

Günther Kosmann, Wilhelm Monden**, Walter Jansen****

ZUR VERSEIFUNG VON DIISOCTYLPHTHALSÄUREESTER DURCH METHANOLISCHE KALIUMHYDROXID-LÖSUNGEN

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, daß die Produkte der Reaktion zwischen Diisooctylphthalat und Kaliumhydroxid in methanolischen Lösungen nur Dikaliumphthalat und Isooctanol sind. Überraschenderweise bilden sich jedoch zunächst Methylisooctylphthalsäureester und Dimethylphthalsäureester und erst im Verlauf der weiteren Reaktion irreversibel Dikaliumphthalat. Die Ursache liegt in einem Gleichgewicht zwischen Hydroxid-Ionen und Methoxidionen in methanolisch-wäßrigen Lösungen mit einer Gleichgewichtskonstante nahe 0,5, so daß eine Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol etwa 98% Methoxidionen enthält. Festes Kaliumhydroxid selbst enthält immer etwa 15% Wasser. Deshalb werden entsprechend dem Gleichgewicht $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$; und der folgenden Substitutionsreaktion durch die CH_3O^- -Ionen zunächst Methylisooctylphthalat beziehungsweise Dimethylphthalat und Isooctanol gebildet. Aber der niedrige Anteil von Hydroxidionen (ungefähr 2%) führt schließlich zur irreversiblen Bildung von Dikaliumphthalat.

EINLEITUNG

Als Weichmacher für z.B. Polyvinylchlorid (PVC) werden relativ niedermolekulare organische Substanzen bezeichnet, welche die Härte thermoplastischer Kunststoffe beeinflussen. Die Weichmacher für PVC sind hochsiedende und damit praktisch nichtflüchtige Verbindungen. Den größten Marktanteil haben die Phthalsäureester, von denen 1995 in Deutschland 443.371 Tonnen hergestellt wurden [1]. Die Weichmachermoleküle werden zwischen die Kettenmoleküle des PVCs eingelagert und dadurch die relativ starken van-der-Waals'schen Bindungskräfte, die durch den Einbau von stark polarisierenden Chloratomen hervorgerufen werden, entscheidend geschwächt.

* D-49577 Ankum, Schulstrasse 6, Deutschland

** D-26133 Oldenburg, Otto-Dix-Straße 13, Deutschland

*** Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich 9 Chemie, Didaktik der Chemie, D-26111 Oldenburg, Carl-von-Ossietzky Straße 9-11, Deutschland e-mail: jansen@chemie.uni-oldenburg.de.

Der weitaus wichtigste Ester ist der Di-2-ethylhexylphthalsäureester (Diisooctylphthalat), kurz DOP genannt. Wie man leicht zeigen kann, wird der Weichmacher durch Kochen mit einer methanolischen Lösung von Kaliumhydroxid aus dem PVC herausgelöst und letztlich zu Dikaliumphthalat und Diisooctanol verseift. Aufgrund des weit auf der Seite des Methanolat-Ions liegenden Gleichgewichts [2]



und der etwa gleichen Substitutionsgeschwindigkeiten von Methanolat- und Hydroxid-Ionen – zumindest im Fall der Reaktion mit Alkylhalogeniden [3] – ist möglicherweise durch den nucleophilen Angriff der Methanolat-Ionen zunächst eine Umesterung zu Methyl-diisooctylphthalsäureester bzw. sogar Dimethylphthalsäureester zu erwarten. Erst bei längerer Einwirkung sollten dann der Dimethylester durch die noch im Gleichgewicht befindlichen Hydroxid-Ionen irreversibel zu Dikaliumphthalat verseift werden.

VERSUCHE UND VERSUCHSERGEBNISSE

Die aufgestellten Hypothesen werden in den Versuchen 1 und 2 überprüft.

Versuch 1.

Spaltung von DOP durch methanolische Kaliumhydroxidlösung Geräte und Chemikalien. 100 cm³ Rundkolben mit seitlichem Ansatz, Rückflußkühler, Meßkolben, Waage, 2 cm³ Fortunapipette, 10 cm³ Pipette, DOP-Ester (Bayer AG), Methanol p.a., Kaliumhydroxid p.a. 10 cm³ DOP-Ester werden in 50 cm³ Methanol p.a. gelöst, mit 2.5 g KOH p.a. versetzt und in einem 100 cm³ Rundkolben mit seitlichem Ansatz unter Rückfluß 20 Minuten erhitzt. Nach Beginn des Siedens werden nach 3, 6, 9, 12, 15 und 20 Minuten 2 cm³ des Gemisches mit einer Fortunapipette entnommen. Nach 20 Minuten ist die Reaktion beendet, erkennbar an dem voluminösen, feinnadligen Niederschlag des Dikaliumsalzes der Phthalsäure. (Eine vollständige Kristallisation erfolgt erst nach 24 stündigem Stehenlassen.)

