

Jens Friedrich, Alfred Flint*, Walter Jansen**

ÜBER DIE PRODUKTE UND DIE KINETIK DER REAKTION VON BROMMETHAN BEZIEHUNGSWEISE BROMETHAN MIT KALIUMHYDROXID IN VERSCHIEDENEN ALKOHOOLISCHEN UND WÄßRIG-ALKOHOOLISCHEN MEDIEN

In der aktuellen Schulliteratur und Hochschulliteratur zur organischen Chemie sind die Verseifungsreaktionen von Alkylhalogeniden in wäßrig-alkoholischen Lösungen die Haupt- und Standardbeispiele zur Einführung des S_N2 -Reaktionsmechanismus. Als Hauptprodukte werden dabei ganz selbstverständlich die entsprechenden Alkohole angenommen. Wir zeigen, daß bei diesen Substitutionsreaktionen nicht die postulierten Alkohole, sondern im wesentlichen die entsprechenden Ether als Hauptprodukte dieser Reaktionen entstehen. Selbst in reinem Wasser als Lösungsmittel sind in den Produktgemischen noch beträchtliche Mengen an Ether nachzuweisen. Die kinetischen Daten der einzelnen Verseifungsreaktionen zeigen, daß in wäßrig-alkoholischen Medien ein Gleichgewicht zwischen Hydroxid- und Alkoholat-Ionen existiert, welches weit auf der Seite der Ethanolat-Ionen liegt. Ebenfalls können wir feststellen, daß die Ethanolat- und Propanolat-Ionen wesentlich schneller substituieren als die Hydroxid-Ionen, so daß dann aufgrund des Gleichgewichts: $ROH + OH^- \rightleftharpoons RO^- + H_2O$ die Bildung des entsprechenden Ethers nach $R-Br + R'-O^- \rightleftharpoons R-O-R' + Br^-$ nicht mehr verwunderlich ist. In vorangegangenen Beiträgen [1–3] haben wir bereits über Teilaspekte dieser Reaktionen berichtet.

EINLEITUNG

In den Jahren 1933–1940 entwickelten C. K. Ingold und E. Hughes [4–7] den Reaktionsmechanismus der Substitution und Eliminierung (S_N1 , S_N2 ; E_1 , E_2) an organisch-chemischen Verbindungen. Mittlerweile sind diese Mechanismen zu einem festen Bestandteil der Schulliteratur und Hochschulliteratur geworden. Als Standardbeispiele zur Erläuterung des S_N2 -Reaktionsmechanismus findet man häufig die Verseifungsreaktionen von Alkylhalogeniden, wie Methylbromid, Methyljodid, Ethylbromid und Ethyljodid, die in wäßrig-alkoholischen Lösungen durch Natriumhydroxid beziehungsweise Kaliumhydroxid nach einer

* 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.

Kinetik 2. Ordnung zu Methanol beziehungsweise Ethanol reagieren sollen [8–11]. Neben der ausführlich diskutierten Eliminierung zu Alkenen als Konkurrenzreaktion zur Substitution wird die Möglichkeit der Etherbildung lediglich am Rande erwähnt und auch nur für wenig wahrscheinlich gehalten. Demnach scheint also festzustehen, daß bei der Verseifung von Alkylhalogeniden mit Natrium- oder Kaliumhydroxid in wäßrig-alkoholischen Lösungen die Alkohole Hauptprodukte der Reaktionen sind.

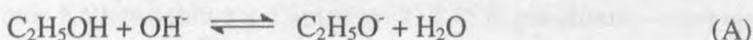
1. Die historische Entwicklung der Verseifungsreaktionen von Alkylhalogeniden

Erste Untersuchungen über die Verseifungsreaktionen von Alkylhalogeniden sind im Jahre 1857 von A. Reynoso [12] angestellt worden; dabei ließ er Ethylbromid und Ethyliodid mit Wasser reagieren und stellte fest, daß sich nahezu ausschließlich Ether bildet. Er schrieb: „... Wird Bromäthyl mit einem gleichen Gewicht Wasser oder mehr 12 Stunden auf 200°C erhitzt, so bilden sich gewöhnlicher Aether, ölbildendes Gas, Bromwasserstoff, s.g. Weinöle, und etwas Bromäthyl findet sich nachher noch unzersetzt.“ [12]. 1871 veröffentlichten A. und M. Sayzeff [13] ihre Ergebnisse der Verseifungsreaktion von Butyliodid, die sie in alkoholischer Kaliumhydroxid-Lösung durchführten. Als Reaktionsprodukte fanden sie Butylen und Butylethylether, jedoch kein Butanol. Noch im gleichen Jahr erzielten A. D. Lieben und A. Rossi [14] ganz ähnliche Ergebnisse; obwohl sie sowohl Kaliumhydroxid-Lösung als auch Natriumethanolat verwendeten, fanden sie bei beiden Verseifungsmitteln als Hauptprodukt der Reaktion den Butylethylether, Butanol dagegen fanden sie nicht. Eine Erklärung, warum sowohl beim Einsatz alkoholischer Kaliumhydroxid-Lösung als auch beim Einsatz von Natriumethanolat die gleichen Produkte entstehen, hatten sie nicht. Allerdings schrieben sie in einer Fußnote an anderer Stelle ihrer Arbeit: „In der That ist bekannt, daß wenn man Aetzkali oder Natron in absolutem Alkohol löst, sich Alkoholat und Wasser bilden, während ein Theil des Aetznatrons sich wohl unverändert löst.“ [14]. Damit wurde zum ersten Mal zumindest in Worten ein Gleichgewicht zwischen Ethanol und Hydroxid-Ionen einerseits und Ethanolat-Ionen und Wasser andererseits beschrieben. Man kann auch annehmen, daß Lieben und Rossi [14] wußten, daß bei der Verseifungsreaktion von Alkylhalogeniden in den entsprechenden Lösungen die „Alkoholat-Ionen“ die reagierenden Teilchen sind, zumal schon 1851 A. Williamson [15] die nach ihm benannte Ethersynthese als Einwirkung von Alkoholaten auf Alkylhalogenide dargestellt hatte. 1899 konnte J. U. Nef [16] zeigen, daß bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid beziehungsweise Natriumethanolat auf Alkyl-halogenide immer nur Ether und Alkene entstehen, jedoch kein Alkohol. Weiterhin stellte sich – ähnlich wie bei Lieben und Rossi [14] – heraus, daß immer dieselben Produkte entstehen, ganz gleich, ob man

alkoholische Kaliumhydroxid-Lösung oder Natriumethanolat einsetzte. Erste kinetische Betrachtungen der Verseifungsreaktion von Alkylhalogeniden mit Kaliumhydroxid beziehungsweise Natriumethanolat in alkoholischen und wäßrig-alkoholischen Systemen gehen auf W. Hecht *et al.* [17] aus dem Jahre 1889 sowie L. De Bruyn und A. Steger [18] aus dem Jahre 1899 zurück. Hecht *et al.* [17] konnten zeigen, daß eine Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der Etherbildung und der Temperatur besteht und daß den Reaktionen mit Methylhalogeniden die weitaus größte Geschwindigkeitskonstante zukam. De Bruyn und Steger [18] stellten fest, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten verringerten, wenn man dem Lösungsmittelgemisch Wasser zusetzte, innerhalb der einzelnen Alkohol/Wasser-Gemische jedoch eine Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten zu beobachten war. Aus diesen Beobachtungen stellten sie das folgende Gleichgewicht auf [18]:



