

# PRÜFUNG DER HOMOKONDENSATIONSREAKTION VON RICINOLSÄURE

Von

E. KŐMŰVES und M. KISS

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 26. Juni 1963)

Vorgelegt vom Vorstand des Lehrstuhles Dr. Gy. HARDY

Bei der Homokondensation von Oxykarbonsäuren sind folgende Reaktionen möglich:

intramolekulare Reaktionen, bei denen ein ringförmiges Lakton mit geringer Molekülgröße entsteht;

von intramolekularer Reaktion gefolgte intermolekulare Reaktionen, bei denen als Produkt ein ringförmiges Polymer anfällt, und schließlich

intermolekulare Reaktionen, wobei lineare Polyester entstehen.

Die Reaktionsrichtung wird durch die Struktur der Oxykarbonsäure bestimmt. Kann sich in einer intramolekularen Reaktion ein Fünfering bilden, wird das Produkt ringförmig. Besteht die Möglichkeit der Bildung eines Sechseringes, kann sich sowohl ein ringförmiges als auch ein Produkt mit offener Kohlenstoffkette bilden, und die beiden Produkte können sehr leicht ineinander übergehen [1]. Die Ringe mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen tragen einen multiplanaren Charakter und haben keine innere Spannung. In diesem Fall ergibt sich die Reaktionsrichtung durch die tetraedrischen Valenzwinkel und durch den Platzbedarf der Wasserstoffatome. Eben deshalb ist die Bildung von 8–14 Kohlenstoffatome enthaltenden Ringen schwierig. Bei 15 oder mehr ringbildenden Kohlenstoffatomen ergeben sich mehrere Möglichkeiten der Ringkonfigurationen, die Häufung der Wasserstoffatome innerhalb des Ringes wird geringer und dementsprechend die Möglichkeit der Ringbildung größer [2].

Die Homokondensationsreaktion der Oxysäuren wurde von vielen Autoren untersucht, so z. B. die der  $\omega$ -Oxy-Undekansäure von CAROTHERS und VAN NATTA [3], DAVIES [4] und LOMBARD [5]; die der 11-Oxy-Stearinsäure durch BASY [6]. In der vorliegenden Arbeit wird über die Prüfung der Homokondensationsreaktion der Ricinolsäure (12-Oxy-9-Oktadecensäure) berichtet.

## Der Reaktionsmechanismus

Ricinolsäure wurde unter isothermalen Bedingungen bei 120, 140, 145 und 160° C in der Schmelze, ohne Katalysator, in Stickstoffstrom kondensiert. Das während der Kondensation gebildete Wasser wurde fortlaufend entfernt.

Bildet sich im Laufe der Reaktion ein ringförmiges Lakton mit kleinem Molekül oder ein solches Polymer, bzw. verläuft die Reaktion über die Bildung von Produkten, wie sie von DAVIES [4] bei der Kondensation der  $\omega$ -Oxy-Undekansäure in einem Lösungsmittel beobachtet wurden (wobei gleichfalls die Möglichkeit der Bildung eines Ringes mit 13 Kohlenstoffatomen oder dessen Vielfachem besteht), so wächst das Molekulargewicht bei den im Verlaufe der Reaktion entnommenen Proben nicht parallel mit dem Verschwinden der funktionellen Gruppen.

In Tabelle I sind die auf Grund der Säurezahl und der Hydroxylzahl berechneten Molekulargewichte und die aus den nach [7] kryoskopisch gemessenen Molgewichten auf die Konzentration 0 extrapolierten Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Kondensationsdauer verzeichnet. Bei den aus der Säurezahl und Hydroxylzahl berechneten Werten wurde eine lineare Polykondensation angenommen.

Tabelle I

Durchschnittliches Molekulargewicht von Mustern aus der Homokondensation von Ricinolsäure

Kondensationsdauer, Stunden	Säurezahl	$\bar{M}$ , berechnet aus Säurezahl	$\bar{M}$ , kryoskopisch gemessen
<i>Bei 120°</i>			
8	144,0	405	405
12	138,0	412	410
19	124,0	452	440
25	—	—	470
64	77,0	733	735
82	67,6	842	840
<i>Bei 140°</i>			
2	149,5	373	360
10	109,0	513	510
18	79,0	713	680
34	60,0	938	940

Wie aus den Angaben der Tabelle I ersichtlich, stimmen bei 120 und 140° die nach den beiden Methoden bestimmten zahlenmäßigen Werte der durchschnittlichen Molekulargewichte miteinander innerhalb der Versuchsfehlergrenzen überein, was den eindeutig intermolekularen Ablauf der Reaktion beweist.

