

Thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene, III<sup>1)</sup>

## Reaktivität der C–H-Bindungen von Alkanen in der Addition an Alkene

Jörg Hartmanns und Jürgen O. Metzger\*

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

Eingegangen am 28. Juni 1985

Alkane können in einer freien Radikalkettenreaktion an Alkene addiert werden („An-Reaktion“). Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten und relativen Arrhenius-Parameter der Addition unterschiedlicher C–H-Bindungen wurden bei 300–440 °C gemessen. Die Gleichgewichtskonzentrationen der möglichen Alkylradikale, ihre relativen Additions geschwindigkeiten an das Alken und die  $\beta$ -Spaltung der Adduktradikale in Konkurrenz zur H-Übertragung vom Alkan bestimmen das Verhältnis zwischen den Additionsprodukten. Die unterschiedliche Reaktivität der sekundären C–H-Bindungen von *n*-Alkanen wird durch sterische Effekte verursacht.

Thermal Addition of Alkanes to Alkenes, III<sup>1)</sup>

### Reactivity of C–H Bonds of Alkanes in the Addition to Alkenes

Alkanes can be added to alkenes in a free radical chain reaction („ane reaction“). Relative rates and relative Arrhenius parameters of the addition of different C–H bonds have been measured at 300–440 °C. Equilibrium concentration of the possible alkyl radicals, relative rates of their addition to the alkene, and  $\beta$ -scission of the adduct radicals versus H-transfer from the alkane are determining the ratio of the addition products. Differences in the reactivity of secondary C–H bonds of *n*-alkanes are caused by steric effects.

Die „An-Reaktion“ ist die thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene, die im allgemeinen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird und als freie Radikalkettenreaktion verläuft. Frey und Hepp<sup>2)</sup> und ebenso Freidlin<sup>3)</sup> stellten fest, daß die relativen Reaktivitäten der unterschiedlichen C–H-Bindungen der Alkane bei der Addition an *n*-Alkene die für homolytische Substitutionen übliche Reihenfolge prim. C–H- < sek. C–H- < tert. C–H-Bindung aufweisen. Freidlin<sup>3)</sup> wies auch darauf hin, daß *n*-Alkane bevorzugt an C-2 substituiert werden. Die gleiche Feststellung machte Schmerling<sup>4)</sup> bei der radikalischen Addition von *n*-Alkanen an Ethylen. Aufgrund unserer Ergebnisse zum Mechanismus der An-Reaktion<sup>1)</sup> erwarteten wir auch bei erhöhten Temperaturen eine vergleichsweise hohe Selektivität. Deshalb untersuchten wir die Addition einer Reihe von Alkanen insbesondere an Acrylester **2a**.

### 1. Addition von Alkanen **1** an Alkene **2**

Tab. 1 zeigt einige Ergebnisse für die Addition verschiedener Alkane **1** mit unterschiedlichen C–H-Bindungen an Alken **2a**. Zunächst kann auch für diese Reaktion die Reaktivitätsfolge prim. C–H- < sek. C–H- < tert. C–H-Bindung



rungsparameter für die Addition an primäre, sekundäre und tertiäre C–H-Bindungen von **1b** können daraus entnommen werden (Fehler  $\pm 10\%$ ).

$$k_{\text{tert./prim.}} = 0.12 \cdot \exp 31.000/8.31 \cdot T$$

$$k_{\text{sek./prim.}} = 0.93 \cdot \exp 10.300/8.31 \cdot T$$

Die relativen Selektivitäten sinken erwartungsgemäß mit steigender Temperatur. Aber selbst bei den höchsten Temperaturen von 440°C wird noch eine be-

Tab. 3. Relative Selektivität von C–H-Bindungen (bezogen auf eine C–H-Bindung) bei der Addition von Pentan (**1d**) an Acrylsäure-phenylester (**2a**)

<i>T</i> (K)	<i>p</i>	[ <b>1d</b> ] mol/l	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> <sup>a)</sup>			Σ Pro- dukte <sup>b)</sup>
573	200	5.37	1	19.4	12.8	27.3
623	200	4.68	1	15.4	9.8	32.1
673	200	4.15	1	13.2	8.6	27.9
713	200	3.81	1	10.7	7.2	26.5
673	50	1.05	1	9.8	6.5	5.8
673	100	2.35	1	11.6	7.8	17.0
673	150	3.37	1	13.1	9.0	28.0
673	250	4.67	1	12.9	9.0	34.0
673	300	5.05	1	12.3	8.1	30.7
673	350	5.53	1	14.3	9.3	36.9
673	400	5.66	1	14.8	10.1	40.1
673	450	6.03	1	15.9	10.8	41.1

<sup>a)</sup> Substitution C-2/C-3 =  $1.48 \pm 0.07$  (gemittelt über alle Einzelmessungen). — <sup>b)</sup> Siehe Anmerkung a) zu Tab. 2.

