

Thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene, II¹⁾

Addition von Cyclohexan an Acrylester in einer freien Radikalkettenreaktion

Jörg Hartmanns, Kurt Klenke und Jürgen O. Metzger*

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 28. Juni 1985

Alkane können thermisch initiiert an Alkene addieren. Die kinetische Untersuchung der Addition von Cyclohexan an Acrylsäure-phenylester zeigte, daß die Reaktion als Radikalkettenreaktion verläuft. Die Ergebnisse können befriedigend nur durch eine Startreaktion erklärt werden, bei der Alkan und Alken zu zwei Alkylradikalen symproportionieren. Die Startreaktion ist sehr langsam ($220^\circ\text{C}: k_i \approx 6 \cdot 10^{-13} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $t_{1/2} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ a}$). Die kinetischen Isotopeneffekte der Startreaktion und der Wasserstoffübertragungsreaktion von Cyclohexan auf Alkylradikal **6b** wurden gemessen. Die β -Spaltung der intermediären Adduktradikale wurde ebenfalls gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, die nahe dem kritischen Punkt von Cyclohexan beobachtet wurden, sind ganz normal.

Thermal Addition of Alkanes to Alkenes, II¹⁾

Addition of Cyclohexane to Acrylate in a Free Radical Chain Reaction

Alkanes can be added to alkenes in a thermally initiated reaction. Kinetic studies on the addition of cyclohexane to phenyl acrylate clearly revealed that a radical chain reaction is involved. The results can only be satisfactorily explained in terms of a symproportionation of the alkane and the alkene to give two alkyl radicals. This initiation reaction is very slow ($220^\circ\text{C}: k_i \approx 6 \cdot 10^{-13} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $t_{1/2} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ a}$). Kinetic isotopic effects of the initiation reaction and of the H-transfer reaction from cyclohexane to alkyl radical **6b** have been measured. β -Scission of the intermediate adduct radicals has been measured as well. Quite normal reaction rates are observed near the critical point of cyclohexane.

Die Funktionalisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe war und ist für den Chemiker eine reizvolle und bedeutsame Aufgabe. Reizvoll, da trotz jahrzehntelanger Forschung nur relativ wenige Reaktionen dieser Art beschrieben wurden, bedeutsam, da die Chemie der Kohlenwasserstoffe von allergrößter volkswirtschaftlicher Bedeutung ist. Auch in den letzten Jahren wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, dieses Ziel auf neuen Wegen insbesondere mittels Homogenkatalyse²⁾ zu erreichen oder bekannte Verfahren zu verbessern³⁾. Ein bekanntes und wegen seiner Einfachheit interessantes Verfahren ist die thermische Addition von Alkanen an Alkene. Bereits 1933 beschrieb *Binapf*⁴⁾ die thermische Addition von Alkylaromaten und Alkanen an Maleinsäureanhydrid, eine Reaktion, die von *Alder*⁵⁾ direkte substituierende Addition genannt wurde. Unabhängig von den genannten Arbeiten wurde 1936 von *Frey* und *Hepp*⁶⁾ die „thermische Alkylierung“ von Ethylen mit Alkanen beschrie-

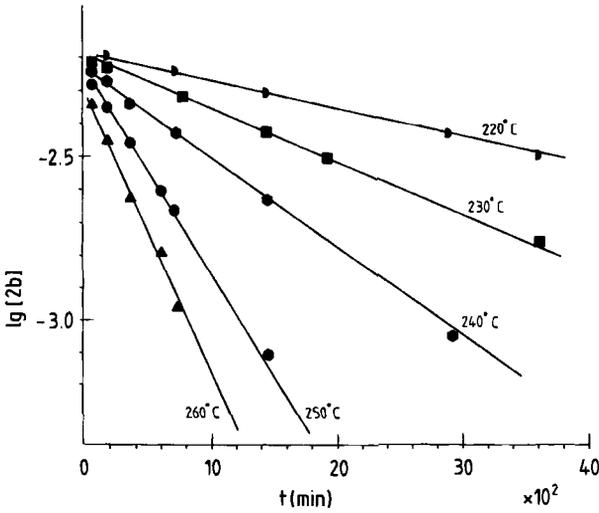


Abb. 1. Umsetzung von Acrylsäure-phenylester (**2b**) mit Cyclohexan (**1**) (Molverhältnis 1:1000)