### Die Ordnung der Reaktion

Die Ordnung der Reaktion wurde nach der Differenzmethode von Van't Hoff bestimmt, die auch auf eine Konzentrations-Zeit-Kurve anwendbar ist, welche mit einer einzigen Ausgangskonzentration aufgenommen wurde. Bei der Homo-Polykondensation in der Schmelze läßt sich die Ausgangskonzentration

nicht verändern. Die Momentankonzentrationen wurden jeweils durch die Konzentration der durch die Säurezahl erfaßten funktionellen Gruppen gemessen. Die Meßpunkte (Säurezahlen und die aus diesen abgeleiteten graphischen Differenzquotienten:  $-\frac{\text{Säurezahl}}{\text{Minute}} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$ ) stehen in Tabelle II.

Tabelle II

Säurezahlen (c) bei der Homo-Polykondensation von Ricinolsäure und die aus ihnen graphisch abgeleiteten Differenzquotienten  $\left(-\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)$

120° C		140° C		145° C	
Säurezahl	$-\frac{\text{Säurezahl}}{\text{Minute}}$	Säurezahl	$-\frac{\text{Säurezahl}}{\text{Minute}}$	Säurezahl	$-\frac{\text{Säurezahl}}{\text{Minute}}$
161,7	0,050	157,8	0,200	163,2	0,320
153,2	0,045	154,8	0,150	158,8	0,220
147,6	0,040	152,0	0,140	147,0	0,130
129,4	0,030	145,3	0,100	155,4	0,170
121,3	0,025	138,9	0,095	123,5	0,090
110,7	0,022	133,4	0,090	105,5	0,060
		124,1	0,070	68,0	0,030
		107,5	0,060	62,0	0,025
		90,7	0,050		
		77,9	0,040		
		68,8	0,025		

160° C	
Säurezahl	$-\frac{\text{Säurezahl}}{\text{Minute}}$
164,0	0,300
154,4	0,265
138,7	0,250
114,0	0,150
100,5	0,100
83,5	0,060
69,1	0,030
59,5	0,025
45,2	0,015

Die obigen Werte sind in Abb. 1 in zweifach logarithmischen Koordinaten dargestellt. Die Richtungstangente der so gewonnenen Geraden ist bei jeder Temperatur 2, d. h. die Reaktion ist zweiter Ordnung.

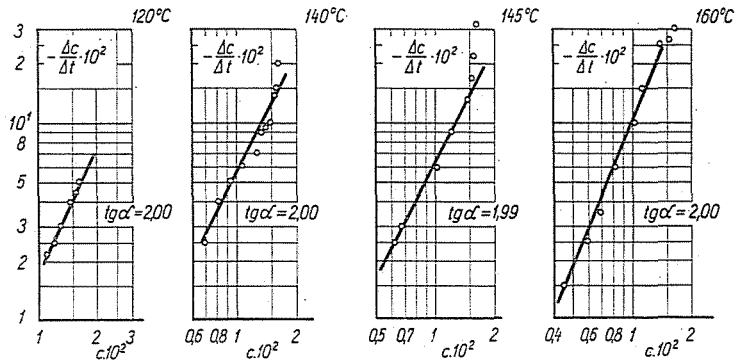


Abb. 1. Van't Hoff-Diagramm der Homo-Polykondensation von Ricinolsäure. Auf der Ordinate ist die Geschwindigkeit des Verschwindens der funktionellen Gruppen ( $-\frac{\Delta c}{\Delta t}$ ), auf der Abszisse die Zahl der Carboxylgruppen ( $c$ ) aufgetragen, beide im logarithmischen Maßstab

#### Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bei 120, 140, 145 und 160 °C

In Kenntnis der Reaktionsordnung wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k$  aus der Gleichung der Reaktion zweiter Ordnung als Mittelwert von vier Messungen berechnet sowie graphisch durch Auftragung von  $\frac{1}{c}$  als Funktion