Tab. 4. Relative Selektivität von C–H-Bindungen (bezogen auf eine C–H-Bindung) bei der Addition von *n*-Hexan (**1e**) an Acrylsäure-phenylester (**2a**)

<i>T</i> (K)	<i>p</i>	[ <b>1e</b> ] mol/l	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> <sup>a)</sup>			Σ Pro- dukte <sup>b)</sup>
573	200	5.07	1	24.1	13.9	52.1
623	200	4.58	1	17.6	10.0	52.0
673	200	4.11	1	14.2	7.7	43.8
713	200	3.71	1	12.5	6.7	38.6
673	50	1.16	1	11.5	6.2	9.9
673	100	2.62	1	13.2	7.8	29.7
673	150	3.55	1	14.3	7.9	37.9
673	250	4.47	1	14.8	8.0	40.8
673	300	4.67	1	16.2	9.5	62.0
673	350	4.90	1	16.5	9.3	58.0
673	400	5.26	1	17.3	9.8	59.4
673	450	5.47	1	17.7	9.4	62.9
673	500	5.63	1	18.2	9.4	58.1

<sup>a)</sup> Substitution an C-2/C-3 =  $1.82 \pm 0.09$  (gemittelt über alle Einzelmessungen). — <sup>b)</sup> Siehe Anmerkung a) zu Tab. 2.

trächtliche Selektivität von prim.:sek.:tert. = 1:5:23 gefunden. Durch Druckerhöhung können die Selektivitäten noch deutlich gesteigert werden. Ähnliche Ergebnisse werden bei der Addition der *n*-Alkane **1d–f** an **2a** erhalten (Tab. 3–5). Die Selektivität der Substitution einer sek. C–H-Bindung ist umso geringer, je weiter sie im Innern des Moleküls liegt. Während jedoch das Verhältnis von Substitution einer primären und sekundären C–H-Bindung stark abhängig ist von Temperatur (mittlere  $\Delta E_{\text{prim./sek.}} = 13 \text{ kJ/mol}$ ) und Konzentration an **1**, ist das relative Produktverhältnis der verschiedenen Substitutionsprodukte einer sek. C–H-Bindung im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von beiden Parametern.

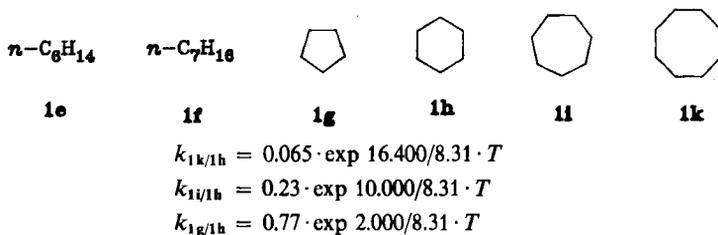
Tab. 5. Relative Selektivität von C–H-Bindungen (bezogen auf eine C–H-Bindung) bei der Addition von *n*-Heptan (**1f**) an Acrylsäure-phenylester (**2a**)

<i>T</i> (K)	<i>p</i>	[ <b>1f</b> ] mol/l	CH <sub>3</sub> —	—CH <sub>2</sub> —	CH <sub>2</sub> —	—CH <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	Σ Produkte <sup>b)</sup>
573	200	4.69	1	19.1	11.0	9.6	58
623	200	4.29	1	14.4	8.3	7.3	44
673	200	3.91	1	13.8	8.1	5.4	47
713	200	3.65	1	11.2	6.4	5.2	48
673	50	1.34	1	9.9	5.9	4.6	21
673	100	2.85	1	11.9	7.0	5.8	39
673	150	3.50	1	12.8	7.4	6.2	45
673	250	4.17	1	13.7	8.0	6.8	64
673	300	4.43	1	14.5	8.0	7.0	60
673	400	4.67	1	14.3	8.3	7.1	70
673	500	4.53	1	15.3	8.9	7.6	63

<sup>a)</sup> Substitution an C-2/C-3 =  $1.72 \pm 0.05$ , an C-3/C-4 =  $1.18 \pm 0.04$  (gemittelt über alle Einzelmessungen). — <sup>b)</sup> Siehe Anmerkung a) zu Tab. 2.