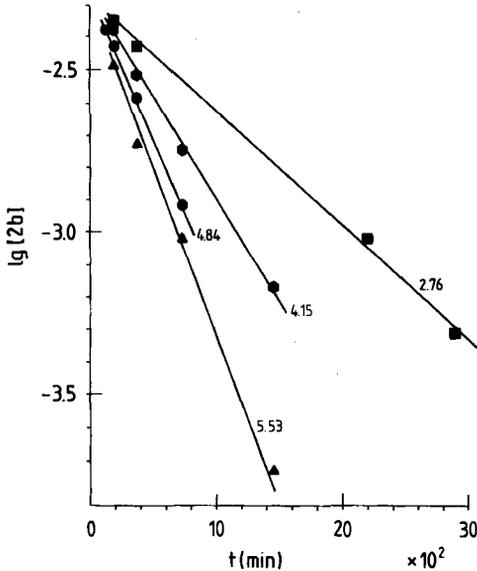
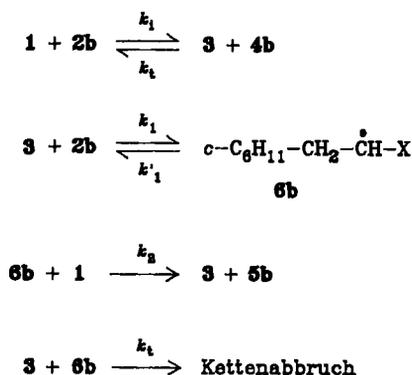


Abb. 2. Umsetzung von Acrylsäure-phenylester (**2b**) mit Cyclohexan (**1**) bei 260°C unter Variation der Konzentration an **1** (mol/l an den Geraden)

Kettenstart ist die Symproportionierung von Alkan **1** und Alken **2b** zu den Alkyldradikalen **3** und **4b**. Radikal **3** addiert sich an das Alken **2b**. Unter den Reaktionsbedingungen kann die β -Spaltung des Adduktradikals **6b** bereits effektiv mit der Wasserstoffabstraktion, die zum Produkt **5b** führt, konkurrieren. Die Kette wird terminiert durch bimolekulare Reaktion der Radikale **3** und **6b**.

Tab. 1. Pseudoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cyclohexan (1) mit Acrylsäure-phenylester (2b)

Nr.	$T[^\circ\text{C}]$	$k'_{\text{exp}} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	[1] mol/l	[2b] mol/l
1	220	0.36 ± 0.01	6.62	0.00662
2	230	0.62 ± 0.01	6.33	0.00633
3	240	1.12 ± 0.01	6.05	0.00605
4	250	2.34 ± 0.02	5.76	0.00576
5	260	3.70 ± 0.1	5.53	0.00553
6	260	3.45 ± 0.2	4.84	0.00553
7	260	2.40 ± 0.1	4.15	0.00553
8	260	1.33 ± 0.05	2.76	0.00553



Die Anwendung des Quasistationaritätsprinzips unter Berücksichtigung der gleichen Reaktivität der Radikale **4b** und **6b** liefert die Gleichungen (3) und (4). Durch Einsetzen von Gl. (3) in (4) erhält man (5).

$$[\mathbf{3}] = \frac{k_i \cdot [\mathbf{1}] \cdot [\mathbf{2b}]}{k_t \cdot [\mathbf{6b}]} \quad (3)$$

$$\frac{d[\mathbf{6b}]}{dt} = k_1 [\mathbf{3}] \cdot [\mathbf{2b}] - k'_i [\mathbf{6b}] - k_2 [\mathbf{6b}] \cdot [\mathbf{1}] + k_i [\mathbf{1}] \cdot [\mathbf{2b}] - k_t [\mathbf{3}] \cdot [\mathbf{6b}] = 0 \quad (4)$$

$$[\mathbf{6b}] = \frac{k^{1/2} \cdot (k_i/k_t)^{1/2} \cdot [\mathbf{1}]^{1/2} \cdot [\mathbf{2b}]}{(k_2 [\mathbf{1}] + k_t)^{1/2}} \quad (5)$$

Für die Geschwindigkeit der Bildung des Produkts gilt Gl. (6). Einsetzen von Gl. (5) in (6) ergibt Gl. (7), die mit der experimentell gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (1) übereinstimmt mit Gl. (8) als Ausdruck für die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{exp} .

$$\frac{d[\mathbf{5b}]}{dt} = k_2 [\mathbf{6b}] \cdot [\mathbf{1}]; \quad (6)$$

$$\frac{d[5b]}{dt} = \frac{k_2 \cdot (k_1/k_1')^{1/2} \cdot (k_i/k_i')^{1/2} \cdot [1]^{3/2} \cdot [2b]}{\left(\frac{k_2 \cdot [1]}{k_1'} + 1\right)^{1/2}} \quad (7)$$

$$k_{\text{exp.}} = \frac{k_2 \cdot (k_1/k_1')^{1/2} \cdot (k_i/k_i')^{1/2} \cdot [1]^{3/2}}{\left(\frac{k_2 \cdot [1]}{k_1'} + 1\right)^{1/2}} \quad (8)$$

Die kinetischen Daten der einzelnen Elementarreaktionen sind aus der Literatur zu entnehmen oder abzuschätzen, die Gleichgewichte nach *Benson*⁹⁾ zu berechnen (Tab. 2). Kinetische Daten für den H-Transfer k_2 vom Alkan **1** auf das Carboxyalkyl-Radikal **6b** sind in der Literatur kaum vorhanden. *Raghuram*¹⁰⁾ bestimmte aus der Transferkonstanten der Polymerisation von Acrylsäure in Cyclohexan eine Aktivierungsenergie von 75,8 kJ/mol. Dieser Wert erscheint deutlich zu hoch. Der H-Transfer von Cyclohexan auf ein Ethylradikal besitzt eine Aktivierungsenergie von 42,3 kJ/mol¹¹⁾. Mit der Resonanzenergie von 14,6 kJ/mol für ein Carboxyalkyl-Radikal¹²⁾ läßt sich nach der Methode von *Kagiya*¹³⁾ eine Aktivierungsenergie $E_2 = 60,7$ kJ/mol abschätzen, in recht guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, der sich aus unseren Messungen ergibt.