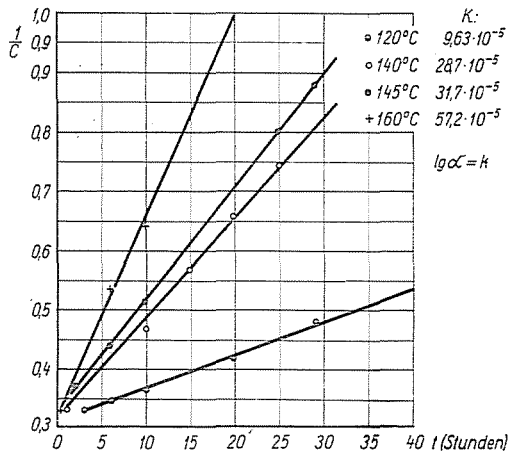


Abb. 2. Graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante bei der Homo-Polykondensation von Ricinolsäure. Ordinate: Reziproke Konzentration, lit/Mol, Abszisse: Reaktionsdauer, Stunden

der Zeit bestimmt, wobei die Richtungstangente der erhaltenen Geraden die Geschwindigkeitskonstante ergibt (s. Abb. 2).

Außerdem wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k$  auch aus der Halbwertszeit ermittelt. Die gemessenen Daten sind in Tabelle III angegeben. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle III

Halbwertszeiten bei Homo-Polykondensation von Ricinolsäure

Temperatur	$t_{1/2}$ , Minuten	$\frac{1}{c_0}$ lit./mol
120	3260	0,313
140	1115	0,313
145	1000	0,313
160	555	0,313

Tabelle IV

Geschwindigkeitskonstanten der Homo-Polykondensation von Ricinolsäure nach verschiedenen Methoden

	Bei 120° C	140° C	145° C	160° C
	k · 10 <sup>5</sup> lit./mol. min.			
Berechnet				
aus der Geschwindigkeitsgleichung .	9,5	28,2	32,9	56,9
durch graphische Auswertung . . . . .	9,6	28,7	31,7	57,2
aus der Halbwertszeit . . . . .	9,6	28,1	31,3	56,4
Durchschnittswert	9,6	28,3	31,9	56,8

### Aktivierungsenergie der Reaktion

Die Aktivierungsenergie wurde nach dem Gesetz von Arrhenius berechnet. Dementsprechend wurde der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen, wobei die Richtungstangente der erhaltenen Geraden gleich  $-\frac{\Delta H^*}{R}$  ist (s. Abb. 3).

Daraus ergibt sich  $\Delta H^* = 2,303 \cdot 1,987 \cdot 3,412 = 15,59$  kcal/Mol. Die aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 160 und 120° bestimmte Aktivierungsenergie ergab sich nach der Gleichung

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{\Delta H^*}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

zu 15,04 kcal/Mol, was mit dem graphisch gefundenen Wert gut übereinstimmt.

Aus den so ermittelten Werten ergibt sich der Wert der Konstante  $A$  der Arrhenius-Gleichung zu

$A_{120}^{\circ\text{C}}$	$4,46 \cdot 10^4$
$A_{140}^{\circ\text{C}}$	$5,02 \cdot 10^4$
$A_{145}^{\circ\text{C}}$	$4,49 \cdot 10^4$
$A_{160}^{\circ\text{C}}$	$4,18 \cdot 10^4$

woraus  $\bar{A}$   $4,54 \cdot 10^4$

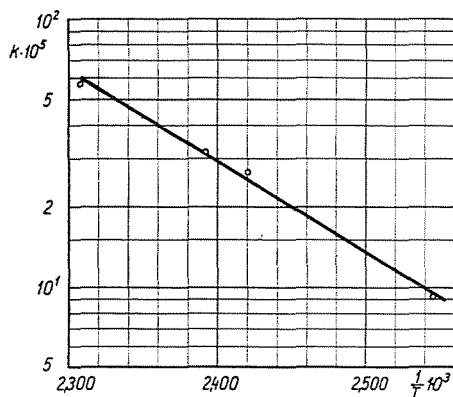


Abb. 3. Arrhenius-Diagramm der Homo-Polykondensation von Ricinolsäure. Abszisse: Reziproke Temperatur,  $1/^\circ\text{K}$ . Ordinate: Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante

### Diskussion der Resultate

Die Übereinstimmung der aus dem Verschwinden der funktionellen Gruppen berechneten mit den kryoskopisch gemessenen Molekulargewichten bei den bei 120 und 140°C polykondensierten Proben beweist eindeutig den intermolekularen Mechanismus der Reaktion.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung läßt eindeutig auf eine Reaktion zweiter Ordnung schließen. Obwohl es sich also um eine nicht katalysierte Reaktion handelt, ist die Konzentration der Carboxylgruppe infolge des niedrigen Kondensationsgrades ( $< 4$ ) noch verhältnismäßig so groß, daß die Konzentrationsänderung keinen Einfluß auf die Reaktion ausübt.