Aus dem Verhältnis der Reaktionsprodukte leiteten sie auch die Lage des Gleichgewichtes ab und gaben an, daß bei einem Ethanol/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-% 95% der Base als Ethanolat-Ionen und nur 5% der Base als Hydroxid-Ionen vorliegen würden. In den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts wurden diese Reaktionen von Grant und Hinshelwood [19], Taylor [20] sowie Ingold und Hughes [5–7] eingehend kinetisch untersucht. Dabei wurde aber wie selbstverständlich angenommen, daß bei den Substitutionsreaktionen von Alkylhalogeniden mit Kaliumhydroxid in alkoholischen beziehungsweise wäßrig-alkoholischen Medien die Alkohole entstehen, so daß eine Untersuchung der Reaktionsprodukte erst gar nicht durchgeführt wurde. Zwar beschrieben Eagle und Warner [21], sowie Ismailski und Popoff [22] auch die Bildung von Ethern, allerdings wichen ihre aufgestellten Bildungsmechanismen sehr stark von den von Ingold und Hughes [23] aufgestellten ab, so daß ihre Arbeiten nicht beachtet wurden. Erst 1940 wiesen Ingold und Hughes [23] darauf hin, daß bei den Substitutionsreaktionen von Alkylhalogeniden mit Kaliumhydroxid in wäßrig-alkoholischen Medien neben Alkoholen und Alkenen auch Ether entstehen können. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt gaben sie jedoch nicht an, obwohl die von Dostrowsky und Hughes [24] bei der Reaktion von Ethylbromid mit Natriumethanolat in reinem Ethanol gewonnenen reaktionskinetischen Daten sehr gut mit den Ergebnissen übereinstimmten, die von Grant und Hinshelwood [19] am System Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in Ethanol erhalten worden sind. Die Bildung von Ethern bei der Substitutionsreaktion von Alkylhalogeniden in wäßrig-alkoholischen Medien läßt sich jedoch unter Beibehaltung des $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionsmechanismus sehr einfach erklären, wenn man annimmt, daß ein Gleichgewicht



existiert, welches nicht auf der Seite der OH-Ionen liegt, sondern auf der Seite der Ethanolat-Ionen und daß gleichzeitig die Substitutionsgeschwindigkeit der Alkoholat-Ionen größer ist, als die der Hydroxid-Ionen. Untersuchungen zur Lage dieses Gleichgewichts aus dem Jahre 1952 von Hine und Hine [25] sowie 1954 von Koivisto [26] und Caldin und Long [27] stützen diese Annahme. Zur Aufklärung dieser strittigen und immer noch unklaren Sachverhalte sollen deshalb an den Reaktionen von Ethylbromid beziehungsweise Methylbromid mit Kaliumhydroxid beziehungsweise Kaliummethanolat, -ethanolat und -propanolat in verschiedenen alkoholischen, wäßrig-alkoholischen und wäßrigen Medien folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

1. Es sollen die Produktverhältnisse von Alkenen, Ether und Alkoholen in verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemischen ermittelt werden.
2. Die Kinetik der Reaktionen von Ethylbromid beziehungsweise Methylbromid mit Hydroxid- und Alkoholat-Ionen in verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemischen und verschiedenen Temperaturen soll untersucht werden.
3. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Substitution durch Hydroxid- beziehungsweise Alkoholat-Ionen sollen bestimmt werden.
4. Die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht (A) soll ermittelt werden.

EXPERIMENTELLES, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Die Produkte der Reaktion von Ethylbromid sowie Methylbromid mit Kaliumhydroxid in alkoholischen, wäßrig-alkoholischen und wäßrigen Medien

Bereits 1851 hatte Williamson [15] gezeigt, daß bei der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliummethanolat fast ausschließlich gewöhnlicher Ether, nämlich Diethylether entsteht (Williamson'sche Ethersynthese); auch die Untersuchungen von Nef [16] haben ergeben, daß bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid beziehungsweise Natriumethanolat auf Alkylhalogenide in ethanolischer Lösung ausschließlich Alkene und Ether gebildet werden. Wir untersuchten die Reaktionen von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in methanolischen, wäßrig-methanolischen, ethanolischen, wäßrig-ethanolischen, propanolischen, wäßrig-propanolischen und in rein wäßrigen Medien sowie die Reaktion von Methylbromid mit Kaliumhydroxid in ethanolischen, wäßrig-ethanolischen und in rein wäßrigen Medien bezüglich der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Beschreibung der Versuche

Beispiel 1. Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Methanol/Wasser-Gemisch von 30/70 Vol.-%.

50 cm³ einer Mischung aus 30 cm³ Methanol (p.a., giftig, T, leicht entzündlich, F) und 70 cm³ destilliertes Wasser werden in einen Autoklaven (Berghof 14571/14312, 150 cm³) gefüllt. Danach werden 22.4 g (0.4 Mol) festes KOH (ätzend, C) unter Kühlen gelöst. Nach Zugabe von 21.8 g (0.2 Mol) Ethylbromid (I, mindergiftig, Xn) wird der Autoklav verschlossen und 18 Stunden auf 373.15 K temperiert.

Beispiel 2. Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Ethanol/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%.

50 cm³ einer Mischung von 50 cm³ Ethanol (abs., 99.8%, leichtentzündlich, F, getrocknet über Molekularsieb 3 A) und 50 cm³ destilliertes Wasser werden in den Autoklaven gefüllt. Danach werden 22.4 g (0.4 Mol) festes KOH unter Kühlen gelöst und anschließend 21.8 g (0.2 Mol) Ethylbromid hinzugefügt. Der Autoklav wird verschlossen und 18 Stunden auf 373.15 K temperiert.

Beispiel 3. Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Propanol/Wasser-Gemisch von 70/30 Vol.-%.

In 30 cm³ destilliertes Wasser werden unter Kühlen 0.99 g (0.015 Mol) festes KOH gelöst, danach 70 cm³ Propanol (n-Propanol reinst. 95% leichtentzündlich, F, getrocknet über Molekularsieb 4 A) und 1.64 g (0.015 Mol) Ethylbromid hinzugefügt. Dieses Gemisch wird in den Autoklaven eingefüllt und schließlich 18 Stunde auf 373.15 K temperiert.

Beispiel 4. Reaktion von Methylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Ethanol/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%.

In 50 cm³ destilliertes Wasser werden unter Kühlen 0.7 g (0.0125 Mol) festes KOH gelöst. In einem 100 cm³ Rundkolben, der sich in einer Eis-Natriumchlorid-Kältemischung von 263.15 K befindet, werden in 50 cm³ Ethanol 1.25 g (0.0131 Mol) Methylbromid (giftig, T) einkondensiert. Die einkondensierte Menge an Methylbromid wird mittels Wägung festgestellt. Dann werden beide Lösungen im Autoklaven vereinigt und 18 Stunden bei 373.15 K temperiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Gemische auf 293.15 K abgekühlt und dann durch schrittweise Erhöhung der Temperatur auf 523.15 K aus dem Autoklaven ausgetrieben. Die Produkte werden in einer – durch eine Methanol-Trockeneis-Kältemischung auf konstant 238.15 K gekühlten – Vorlage

aufgefangen; eventuell entstehende gasförmige Produkte, die nicht in der Vorlage kondensierten, werden mittels eines an die Apparatur angeschlossenen Kolbenprobers gesammelt. Nun wird das Volumen der entstandenen Produkte festgestellt und anschließend die flüssigen und gasförmigen Produkte gaschromatographisch auf die entstandenen möglichen Substanzen hin analysiert (Gaschromatograph MBM WLD 80-10 electronic, Gaschromatograph Hewlett-Packard FID 5890; Säulen: OV 101, 15% gepackt mit Volaspher A2; Carbowax 20 M, 15%, gepackt mit Volaspher A2; Chromo-sorb P/AW mit 10% Polyethylenglycoadiapat; HP-FFAP). Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden Vergleichschromatogramme der Reinsubstanzen herangezogen, die zuvor unter gleichen Bedingungen erstellt worden sind. Die Reinheit der Vergleichssubstanzen wurden mittels IR-Spektroskopie überprüft. Auf diese Weise konnte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der entstandenen Reaktionsprodukte exakt festgestellt werden. In den nachfolgenden Tabellen sind die Reaktionsprodukte sowie deren qualitative und quantitative Zusammensetzung der einzelnen Reaktionsansätze zusammengefaßt.

Tabelle 1

Reaktion von Ethylbromid $[\text{EtBr}] = 2.754 \text{ mol dm}^{-3}$ mit KOH
in Methanol/Wasser-Gemischen mit $[\text{Base}] = 4.46 \text{ mol dm}^{-3}$ bei 363.15 K

MeOH/H ₂ O in Vol.-%	Gefundene Ethylgruppen in Prozent bezogen auf das eingesetzte Ethylbromid (=100 %)				
	Ethanol	Methyl- ethylether	Diethylether	Ethylbromid	% der gef. Ethylgruppen
93.9/6.1	3.6	96.4	–	–	100
84.6/15.4	4.3	95.0	–	–	99.3
65.8/34.2	12.7	86.3	–	–	99.0
47.1/52.9	22.9	74.8	–	0.3	98.0
28.2/71.8	30.1	53.5	14.1	1.4	99.1
9.4/90.6	64.4	12.9	22.7	–	100.0
0/100.0	84.3	–	15.5	–	99.8

Ethen konnte nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 2

Reaktion von Ethylbromid
 $[\text{EtBr}] = 2.754 \text{ mol dm}^{-3}$ mit KOH in Ethanol/Wasser-Gemischen mit [Base]
 $= 4.646 \text{ mol dm}^{-3}$ bei 373.15 K