Tab. 2. Kinetische und Gleichgewichtsdaten der Reaktion von Cyclohexan (**1**) mit Acrylsäure-phenylester (**2b**)

1.	$\log (k_i/k_i)$	=	2.12 - 225.200/19.16 · T ^{a)}
2.	$\log (k_1/k_1')$	=	-6.2 + 99.600/19.16 · T ^{a)}
3.	$\log k_1$	=	7.5 - 11.300/19.16 · T ^{b)}
4.	$\log k_1'$	=	13.7 - 111.000/19.16 · T ^{c)}
5.	$\log k_2$	=	8.6 - 54.900/19.16 · T ^{d)}
6.	$\log k_t$	=	9.51 · mol ⁻¹ · s ^{-1e)}

a) Berechnet nach *Benson*⁹⁾, bezogen auf 1 mol/l Standardzustand. — b) Addition des 5-Hexenyl-Radikals an Acrylsäure-methylester: $\log k = 8.22 - 15.600/19.16 \cdot T^{(4)}$. Unter Berücksichtigung der Unterschiede der Addition eines sekundären Alkylradikals¹⁵⁾ wurden obige Werte ausgewählt. — c) Berechnet aus Nr. 2 und 3. — d) Berechnet durch Einsetzen der Werte der Nr. 1–4 in Gl. (8). — e) Rekombination von sek. Alkylradikalen⁹⁾.

Aus diesen Ergebnissen folgt:

1. Der Kettenstart erfolgt auch im untersuchten Beispiel einer „direkten substituierenden Addition“⁵⁾ durch Symproportionierung von Alkan und Alken zu zwei Alkylradikalen⁸⁾.

2. Bei der erhöhten Temperatur spielt bereits die β -Spaltung der Adduktradikale eine entscheidende Rolle.

Diese beiden Reaktionen wurden auf unabhängigem Weg zusätzlich nachgewiesen.

2. Kinetischer Isotopeneffekt k_H/k_D

Die Addition von Alkan **1** an Alken **2b** zeigt bei 265°C einen Isotopeneffekt $(k_H/k_D)_{\text{exp.}} = 3.46$ (Tab. 3). Die Gesamtreaktion beinhaltet zwei Wasserstoffübertragungen, die in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung eingehen: 1. in der Startreaktion und 2. bei der Produktbildung. Beide Reaktionen sollten einen Wasser-

stoffisotopeneffekt aufweisen. Durch konkurrenzkinetische Untersuchung der Addition der Alkane $1/[D_{12}]-1$ an Alken **2b**, wobei vier unterschiedlich aber eindeutig deuterierte Produkte **5b** entstehen, konnte selektiv der Isotopeneffekt $(k_H/k_D)_2$ der Wasserstoffübertragung im produktbildenden Reaktionsschritt gemessen werden (Abb. 3). Bei 265°C ist $(k_H/k_D)_2 = 3.78$, also deutlich größer als der Isotopeneffekt der Gesamtreaktion von $(k_H/k_D)_{\text{exp.}} = 3.46$. Einsetzen beider Werte in Gl. (8) unter Benutzung der kinetischen Daten der Tab. 2 ergibt für den Term k_i/k_t einen Isotopeneffekt von 2.6. Dieser Wert ist ein Mindestwert für den Isotopeneffekt $(k_H/k_D)_i$ der Startreaktion, da die Kettenabbruchreaktion k_t ebenfalls einen geringen Isotopeneffekt besitzen kann, wenn der Anteil der Radikaldisproportionierung in diesem Reaktionsschritt relativ groß ist. Für die Radikaldisproportionierung wurden Isotopeneffekte $k_H/k_D = 1.5$ angegeben¹⁶⁾.

Damit ist zusätzlich zu den Ergebnissen der kinetischen Untersuchung eindeutig die Startreaktion als Alken **2b**-unterstützte Homolyse von Alkan **1** aufgezeigt.