Der für die Aktivierungsenergie erhaltene Wert von 15,57 kcal/Mol stimmt größenordnungsmäßig mit dem von DAVIES [4] für die  $\omega$ -Oxy-Undekansäure gefundenen Wert ( $11,8 \pm 1$  kcal/Mol) überein und ist wesentlich geringer als die Aktivierungsenergie für 11-Oxystearinsäure, die doch gleich der Ricinolsäure 18 C-Atome enthält, für die BASY [6] den Wert von 25,71 kcal/Mol gefunden hat.

## Durchführung der Versuche und angewendete Stoffe

30–50 g Ricinolsäure wurden in einem mit Thermometer, Gaseinlaß und Gasauslaß versehenen Rundkolben in sauerstoffreiem, trockenem Stickstoffstrom bei Temperaturen von 120, 140, 145 und 160° C homopolykondensiert. Die Temperatur wurde mit dem Ultrathermostat bis  $\pm 0,10^\circ$  C konstant gehalten. Während der Reaktion wurden alle 5–10 Stunden Proben entnommen. Die Säurezahl wurde mit 0,1 n Kaliumpropylat, die Hydroxylzahl nach der Azetyliermethode bestimmt. Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung wurde in absolutem Benzol in Anwesenheit von frisch geglühtem  $\text{CaSO}_4$  als Trockenmittel durchgeführt. Die bei 3 verschiedenen Konzentrationen nach der in der Literatur [7] angegebenen Methode bestimmten Werte wurden graphisch auf die Konzentration 0 extrapoliert und auf diese Weise das durchschnittliche Molgewicht ermittelt.

Die eingesetzte reine Ricinolsäure wurde nach der von uns [8] bereits angegebenen Methode gewonnen. Ihre Jodzahl betrug 86, ihre Säurezahl 185,8, der Brechungsindex  $n_{20} = 1,4708-1,4715$ .

Die Verfasser erachten es für ihre angenehme Pflicht, Herrn Dozenten Dr. Gy. HARDY, dem Leiter des Lehrstuhls, der durch sein ständig waches Interesse die Durchführung der vorliegenden Arbeit förderte, ihren Dank auszusprechen.

## Zusammenfassung

Verfasser prüften die Homokondensations-Reaktion von Ricinolsäure bei 120, 140, 145 und 160° C. Die Geschwindigkeit des Verschwindens der funktionellen Gruppen und die Änderung des durchschnittlichen Molekulargewichtes wurde gemessen. Aus diesen Angaben wurde auf den Reaktionsmechanismus geschlossen, sowie die Ordnung, Geschwindigkeitskonstanten, die Aktivierungsenergie der Reaktion und die Konstante A der Arrheniusschen Gleichung berechnet. Die erhaltenen Angaben wurden diskutiert.

## Literatur

1. CAROTHERS, W. H., DOROUGH, G. L., VAN NATTA, F. J.: J. Am. Chem. Soc. **54**, 761 (1932).
2. SPANAGEL, E. W., CAROTHERS, W. H.: J. Am. Chem. Soc. **57**, 929 (1935).
3. CAROTHERS, W. H., VAN NATTA, F. J.: J. Am. Chem. Soc. **55**, 4714 (1933).
4. DAVIES, M. M.: Trans. Farad. Soc. **34**, I. 410 (1938).
5. LOMBARD, F.: Makromol. Chem. **8**, Nr. 3. 187 (1952).
6. BASY, S.: Science and Culture **14**, 120 (1948).
7. BONNAR, R. U., DIMBAT, M., STROSS, P. H.: Number average molecular weights, Interscience, London, 17–41 (1958).
8. KÓMŰVES, E., GÉCZY, I.: Periodica Polytechnica, Vol. **5**, No. 1., 26 (1961).

Etel KÓMŰVES }  
Márta KISS } Budapest XI., Budafoki út 4–6. Ungarn