## 2. Addition von Cycloalkanen an Alkene

Cyclopentan (**1g**), Cyclohexan (**1h**), Cycloheptan (**1i**) und Cyclooctan (**1k**) wurden in einer Konkurrenzreaktion mit Alken **2b** umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 in einem Arrhenius-Diagramm zusammengefaßt. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten können daraus entnommen werden (Fehler  $\pm 10\%$ ).



Die Alkane **1g** und **1h** wurden außerdem in einer Konkurrenzreaktion mit Alken **2c** umgesetzt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 1 eingetragen. Die

relative Geschwindigkeitskonstante ist praktisch die gleiche wie mit **2b** als Alkenkomponente.

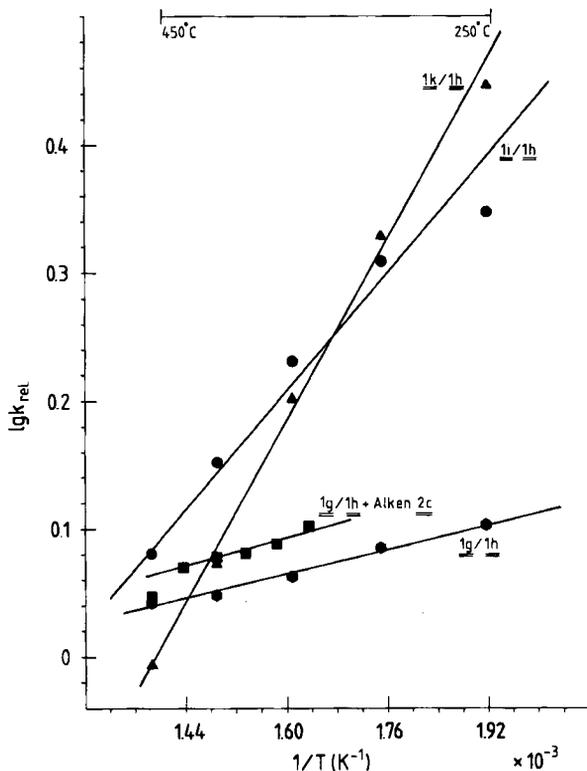


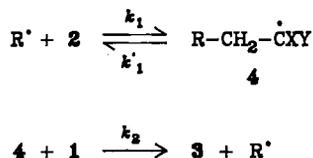
Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der rel. Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition von Cycloalkanen an 2-Methacrylsäure-methylester (**2b**), **1g/1h** auch an 1-Octen (**2c**) (bezogen auf eine C-H-Bindung)

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Additionsreaktion und damit die Selektivität ändert sich im untersuchten Temperaturbereich von 523–723 K stark. Während bei 523 K die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten  $1k:1i:1g:1h = 2.8:2.2:1.2:1$  sind, verschieben sie sich bei 723 K auf 0.98:1.2:1.1:1. Die Selektivität der Reaktion nimmt mit steigender Temperatur natürlich ab, gleichzeitig kehren sich die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt durch das gegenläufige Verhalten der relativen A-Faktoren und der Aktivierungsenergien um.

## Diskussion

Die An-Reaktion zeigt bezüglich der Alkankomponente eine bemerkenswert hohe Selektivität, deutlich höher als bei bekannten radikalischen Substitutionsreaktionen wie Chlorierung, Sulfochlorierung oder Autoxidation<sup>6</sup>. Bei Letzteren ist der produktbestimmende Schritt in der Reaktionskette der Angriff z. B. eines Chloratoms auf das Alkan. Die Selektivität dieser Reaktion bestimmt im wesent-

lichen die Produktverteilung. Dementsprechend kann durch selektivere Radikale wie z. B. das Bromatom<sup>5)</sup> oder durch sterisch anspruchsvolle H-Transferagenzien wie z. B. das Di-*tert*-butylaminium-Radikalkation<sup>7)</sup> die Selektivität der H-Abstraktion stark erhöht werden. In der An-Reaktion wird die Regioselektivität dagegen durch zwei Reaktionsschritte, die in die gleiche Richtung wirken, beeinflußt und dadurch erhöht. Wir haben gezeigt, daß die Gesamtreaktion in einer Radikalkettenreaktion abläuft<sup>1)</sup>.