Tab. 3. Kinetischer Isotopeneffekt $(k_H/k_D)_{\text{exp.}}$ für die Addition von Cyclohexan (**1**) an Acrylsäure-phenylester (**2b**)

Alkan	$T[^\circ\text{C}]$	$k_{\text{exp.}} [\text{s}^{-1}]$	$(k_H/k_D)_{\text{exp.}}$
1	265	$4.26 \cdot 10^{-5}$	3.46
$[D_{12}]-1$	265	$1.23 \cdot 10^{-5}$	

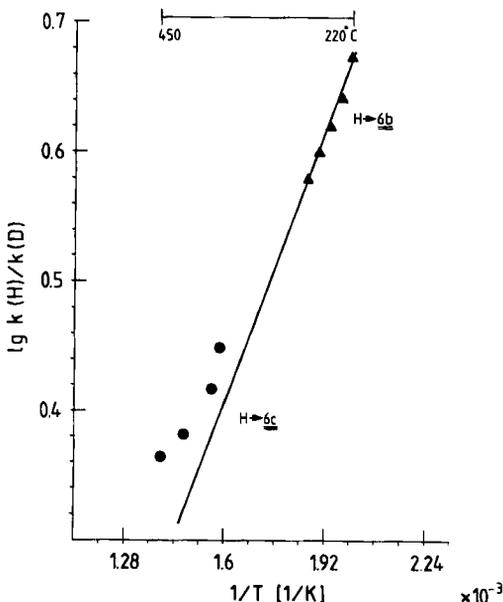


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts $(k_H/k_D)_2$ der Wasserstoffübertragung von **1** auf **6b** (obere Werte) und für die analoge Reaktion von **1** auf **6c** (untere Werte)

Der Isotopeneffekt $(k_H/k_D)_2$ zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit (Abb. 3). Extrapoliert auf Raumtemperatur ergibt sich mit Gl. (9) $(k_H/k_D)_2$ ca. 30.

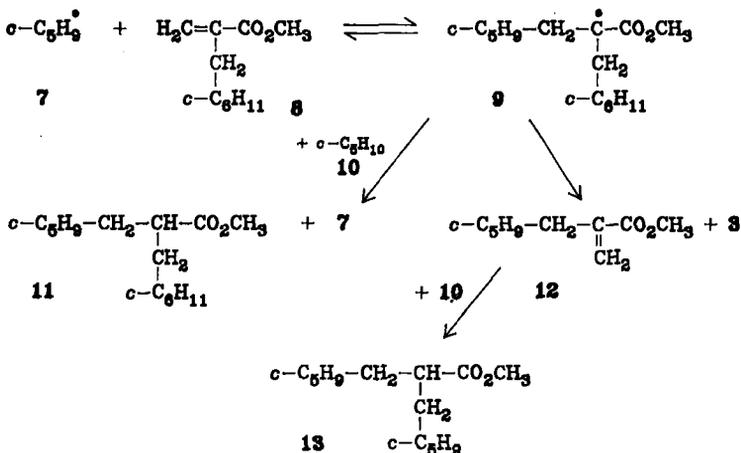
$$(k_H/k_D)_2 = 0.26 \cdot \exp. 11.900/8.31 \cdot T \quad (9)$$

Da auch das Verhältnis der A-Faktoren $(A_H/A_D)_2 = 0.26$ sehr klein ist, kann ein Tunneleffekt für die Wasserstoffübertragung von **1** auf das resonanzstabilisierte Radikal **6b** angenommen werden¹⁷. Dies ist verständlich, da für diese Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 54.9 kJ/mol (Tab. 2) ein später und damit enger Übergangszustand angenommen werden muß. Der kinetische Isotopeneffekt für die Wasserstoffübertragung im produktbildenden Schritt wurde auch für das System **2c/1** im Temperaturbereich von 350–450°C gemessen. Beide Meßreihen zeigen eine gute Übereinstimmung (Abb. 3).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die in der Konkurrenzreaktion gebildeten unterschiedlich deuterierten Produkte beweisen, daß zur Bildung eines Produktmoleküls **5b** zwei Moleküle Alkan **1** notwendig sind, eine weitere Bestätigung des Reaktionsmechanismus.

3. Direkter Nachweis der β -Spaltung

Als zusätzliche Stütze für den Reaktionsmechanismus wurde die β -Spaltung des intermediären Adduktradikals **6** nachgewiesen. Hierzu wurde 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäure-methylester (**8**) mit Cyclopentan (**10**) im Temperaturbereich von 350–450°C umgesetzt. Addition eines Cyclopentylradikals (**7**) an die Doppelbindung ergibt ein tertiäres Alkyradikal **9**, das unter H-Übertragung zum Produkt **11** reagieren kann. Radikal **9** kann auch unter β -Spaltung mit nur wenig unterschiedlicher Geschwindigkeit in zwei Richtungen zerfallen: 1. Die Abspaltung eines Radikals **7** entspricht der Umkehrung der Addition. 2. Abspaltung eines Radikals **3** ergibt das neue unterscheidbare Alken **12**, das normal unter Addition von Alkan **10** zu Produkt **13** weiterreagieren kann. Das Verhältnis der Produkte **11/(12 +**



13) entspricht dem Verhältnis von H-Transfer/ β -Spaltung und sinkt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur, da die β -Spaltung eine höhere Aktivierungsenergie als der H-Transfer besitzt (Tab. 4).

