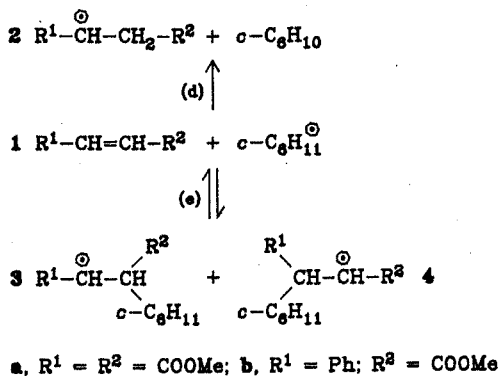
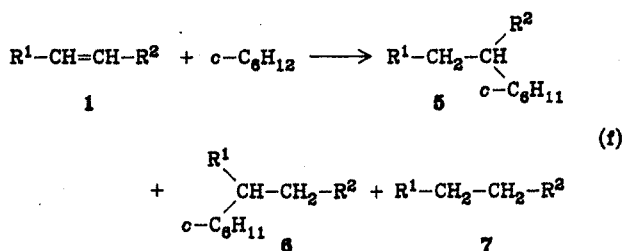


Sonderdruck

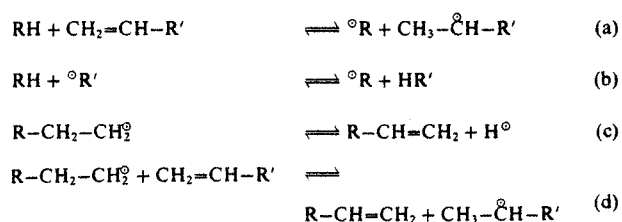
© VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/Bergstr. 1986

 Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit [®] gekennzeichnet sind.

 thermodynamischer Kontrolle bezüglich der Addition (e) durchgeführt werden^[3].


Metathese von Alkyldradikalen und Alkenen – eine neuartige Elementarreaktion von Alkyldradikalen

Von Jürgen O. Metzger*

In der Reihe der bekannten Elementarreaktionen (a)–(c) von Alkyldradikalen, bei denen ein Wasserstoffatom übertragen wird, besteht eine bemerkenswerte Lücke: die thermochemisch mögliche Übertragung (d) eines β-ständigen Wasserstoffatoms eines Alkyldradikals auf ein Alken unter Bildung eines neuen Alkyldradikals und eines neuen Alkens.



Eine gezielte Suche nach der häufig postulierten^[1] Reaktion (d) erschien durchaus aussichtsreich, da entsprechende Reaktionen in sauerstoffanalogen Systemen bekannt sind^[2]. Reaktion (d) konnte nun erstmals experimentell nachgewiesen werden.

Eine Beobachtung von (d) sollte als Konkurrenzreaktion zur Addition (e) eines Alkyldradikals an die CC-Doppelbindung eines Alkens möglich sein.

Als Beispiel wurde die Addition von Cyclohexan an Fumarsäuredimethylester **1a** und Zimtsäuremethylester **1b** untersucht. Diese als Radikalkettenreaktion verlaufende Addition (f) kann oberhalb 250°C unter weitgehender

Aus **1a** und **1b** wurde neben den Additionsprodukten **5** (via **3**) und **6** (via **4**) auch das Dihydroprodukt **7** gebildet, in einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich Alken **1b**. Dies läßt sich zwanglos durch die exotherme Reaktion (d) und anschließende Stabilisierung des Radikals **2** unter H-Abstraktion (b) vom Lösungsmittel Cyclohexan erklären. Das komplementäre Produkt Cyclohexen wurde als Dibromaddukt im Reaktionsgemisch (**7a**: Cyclohexen ca. 1.2:1) nachgewiesen.

Die experimentellen Befunde (Tabelle 1) sind gut verständlich. Die Metathese (d) hat als „closed shell“-Reaktion eine höhere Aktivierungsenergie als die „open shell“-Reaktion (b). Dementsprechend steigt der Anteil an Dihydroprodukt **7** relativ zu den Anteilen der Additionsprodukte **5** und **6** mit steigender Temperatur an (Versuche 1–5). Die Reaktionsgeschwindigkeit von (d) ist im Gegensatz zu (b) unabhängig von der Konzentration des H-Donors. Deshalb steigt der Anteil an **7** mit sinkender Konzentration an Cyclohexan relativ an; **7** kann sogar zum Hauptprodukt werden (Versuche 5–9). Zusatz von Radikalbildnern wie 2,3-Diphenylbutan^[4] beschleunigt die Bildung beider Konkurrenzprodukte gleichermaßen (Versuch 4). Aktivkohle als Radikalfänger inhibiert die Bildung beider Produkte (Versuch 1). Die kinetische Kettenlänge läßt sich aus dem Anteil des Kettenabbruch-Produkts Cyclohexylcyclohexan (ca. 1 Mol-% bezogen auf umgesetztes Edukt **1a**) zu etwa 100 abschätzen.