Versuch 2.

Dünnschichtchromatographische Identifizierung der Hydrolyseprodukte Geräte und Chemikalien: 250 cm³ DC-Kammer, DC-Alurolle (Merck), Kieselgel (60 F 254 zum Selbstabschneiden der Platten),

Glaskapillare 10⁻⁶ dm³ (Macherey, Nagel & Co.), Sprühgerät, DOP-Ester (Bayer AG), Dimethylphthalsäureester (Merck), Benzol p.a., Essigsäureethylester p.a., Resorcin, Zinkchlorid, Kaliumhydroxid, Schwefelsäure, Ethanol abs. Die

entnommenen Proben werden auf die DC-Platten (10 cm x 12 cm) aufgetragen und in einem 1 dm³ Becherglas mit dem Laufmittel Benzol/Essigsäureethylester (90:10) chromatographiert. Als Vergleichssubstanzen dienen 1%ige Lösungen von Diisooctylphthalat und Dimethylphthalat (DMP, Merck). Nach erfolgter Auftrennung und anschließender Trocknung kann das Chromatogramm entwickelt werden [4]: Mit Reagenz I besprühen, 10 Minuten bei 423.15 K im Trockenschrank erhitzen, danach mit Reagenz II besprühen, 10 Minuten bei 393.15 K im Trockenschrank lassen, dann mit Reagenz III nachsprühen.

Sprühreagenz I. Resorcin, 20%ig, in Ethanol abs., mit etwas ZnCl₂

Sprühreagenz II. Schwefelsäure, [H₂SO₄] = 2 mol dm⁻³

Sprühreagenz III. 40%ige Kalilauge

Ergebnis.

Bei Anwesenheit von Phthalsäureestern orangefarbene Flecken auf gelben Untergrund.

Auswertung.

Das Chromatogramm (Abbildung 1) zeigt überraschenderweise mehrere Flecken, deren Rf-Werte 0.50, 0.62 und 0.70 betragen. Der Fleck mit dem Rf-Wert von 0.70 kann als DOP-Ester und der von 0.50 als DMP durch visuellen Vergleich identifiziert werden. Der mittlere Wert von 0.62 muß als Mischester (Methylisooctylphthalat) angesprochen werden.

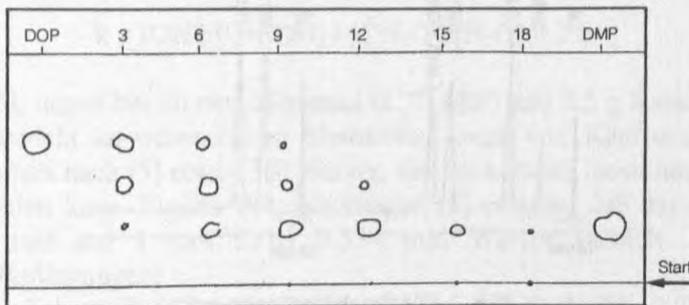


Abb. 1. Das Dünnschichtchromatogramm

Aus der unterschiedlichen Ausprägung der Flecken der Proben nach 3, 6, 9, 12, 15 und 18 Minuten kann auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion geschlossen werden. Nach drei Minuten erhält man zwei deutliche Flecken, die dem DOP beziehungsweise dem Mischester zugeordnet werden können. Ein kleinerer Fleck, Rf-Wert 0.50, deutet schon auf die Bildung des DMPs hin. Nach 6 Minuten nimmt die Intensität des DOP-Flecks stark ab, wobei eine deutliche Zunahme des Mischesters und des DMPs zu verzeichnen ist. Nach 9 Minuten ist der DOP-Fleck fast verschwunden, und die Intensität des Mischester-Flecks nimmt

nun ab. Nach 12 Minuten hat der Fleck des DMP-Esters sein Intensitätsmaximum, wobei der Mischester nur noch geringfügig vorhanden ist. Nach 15 Minuten setzt nun auch der Abbau des DMP-Esters ein, um nach 18 Minuten nur noch als Rest zu erscheinen. Mit fortschreitender Reaktionsdauer ändert sich also die Intensität der Flecken vom DOP über den Mischester zum DMP, um dann bei der letzten Probe zu verschwinden.