Tab. 4. Nachweis der β -Spaltung. Reaktion von 10 mit 8^{a)}

Nr.	$T[^\circ\text{C}]$	$t[\text{s}]$	11	12	13	H-Transfer/ β -Spaltung ^{b)}
1	350	90	7.8	8.3	0.5	0.89
2	400	90	14.5	20.1	3.2	0.62
3	450	90	15.2	21.5	10.1	0.48

^{a)} Reaktionsbedingungen: 1 mol/l 8 in 10, 200 bar; Reaktionszeit t in s; Produkte in mol-%, bezogen auf eingesetztes 8. – ^{b)} 11/(12 + 13).

Diskussion

Unsere Ergebnisse zeigen, daß es sich bei der „direkten substituierenden Addition“ von Alder⁵⁾ und der „thermischen Alkylierung“ von Frey und Hepp⁶⁾ um die gleiche Reaktion handelt. Wir nennen sie „An-Reaktion“ in Analogie zur En-Reaktion¹⁾. Diese thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene verläuft als Radikalkettenreaktion. Aufgrund der relativ hohen Reaktionstemperatur ist die β -Spaltung der Adduktradikale 6 von großer Bedeutung für die Gesamtreaktion. Insgesamt handelt es sich um eine sehr übersichtliche Reaktion, die eine klare Extraktion aller beteiligten Elementarreaktionen aus dem Gesamtreaktionsgeschehen erlaubt.

Besonderes Interesse verdient die Startreaktion, die als Symproportionierung von Alkan 1 und Alken 2 zu zwei Alkylradikalen 3 und 4 verläuft. Eine entsprechende Reaktion wurde in speziellen Fällen nachgewiesen¹⁸⁾, zuletzt für die thermische Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin¹⁹⁾. Die Bindungsdissoziationsenergie der C–H-Bindung des Alkans wird in dieser bimolekularen Reaktion, bei der mit dem Bruch einer C–H-Bindung eine neue ausgebildet wird, drastisch von 400 kJ/mol²⁰⁾ auf 219 kJ/mol erniedrigt. Harmony nannte diese „closed shell“-Reaktion deshalb „molekülinduzierte Homolyse“²¹⁾ und Pryor „molekülunterstützte Homolyse“²²⁾. Die bimolekulare Reaktion von 1 und 2b ist in dem Temperaturbereich, in dem wir unsere Messungen durchführen, mehr als 10^{14} mal schneller als die monomolekulare Homolyse, eine gewaltige Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Trotzdem handelt es sich immer noch um eine sehr langsame Reaktion. Ihre Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 220°C $k_i \approx 6 \cdot 10^{-13} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ entsprechend einer Halbwertszeit von ca. $3 \cdot 10^4$ a. Trotzdem kann sie relativ bequem gemessen werden, da reaktive Teilchen entstehen, die eine Kettenreaktion starten.

Die Reaktion von Alkanen mit Alkenen zu zwei Alkylradikalen ist eine allgemeine Reaktion. Als Komponente mit Mehrfachbindung haben wir Alkine, 1,3-Diene und als heteroanaloge Doppelbindungssysteme Carbonylverbindungen eingesetzt²³⁾. Es scheint, daß die Reaktion in vielen Bereichen eine wichtige und bisher unerkannte Rolle spielt. Gorokhovskii²⁴⁾ wies auf ihre Bedeutung in Crack-

prozessen hin. Sie könnte sich auch in geologischen Zeiträumen auswirken und die Tatsache erklären, daß in Erdöl im allgemeinen keine oder sehr wenig Olefine vorkommen²⁵). Als Beispiel für das Studium sehr langsamer chemischer Reaktionen gilt ihr unser besonderes Interesse.

Unsere kinetischen Untersuchungen wurden in der Nähe des kritischen Punktes von Cyclohexan durchgeführt. Alle Elementarreaktionen verlaufen mit der erwarteten Geschwindigkeit und lassen keinesfalls eine dramatische Verlangsamung erkennen. Dieses Ergebnis mag von Interesse für die aktuelle Diskussion der Kinetik am kritischen Punkt sein²⁶).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Teile der Arbeit wurden gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting danken wir für Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. D. Malwitz für Unterstützung bei der Erstellung von Rechnerprogrammen.

Experimenteller Teil

Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 4160 mit On-Column-Injektor; Hewlett-Packard 25 m Fused-Silica-Kapillare OV-1, i.D. = 0.3 mm; Trägergas Wasserstoff; Integrator Hewlett-Packard 3390 A. — Präparative Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 2450; 2 m Stahlsäule, 10% SE 30 auf Chromosorb W-AW-DCMS 80/100. — Massenspektrometrie: Finnegan MAT 212 mit GC Varian 3700, 70 eV.

Ausgangssubstanzen: Acrylsäure-phenylester (**2b**) wurde nach Literaturvorschrift aus Acryloylchlorid und Phenol dargestellt²⁷). 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäure-methylester (**8**) wurde nach Stetter²⁸) synthetisiert, Sdp. 70°C/0.2 Torr, $n_D^{20} = 1.4668$. — MS: $m/z = 182$ (27%, M^+), 151 (8, $M^+ - OCH_3$), 100 (100, $M^+ - C_6H_{10}$), 83 (77, C_6H_{11}).