EtOH/H ₂ O in Vol.-%	Gefundene Ethylgruppen in Prozent bezogen auf das eingesetzte Ethylbromid (=100 %)				
	Ethanol	Diethylether	Ethen	Ethylbromid	% der gef. Ethylgruppen
93.9/6.1	8.24	179.3	2.1	–	102.3
84.6/15.4	9.0	178.4	1.8	–	100
65.8/34.2	10.2	175.6	2.0	–	97.0
47.1/52.9	25.8	143.2	2.6	<0.5	97.9
28.2/71.8	55.8	82.8	2.8	<0.5	99.9
9.4/90.6	76.7	34.2	2.2	4.0	97.6
0/100.0	79.3	17.6	2.1	1.0	96.7

Tabelle 3

Reaktion von Ethylbromid $[\text{EtBr}] = 0.15 \text{ mol dm}^{-3}$ mit
 KOH in Propanol/Wasser-Gemischen mit [Base]
 $= 0.15 \text{ mol dm}^{-3}$ bei 373.15 K

PrOH/H ₂ O in Vol.-%	Gefundene Ethylgruppen in Prozent bezogen auf das eingesetzte Ethylbromid (=100 %)				
	Ethanol	Ethylpro- pylether	Diethylether	Ethylbromid	% der gef. Ethylgruppen
99.7/0.3	–	99.3	–	–	99.3
89.73/10.27	21.4	73.4	–	–	94.8
79.79/30.21	32.1	62.2	–	–	94.3
49.85/50.15	59.1	40.9	–	–	100
29.91/70.06	73.0	23.8	–	–	96.8
9.97/90.03	87.2	3.0	2.6	–	92.8
0/100	91.4	–	2.8	–	94.2

Ethen und Ethylbromid konnten nicht gefunden werden.

Tabelle 4

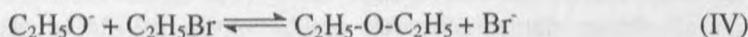
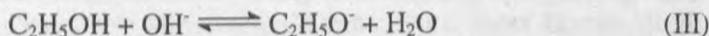
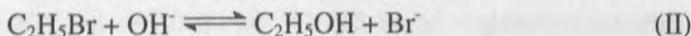
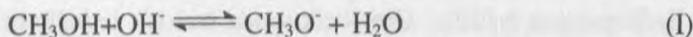
Reaktion von Methylbromid $[MeBr] = 0.131 \text{ mol dm}^{-3}$
 mit KOH in Ethanol/Wasser-Gemischen mit $[Base]$
 $= 0.125 \text{ mol dm}^{-3}$ bei 373.15 K

EtOH/H ₂ O in Vol.-%	Gefundene Methylgruppen in Prozent bezogen auf das eingesetzte Methylbromid (=100 %)				
	Methanol	Ethyl- methylether	Dimethylether	Methylbromid	% der gef. Methylgruppen
98.1/1.2	–	97.5	–	–	97.5
88.9/11.1	–	92.9	–	–	92.9
69.2/30.8	12.2	83.5	–	–	95.7
49.4/50.6	18.7	76.6	–	–	95.3
29.6/70.4	45.7	46.9	–	–	92.6
9.9/90.1	56.9	18.0	16.7	–	91.6
0/100.0	80.3	–	17.4	–	97.7

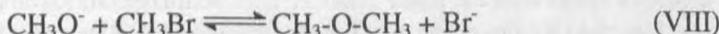
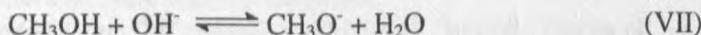
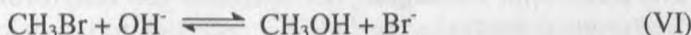
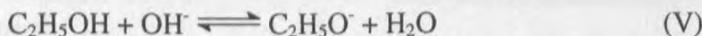
Es konnte kein Methylbromid mehr nachgewiesen werden.

Die Versuchsergebnisse der Verseifungsreaktionen von Ethylbromid beziehungsweise Methylbromid in wäßrig-alkoholischen Medien zeigen, daß in rein alkoholischen Lösungen fast ausschließlich die entsprechenden Ether entstehen. Noch bis zu einem Alkohol/Wasser-Gemisch von 30/70 Vol.-% treten bei der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-ethanolischen Medien der Diethylether, bei der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-methanolischen Medien der Ethylmethylether als Hauptprodukt auf; erst bei höheren Wassergehalten im Lösungsmittelgemisch überwiegen die entsprechenden Alkohole im Produktspektrum. Aber selbst in rein wäßrigem Milieu tritt der Dimethylether noch bis zu max. 17% auf. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-propanolischen Medien. Auch hier tritt in reinem Propanol der Ethylpropylether als alleiniges Produkt und noch bis zu einem Propanol/Wasser-Gemisch von 70/30 Vol.-% als Hauptprodukt der Reaktion auf. Die Reaktionen von Methylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-ethanolischen Lösungen zeigen, daß in reinem Ethanol der Ethylmethylether als alleiniges Produkt auftritt und noch bis zu einem Methanol/Wasser-Gemisch von 30/70 Vol.-% Hauptprodukt der Reaktion ist. In rein wäßrigen Lösungen findet man ebenfalls noch 17% Dimethylether im Produktspektrum. Bemerkenswert nun ist das Auftreten des Diethylethers in Methanol/Wasser-Gemischen ab einem Mischungsverhältnis von 30/70 Vol.-% beziehungsweise das Auftreten des Dimethylethers in Ethanol/Wasser-Gemischen ab einem Mischungsverhältnis von 10/90 Vol.-%. Eine Erklärung hierfür liegt jedoch auf der Hand: Mit zunehmendem

Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch verschiebt sich das Gleichgewicht (I) auf die linke Seite, so daß nun vornehmlich die Hydroxid-Ionen am Alkylhalogenid substituieren können und der entsprechende Alkohol gebildet wird. Dieser aber steht wiederum im Gleichgewicht mit den Hydroxid-Ionen gemäß:



beziehungsweise:



so daß dann die Etherbildung nicht mehr verwunderlich ist.

2. Die reaktionskinetischen Daten der Reaktion von Ethylbromid und Methylbromid mit Alkoholat-Ionen in reinem Alkohol beziehungsweise mit Hydroxid-Ionen im Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

Die Substitutionsreaktionen von Ethylbromid und Methylbromid durch Alkoholat- und Hydroxid-Ionen verlaufen streng nach einer Reaktionskinetik 2. Ordnung entsprechend dem Zeitgesetz

$$k t = (1/c) - (1/a)$$

mit:

c – Konzentration an Base beziehungsweise Alkylhalogenid zum Zeitpunkt t,
 a – Anfangskonzentration an Base beziehungsweise Alkylhalogenid (t = 0),
 sofern man gleiche Ausgangskonzentrationen von Alkylhalogenid und Alkoholat-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen einsetzt. Als Lösungsmittel für die Reaktion der Alkylhalogenide mit Alkoholat-Ionen dient reiner Alkohol, wobei die Kalium-alkoholate durch Auflösen der entsprechenden Menge Kalium in Alkohol gebildet werden. Für die Reaktion der Alkylhalogenide mit Hydroxid-

Ionen muß dagegen ein Lösungsmittel gewählt werden, welches sich zum einen gegenüber den Reaktanden inert verhält, zum anderen das Lösen sowohl von Kaliumhydroxid als auch des Alkylhalogenids in nennenswerten Konzentrationen erlaubt. Es stellte sich heraus, daß ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Wasser im Volumenverhältnis von 50/50 Vol.-% beide Bedingungen erfüllte. Die Reaktionen werden jeweils bei 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K und 303.15 K, die Reaktionen von Ethylbromid in Methanol im Temperaturbereich von 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K und 313.15 K durchgeführt. Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hydroxid-Ionen im Aceton/Wasser-Gemisch wurden nur die Anfangswerte bis zu einem Edukteumsatz von etwa 20% herangezogen, um einen Verfälschung der Ergebnisse durch bereits gebildete Alkoholat-Ionen zu vermeiden. Die Berechnungen für alle Reaktionen ergaben Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion 2. Ordnung, die nur um max. 1,5–3,2% vom Mittelwert abweichen.

2.1. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliummethanolat in Methanol

In einem 250 cm³ Rundkolben werden 100 cm³ Methanol gegeben und 0.59 g (0.015 Mol) Kalium unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre gelöst.

