

UNTERSUCHUNG DER REAKTION ZWISCHEN PHENOL UND ÄTHYLENOXYD

Von

SALLAY P., MORGÓS J., FARKAS L., BARTHA B.* und RUSZNÁK I.

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität,
Budapest

Eingegangen am 9. März 1978

Einleitung

In früheren Untersuchungen [1], [2], [3] befaßten wir uns mit der Reaktion zwischen Äthylenoxyd und Fettalkoholen. In diesem Fall besitzen die Ausgangsverbindungen und die entstehenden Glykol-Monoäther eine ähnlich große Reaktivität und die Reaktionskinetik ist ziemlich kompliziert. Ist die eine Hydroxylgruppe enthaltende Ausgangsverbindung von stärkerem Säurecharakter, ist ein einfacherer Reaktionsablauf zu erwarten, besonders am Anfang der Reaktion. Unser Bericht befaßt sich mit der Reaktion zwischen einer derartigen reaktionsfähigeren Gruppe, der phenolischen Hydroxylgruppe und Äthylenoxyd.

Sich mit der Oxyäthylierung von Phenol befassende Arbeiten reichen relativ weit zurück. Anhand von in Äthanol als Lösungsmittel durchgeführten Versuchen stellten BOYD und Mitarbeiter [4], [5] fest, daß die Reaktionsfähigkeit des Phenols mit erhöhtem Säurecharakter abnimmt; ohne Lösungsmittel entsteht im ersten Reaktionschritt ausschließlich Monoglykol-Äther solange bis das System noch freie reaktionsfähige Phenolgruppen enthält. Von MILLER und Mitarbeiter [6] wurde die Produktverteilung der Polyaddition untersucht.

Der Einfluß der Substituenten des Phenols wird im allgemeinen mit der Hammett-Gleichung gekennzeichnet (siehe Tabelle I).

Tabelle I

Der Einfluß der Substituenten des Phenols auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Lösungsmittel	ρ	t (°C)	Katalysator	Literatur
Äthanol	- 0,95	70,4	Na-phenolat	[4]
Tetrachloräthan	0,83	110	Tributylamin	[14]

* Vereinigte Chemische Werke Budapest

Der Reaktionsverlauf wird mit dem sogenannten »Komplexmechanismus« erklärt [7], demzufolge geht die Reaktion über einen im Zwischenschritt aus Monoglykol-Ätherat, Natriumphenolat und Äthylenoxyd entstehenden Komplex vonstatten.

Versuchsmethodik

Versuchsvorrichtung

Oxyäthylierungsreaktionen lassen sich auf verschiedene Weise untersuchen. Das Fortschreiten der Reaktion wird häufig durch Messen des Druckes im Reaktionsraum [8], was auch im Falle eines Innenrühr-Metallreaktors möglich ist [9], volumetrisch mit einer Gasbürette [10] oder durch gesondertes Analysieren kleiner Proben [11] verfolgt. Man kann aber auch die Gasgeschwindigkeit des zugeführten Äthylenoxydes mit Hilfe eines Differentialmanometers messen und daraus die reagierte Menge berechnen [12]. Das kann aber zu einem Fehler führen, wenn die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion größer als die der Gaszufuhr ist, das heißt, anstelle des chemischen Vorgangs der Stofftransport gemessen wird.

Deswegen wurde während der Versuche für einen entsprechenden Äthylenoxydüberschuß gesorgt. Es wurde die Geschwindigkeit des eingeleiteten und des austretenden Gases gemessen. Abbildung 1 zeigt die Skizze der Versuchsvorrichtung. Aus der Äthylenoxydflasche (1) strömt das Gas durch die beiden Puffergefäße (4, 5) in den Reaktor (8). Die Geschwindigkeit des ein- und ausströmenden Äthylenoxydes wird mit Differentialmanometern (6 bzw. 7) gemessen. Aus der Differenz der gemessenen Werte wurde die reagierte Äthylenoxydmenge berechnet. Aus Sicherheitsgründen wurde an die Apparatur eine Stickstoffflasche (2) angeschlossen, damit die Reaktion im Falle unerwünschter Beschleunigung unterbrochen werden kann. Der Reaktor ist so ausgebildet, daß er einerseits eine gute Durchrührung des Reaktionsgemisches