Vergleichssubstanzen: 3-Cyclohexylpropionsäure-phenylester (**5b**) wurde durch thermische Addition von **1** an **2b** mit anschließender gaschromatographischer Reinigung dargestellt. Sdp. 312°C, $n_D^{20} = 1.5063$. — MS: $m/z = 232$ (8%, M^+), 139 (58, $M - C_6H_5O$), 121 (100, 139 - H_2O), 94 (56, C_6H_5OH). 3-Cyclohexyl-2-(cyclohexylmethyl)propionsäure-methylester wurde als Homologes zu **11** und **13** synthetisiert. 3-Cyclohexyl-2-(cyclohexylmethyl)propionsäure (Schmp. 60°C) wurde durch Malonestersynthese²⁹) dargestellt. Veresterung mit Methanol²⁹) ergab den gewünschten Ester. Sdp. 120°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.4730$. — MS: $m/z = 266$ (4%, M^+), 235 (2, $M^+ - OCH_3$), 183 (21, $M^+ - C_6H_{11}$), 170 (28, $M^+ - C_7H_{12}$), 141 (56, $C_6H_{10}CO_2CH_3$), 87 (100). Die Homologen **11** und **13** zeigen entsprechende homologverschobene Massenspektren.

Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor (Abb. 4)²³): Die Eduktlösung in Reservoir 1 wird kontinuierlich — gegebenenfalls durch eine Fritte 2 von der Hochdruckpumpe 3 (Orlita DMP AE 10 mit Kopf MK) — angesaugt. Der Druck im Reaktor 6 (Edelstahlkapillare, äußerer Durchmesser 1.6 mm, innerer 0.7 mm, verschiedene Längen, Werkstoff DIN 1.4571) wird gegen die Ventile 8 und 10 (Dunze, Typ 402-21-1 HT, bis 2100 bar, 600°C) aufgebaut. Das Drucksteuergerät 13 schaltet die Pumpe 3 bei Erreichen des eingestellten Arbeitsdrucks am Schaltmanometer 5 (WIKA bis 1000 bar) kurzzeitig ab und bei Unterschreiten des Arbeitsdrucks wieder an. Hieraus resultiert eine Pulsation von ca. 10 bar bei 200 bar Arbeitsdruck. Weiterhin hat das Drucksteuergerät die Funktion, das Gesamtsystem bei Unterschreiten einer unteren Druckschwelle (z.B. bei Undichtigkeiten) abzuschalten. Stehen nur geringe Eduktmengen zur Verfügung, wird das Edukt über die Dosierschleife 14, die mit Spritze 15 gefüllt wird, eingespeist, wobei als Träger ein inertes Lösungsmittel

verwendet wird. Die Produktlösung wird in Wärmetauscher 9 abgekühlt und in Reservoir 11 aufgefangen. Die Temperatur im Ofen 7 (GC-Ofen Carlo Erba Fractovap 2150) wird mittels Temperaturfühler PT 100 und Quecksilberthermometer zu $\pm 2^\circ\text{C}$ gemessen.

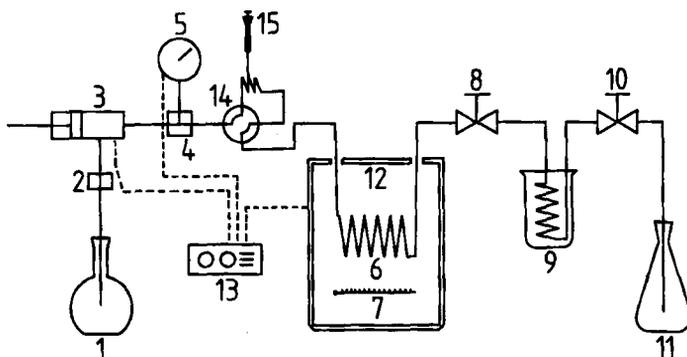


Abb. 4. Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor für die Umsetzung von Cyclohexan (1) mit Alkenen 2

Kinetische Messungen wurden in Ampullen aus Duranglas (äußerer Durchmesser 7 mm, innerer 4 mm, Länge ca. 170 mm, Vol. ca. 2.1 ml) durchgeführt. Die Ampullen wurden unter N_2 mit der Eduktlösung zu ca. 1/3 des Vol. beschickt, in flüssigem N_2 eingefroren, durch wiederholtes Evakuieren und Auftauen (5mal) entgast und schließlich i. Vak. abgeschmolzen. Alle Proben einer Versuchsreihe wurden gleichzeitig in den Thermostaten mit der Temperatur $T \pm 2^\circ\text{C}$ gesetzt. Als Thermostat wurde ein GC-Ofen (Carlo Erba, Fractovap 2450) benutzt. Für jeden Meßpunkt wurden 3 Proben genommen. Nach Versuchsende wurden die Proben unmittelbar nach Öffnen der Ampullen gaschromatographisch vermessen.