Ist Alkan **1** ein Kohlenwasserstoff, aus dem durch H-Abstraktion verschiedene isomere Alkylradikale  $\text{R}^{\cdot}$  gebildet werden können, so werden diese im Verhältnis der je individuellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  gebildet. Unter den Reaktionsbedingungen verschiebt sich diese Zusammensetzung der Alkylradikale in Richtung auf die Gleichgewichtsverteilung, so daß für Alkan **1b** bei 400°C eine Verteilung der möglichen Alkylradikale  $\text{R}_{\text{tert}}^{\cdot}:\text{R}_{\text{sek}}^{\cdot}:\text{R}_{\text{prim}}^{\cdot} = 90:6:1$  (normiert auf eine C-H-Bindung) resultiert. In der Tat zeigen die relativen Geschwindigkeitskonstanten eine Differenz der Aktivierungsenergien, die mindestens der Differenz der Bindungsdissoziationsenergie der C-H-Bindung entspricht. Entsprechendes gilt für die untersuchten Cycloalkane. Mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{1\text{tert.}} > k_{1\text{sek.}} > k_{1\text{prim.}}$  addieren die Alkylradikale an die Doppelbindung<sup>8)</sup>. Beide Effekte verstärken also die Selektivität in dieselbe Richtung. Als gegenläufiger Effekt wirkt sich die  $\beta$ -Spaltung der Alkylradikale mit  $k_{1\text{tert.}}' > k_{1\text{sek.}}' > k_{1\text{prim.}}'$  aus, die als Konkurrenzreaktion zur Produktbildung abläuft. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  ist für alle Produkte **3** annähernd gleich groß.

Für das Verhältnis der Produkte **3**, das experimentell bestimmt wird, kann nach den Gesetzen der Konkurrenzkinetik Gleichung (1) formuliert werden.

$$\frac{[\mathbf{3}_{\text{sek.}}]}{[\mathbf{3}_{\text{prim.}}]} = \frac{k_{1\text{sek.}} \cdot [\text{R}_{\text{sek.}}^{\cdot}] \cdot (k_2 \cdot [\mathbf{1}] + k_{1\text{prim.}})}{k_{1\text{prim.}} \cdot [\text{R}_{\text{prim.}}^{\cdot}] \cdot (k_2 \cdot [\mathbf{1}] + k_{1\text{sek.}})} \quad (1)$$

Eine Beeinflussung der Selektivität der Substitution am Alkan **1** kann nach Gl. (1) durch Variation der Temperatur und durch Variation der Konzentration an Alkan **1** erreicht werden. Die Substitution einer sekundären oder tertiären C-H-Bindung wird mit sinkender Temperatur begünstigt, da sowohl die Konzentration dieser Radikale relativ zu den primären Radikalen als auch das entsprechende Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  mit sinkender Temperatur ansteigt. Insbesondere wird mit sinkender Temperatur aber die  $\beta$ -Spaltung zurückgedrängt, d. h.  $(k_2[\mathbf{1}] + k_{1\text{prim.}}')/(k_2[\mathbf{1}] + k_{1\text{sek.}}')$  in Gl. (1) geht gegen 1. Diese Bedingung kann auch mit steigendem Druck durch Erhöhung der Konzentration an Alkan **1** erreicht werden, wie die experimentellen Ergebnisse

der Tab. 2–5 eindrucksvoll zeigen. Im Falle des Alkans **1b** entspricht der Anteil an Produkt **3**, der durch Substitution einer sekundären C–H-Bindung gebildet wird, recht genau dem Gleichgewichtsanteil an sekundären Alkyldradikalen. Dagegen wird weniger Substitutionsprodukt einer tertiären C–H-Bindung gebildet, als dem Gleichgewichtsanteil an tertiären Radikalen entspricht (Tab. 2). In diesem Fall ist  $k'_{1\text{tert.}} \gg k'_{1\text{prim.}}$ . Bei den linearen Alkanen **1d–f** ist der Anteil an Substitutionsprodukt der sekundären C–H-Bindungen deutlich größer als dem Gleichgewichtsanteil an sekundären Alkyldradikalen entspricht. Die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen sekundären C–H-Bindungen entlang der Alkankette wird auch bei anderen homolytischen Substitutionen gefunden. Allerdings sind die relativen Selektivitäten bei der An-Reaktion bemerkenswert hoch. Wir erklären dies durch sterische Effekte der verschiedenen sekundären Alkyldradikale im wesentlichen bei der Addition an das Alkan.