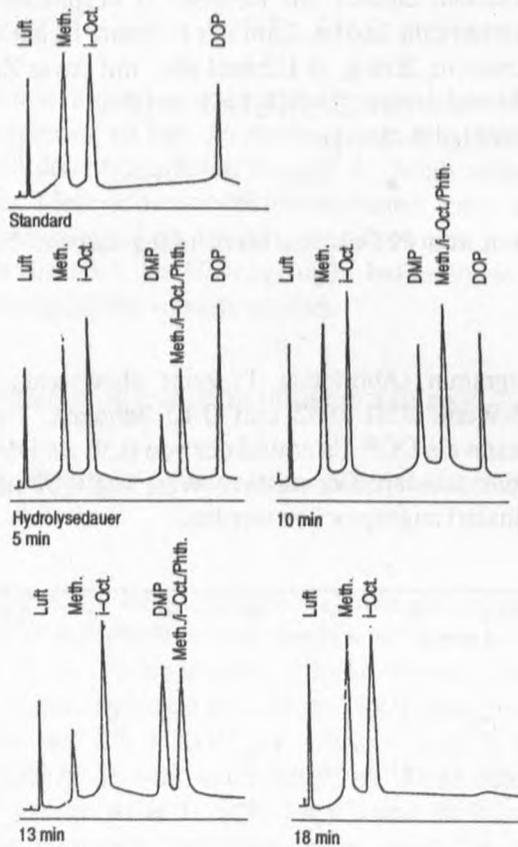


Abb. 2. Die Gaschromatogramme

Auf der Startlinie ist dabei mit zunehmender Reaktionsdauer eine stärkere Ausprägung einer nicht mitlaufenden Substanz festzustellen. Es handelt sich dabei um das Dikaliumsalz der Phthalsäure, das als dunkelbrauner Fleck sichtbar wird. Die gaschromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufs der Esterhydrolyse hat gegenüber der DC-Methode den Vorteil, das entstehende Diisooctanol (2-Ethylhexanol) nachweisen zu können. Mit Hilfe des MP 3 Termal-Chromatograph (Fa. Chromalytics, Säule: SE 30/Poro Q, Trägergas Wasserstoff) mit programmierter Temperaturerhöhung ergeben sich die in Abb. 2 dargestellten Chromatogramme. Nach 5 Minuten Hydrolysedauer ist

neben noch nicht umgesetztem DOP bereits gebildetes Isooctanol, aber auch der Mischester Methylisooctylphthalsäureester und etwas Dimethylphthalsäureester (DMP) zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Reaktion, nach 10 Minuten, nimmt insbesondere die Menge an DMP zu. Nach 13 Minuten ist das Ausgangsprodukt DOP nicht mehr nachzuweisen, DMP und Methylisooctylphthalsäureester sind noch in größeren Mengen vorhanden. Nach 18 Minuten sind auch diese Ester verschwunden. Neben dem Endprodukt Isooctanol ist nur noch das gaschromatographisch nicht nachweisbare Dikaliumphthalat vorhanden.

REAKTIONSMCHANISMUS DER REAKTION DES DIISOOCTYLPHTHALSÄUREESTERS MIT EINER LÖSUNG VON KALIUMHYDROXID IN METHANOL

Wie die Auswertung der Dünnschichtchromatogramme und die Ergebnisse der Gaschromatographie gezeigt haben, entstehen bei der alkalischen Hydrolyse des DOP-Esters nicht sofort Isooctanol und Dikaliumphthalat als Verseifungsprodukte, sondern es treten als Zwischenprodukte der Mischester und der Dimethylphthalsäureester auf. Aufgrund des Gleichgewichts;



dessen Gleichgewichtskonstante

$$k = [\text{OH}^-] [\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CH}_3\text{O}^-] [\text{H}_2\text{O}] = 3.3$$

beträgt [5, 6], liegen bei 50 cm³ Methanol (1.23 Mol) und 2.5 g Kaliumhydroxid im Gleichgewicht im wesentlichen Methanolat-Ionen vor. Käufliches Kaliumhydroxid enthält nach [5] etwa 15% Wasser, das auch durch Ausschmelzen nicht entfernt werden kann. Eigene Untersuchungen [6] zeigten, daß das eingesetzte Kaliumhydroxid auf 1 mol KOH 0.534 mol Wasser enthielt. Unter den gegebenen Bedingungen:

In Versuch 1 wurden 38 mmol KOH, 20.3 mmol H₂O (KOH · 0.534 H₂O) in 1.23 mol Methanol mit 25 mmol Diisooctylphthalsäureester zur Reaktion gebracht. Die Ausgangskonzentrationen würden demnach betragen:

$$\begin{array}{ll} [\text{OH}^-]^* = 0.613 \text{ mol dm}^{-3} & [\text{CH}_3\text{OH}]^* = 19.84 \text{ mol dm}^{-3} \\ [\text{H}_2\text{O}]^* = 0.327 \text{ mol dm}^{-3} & [\text{DOP}]^* = 0.403 \text{ mol dm}^{-3} \end{array}$$

Aufgrund des Gleichgewichts

$$k = [\text{OH}^-] [\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CH}_3\text{O}^-] [\text{H}_2\text{O}] = 3.3$$

errechnen sich die tatsächlichen Anfangskonzentrationen zu:

$$[\text{OH}^-] = 0.009 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = 19.235 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{O}^-] = 0.604 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{DOP}] = 0.403 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0.931 \text{ mol dm}^{-3}$$

Damit wird die intermediäre Bildung von Methylisooctylphthalsäureester und Dimethylphthalsäureester aufgrund der hohen Methanolat-Ionenkonzentration verständlich. Da der Angriff von Hydroxid-Ionen irreversibel zum Salz der Phthalsäure führt, werden schließlich alle Ester gespalten. Aufgrund der Gleichgewichtskonzentrationen von $[\text{CH}_3\text{O}^-] = 0.604 \text{ mol dm}^{-3}$ und $[\text{OH}^-] = 0.009 \text{ mol dm}^{-3}$ und der Voraussetzung etwa gleicher Substitutionsgeschwindigkeiten für OH^- und CH_3O^- wird es jetzt verständlich, daß zunächst zum großen Teil der Methylisooctylphthalsäureester und der Dimethylphthalsäureester gebildet werden.

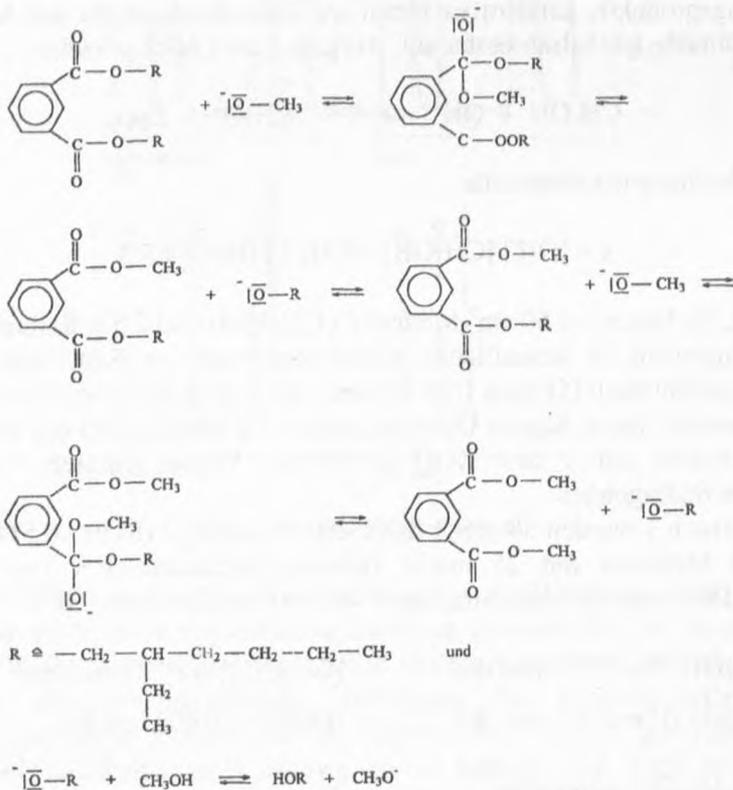


Abb. 3. Formelschema 1

Sowohl aus Diisooctylphthalsäureester als auch aus Methylisooctylphthalsäureester, aber insbesondere aus dem Dimethylphthalsäureester kann durch Angriff von OH^- -Ionen irreversibel das Salz der Phthalsäure entstehen. Die Esterverseifung ist hier für den Fall des Dimethylphthalsäureesters dargestellt (Formelschema 2, Abb. 4).