Alternative Erklärungen für die Bildung des Dihydroprodukts **7** wie die häufig postulierte pericyclische H-Übertragung^[5] oder die Symproportionierung von Alken und Alkan zu zwei Alkyldradikalen (a)^[3,6] sind aufgrund der experimentell bewiesenen Radikalkettenreaktion eindeutig auszuschließen. Eine denkbare β-Spaltung des Cyclohexylradikals (c) und Addition des H-Atoms an das Alken **1** wäre eine Reaktion 0. Ordnung; bezüglich **1** und ist deshalb ebenfalls auszuschließen.

Der eindeutige experimentelle Nachweis der Metathese von Alkyldradikal und Alken (d) und der hierzu notwendigen Reaktionsbedingungen zeigt, daß die häufig postu-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Tabelle 1. Reaktion von Cyclohexan mit Fumarsäuredimethylester **1a** und Zimtsäuremethylester **1b** [a]. **5a = 6a**.

Nr.	T [°C]	[c-C ₆ H ₁₂] [b]	Umsatz 1a [c]	[5a] [c]	[7a] [c]	5a/7a	Umsatz 1b [c]	[5b] [c]	[6b] [c]	[7b] [c]	Σ 5b, 6b/7b
1 [d]	250	5.76	>99	71	3.1	22.9	11	4.2	1.3	0.4	13.7
2	360	5.56	>99	78	5.3	14.7	46	22.7	8.8	8.0	3.9
3	390	5.13	>99	75.6	6.4	11.8	25 [e]	9.5	3.8	4.7	2.8
4	390	5.13	—	—	—	—	56 [e, f]	18.9	7.7	9.5	2.8
5	400	5.00	>99	70.1	6.2	11.3	55	20.7	8.3	11.4	2.5
6	400	3.65	>99	65.5	7.1	9.2	44	14.6	5.9	9.5	2.2
7	400	2.44	97	62.9	7.6	8.3	30	8.2	3.4	6.8	1.7
8	400	0.90	79	40.7	9.1	4.5	10	1.7	0.7	2.3	1.0
9	400	0.40	49	14.1	7.7	1.8	4	0.4	0.2	0.9	0.7

[a] Die Reaktionen wurden mit Ausnahme von Nr. 1 in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor [3,7] in einer Edeldstahlkapillare durchgeführt; Reaktionszeit 2–3 min; Molverhältnis Cyclohexan : **1** = 1000 : 1. Die Konzentration an Cyclohexan wurde durch Variation des Drucks eingestellt. Die Additionsprodukte sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. **5b** gibt unter den gleichen Bedingungen bei 400°C < 1% Abbau zu **7b**. [b] mol/L. [c] Ausbeuten und Umsatz in Mol-% bezogen auf eingesetztes **1**. [d] Reaktion in Duranglas-Ampulle; Reaktionszeit 10 min. Bei Zusatz von Aktivkohle (1 mg/mL Reaktionslösung) als Radikalfänger wurden die Produkte nur in Spuren gebildet. [e] Reaktionszeit 1 min. [f] Zusatz von 10 Mol-% 2,3-Diphenylbutan bezogen auf **1b**.

lierte Kettenübertragung bei Polymerisationen^[1a] durch diese Reaktion sehr unwahrscheinlich ist. Auch eine thermische pericyclische Hydrierung von Alkenen mit Alkanen^[5] ist kinetisch unwahrscheinlich.

Eingegangen am 18. Juli,
veränderte Fassung am 7. Oktober 1985 [Z 1395]

- [1] a) P. Ehrlich, G. A. Mortimer, *Adv. Polym. Sci.* 7 (1970) 386; b) H. F. Kauffmann, H. Harms, O. F. Olaj, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 2943.
 [2] H. D. Becker in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Interscience, London 1971, S. 835.
 [3] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 889; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1256.
 [4] C. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429.
 [5] D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 960.
 [6] A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* 113 (1980) 24.
 [7] P. Köll, J. Metzger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 754.