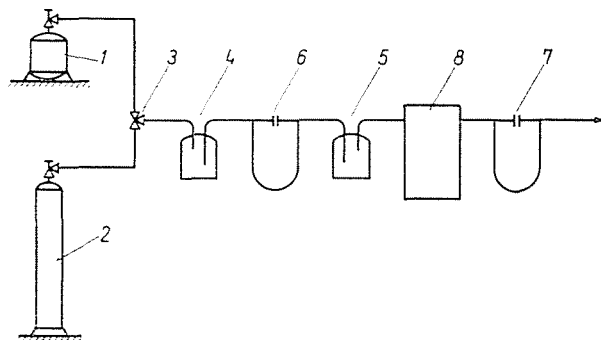


Abb. 1. Skizze der verwendeten Apparatur (1 Äthylenoxydflasche, 2 Stickstoff-Flasche, 3 Dreiweghahn, 4, 5 Puffergefäße, 6, 7 Differentialmanometer, 8 Reaktor)

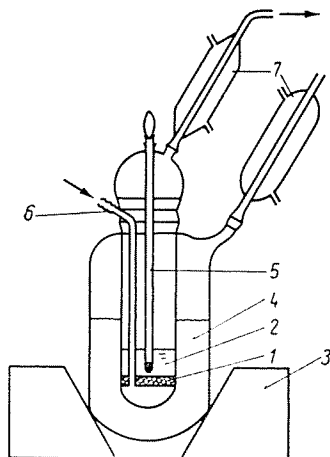


Abb. 2. Oxyäthylierungsreaktor (1 Glasfritte, 2 Reaktionsgemisch, 3 elektrische Heizung, 4 Thermostatbad, 5 Thermometer, 6 Gaseinführung, 7 Kühler)

und damit auch die gute Lösung des Äthylenoxydes sichert und andererseits, weil die Reaktion exotherm ist, gleichbleibende Temperatur gewährleistet. Als beste Lösung erwies sich die in Abbildung 2 gezeigte. Das Äthylenoxyd wurde durch eine Glasfritte (1) in den Reaktor (2) geleitet. Das einströmende Äthylenoxyd kam in feiner Verteilung auf großer Fläche mit dem Reaktionsgemisch in Berührung und verrichtete gleichzeitig die nötige Durchrührung des Gemisches. Die gleichbleibende Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostatbades (4) gesichert, welches mittels elektrischer Heizung (3) gerade am Siedepunkt gehalten wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe eines Quecksilberthermometers (5) gemessen.

Vor Beginn der Reaktion wurden die Differentialmanometer geeicht.

Lösungsmittel

Die Versuche wurden in 0,1 molarer Lösung durchgeführt. Als dipolares-protisches Lösungsmittel wurde Nitrobenzol verwendet, dessen Dampfdruck im untersuchten Temperaturbereich (80—120°C) verhältnismäßig klein ist (10—20 Torr) und den des Phenols (20—40 Torr) nicht übersteigt. Als Lösungsmittel hat es sich auch bei anderen Oxyäthylierungsreaktionen gut bewährt [13].

Versuche

Zuerst wurden die günstigsten Versuchsbedingungen bestimmt. Die größte Wärmestabilität ließ sich im Falle eines Wasserthermostats bei 100 °C erreichen.