Die durch die stark exotherme Reaktion verdampfte Menge an Methanol wird mittels Wägung festgestellt und dementsprechend ersetzt. Nun wird die Lösung in einem Temperaturbad (für 273.15 K und 283.15 K Wärmebad MGW Lauda Ultra-Kryostat Uk 40, für 293.15 K, 303.15 K und 313.15 K Wärmebad Haake NB 22) 30 Min. auf 283.15 K, 293.15, 303.15 beziehungsweise 313.15 K temperiert; bevor 1.63 g (0.015 Mol) Ethylbromid in die Kaliummethanolat-Lösung gegeben werden. Die Konzentrationen betragen jetzt jeweils 0.15 mol dm⁻³. Zur Bestimmung der Anfangskonzentration wird unmittelbar nach Zugabe des Ethylbromids eine 2 cm³ Probe entnommen, diese in 40 cm³ Wasser gegeben und dann gegen Salzsäure [HCl] = 0.05 mol dm⁻³ mit Hilfe eines pH-Meters auf Basengehalt titriert. Anschließend werden in bestimmten Zeitintervallen weitere 2 cm³ Proben entnommen und die Basenkonzentration wie oben beschrieben titrimetrisch bestimmt. Auf diese Weise werden im Reaktionsbereich von 40–60% der Edukte insgesamt 10 Wertepaare erfaßt.

2.1.1. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

In 50 cm³ Wasser werden 0.99 g (0.015 Mol) festes KOH unter Köhlen gelöst. Nun werden 50 cm³ Aceton (Aceton p.a., leichtentzündlich, F) hinzu-gefügt und das Gemisch 30 Min. auf 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K und 313.15 K temperiert. Anschließend werden 1.63 g (0.015 Mol) Ethylbromid hinzugegeben; die

Konzentrationen an Base und Ethylbromid betragen nun jeweils 0.15 mol dm^{-3} . Die Anfangskonzentration sowie die zeitliche Veränderung der Basenkonzentration werden dann wie oben ausgeführt festgestellt.

2.2. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliummethanolat in Ethanol

1.95 g (0.05 Mol) Kalium werden in 100 cm^3 Ethanol gelöst, die dabei verdampfte Menge an Ethanol wird mittels Wägung festgestellt und entsprechend ersetzt. Nun wird die Lösung 30 Min. auf 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K, und 303.15 K temperiert, bevor 5.45 g (0.05 Mol) Ethylbromid hinzugegeben werden. Die Konzentrationen an Base und Ethylbromid betragen nun jeweils $0.482 \text{ mol dm}^{-3}$. Die Anfangskonzentrationen sowie die zeitliche Veränderung der Basenkonzentration im Bereich von 75–35% der Edukte werden mittels Titration gegen Salzsäure $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ mit Hilfe eines pH-Meters auf Base titriert.

2.2.1. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

Aus einer KOH-Lösung ($[\text{KOH}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$), Wasser und Aceton werden 100 cm^3 einer 0.125 molaren KOH-Lösung in einem Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-% hergestellt. Die Lösung wird dann 30 Min. bei 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K, und 303.15 K temperiert, anschließend werden 1.36 g (0.0125 Mol) Ethylbromid zugegeben. Die Konzentration an Base und Ethylbromid beträgt nun jeweils $0.125 \text{ mol dm}^{-3}$. Die Anfangskonzentration sowie die zeitliche Veränderung der Basenkonzentration wird dann wieder titrimetrisch mit Salzsäure $[\text{HCl}] = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ bestimmt. Auf diese Weise werden im Reaktionsbereich von 75–35% der Edukte 10 Wertepaare erfaßt.

2.3. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumpropanolat in Propanol

In 100 cm^3 Propanol werden 0.59 g (0.015 Mol) gelöst, die dabei verdampfte Menge an Propanol wird mittels Wägung festgestellt und entsprechend ersetzt. Dann wird die Lösung 30 Min. bei der entsprechenden Temperatur erwärmt, bevor 1.63 g (0.015 Mol) Ethylbromid hinzugegeben werden. Die Konzentration an Base und Ethylbromid beträgt nun jeweils 0.15 mol dm^{-3} . Die Anfangskonzentration sowie die zeitliche Veränderung der Basenkonzentration im Reaktionsbereich von 45–15% der Edukte werden mittels Titration gegen Salzsäure $[\text{HCl}] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ festgestellt. Auf diese Weise werden 10 Wertepaare ermittelt.

2.3.1. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

Der Reaktionsansatz wird exakt so durchgeführt, wie unter 2.1.1. erläutert worden ist.

2.4. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Methylbromid mit Kaliummethanolat in Ethanol

In 50 cm³ Ethanol werden 0.49 g (0.0125 Mol) Kalium unter Kühlen gelöst. Die dabei verdampfte Menge an Ethanol wird mittels Wägung festgestellt und entsprechend ersetzt. In weiteren 50 cm³ Ethanol werden 1.2 g (0.0125 Mol) Methylbromid unter Kühlen mit einer Eis-Natriumchlorid-Kältemischung auf 263.15 K einkondensiert. Die einkondensierte Menge an Methylbromid wird durch Wägung festgestellt. Beide Lösungen werden auf 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K oder 303.15 K temperiert und nach etwa einer Stunde vereinigt. Die Konzentration an Base und Methylbromid beträgt dann jeweils 0.125 mol dm⁻³. Die Anfangskonzentration sowie die zeitliche Veränderung der Basenkonzentration wird mittels Titration gegen Salzsäure [HCl] = 0.025 mol dm⁻³ festgestellt. Auf diese Weise werden im Reaktionsbereich zwischen 75–35% der Edukte 10 Wertepaare ermittelt.

2.4.1. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Methylbromid mit Kaliumhydroxid in einem Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

In 50 cm³ Wasser werden unter Kühlen 0.71 g (0.0125 Mol) festes Kaliumhydroxid gelöst. In einem weiterem Gefäß werden 50 cm³ Aceton unter Kühlen auf 263.15 K, 1.2 g (0.0125 Mol) Methylbromid einkondensiert. Die einkondensierte Menge an Methylbromid wird durch Wägung festgestellt. Beide Lösungen werden nun auf 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K oder 303.15 K temperiert und nach einer Stunde vereinigt.

Die Anfangskonzentrationen an Base und Methylbromid beträgt dann 0.125 mol dm⁻³. Die Bestimmung der Anfangskonzentration sowie die Verfolgung der zeitlichen Änderung der Basenkonzentration erfolgt wie oben beschrieben; allerdings werden hier die Werte nur bis zu einem Edukteumsatz von 10% ermittelt, da sich danach die Geschwindigkeitskonstanten aufgrund der Bildung von Methanol ändern. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie die daraus errechneten energetischen Daten der einzelnen Ansätze auf.

Bei der Reaktion von Ethylbromid mit Hydroxid-Ionen in Methanol sind die Substitutionsgeschwindigkeiten der Hydroxid-Ionen nur bei 313.15 K und 303.15 K langsamer als die der Methanolat-Ionen, bei 293.15 K sind die

Geschwindigkeitskonstanten der Hydroxid- und Methanolat-Ionen nahezu gleich, während bei 283.15 K die Hydroxid-Ionen schneller substituieren als die Methanolat-Ionen.

Tabelle 5

Kinetische Daten der Reaktion von EtBr mit KOCH₃ beziehungsweise KOH in 100 % Methanol beziehungsweise im Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit [Base] = [EtBr] = 0.15 mol dm ⁻³ 10 ⁻⁵ k in dm ³ s ⁻¹ mol ⁻¹		
Temperatur	CH ₃ O ⁻ in MeOH	OH ⁻ in Aceton/Wasser*
283.15 K	0.337	0.422
293.15 K	1.369	1.347
303.15 K	5.057	4.005
313.15 K	17.376	11.055
E _A [‡] in kJ mol ⁻¹	96.83	80.24
ΔH [‡] in kJ mol ⁻¹	94.36	77.76
ΔS [‡] in J mol ⁻¹ K ⁻¹	-15.85	-72.58
ΔG [‡] in kJ mol ⁻¹ (bei 293.15 K)	99.0	99.76

Tabelle 6

Kinetische Daten der Reaktion von EtBr mit KOC₂H₅ beziehungsweise KOH in 100 % Ethanol beziehungsweise im Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit [Base] = [EtBr] = 0.482 mol dm ⁻³ 10 ⁻⁵ k in dm ³ s ⁻¹ mol ⁻¹		
Temperatur	C ₂ H ₅ O ⁻ in EtOH	OH ⁻ in Aceton/Wasser
273.15 K	0.251	0.115
283.15 K	0.914	0.404
293.15 K	3.126	1.24
303.15 K	10.7	3.81
E _A [‡] in kJ mol ⁻¹	86.3	80.51
ΔH [‡] in kJ mol ⁻¹	83.9	78.1
ΔS [‡] in J mol ⁻¹ K ⁻¹	-44.0	-72.0
ΔG [‡] in kJ mol ⁻¹ (bei 293.15 K)	96.9	99.2

