

HOCHDRUCK-HOCHTEMPERATUR-REAKTIONEN IN EINEM STRÖMUNGSREAKTOR - VI<sup>1)</sup>.  
THERMISCHE ADDITION VON ALKANEN AN ALKENE

Jürgen Metzger\*, Jörg Hartmanns und Peter Köll

Fachbereich IV (Naturwissenschaften) der Uni-  
versität Oldenburg, Ammerländer Heerstraße 67-99,  
D-2900 Oldenburg, Bundesrepublik Deutschland

Summary: The thermal Anti-Markownikow-addition of alkanes to activated and deactivated alkenes ("direkte substituierende Addition", "Ane-reaction") at 650 - 723 K and reaction times of 1 - 10 min. is described.

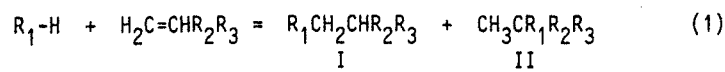
Die thermische Addition von Alkanen an Maleinsäureanhydrid zu Derivaten des Bernsteinsäureanhydrids, die von Binapfl<sup>2)</sup> 1933 zuerst beschrieben und von Alder<sup>3)</sup> "direkte substituierende Addition" genannt wurde, fand in den beinahe fünfzig Jahren seit ihrer ersten Beschreibung nur wenig Beachtung. Das ist erstaunlich, da diese Reaktion unter zwei Gesichtspunkten Aufmerksamkeit verdient. Zunächst stellt sie eine der wenigen Reaktionen, die eine direkte Funktionalisierung von Alkanen erlauben, dar. Darüberhinaus steht sie nach einem Vorschlag von Alder<sup>3)</sup> als dritter Reaktionstyp neben der Diels-Alder-Reaktion und der En-Reaktion, womit die Frage gestellt ist, ob es sich bei der "direkten substituierenden Addition" - die man in Analogie besser "An-Reaktion" nennen sollte - um einen Reaktionstyp handelt, der den berühmten Schwestern entspricht.

In den letzten Jahren erschienen einige Arbeiten, die Reaktionen beschreiben, die der An-Reaktion zumindest formal entsprechen<sup>4 - 6)</sup>.

Binapfl<sup>2)</sup> und Alder<sup>3)</sup> setzten als Alkenkomponente ausschließlich Maleinsäureanhydrid und dessen Homologe und als Alkanekomponente überwiegend Alkylaromaten ein. Uns interessiert nun, wie weit diese interessante Reaktion zu verallgemeinern ist. Die notwendigen drastischen Reaktionsbedingungen sind mit dem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor (HP-HT-Reaktor)<sup>7)</sup> problemlos zu verwirklichen. Wir untersuchten die Reaktion einer Reihe von Alkenen mit Cyclohexan und Alkylaromaten.

Das Alken wurde im Alkan gelöst (1-5%ige Lösung). Die Lösung wurde bei 650 - 723 K, Drücken von ca. 200 bar und Verweilzeiten von 1 - 10 min. durch den HP-HT-Reaktor gepumpt. Als Reaktor wurde eine Edelstahlkapillare ( $\emptyset$  außen 1,6 mm;  $\emptyset$  innen 0,7 mm, Länge 10 - 50 m) verwendet. Die Reaktionszeit kann über die Strömungsgeschwindigkeit leicht variiert werden. Die Reaktion kann ohne Schwierigkeiten auch im präparativen Maßstab durchgeführt werden. Die entsprechende Menge Eduktlösung wird durch den Reaktor gepumpt und die Reaktionslösung anschließend destillativ aufgearbeitet.