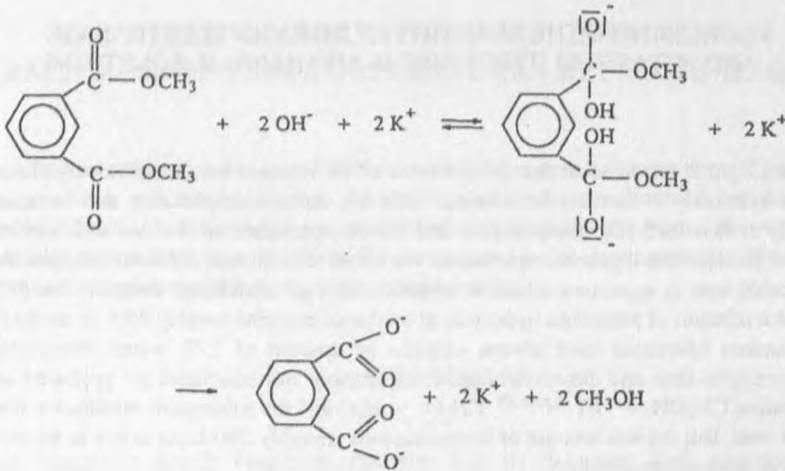
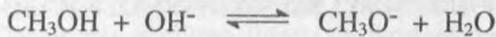


Abb. 4. Formelschema 2

Die hier geschilderten Untersuchungen bestätigen die in [2, 3] dargestellten Resultate, daß die Lage des Gleichgewichts



$$k = 0.45 \text{ (bei 293.15 K)}$$

weit auf die Seite der Alkoholat-Ionen und nicht wie bisher vielfach angenommen auf die Seite der Hydroxid-Ionen verschoben ist. Des weiteren werden auch die Ergebnisse von [3, 7] unterstützt, nach denen die Substitutionsgeschwindigkeiten von Methanolat-Ionen bei Raumtemperatur etwa gleich wie bei den Hydroxid-Ionen sind.

LITERATUR

- [1] *Chemiewirtschaft in Zahlen*, Verband der chemischen Industrie (Hrsg.), Ausgabe (1994)
- [2] J. Hine, M. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5266 (1952)
- [3] J. Friedrich, A. Flint, *Über die Produkte und die Kinetik der Verseifungsreaktion von Alkylhalogeniden*, Posterbeitrag auf der GDCh-Hauptversammlung, Stuttgart (1996)
- [4] E. Merck, *Anfärbereagienzien für die Dünnschichtchromatographie*, Darmstadt, o.J.

- [5] H. Jacobs, T. Tacke, J. Kockelkorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **516**, 68 (1984)
[6] A. Flint, W. Jansen, *J. Prakt. Chem.*, **5**, 709 (1989)
[7] J. Friedrich, A. Flint, W. Jansen, *Acta Univ. Lodz., Folia Chimica*, **12** (1998), im Druck

Günther Kosmann, Wilhelm Monden, Walter Jansen

CONCERNING THE REACTION OF DIISOCTYLPHthalate AND POTASSIUM HYDROXIDE IN METHANOLIC SOLUTIONS

At first sight it would seem that the products of the reaction between diisooctylphthalate and potassium hydroxide in methanolic solutions only are dipotassiumphthalate and isooctanol. But surprisingly at first methylisooctylphthalate and dimethylphthalate are formed and later on in the progress of the reaction dipotassiumphthalate. We could set up an equilibrium between methoxide and hydroxide ions in aqueous-methanolic solutions with an equilibrium constant near 0.5, which means that a solution of potassium hydroxide in methanol contains roughly 98% of methoxide ions. Solid potassium hydroxide itself always contains an amount of 15% water. Therefore at first methylisooctylphthalate and dimethylphthalate respectively and isooctanol are produced according the equilibrium $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ and the subsequent substitution reaction by the CH_3O^- ions. But the low amount of hydroxide ions (roughly 2%) leads at last in the irreversible formation of dipotassiumphthalate.

Günther Kosmann, Wilhelm Monden, Walter Jansen

ZMYDLANIE ESTRU DIIZOOKTYLOWEGO (DI-2-ETYLO-HEKSYLOWEGO) KWASU FTALOWEGO W METANOLU, W OBECNOŚCI WODOROTLENKU POTASU

W pracy przedstawiono wyniki badań zachowania się estru diizooktylowego (di-2-etyloheksylowego) kwasu ftalowego w obecności wodorotlenku potasu. Ester diizooktylowy kwasu ftalowego został wybrany jako układ modelowy, dla ustalenia warunków przemiany polimerów. Opisano również warunki przeprowadzenia reakcji, a także podano sposób identyfikacji produktów reakcji. Podano również mechanizm transformacji estru diizooktylowego kwasu ftalowego do soli potasowej kwasu, w metanolewym roztworze wodorotlenku potasu.