Tabelle 7

Kinetische Daten der Reaktion von EtBr mit KOC_3H_7 beziehungsweise
 KOH in 100 % Propanol beziehungsweise
 im Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit $[\text{Base}] = [\text{EtBr}]$ $= 0.15 \text{ mol dm}^{-3} 10^{-5} \text{ k in dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		
Temperatur	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ in PrOH	OH^- in Aceton/Wasser
273.15 K	0.244	0.121
283.15 K	0.977	0.415
293.15 K	3.552	1.302
303.15 K	11.48	3.853
E_A^\ddagger in kJ mol^{-1}	88.3	79.3
ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1}	86.0	76.9
ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-37.4	-76.0
ΔG^\ddagger in kJ mol^{-1} (bei 293.15 K)	96.7	99.1

Tabelle 8

Kinetische Daten der Reaktion von MeBr mit KOC_2H_5 beziehungsweise
 KOH in 100 % Ethanol beziehungsweise
 im Aceton/Wasser-Gemisch von 50/50 Vol.-%

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit $[\text{Base}] = [\text{MeBr}]$ $= 0.125 \text{ mol dm}^{-3} 10^{-5} \text{ k in dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		
Temperatur	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ in 100 % EtOH	OH^- in Aceton/Wasser
273.15 K	0.739	0.581
283.15 K	2.689	1.905
293.15 K	9.196	5.85
303.15 K	28.16	16.83
E_A^\ddagger in kJ mol^{-1}	83.6	77.2
ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1}	81.2	74.9
ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-26.2	-51.1
ΔG^\ddagger in kJ mol^{-1} (bei 293.15 K)	88.7	89.8

Den Tabellen ist zu entnehmen, daß die Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die Substitution der Alkylhalogenide durch Hydroxid-Ionen als auch durch Alkoholat-Ionen eine große Temperaturabhängigkeit aufweisen, das heißt mit steigender Temperatur steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin ist festzustellen, daß – bis auf die Methanolat-Ionen – bei allen untersuchten Systemen die Substitutionsgeschwindigkeit der Alkoholat-Ionen etwa eineinhalb bis dreimal größer ist als die der Hydroxid-Ionen. Desweiteren sind in den Tabellen die Aktivierungsenergien E_A^{\ddagger} nach Arrhenius, die Aktivierungsenthalpien ΔH^{\ddagger} , die Aktivierungsentropien ΔS^{\ddagger} sowie die Freien Bildungsenthalpien ΔG^{\ddagger} nach der „Transition State Theory“ von Eyring angeführt. Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten mit den reaktionskinetischen Daten der einzelnen Reaktionen fällt auf, daß die Aktivierungsenergien und damit auch die Aktivierungsenthalpien der Reaktionen von Ethylbromid beziehungsweise Methylbromid mit Hydroxid-Ionen deutlich geringer sind, als die der Reaktionen der Alkylhalogenide mit Alkoholat-Ionen, obwohl die Geschwindigkeitskonstanten für die zuletzt genannten Reaktionen fast immer größer sind. Der Grund hierfür ist in den für die Reaktionen der Alkylhalogenide mit Hydroxid-Ionen deutlich negativeren Aktivierungsentropien zu finden. Der dominante Einfluß der negativeren Aktivierungsentropien kommt in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung zum Ausdruck, da der Substrahend $T\Delta S$ und damit die Freie Bildungsenthalpie mit steigender Temperatur merklich größer wird. Das bedeutet also, je höher die Temperatur ist, desto schneller verläuft die Reaktion zwischen den Alkylhalogeniden und Alkoholat-Ionen gegenüber der zwischen den Alkylhalogeniden und Hydroxid-Ionen. Man kann annehmen, daß die Ursache dafür in einem insgesamt geordneteren Übergangszustand für die Reaktion von Ethylbromid mit Hydroxid-Ionen zu suchen ist; hierauf wird auch die oben angesprochenen Besonderheit zurückzuführen sein, daß beim System Ethylbromid/Kaliumhydroxid in Methanol bei 293.15 K beziehungsweise 303.15 K die Geschwindigkeitskonstanten der Hydroxid-Ionen im Vergleich zu denen der Methanolat-Ionen gleich beziehungsweise größer sind. Man kann vermuten, daß sich dieser Effekt bei 273.15 K noch vergrößern wird.

3. Die reaktionskinetischen Daten der Reaktion von Ethylbromid beziehungsweise Methylbromid mit Alkoholat-Ionen und Hydroxid-Ionen in verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemischen

Unsere Untersuchungen wurden mit den Reaktionen von Ethylbromid mit Methanolat-, Ethanolat-, Propanolat- und Hydroxid-Ionen in wäßrig-methanolischen, wäßrig-ethanolischen und wäßrig-propanolischen Medien sowie der Reaktion von Methylbromid mit Ethanolat- und Hydroxid-Ionen in wäßrig-ethanolischen Systemen durchgeführt. Die Konzentrationen an eingesetztem Alkyl-

halogenid, Kaliumhydroxid und Kaliumalkoholat sind analog den unter den Punkten 2.1.–2.4. beschriebenen Konzentrationen. Als Lösungsmittel wurden Alkohol/Wasser-Gemische der Zusammensetzung 100/0, 90/10, 75/25 und 50/50 Vol.-% gewählt. Bei den Reaktionen mit Kaliumhydroxid als Ausgangsprodukt muß berücksichtigt werden, daß das handelsübliche Kaliumhydroxid immer einen Wasseranteil von 0.534 Mol Wasser pro Mol Kaliumhydroxid enthält, welches auch nicht durch Ausschmelzen entfernt werden kann. Daher ist der Wasseranteil entsprechend der jeweils eingesetzten Konzentration an Kaliumhydroxid in den Volumenverhältnissen der Alkohol/Wasser-Gemische berücksichtigt. Die Reaktionen von Ethylbromid und Methylbromid mit KOH beziehungsweise Kaliummethanolat wurden bei 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K und 303.15 K durchgeführt, während die Reaktionen von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid, Kaliummethanolat und Kaliumpropanolat nur bei 303.15 K durchgeführt worden sind. Auch in wäßrig-alkoholischen Medien verlaufen die Reaktionen streng nach einer Kinetik 2. Ordnung, die jeweils über einen längeren Zeitraum ermittelten Geschwindigkeitskonstanten weichen nur unwesentlich vom Mittelwert ab (0.5–2.5%). Die Versuchsdurchführung sowie die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt wie unter Punkt 2 beschrieben. An der Reaktion Ethylbromid mit Kaliumhydroxid und Kaliummethanolat in wäßrig-methanolischer Lösung soll die Versuchsdurchführung beispielhaft dargestellt werden.

3.1. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliummethanolat in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen

Entsprechend den jeweiligen Methanol/Wasser-Gemischen werden in 50, 75, 90 oder 100 cm³ Methanol 0.59 g (0.015 Mol) Kalium unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre gelöst. Die dabei verdampfte Menge an Methanol wird mittels Wägung festgestellt und entsprechend ersetzt. Danach gibt man gemäß dem Lösungsmittelmischungsverhältnis Wasser hinzu, wobei die Volumenkontraktion durch die vom Methanol/Wasser-Gemisch hervorgerufene Mischungslücke mit dem entsprechenden Methanol/Wasser-Gemisch zu ersetzen ist. Nun wird die Lösung 30 Min. bei 303.15 K temperiert, bevor 1.63 g (0.015 Mol) Ethylbromid hinzugegeben werden. Die Konzentrationen an Base und Alkylhalogenid betragen jetzt jeweils 0.15 mol dm⁻³. Die Ermittlung der Anfangskonzentration sowie die zeitliche Veränderung der Basenkonzentration wird wie unter Punkt 2.1. beschrieben vorgenommen.

3.1.2. Kinetische Verfolgung der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen

Den Methanol/Wasser-Gemischen entsprechend werden in 10, 25 oder 50 cm³ Wasser unter Kühlen 0.99 g (0.015 Mol) festes Kaliumhydroxid gelöst. Anschließend wird gemäß dem Lösungsmittelmischungsverhältnis mit Methanol aufgefüllt, wobei auch hier die auftretende Volumenkontraktion zu berücksichtigen ist. Die Lösung wird nun 30 Min. auf 303.15 K temperiert, bevor 1.63 g (0.015 Mol) Ethylbromid hinzugegeben werden. Die Konzentration an Base und Ethylbromid betragen jetzt jeweils 0.15 mol dm⁻³. Die Bestimmung der Anfangskonzentration sowie die Verfolgung der zeitlichen Änderung der Basenkonzentration erfolgt wie unter Punkte 2.1. beschrieben. In den nachfolgenden Tabellen sind die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die daraus errechneten kinetischen Daten zusammengefaßt.