In allen untersuchten Fällen wurde das Alkan an das Alken entsprechend Reaktionsschema (1) in einer "An-Reaktion" addiert. Überwiegend wird das Isomere I gebildet als Produkt einer Anti-Markownikow-Addition. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



Diese repräsentative Auswahl von normalen, aktivierten und deaktivierten Alkenen zeigt, daß Alkane ganz allgemein und häufig mit recht guten Ausbeuten thermisch an Alkene addiert werden können. Dieser Reaktion ist auch das einfachste Alken Ethylen zugänglich. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen wird mit Cyclohexan Ethylcyclohexan erhalten. Bemerkenswert ist die hohe Regioselektivität der Addition von Cyclohexan an Hepten-1. (Tabelle 2) Es scheint, daß überwiegend sterische Faktoren die Richtung der Addition bestimmen. Das zeigt auch ein Vergleich der drei Acrylester in Tabelle 2. Der Alkylrest des Alkans wird bevorzugt an die sterisch am wenigsten beanspruchte Seite des Alkens addiert. Gleichzeitig geht bei höherer sterischer Hinderung die Gesamtausbeute an Additionsprodukt zurück, wie das Beispiel des Crotonsäuremethylesters zeigt.

Tabelle 2: Richtung der Addition von Cyclohexan an unterschiedlich substituierte Acrylester und an Hepten-1.<sup>a</sup>

Nr.	Alken	Additionsprodukt <sup>b</sup>	
		<u>I</u>	<u>II</u>
1	Acrylsäuremethylester	68 %	5 %
2	Methacrylsäuremethylester	85 %	<u>c</u>
3	Crotonsäuremethylester	25 %	11 %
4	Hepten-1	30 %	1,5 %

a. Reaktionsbedingungen wie Versuch Nr. 1 bzw. 8 (Tabelle 1)

b. Die Ausbeuten - bezogen auf eingesetztes Alken - wurden gaschromatographisch bestimmt.

c. Konnte nicht nachgewiesen werden (GC-MS)

Von großem Interesse ist das Verhalten unterschiedlicher C-H - Bindungen bei der Addition an Alkene. Vorläufige Untersuchungen zeigen die erwartete Reihenfolge. Die Reaktivität steigt in der Richtung prim. < sek. < tert. C-H-Bindungen. Aromatische C-H - Bindungen addieren nicht an Olefine. In Lösungen von Acrylsäuremethylester in Benzol (50:1) unter den üblichen Bedingungen durch den Reaktor gepumpt, konnte mittels GC-MS kein  $\beta$ -Phenylpropionsäuremethylester nachgewiesen werden, sondern lediglich Biphenyl.

Tabelle 1: Addition von Cyclohexan und Alkyларомaten an Alkene.

Nr.	Alkan R <sub>1</sub>	Alken R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	Alkan: Alken	T [K]	Verweilzeit [min]	% Ausbeute <sup>a</sup>
1	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H COOCH <sub>3</sub>	50:1	723	3	(68)
2	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	50:1	723	3	(80)
3	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H CN	100:1	673	3,5	(60)
4	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> CN	40:1	723	2	48
5	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H COCH <sub>3</sub>	20:1	673	3	12 (17)
6	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H CH <sub>3</sub> COO	20:1	723	0.5	10 <sup>b</sup> (19) <sup>c</sup>
7	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10:1	723	3	(25) <sup>d</sup>
8	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	100:1	723	4	(30)
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H COOCH <sub>3</sub>	20:1	673	9	15 (20)
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H CN	20:1	673	7	19,5
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H CH <sub>3</sub> COO	20:1	653	2	(4)
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H COCH <sub>3</sub>	20:1	673	3	15
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Cyclohexen	50:1	683	10	(2) <sup>e</sup>
14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H CN	20:1	723	1	27

a. Ausbeute an isoliertem Hauptprodukt I bezogen auf eingesetztes Alken. In Klammern: Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. Alle Hauptprodukte wurden eindeutig identifiziert (GC-MS, NMR, Vergleichssubstanzen). Die Reaktionsbedingungen wurden nur für Nr. 1 optimiert.

b. Das Rohprodukt wurde verseift und der Alkohol C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH isoliert.

c. Die Ausbeute wird durch Esterpyrolyse reduziert. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OOCCH<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH=CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COOH. Im Reaktionsgemisch Nr. 6 wurden - bezogen auf eingesetzten Vinylacrylat - 3 % Vinylcyclohexan gaschromatographisch bestimmt.

d. Der Ether I, der nach (1) primär entsteht, kann mittels GC-MS in geringer Menge nachgewiesen werden. Als Hauptprodukt wurde Ethylcyclohexan nachgewiesen, das aus dem Ether durch Pyrolyse entsteht. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>-CHO

e. Eine erneute Untersuchung zeigte eindeutig (Isolierung durch präparative GC, NMR, MS), daß Toluol und Cyclohexen im Sinne einer An-Reaktion zu Benzylcyclohexan und nicht in einer En-Reaktion<sup>8)</sup> reagieren.