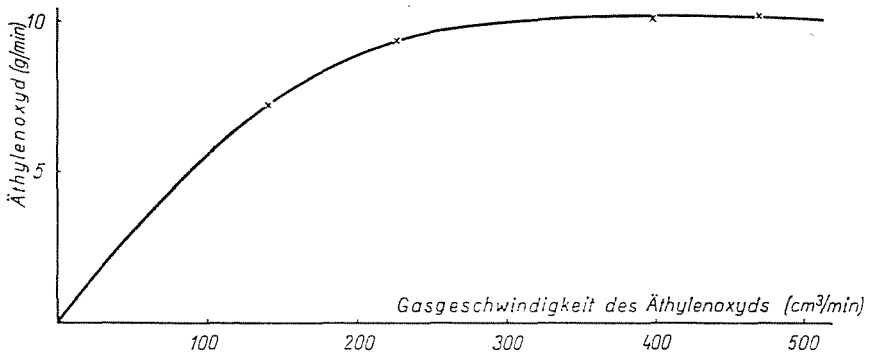


Abb. 3. Äthylenoxydaufnahme in Abhängigkeit von der Gaszufuhr

Die Gasgeschwindigkeit des Äthylenoxydes hat auch Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, nimmt mit wachsender Gasgeschwindigkeit die je Zeiteinheit aufgenommene Äthylenoxydmenge anfänglich zu, und nimmt danach einen konstanten Wert an. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das System mit Äthylenoxyd gesättigt wird. Wird die Gaszufuhr über diesen Punkt hinaus weiter gesteigert, ist keine weitere Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, weil das überschüssige Äthylenoxyd unverändert ohne in Lösung zu gehen und zu reagieren durch den Reaktor strömt, d.h. das Gemisch nur gerührt wird. Den Sättigungspunkt erreicht man schon bei relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten; dies steht mit der Tatsache im Einklang, daß im Falle der Oxyäthylierung die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, und nicht die des Stofftransports bestimmend ist.

Wir untersuchten die Wirkung der Natriumphenolatmenge. Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, daß anfangs die aufgenommene Äthylenoxydmenge mit der Katalysatormenge (0,015 mol) wächst, nach Erreichen eines Maximums aber abnimmt. Der Grund dafür ist, daß das System durch den Katalysator übersättigt wird; die entstehende heterogene Phase verändert die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeit. Unsere Versuche wurden bei einer Katalysatorkonzentration durchgeführt, bei der die Reaktion noch in homogener Phase stattfindet (0,1 Mol/Mol Phenol). Den zeitlichen Ablauf der Reaktion zeigt

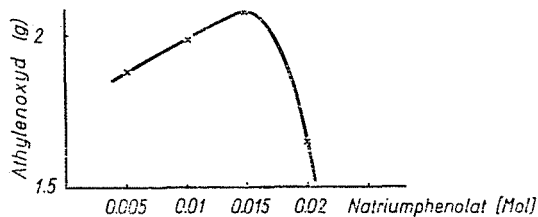


Abb. 4. Äthylenoxydaufnahme in Abhängigkeit der Katalysatormenge

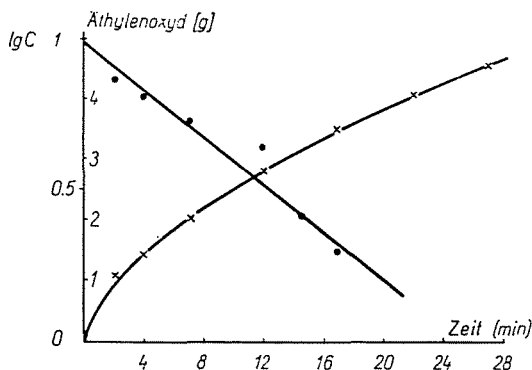


Abb. 5. Äthylenoxydaufnahme als Funktion der Zeit und deren linearisierte Form

Abbildung 5. Im Diagramm sind zwei unterschiedliche Abschnitte deutlich zu erkennen. Der erste Abschnitt dauert solange bis je ein Mol Phenol mit einem Mol Äthylenoxyd reagiert, danach geht die Funktion praktisch in eine Gerade über. Das lineare Verhalten der zeitlichen Äthylenoxydaufnahme ist auch für die Oxyäthylierung der Fettalkohole bezeichnend, wo die alkoholische Hydroxylgruppe mit ähnlicher Geschwindigkeit mit dem Äthylenoxyd reagiert wie die durch Addition entstandenen Hydroxylgruppen. Demzufolge reagiert im ersten Schritt die phenolische Hydroxylgruppe und erst nach deren vollständigem Verbrauch reagiert das entstandene β -Phenoxy-Äthanol. Dies geht auch aus den dünnenschichtchromatografischen Untersuchungen hervor (Abbildung 6). In der im ersten Abschnitt der Reaktion entnommenen Probe (3. aufgetragener Punkt) sind nur das Ausgangsphenol und der entstandene Monoäther nachweisbar. Im 2. Abschnitt wiederum (4. aufgetragener Punkt) ist Phenol nicht nachweisbar, dafür ist es die mit dem Monoäther beginnende homologe Reihe von Polyäthylenglykoläthern.