Tabelle 9

Kinetische Daten Reaktion von EtBr mit KOH beziehungsweise KOCH₃
in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen
bei 303.15 K

MeOH/H ₂ O in Vol.-%	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit [Base] = [MeBr] = 0.15 mol dm ⁻³ 10 ⁻⁵ k in dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	
	CH ₃ O ⁻	OH ⁻
100/0.0	5.057	
99.85/0.15		4.990
90.00/10.00	6.338	
89.87/10.13		6.512
75.00/25.00	10.81	
74.89/25.11		10.94
50.00/50.00	11.01	
49.93/50.07		11.29
Energetische Daten	CH ₃ O ⁻ in 100 Vol.-% MeOH	OH ⁻ in MeOH/H ₂ O 99.85/0.15 Vol.-%
E _A [‡] in kJ mol ⁻¹	96.83	96.87
ΔH [‡] in kJ mol ⁻¹	94.36	94.39
ΔS [‡] in J mol ⁻¹ K ⁻¹	-15,8	-15.9
ΔG [‡] in kJ mol ⁻¹ (bei 293.15 K)	99.08	99.12

Kinetische Daten Reaktion von EtBr mit KOH beziehungsweise KOC₂H₅
in verschiedenen Ethanol/Wasser-Gemischen
und verschiedenen Temperaturen

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit $c[\text{Base}] = [\text{EtBr}]$ $= 0,482 \text{ mol dm}^{-3} 10^{-5} \text{ k in dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$								
Temperatur	273.75 K		283.15 K		293.15 K		303.15 K	
EtOH/H ₂ O in Vol.-%	EtO ⁻	OH ⁻	EtO ⁻	OH ⁻	EtO ⁻	OH ⁻	EtO ⁻	OH ⁻
100.0/0.0	0.230 ^a		0.917		3.24		10.98	
99.5/0.5	0.219 ^a		0.912		3.23		10.85	
90.0/10.0	0.247		0.864		2.94		9.58	
81.3/18.7	0,229		0.784		2.59		8.23	
75.0/25.0	0.232		0.730		2.43		7,65	
67,7/32,3	0.222		0.721		2.34		7.14	
50.0/50.0	0.213		0.651		2.01		6.06	
45.2/54.8	0.177		0.564		1.93		5.70	
Energetische Daten	EtO ⁻ in 100 Vol.-% EtOH				OH ⁻ in EtOH/H ₂ O von 99.5/0.5 Vol.-%			
E_A^\ddagger in kJ mol ⁻¹	88.6				89.3			
ΔH^\ddagger in kJ mol ⁻¹	86.2				86.9			
ΔS^\ddagger in J mol ⁻¹ K ⁻¹	-36.5				-34.0			
ΔG^\ddagger in kJ mol ⁻¹ (bei 293.15 K)	96.9				96.0			

^a bei 273.15 K.

Da die Temperatur statt bei 273.15 K bei 273.75 K gemessen wurde, mußten, um einen direkten Vergleich der energetischen Daten zu ermöglichen, die Ansätze der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliummethanolat beziehungsweise Kaliumhydroxid in 100 Vol.-% Ethanol bei exakt 273.15 K durchgeführt. Desweiteren wurde statt der wesentlich mehr Wasser enthaltenen ethanolischen Kaliumhydroxid-Lösung festes Kaliumhydroxid eingesetzt, so daß sich der Wassergehalt auf 0.5% verringerte.

Tabelle 11

Kinetische Daten Reaktion von EtBr mit KOH beziehungsweise KOC_3H_7
in verschiedenen Propanol/Wasser-Gemischen
bei 303.15 K

PrOH/H ₂ O in Vol.-%	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit [Base] = [EtBr] = $0.15 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 10^{-5} \text{ k in dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$	OH ⁻
100.0/0.0	11.48	
99.85/0.15		11.45
90.0/10.0	7.71	
89.87/10.13		7.57
75.0/25.0	4.69	
74.89/25.11		4.63
50.0/50.0	3.07	
49.93/50.07		2.91
Energetische Daten	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ in 100 Vol.-% PrOH	OH ⁻ in PrOH/H ₂ O (99.85/0.15 Vol.-%)
E_A^\ddagger in kJ mol^{-1}	88.3	88.4
ΔH^\ddagger in kJ mol^{-1}	86.0	86.0
ΔS^\ddagger in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	- 37.0	- 37.0
ΔG^\ddagger in kJ mol^{-1} (bei 293.15 K)	96.7	96.7

Kinetische Daten Reaktion von MeBr mit KOH beziehungsweise KOC₂H₅
in verschiedenen Ethanol/Wasser-Gemischen
und verschiedenen Temperaturen

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit [Base] = [MeBr] = 0.125 mol dm ⁻³ 10 ⁻⁴ k in dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹									
Temperatur	273.15 K		283.15 K		293.15 K		303.15 K		
EtOH/H ₂ O in Vol.-%	EtO ⁻	OH ⁻	EtO ⁻	OH ⁻	EtO ⁻	OH ⁻	EtO ⁻	OH ⁻	
100.0/0.0	0.73		2.68		9.19		28.16		
98.8/1.2		0.76		2.64		9.18		28.27	
90.0/10.0	0.67		2.50		8.31		25.24		
88.9/11.1		0.69		2.43		8.35		24.51	
75.0/25.0	0.60		2.29		7.32		20.63		
64.1/25.9		0.62		2.24		7.23		20.10	
50.0/50.0	0.54		2.11		6.49		16.63		
49.4/50.6		0.57		2.03		6.42		16.37	
Energetische Daten	EtO ⁻ in 100 Vol.-% EtOH				OH ⁻ in EtOH/H ₂ O von 98.8/1.2 Vol.-%				
E _A [‡] in kJ mol ⁻¹	83.6				83.2				
ΔH [‡] in kJ mol ⁻¹	81.2				80.8				
ΔS [‡] in J mol ⁻¹ K ⁻¹	-26.2				-26.0				
ΔG [‡] in kJ mol ⁻¹ (bei 293.15 K)	88.7				88.8				

Ein Vergleich der in den Tab. 9–12 zusammengefaßten Daten zeigt, daß in allen Systemen sowohl die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als auch die kinetische Daten, die für die Reaktionen von Etylbromid beziehungsweise Methylbromid mit Alkoholat-Ionen erhalten wurden, sehr gut mit den Werten übereinstimmen, die für die Reaktionen der Alkylhalogenide mit Hydroxid-Ionen ermittelt worden sind. Die nur in geringem Maße abweichenden Werte zwischen Alkoholat- und Hydroxid-Ionen können mit dem Wassergehalt des eingesetzten KOH erklärt werden. Aus den nahezu identischen kinetischen Daten muß geschlossen werden, daß es sich in beiden Fällen um die gleiche Reaktion handelt, und damit in rein alkoholischer Lösungen die Reaktion zwischen Alkoholat-Ionen und Alkylhalogenid stattfinden muß. Weiterhin ist ersichtlich, daß sich bei allen Reaktionen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmendem Wassergehalt im Lösungsmittelgemisch ändern. Bei den Reaktionen von Etylbromid mit Methanolat-, Ethanolat-, Propanolat- und

Hydroxid-Ionen sowie der Reaktion von Methylbromid mit Ethanolat- und Hydroxid-Ionen ist mit zunehmendem Wasseranteil eine deutliche Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten zu beobachten. Dies ist mit den Gleichgewichten



und



leicht erklärbar. Mit zunehmendem Wasseranteil verschieben sich die Gleichgewichte auf die Seite der Hydroxid-Ionen, wodurch die Möglichkeit eines nucleophilen Angriffs durch die Ethanolat- beziehungsweise Propanolat-Ionen zunehmend erschwert wird und die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, da die Hydroxid-Ionen in dem betrachteten Temperaturbereich deutlich langsamer substituieren als die Alkoholat-Ionen. Bemerkenswert aber ist die Tatsache, daß bei der Reaktion von Ethylbromid mit Methanolat- beziehungsweise Hydroxid-Ionen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmendem Wasseranteil ebenfalls zunehmen. Auch hier verschiebt sich das Gleichgewicht



mit zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch auf die Seite der Hydroxid-Ionen. Aufgrund der Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstanten dann aber größer werden, kann man annehmen, daß die Nucleophilie der Hydroxid-Ionen in dem betrachteten Temperaturbereich stärker ausgeprägt ist als die der Methanolat-Ionen. Diese Annahme aber würde bedeuten, daß die in der Literatur häufig angegebenen Reihenfolge der Nucleophilie-Stärke chemischer Reagenzien, nach der die Alkoholate stärker nucleophil wirken als die Hydroxid-Ionen, zumindest teilweise so nicht richtig sein kann.