Die Addition von Cyclohexan 1 an Acrylsäuremethylester 2 zu  $\beta$ -Cyclohexylpropionsäuremethylester 3 wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Reaktionszeit (Verweilzeit im Reaktor) und Konzentration der Edukte untersucht.

Die Ausbeute an 3 steigt von 5% bei 523 K auf 45% bei 723 K ( $1:2 = 10:1$ ; 450 bar; 10 min.). Es ist zu erwarten, daß die Ausbeute an 3 bei weiterer Temperatursteigerung noch beträchtlich erhöht werden kann. Gegenwärtig können wir mit unserem Reaktor maximal bei 750 K arbeiten. Eine Ausdehnung des Temperaturbereichs bis ca. 900 K ist geplant.

Von großem Interesse ist der Einfluß des Drucks. Bei 723 K steigt die Ausbeute an 3 bis 100 bar steil an. Eine weitere Erhöhung des Drucks bis 500 bar beeinflusst die Ausbeute nur wenig. Die kritischen Daten von Cyclohexan sind  $p_K = 40$  bar,  $T_K = 553$  K. Unter den Reaktionsbedingungen befindet sich die Reaktionsmischung im überkritischen Zustand und besitzt eine genügend hohe Dichte, um bimolekulare Reaktionen zu ermöglichen.

Das Optimum der Reaktionszeit bei 723 K liegt bei ca. 3 min. Folgereaktionen vermindern bei höheren Verweilzeiten die Ausbeute an 3. Von starkem Einfluß auf die Ausbeute an 3 ist die Konzentration der Edukte. Die Ausbeute an 3 sinkt von 52% bei  $1:2 = 50:1$  auf 20% bei  $1:2 = 10:1$  (723 K; 300 bar; 8 min.). Bei höheren Konzentrationen an 1 laufen Konkurrenzreaktionen ab, die selbst von hohem Interesse sind und die wir derzeit untersuchen.

Über den Mechanismus der An-Reaktion können wir noch keine Aussagen machen. Auf jeden Fall konnte ein Einfluß des Edlstahls auf die Reaktion nicht festgestellt werden. Eine neue Edlstahlkapillare liefert die gleichen Ergebnisse wie eine vielfach für diese Reaktionen benutzte Kapillare. Zum eindeutigen Ausschluß von Übergangsmetallkatalyse wurde die Addition von Cyclohexan an Methacrylsäuremethylester auch in einer Quarzkapillare durchgeführt. Das Ergebnis ist völlig identisch mit dem in einer Edlstahlkapillare gewonnenen. Auch der Zusatz von Hydrochinonen beeinflusst das Reaktionsergebnis nicht.

#### Literatur

- 1) 5. Mitteilung: P. Köll, B. Brönstrup und J. Metzger, *Holzforschung* **33**, 112 (1979).
- 2) I.G. Farbenindustrie (J. Binapfl) Deutsches Reichspatent 607.380 (1935).
- 3) K. Alder und O. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **576**, 182 (1952).
- 4) A.S. Dreiding und M. Karpf, *Helv. Chim. Acta* **62**, 852 (1979).
- 5) J. Metzger und P. Köll, *Angew. Chem.* **91**, 75 (1979).
- 6) A. Heesing und W. Müllers, *Chem. Ber.* **113**, 24 (1980).
- 7) P. Köll und J. Metzger, *Angew. Chem.* **90**, 802 (1978).
- 8) J. Metzger und P. Köll, *Angew. Chem.* **91**, 74 (1979).

(Received in Germany 29 January 1981)