Auf der Grundlage, daß im ersten Reaktionschritt nur die phenolische Hydroxylgruppe reagiert, ergibt sich eine Möglichkeit, die Reaktionsgeschwin-

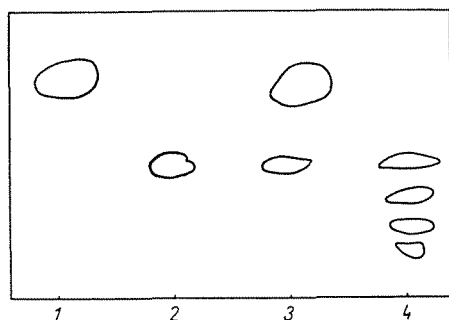


Abb. 6. Dünnschichtchromatogramm (1 Phenol, 2 Phenol-Glykolmonoäther, 3 Reaktionsgemisch im Anfangsstadium, 4 Reaktionsgemisch bei größerem Oxyäthylierungsgrad)

digkeit des ersten Reaktionsschrittes im Falle unterschiedlich substituierter Phenole zu messen.

Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit entnehmen wir der Fachliteratur [9] wie folgt:

$$w = [k_1 \cdot (\text{ArONa}) \cdot (\text{ArOH}) + k_2 \cdot (\text{ArONa}) \cdot (\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})] \cdot \left[\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]$$

(k_1 ist die Geschwindigkeitskonstante der phenolischen und k_2 die der Hydroxylgruppen der Glykolmonoäther).

Aus dem bisherigen ergibt sich, daß im ersten Reaktionsabschnitt $k_2 = 0$; dadurch vereinfacht sich die Gleichung wie folgt:

$$w = k_1 \cdot (\text{ArONa}) \cdot \left[\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]$$

Werden die Katalysatorkonzentration und die Äthylenoxydmenge konstant gehalten (das letztere wird dadurch erreicht, daß man die Äthylenoxydzufuhr über dem Sättigungswert einstellt), lassen sich diese Werte mit der Geschwindigkeitskonstante verschmelzen, die Geschwindigkeitsgleichung geht in die Form quasi-erster Ordnung über:

$$w = k'(\text{ArOH})$$

(k' ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion quasi-erster Ordnung).

Demzufolge muß der Logarithmus der Phenolkonzentration als Funktion der Zeit gezeichnet eine Gerade ergeben. Wie die Abbildung 5 zeigt, trifft dies zu, d.h. die Reaktion kann durch die Geschwindigkeitskonstante quasi-erster Ordnung gut gekennzeichnet werden.

Wir führten die Reaktion mit verschiedenen substituierten Phenolen durch. Die Substituenten waren entweder elektrophil (z.B. $-\text{NO}_2$), oder ambielektronisch (z.B. $-\text{Cl}$ und $-\text{Br}$) oder aber nucleophil (z.B. $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$).

Wir stellten fest, daß ein Teil der substituierten Phenole (mit den Gruppen $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, NO_2), so oxyäthylierbar ist wie das unsubstituierte Phenol, ein anderer Teil (die Aminophenole) so, daß die Reaktion der Hydroxylgruppe des Phenols nicht von der des Glykolmonoäthers zu trennen ist. Deshalb beschäftigten wir uns nicht mit der Kinetik der letzteren Art von Reaktionen.

Tabelle II enthält die Quasigeschwindigkeitskonstanten einiger unterschiedlich substituierter Phenole. Die Werte beziehen sich auf 100 °C. Aus der

Tabelle ist ersichtlich, daß im Falle gleicher Substituenten das in p-Stellung substituierte Phenol immer aktiver ist als das in o-Stellung substituierte. Unter den von uns angewandten Bedingungen reagierte das o-Nitrophenol gar nicht.