4. Das Gleichgewicht $\text{ROH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Die Untersuchungen zur Lage des Gleichgewichts zwischen Ethanolat- und Hydroxid-Ionen durch Hine und Hine [25], Caldin und Long [26] sowie Koivisto [27] ergaben, daß dieses Gleichgewicht weit auf der Seite der Ethanolat-Ionen liegt. Hine und Hine [25] gaben eine Gleichgewichtskonstante von

$$k = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] [\text{OH}^-] / [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] [\text{H}_2\text{O}] = 1.27 \quad [25]$$

Caldin und Long [27] bei 298.15 K von $k = 1.0$ und Koivisto [26] bei 351.15 K von $k = 6.2$. Diese Arbeiten hatten auf die uns interessierenden Fragestellungen

jedoch keine Auswirkungen und blieben wohl in der wissenschaftlichen Welt weitgehend unbekannt. Daher war es notwendig, die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen mit anderen Methoden vorzunehmen. Durch die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemischen ist es möglich, die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Da die Geschwindigkeits-Konzentrations-Gesetze jeweils auch für die Anfangskonzentrationen gelten, ist;

$$[\text{OH}^-] + [\text{RO}^-] = c_0;$$

$$[\text{RO}^-] = x$$

und

$$[\text{OH}^-] = (c_0 - x).$$

Für das Gleichgewicht bei den Bedingungen der Anfangskonzentration gilt für den Einsatz von KOH als Base:

$$K = ([\text{ROH}] - x) (c_0 - x) / x ([\text{H}_2\text{O}] + x) \quad (1)$$

Für den Einsatz von Kaliumalkoholat als Base gilt:

$$K = ([\text{ROH}] - x) (c_0 - x) / x ([\text{H}_2\text{O}] - (c_0 - x)) \quad (2)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann:

$$dc/dt_{\text{Gesamt}} = k_3 (c_0)^2 \quad (3)$$

mit k_3 als Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion für ein bestimmtes Alkohol/Wasser-Gemisch; diese setzt sich außerdem wie folgt zusammen:

$$dc/dt_{\text{Gesamt}} = dc/dt_{\text{OH}^-} + dc/dt_{\text{RO}^-} \quad (4)$$

Durch Erweitern der beiden Terme mit (c_0/c_0) ergibt sich:

$$dc/dt_{\text{OH}^-} = k_1 ((c_0 - x) (c_0)^2) / c_0 \quad \text{a)}$$

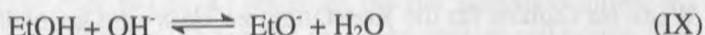
und

$$dc/dt_{\text{RO}^-} = k_2 (x (c_0)^2) / c_0 \quad (5b)$$

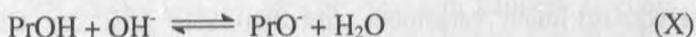
k_1 und k_2 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion 2. Ordnung mit Hydroxid-Ionen beziehungsweise Alkoholat-Ionen mit dem jeweiligen Alkylhalogenid bei konstanter Temperatur. Daraus ergibt sich durch Einsetzen von (5a) und (5b) in III und anschließendem Kürzen und Ausklammern für die Gleichgewichtskonzentration der Alkoholat-Ionen zu Reaktionsbeginn:

$$x = c_0 (k_3 - k_1) / (k_2 - k_1) \quad (6)$$

Hiermit sind alle in (I) und (II) auftretenden Konzentrationen und damit auch die Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen. Die Gleichgewichtskonstanten sind für das Gleichgewicht



vollständig, für das Gleichgewicht



nur bei einem Propanol/Wasser-Gemisch von 90/10 beziehungsweise 89.87/10.13 Vol.-% bei 303.15 K berechnet worden; für die anderen Lösungsmittelgemische ist eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nicht mehr sinnvoll, da die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei höherem Wasseranteil zu nahe bei den Konstanten liegen, die für die Substitutionsgeschwindigkeit der Hydroxid-Ionen erhalten wurden. Die Tabellen 13 und 14 zeigen die ermittelten Gleichgewichtskonstanten:

Tabelle 13

Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung (IX)

EtOH in Vol.-%	Temperatur			
	273.15 K	283.15 K	293.15 K	303.15
90.3/9.7	0.112	0.312	0.434	0.499
90.0/10.0	0.080	0.300	0.516	0.528
81.3/18.7	0.224	0.431	0.632	0.773
75.0/25.0	0.149	0.517	0.647	0.729
67.6/32.2	0.161	0.377	0.525	0.718
50.0/50.0	0.115	0.323	0.500	0.634
45.2/54.80,8	0.291	0.542	0.480	0.709
Mittelwert	0.165	0.400	0.533	0.669

Tabelle 14

Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung (X)

PrOH/H ₂ O in Vol.-%	Temperatur 303.15 K
90.0/10.0	2.289
89.87/10.13	1.882
Mittelwert	2.085

Aus Tab. 13 ist ersichtlich, daß trotz der unterschiedlichen Ethanol/Wasser-Gemische bei gegebener Temperatur die Unterschiede der Gleichgewichtskonstanten nicht sehr groß sind. Nur bei 273.15 K ist festzustellen, daß die Werte im Ganzen für die Konstanten zu klein sind gegenüber denen, die bei den höheren Temperaturen ermittelt worden sind. Dies mag auf ein geändertes Solvationsverhalten bei 273.15 K zurückzuführen sein. Weiterhin ist deutlich, daß sich mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht auf die Seite der Hydroxid-Ionen verschiebt, trotzdem aber liegt das Gleichgewicht bei allen untersuchten Temperaturen noch recht weit auf der Seite der Ethanolat-Ionen. Das Gleichgewicht zwischen Propanol und Hydroxid-Ionen einerseits und Propanolat-Ionen und Wasser andererseits liegt dagegen doch recht weit auf der Seite der Hydroxid-Ionen und nicht, wie wir vermutet hatten, auf der Seite der Propanolat-Ionen. Für das Gleichgewicht zwischen Methanolat- und Hydroxid-Ionen liegen bisher noch keine abschließenden Untersuchungsergebnisse vor. Da aber die Produktverhältnisse (Tab. 1) aufzeigen, daß auch in Methanol/Wasser-Gemischen mit hohem Wasseranteil die entsprechenden Ether gebildet werden, gleichzeitig aber die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wasseranteil ebenfalls zunimmt, die Substitutionsgeschwindigkeit der Hydroxid-Ionen damit größer ist als die der Methanolat-Ionen, sind wir sicher, daß das Gleichgewicht hier ebenfalls auf der Seite der Methanolat-Ionen liegt. Die Untersuchungen von Hine und Hine [25] aus dem Jahre 1952 unterstützen unsere Vermutung; sie errechneten für das Gleichgewicht



eine Gleichgewichtskonstante von $K = 0.303$.

DISKUSSION

Die qualitativen und quantitativen Untersuchungen zeigen eindeutig, daß in weiten Bereichen der einzelnen Alkohol/Wasser-Gemischen bei der Reaktion von Ethylbromid beziehungsweise Methylbromid mit Methanolat-, Ethanolat-,

