanol werden unter Köhlen 1,2 g (0,0125 Mol) Methylbromid gegeben. Auch diese Lösung wird entsprechend

temperiert und nach etwa einer Stunde zu der Kaliumhydroxid-Lösung gegeben. Die Konzentrationen betragen jetzt jeweils $0,125 \text{ mol l}^{-1}$. Die Bestimmung der Anfangskonzentration sowie die zeitliche Änderung der Basenkonzentration erfolgen wie oben beschrieben. Auf diese Weise wurden im Reaktionsbereich von 75–35% der Edukte insgesamt 10 Wertepaare erfaßt. Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten (berechnet nach einer Kinetik 2. Ordnung) 0,9 bis 2,4%.

Kinetische Verfolgung der Reaktion von Methylbromid mit KOH in einem Aceton/Wasser-Gemisch

Beispiel: Kinetische Verfolgung der Reaktion von Methylbromid mit KOH in einem Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%.

In 50 ml Wasser werden 0,71 g (0,0125 Mol) Kaliumhydroxid unter Kühlen gelöst, in 50 ml Aceton 1,2 g (0,0125 Mol) Methylbromid gegeben. Beide Lösungen werden 30 min. auf 0, 10, 20 bzw. 30 °C temperiert. Anschließend werden beide Lösungen vereinigt, die Konzentrationen betragen jetzt jeweils $0,125 \text{ mol l}^{-1}$. Die Bestimmung der Anfangskonzentration sowie die zeitliche Änderung der Basenkonzentration erfolgt wie oben beschrieben. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Methylbromid mit Hydroxid-Ionen wurde festgestellt, daß die Konstanten nur bis zu einem Basenumsatz von 10% konstant waren und sich danach veränderten. Daher wurden die Konstanten nur innerhalb eines Basenumsatzes von 10% ermittelt. Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten (berechnet nach einer Kinetik 2. Ordnung) 0,7 bis 2,2%.

Literatur

- [1] A. Flint, W. Jansen, J. Prakt. Chem. **331** (1989) 709
 [2] R.T. Morrison, R.N. Boyd, Lehrbuch der Organischen

Chemie, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1986, 253

- [3] J. Friedrich, A. Flint, W. Jansen, Acta Univ. Lodz, Folia Chim., im Druck
 [4] H. Jacobs, T. Tacke, J. Kockelkorn, Z. anorg. allg. Chem. **516** (1984) 68 B. Mach, H. Jacobs, W. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **553** (1987) 188
 [5] J. Gmehling, Persönliche Mitteilung, FB Chemie, Universität Oldenburg
 [6] J. March, Advanced Organic Chemistry, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1985, 255
 [7] M. A. Fox, J. K. Whitesell, Organische Chemie, Spektrum Verlag 1995, 239
 [8] K. P. Vollhard, N. E. Schore, Organische Chemie, VCH Weinheim 1995, 192
 [9] C. G. Swain, C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 141
 [10] J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 1540
 [11] J. F. Bunnett, Annu. Rev. Phys. Chem. **14** (1963) 271
 [12] C. D. Ritchie, P. O. Virtanen, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 4966; J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 1882
 [13] H. Mayr, M. Patz, Angew. Chem. **106** (1994) 990
 [14] N. S. Isaacs, Physical Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1987, 102

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. W. Jansen
 Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
 Postfach 2503
 D-26111 Oldenburg