Abschließend ist festzustellen, daß erhöhte Reaktionstemperaturen eine Reaktion nicht a priori unselektiv machen<sup>9)</sup>. Sie können auch die Bedingungen für eine selektive Reaktion erst schaffen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting danken wir für die GC-MS-Messungen.

## Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 4160 mit On-Column-Injektor; Hewlett Packard 25 m Fused Silica-Kapillare OV 1, innerer Durchmesser 0.3 mm; Trägergas Wasserstoff; Integrator Hewlett Packard 3390 A. — Massenspektrometrie: Finnegan MAT 212 mit GC Varian 3700, Ionisationsenergie 70 eV.

*Allgemeine Versuchsbeschreibung:* Das Alken wurde im Alkan im Molverhältnis 1:1000 gelöst und unter den in Tab. 1–5 angegebenen Bedingungen mit einer Reaktionszeit von ca. 1 min durch den HP-HT-Reaktor<sup>1)</sup> gepumpt. Als innerer Standard wurde *n*-Decan zugesetzt. Im Eluat wurden die Produkte qualitativ durch GC-MS-Kopplung und GC-Retentionszeit identifiziert und gaschromatographisch die quantitative Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind — normiert auf eine C–H-Bindung — in den Tab. 1–5 zusammengestellt (relativer Fehler  $\pm 5\%$ ). Die Alkankonzentration wurde aus den kritischen Daten berechnet<sup>10)</sup>.

*Konkurrenzreaktion von Methacrylsäure-methylester (2b) mit Cyclopentan (1g), Cyclohexan (1h), Cycloheptan (1i) und Cyclooctan (1k):* 4.0 g (40 mmol) **2b** wurden mit 70 g (1.0 mol) **1g**, 84 g (1.0 mol) **1h**, 98 g (1.0 mol) **1i** und 112 g (1.0 mol) **1k** gemischt. Die Lösung wurde im HP-HT-Reaktor<sup>1)</sup> bei 200 bar im Temperaturbereich von 250–450°C bei einer Reaktionszeit von ca. 2 min umgesetzt. Die Produktlösung wurde gaschromatographisch analysiert.

*Thermochemische Daten:*  $R_{\text{sek.}}^{\cdot} - R_{\text{prim.}}^{\cdot}: \Delta\Delta H = -10 \text{ kJ/mol}^{11)}$ ;  $\Delta S = -2.9 \text{ kJ/mol}^{12)}$ ;  $R_{\text{tert.}}^{\cdot} - R_{\text{prim.}}^{\cdot}: \Delta\Delta H = -19.7 \text{ kJ/mol}^{11)}$ ;  $\Delta S = 0.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{12)}$ .

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: J. Hartmanns, K. Klenke und J. O. Metzger, Chem. Ber. **119**, 488 (1986), vorstehend.

<sup>2)</sup> F. E. Frey und H. J. Hepp, Ind. Eng. Chem. **28**, 1139 (1936).

<sup>3)</sup> L. Kh. Freidlin, A. A. Balandin und N. M. Nazarova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **109**, 105 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 1813 (1957)].

- <sup>4)</sup> *L. Schmerling* in *Industrial and Laboratory Alkylations*, *L. F. Albright* und *A. R. Goldsby*, Ed., ACS Symposium Series 55, S. 147, Washington 1977.
- <sup>5)</sup> *M. L. Poutsma* in *Free Radicals*, *J. K. Kochi*, Ed., Vol. II, S. 170, Wiley-Interscience, New York 1973.
- <sup>6)</sup> *W. Pritzkow*, *Z. Chem.* **20**, 277 (1980).
- <sup>7)</sup> *C. Rüchardt*, *Topics Curr. Chem.* **88**, 1 (1980).
- <sup>8)</sup> *B. Giese*, *Angew. Chem.* **95**, 771 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 753 (1983).
- <sup>9)</sup> *B. Giese*, *Acc. Chem. Res.* **17**, 438 (1984).
- <sup>10)</sup> *Autorenkollektiv*, *Berechnung thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966.
- <sup>11)</sup> *D. F. McMillen* und *D. M. Golden*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 493 (1982).
- <sup>12)</sup> *S. W. Benson*, *Thermochemical Kinetics*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York 1976.

[146/85]