Als Eduktlösung wurde eine Stammlösung von 0.74 g (5.0 mmol) **2b** und 420 g (5.0 mmol) Cyclohexan (1) (Merck p.a.) mit 0.064 g (0.50 mmol) Naphthalin (Ega-Chemie) als innerer Standard hergestellt. Die gaschromatographische Analyse erfaßte sowohl das Edukt **2b** als auch das Produkt **5b** (rel. Fehler $\pm 1\%$). Die Massenbilanz war bei allen Versuchen besser als 90% des eingesetzten Edukts, i.a. deutlich besser als 95%.

Zwecks Variation der Konzentration an **1** wurde Benzol zugesetzt. Zur Bestimmung des Isotopeneffekts wurde nach der gleichen Methode eine Versuchsreihe mit Perdeuterio-cyclohexan ($[\text{D}_{12}]$ -1) (Ega-Chemie, 99.5% D) durchgeführt.

Konkurrenzkinetische Messungen zur Bestimmung des Isotopeneffekts (k_H/k_D)

a) 2.5 g (29.8 mmol) **1**, 2.5 g (26 mmol) $[\text{D}_{12}]$ -1, 16.5 mg (0.112 mmol) **2b** und 1.43 mg (0.011 mmol) Naphthalin i.St. wurden in Duranampullen bei den angegebenen Temperaturen 1.440 min den Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Die Isotopenanalyse wurde durch GC-MS mittels der MID-Technik³⁰ durchgeführt. Hierfür wurde die Intensität der Molekülonen gemessen (Tab. 5).

b) 206 mg (2.5 mmol) Styrol (**2c**) (Merck, frisch destilliert), 2.104 g (25 mmol) **1** und 2.406 g (25 mmol) $[\text{D}_{12}]$ -1, wurden über eine Hochdruckdosierschleife (0.3 ml) mit Benzol als Träger in den Reaktor (Abb. 4) gegeben. Der Druck betrug 200 bar, die Reaktionszeit ca. 2 min. Analyse und Auswertung wie oben, Ergebnisse in Tab. 6.

Nachweis der β -Spaltung: 4.059 g (22 mmol) 2-(Cyclohexylmethyl)acrylsäure-methylester (**8**) wurden in 223 ml (2.4 mol) Cyclopentan (**10**) unter Zusatz von 0.227 g Naphthalin als

interner Standard gelöst und bei einem Druck von 200 bar im Reaktor (Abb. 4) umgesetzt. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch und durch GC-MS.

Tab. 5. Konkurrenzreaktion von **2b** mit **1** und $[D_{12}]-1^a)$

Nr.	$T[^\circ\text{C}]$	$I_{232}^b)$	$I_{233}^c)$	$I_{243}^d)$	$I_{244}^e)$	$k_H/k_D^f)$
1	225	75.4	13.9	9.0	1.6	4.69
2	235	75.0	15.0	8.5	1.5	4.36
3	245	73.0	15.3	9.8	1.9	4.15
4	255	71.8	15.8	10.3	2.1	3.95
5	265	71.1	16.3	10.4	2.3	3.78

^{a)} Rel. Intensität der Molekül-Ionen korrigiert um die (M + 1)- und (M + 2)-Intensitäten unter Berücksichtigung von 99.5% D in C_6D_{12} . — ^{b)} **5b**: $m/z = 232$. — ^{c)} $[2-D_1]-5b$: $m/z = 233$. — ^{d)} $[Cyclohexyl-D_{11}]-5b$: $m/z = 243$. — ^{e)} $[Cyclohexyl-D_{11}, 2-D_1]-5b$: $m/z = 244$. — ^{f)} $k_H/k_D = (I_{232} + I_{243}) \cdot [C_6D_{12}] / (I_{233} + I_{244}) \cdot [C_6H_{12}]$.

Tab. 6. Konkurrenzreaktion von **2c** mit **1** und $[D_{12}]-1^a)$

Nr.	$T[^\circ\text{C}]$	$I_{188}^b)$	$I_{189}^c)$	$I_{199}^d)$	$I_{200}^e)$	$k_H/k_D^f)$
1	446	48.3	21.5	21.4	8.8	2.3
2	410	50.5	20.2	21.6	7.6	2.4
3	370	54.6	17.3	21.1	7.0	2.6
4	350	57.6	16.3	20.3	5.8	2.8

^{a)} Siehe Anmerkung a) zu Tab. 5. — ^{b)} **5c**: $m/z = 188$. — ^{c)} $[1-D_1]-5c$: $m/z = 189$. — ^{d)} $[Cyclohexyl-D_{11}]-5c$: $m/z = 199$. — ^{e)} $[Cyclohexyl-D_{11}, 1-D_1]-5c$: $m/z = 200$. — ^{f)} $k_H/k_D = (I_{188} + I_{199}) \cdot [C_6D_{12}] / (I_{189} + I_{200}) \cdot [C_6H_{12}]$.

Thermochemische Berechnungen

a) Das Symproportionierungsgleichgewicht k_i/k_j wurde für das reine Kohlenwasserstoffsystem Cyclohexan und Propen (**2d**) berechnet. Variation des Substituenten X an **2** wird durch Resonanzenergien von X für das Alken und die Alkylradikale berücksichtigt.

b) Entsprechend wurde das Gleichgewicht K_1 von Addition und β -Spaltung berechnet.