Propanolat- und Hydroxid-Ionen nicht die Alkohole, sondern die entsprechenden Ether die Hauptprodukte der Reaktion sind. Ihr Auftreten läßt sich zum einen mit dem Gleichgewicht zwischen Ethanol und Hydroxid-Ionen einerseits und Ethanolat-Ionen und Wasser andererseits erklären, welches – wie wir gezeigt haben – weit auf der Seite der Ethanolat-Ionen liegt (Tab. 13); eine weitere Erklärung für die Bildung der Ether ist, mit Ausnahme des Systems Ethylbromid in Methanol, in der wesentlich höheren Substitutionsgeschwindigkeit der Alkoholate zu finden. Damit wird auch die Bildung des Ethylpropylethers bei der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid beziehungsweise Kaliumpropanolat in Propanol/Wasser-Gemischen verständlich; denn obwohl das Gleichgewicht hier auf der Seite der Hydroxid-Ionen liegt, ist die Substitutionsgeschwindigkeit der Propanolat-Ionen etwa zweimal (bei 273.15 K) bis dreimal (bei 303.15 K) höher als die der Hydroxid-Ionen. In reinem Alkohol sind die kinetischen Daten für die Substitutionsreaktionen der Alkylhalogenide sowohl beim Einsatz von Kaliumhydroxid als auch beim Einsatz von Kaliumalkoholat als Base nahezu identisch (Tab. 9–12). Dies macht deutlich, daß es sich jeweils immer um die gleiche Reaktion handelt. Geringe Unterschiede der Werte sind auf das mit dem Kaliumhydroxid eingebrachte Wasser zurückzuführen. Dies bedeutet nun, daß die in den Lehrbüchern der allgemeinen und organischen Chemie an den Verseifungsreaktionen von Alkylhalogeniden unter Bildung von Alkoholen angeführte Beispiele zur Einführung und Erläuterung des S_N2 -Reaktionsmechanismus falsch sind. Auch die angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beziehen sich nicht auf die Alkoholbildung, sondern vielmehr auf eine Überlagerung der Synthesereaktionen von Alkohol und Ether. Es muß daher gefordert werden, daß die Lehrbücher diesbezüglich geändert werden. Auf jeden Fall aber muß eine Richtigstellung der Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes zwischen Hydroxid- und Ethanolat-Ionen erfolgen. Ausdrücklich hingewiesen werden muß auf die bemerkenswerte Feststellung, daß bei der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid beziehungsweise Kaliummethanolat in wäßrig-methanolischen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wasseranteil ebenfalls zunimmt und nicht – wie bei allen anderen von uns untersuchten Systemen – abnimmt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Untersuchungsergebnissen von De Bruyn und Steger [28] aus dem Jahre 1899. Sie ließen Natriumethanolat auf Methyljodid bei 288.15 K einwirken und veränderten dann den Wassergehalt des Lösungsmittels. Dabei konnten sie feststellen, daß trotz der Wasserzugabe die Geschwindigkeitskonstanten bis zu einem Methanol/Wasser-Gemisch von 70/30 Vol.-% ansteigen, bei weiterer Wasserzugabe allerdings wieder abfallen. Mit zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Hydroxid-Ionen. Der damit verbundenen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit läßt darauf schließen, daß die Hydroxid-Ionen in den von uns untersuchten Temperaturbereichen schneller substituieren als die Methanolat-Ionen. Dies nun

bedeutet, daß entgegen den Aussagen der Mehrzahl der Lehrbücher die Nucleophilie der Methanolat-Ionen geringer ist als die der Hydroxid-Ionen. Es wird daher notwendig sein, auch die Aussagen der Lehrbücher hinsichtlich der Nucleophilie- beziehungsweise Basizitätsabstufung chemischer Reagenzien zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren. Wir hoffen, in Kürze über diese eigentümlichen und interessanten Sachverhalte Aufschluß zu erhalten und darüber berichten zu können.

DANK

Wir danken A. Beneke, H. Katzer, S. Voß und H. Sonnenfeld für die Mitwirkung an dieser Arbeit und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- [1] A. Flint, W. Jansen, J. Prakt. Chem., **5**, 709 (1989)
- [2] A. Flint, W. Jansen, „Praxis der Naturwissenschaft“, Chemie, **3(39)**, 35 (1990)
- [3] W. Jansen, A. Flint, R. Peper, H. Fickenfreirichs, H. Katzer, „Chemie in Labor und Biotechnik“, **42**, 51 (1991)
- [4] C. K. Ingold, E. D. Hughes, C. S. Patel, J. Chem. Soc., 526 (1933)
- [5] C. K. Ingold, E. D. Hughes, J. L. Gleave, J. Chem. Soc., 236 (1935)
- [6] C. K. Ingold, Trans. Faraday Soc., **37**, 601 (1941)
- [7] E. D. Hughes, Trans. Faraday Soc., **37**, 603 (1941)
- [8] Ch. E. Mortimer, „Chemie“, 3. Aufl., Stuttgart (1980)
- [9] H. Beyer, W. Walter, „Lehrbuch der Organischen Chemie“, 22. Aufl. Stuttgart (1991)
- [10] R. T. Morrison, R. N. Boyd, „Lehrbuch der Organischen Chemie“, 3. Aufl., Weinheim (1986)
- [11] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Aufl., Berlin (1988)
- [12] A. Reynoso, Ann. Chem. Pharm., **101**, 100 (1857)
- [13] A. Saytzeff, M. Saytzeff, J. Prakt. Chem., Neue Folge, **3**, 33 (1871)
- [14] A. D. Lieben, A. Rossi, Ann. Chem. Pharm., **77**, 137 (1871)
- [15] A. Williamson, Ann. Chem. Pharm., **77**, 38 (1851)
- [16] J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm., **309**, 126 (1899)
- [17] W. Hecht, M. Conrad, C. Brückner, Z. Phys. Chem., **4**, 273 (1889)
- [18] L. De Bruyn, A. Steger, Rec. Trav. Chim., **18**, 41 (1899)
- [19] G. H. Grant, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 258 (1933)
- [20] W. Taylor, J. Chem. Soc., 1514 (1935)
- [21] S. Eagle, J. C. Warner, J. Am. Chem. Soc., **61**, 488 (1939)
- [22] W. A. Ismailski, B. V. Popoff, Bull. Soc. Chim. Fr., **3**, 2028 (1936)
- [23] C. K. Ingold, E. D. Hughes, S. T. Mastermann, B. Mc Nulty, J. Chem. Soc., 899 (1940)
- [24] I. Dostrowsky, E. D. Hughes, J. Chem. Soc., 157 (1946)
- [25] J. Hine, M. Hine, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5266 (1952)

- [26] A. Koivisto, Acta Chem. Scand., **8**, 1218 (1954)
 [27] E. F. Caldin, G. Long, J. Chem. Soc., 3737 (1954)
 [28] L. De Bruyn, A. Steger, Rec. Trav. Chim., **18**, 311 (1899)

Jens Friedrich, Alfred Flint, Walter Jansen

ABOUT THE PRODUCTS AND KINETICS OF THE REACTION OF METHYL BROMIDE OR ETHYL BROMIDE WITH POTASSIUM HYDROXIDE IN DIFFERENT ALCOHOLIC AND AQUEOUS ALCOHOLIC SOLUTIONS

In textbooks of organic and general chemistry the reactions of haloalkanes with hydroxide ions in alcoholic and aqueous-alcoholic solutions are the main examples of the introduction of the S_N2 -reaction mechanism first established by Ingold and Hughes in 1933–1935. As results of these reactions the corresponding alcohols are accepted as main products in general. We show that in these substitution reactions not the postulated alcohols are produced, but instead, as the main product of these reactions a considerable amount of ether. Even in pure water as solvent a considerable amount of ether can be proved. The kinetic data of the single substitution reactions show that in aqueous-alcoholic solutions an equilibrium exists between hydroxide and thoxide ions which lies far on the side of the ethoxide ions. We can also state that the alcoxide ions substitute 2–3.5 times faster than the hydroxide ions; therefore, the main substitution reaction in aqueous-alcoholic solutions after formation of alcoxide ions according to the equilibrium: $\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$, is the reaction to the corresponding ether according to: $\text{R-Br} + \text{R}'\text{-O}^- \rightleftharpoons \text{R-O-R}' + \text{Br}^-$.

Jens Friedrich, Alfred Flint, Walter Jansen

PRODUKTY I KINETYKA REAKCJI BROMKU METYLU I BROMKU ETYLU Z WODOROTLENKIEM POTASU W RÓŻNYCH ALKOHOLACH I ICH MIESZANINACH Z WODĄ

W pracy wykazano, że w wyniku reakcji bromku metylu i bromku etylu, w mieszaninach woda–metanol, woda–etanol i woda–propanol, w obecności wodorotlenku potasu, zachodzi głównie reakcja tworzenia się eteru. Zdaniem autorów pracy, reakcja estryfikacji zachodzi w wyniku nukleofilowego (S_N2) podstawienia atomu bromu resztą RO^- . Odczynniki nukleofilowe, którymi są jony alkoholowe, powstają w wyniku reakcji $\text{ROH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$, której równowaga przesunięta jest w prawo, a tworzenie się eteru przebiega zgodnie z reakcją $\text{R-Br} + \text{R}'\text{-O}^- \rightleftharpoons \text{R-O-R}' + \text{Br}^-$. Wyznaczono również wartości stałych szybkości reakcji, wartości energii aktywacji, wartości entalpii i entropii aktywacji, oraz wartości potencjałów termodynamicznych reakcji.