Tabelle II

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten quasi-erster Ordnung beim Oxyäthylieren substituierter Phenole

Substituent	$k' \cdot 10^2$ (min^{-1})	Substituent	$k' \cdot 10^2$ (min^{-1})
H	4,2	m-CH ₃	5,0
o-OCH ₃	5,3	m-NO ₂	2,7
p-CH ₃	5,0	o-OCH ₃	1,7
p-Cl	4,0	o-CH ₃	1,2
p-Br	2,9	o-Cl	2,0
p-NO ₂	3,0	o-NO ₂	0,0

Die Substituentenwirkung läßt sich durch die Hammett-Gleichung gut beschreiben. Abbildung 7 zeigt die grafische Darstellung.

Die für die Reaktion charakteristische Konstante (die Richtungstangente) hat den Wert $\rho = -0,3$.

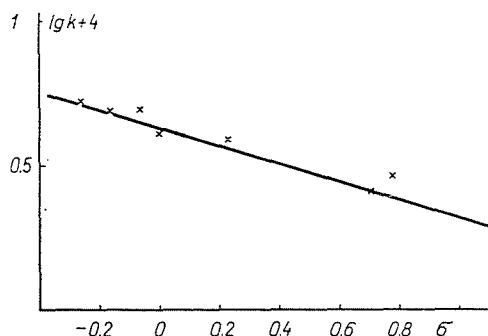


Abb. 7. Die grafische Darstellung der Hammett-Gleichung

Zusammenfassung

In der Arbeit wird die Oxyäthylierung von Phenolen in einer auf der Messung der Strömungsgeschwindigkeiten beruhenden Apparatur behandelt. Die Phenol-Äthylenoxyd-Reaktion verläuft in zwei voneinander gut unterscheidbaren Abschnitten. Der erste Abschnitt, die Bildung des Phenyl-Glykolmonoäthers, läßt sich vereinfachend mit einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erster Ordnung gut beschreiben. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Oxyäthylierungsreaktion substituierter Phenole ist die Hammett-Gleichung gültig.

Literatur

1. CSÚRÓS, Z.—RUSZNÁK, I.—MORGÓS, J.—SALLAY, P.—BARTHA, B.—TÁNCZOS, I.: Kolor. Ért. 14, 65 (1972)
2. RUSZNÁK, I.—MORGÓS, J.—SALLAY, P.: Wissenschaft. Zeitschrift der TU Dresden 20, 743 (1971)
3. FARKAS, L.—RUSZNÁK, I.—MORGÓS, J.—SALLAY, P.: Kolor. Ért. 16, 198 (1974)
4. BOYD, D. R.—MARLE, E. R.: J. Chem. Soc. 105, 2117 (1914)
5. BOYD, D. R.—THOMAS, D. F.: J. Chem. Soc. 115, 1239 (1919)
6. MILLER, S. A.—BANN, B.—THROWER, R. D.: J. Chem. Soc. 1950, 3623.
7. LOWE, A. J.—WEIBULL, B.: J. Pol. Sci. 12, 493 (1954)
8. CHLEBICKI, J.: Pr. Nauk, Inst. Technol. Org. Twozyw. Sztucznych. Polytech. Wrocław. 21, (1975)
9. SCHVEZ, V. F.—TRUSCHIN, A. M.—LEBEDEW, N. N.—KOSLOW, A. A.: Sh. Prikl. Chim. 43, 2044 (1975)
10. GESTRICH, W.—KRAUSS, W.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 1334 (1974)
11. BARES, M.—BLEHA, M.—JENERALOVA, B.—ZAJIC, J.—COUPEK, J.: Tenside Detergents 12, 1962 (1975)
12. WEIMER, R. P.—COOPER, D. E.: J. Am. Oil. Chem. Soc. 43, 4401 (1966)
13. MALEK, J.—SILHAVY, P.: Collection Czech, Chem. Soc. 41, 84 (1976)
14. SCHÖNFELDT, N.: Surface Active Ethylene Oxide Adducts, Pergamon; Oxford, London (1969), 25—30.

DR. PÉTER SALLAY

DR. JENŐ MORGÓS

DR. LÁSZLÓ FARKAS

DR. BÉLA BARTHA

PROF. DR. ISTVÁN RUSZNÁK

} H-1521 Budapest