Tab. 7. Thermochemische Daten^{a)}

	ΔH_f° (298)	S° (298)	C_p° (298)	C_p° (500)
1	-123.2	298.4	106.3	190.4
2d	20.4	267.1	63.9	94.7
3	58.2 ²⁰⁾	321 ⁹⁾	105 ⁹⁾	188 ⁹⁾
4d	76.2 ²⁰⁾	279 ⁹⁾	71 ⁹⁾	104 ⁹⁾
6d⁹⁾	-13.4	430	184	304

Resonanzenergien: Alken **2b** 3 kJ/mol, Alkylradikal **4b** 15 kJ/mol¹²⁾. — ^{a)} Wenn nicht anders vermerkt aus Lit.³¹⁾. Bildungsenthalpien ΔH_f° (kJ/mol), Entropien S° und Wärmekapazitäten C_p° (J/mol · K) bezogen auf 1 atm. Standardzustand.

Die vorliegenden Daten der Bildungsenthalpie von **2b** sind sehr widersprüchlich³¹⁻³³. Wir benutzten die Hydrierwärme von Acrylsäure von 127 kJ/mol³² und erhielten damit eine Resonanzenergie für X = CO₂H von 3 kJ/mol.

- ¹ I. Mitteil.: J. O. Metzger, J. Hartmanns und P. Köll, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1891 (1981).
- ² Th. H. Maugh II, *Science* **220**, 1261 (1983); J. M. Thomas, *Nature* **314**, 669 (1985).
- ³ Industrial and Laboratory Alkylations, L. F. Albright und A. R. Goldsby, Ed., ACS Symposium Series 55, Washington 1977.
- ⁴ I. G. Farbenindustrie (Erf. J. Binapfl), D.R.P. 607380 (1934) [*Chem. Zentralbl.* I. 2087 (1935)].
- ⁵ K. Alder und O. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **576**, 182 (1952).
- ⁶ F. E. Frey und H. J. Hepp, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 1139 (1936).
- ⁷ L. Kh. Freidlin, A. A. Balandin und N. M. Nazarova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **96**, 1011 (1954) [*Chem. Abstr.* **49**, 8780c (1955)].
- ⁸ J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **95**, 914 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 889 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1256.
- ⁹ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd Ed., Wiley, New York 1976.
- ¹⁰ P. V. T. Raghuram und U. S. Nandi, *J. Polym. Sci.* **8**, 3079 (1970).
- ¹¹ J. A. Kerr in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. **18**, S. 39, Elsevier, Amsterdam 1976.
- ¹² C. Rüchardt, *Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das Rückgrat der Organischen Chemie, und ihre Grenzen*, S. 67, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- ¹³ T. Kagiya, Y. Sumida und T. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2422 (1969).
- ¹⁴ F. Minisci und A. Citterio, *Adv. Free Radical Chem.* **6**, 65 (1980).
- ¹⁵ T. Caronna, A. Citterio, M. Ghirardini und F. Minisci, *Tetrahedron* **33**, 793 (1977).
- ¹⁶ M. J. Gibian und R. C. Corley, *Chem. Rev.* **73**, 441 (1973).
- ¹⁷ R. W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, S. 69, Thieme, Stuttgart 1976.
- ¹⁸ Siehe in Lit.⁸⁾ zitierte Literatur.
- ¹⁹ D. T. Allen und G. R. Gavalas, *Int. J. Chem. Kinet.* **15**, 219 (1983).
- ²⁰ D. F. McMillen und D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 493 (1982).
- ²¹ J. A. K. Harmony, *Meth. Free Radical Chem.* **5**, 101 (1974).
- ²² W. A. Pryor, *Organic Free Radicals*, ACS Symposium Series **69**, 33 (1978).
- ²³ J. O. Metzger, J. Hartmanns, D. Malwitz und P. Köll in *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ed. M. E. Paulaitis, J. M. L. Penninger, R. D. Gray und P. Davidson, S. 515, Ann Arbor Science, Ann Arbor 1983.
- ²⁴ A. V. Gorokhovskii und A. D. Stepukhoviek, *Kin. Katal.* **22**, 839 (1979).
- ²⁵ J. M. Hunt, *Petroleum Geochemistry and Geology*, S. 38, Freeman, San Francisco 1979.
- ²⁶ Th. H. Maugh II, *Science* **227**, 738 (1958).
- ²⁷ S. Skraup und F. Nietsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 1924 (1924).
- ²⁸ H. Stetter und H. Kuhlmann, *Synthesis* **1979**, 27.
- ²⁹ *Organikum*, 13. Aufl., S. 535, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- ³⁰ A. Th. Watson in *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, First Supplementary Volume, Ed. G. R. Walter und O. C. Dermer, S. 12, Wiley, New York 1980.
- ³¹ D. R. Stull, E. F. Westrum jr. und G. C. Sinke *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York 1969.
- ³² J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.
- ³³ J. B. Pedley und J. Rylance, *Sussex-N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds*, Sussex 1977.

[145/85]