

# CHEMISCHE BERICHTE

---

**Sonderdruck**

## Thermisch induzierte Redoxreaktion von Carbonylverbindungen und Alkoholen in einer Radikalkettenreaktion

Dietmar Malwitz und Jürgen O. Metzger\*

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

Eingegangen am 23. Juni 1986

Carbonylverbindungen werden durch Alkohole in einer thermisch initiierten Radikalkettenreaktion zu Alkoholen reduziert. Die Reaktion von 4-Isopropylbenzaldehyd (**1i**) mit 2-Propanol (**2**) wurde kinetisch untersucht und ist 1. Ordnung sowohl bezüglich **1i** als auch **2** ( $k_{\text{exp.}} [1/\text{mol} \cdot \text{s}] = 7.56 \pm 0.05 - 125 \pm 1/\Theta$ ;  $\Theta = 2.303 \cdot R \cdot T$  in kJ/mol). Die Ergebnisse können befriedigend durch eine sehr langsame Startreaktion erklärt werden, bei der **1i** und **2** zu zwei Hydroxyalkylradikalen symproportionieren. Die kinetische Kettenlänge ist mit ca.  $10^7$  bei  $200^\circ\text{C}$  sehr groß. Die kinetischen Isotopeneffekte  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  für zwei unterschiedliche Metathesereaktionen in der Radikalkette wurden gemessen. Hammett-Korrelation ergibt  $\rho = -0.62$  ( $160^\circ\text{C}$ ).

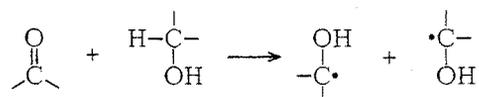
### Thermally Induced Redox Reaction of Carbonyl Compounds and Alcohols in a Radical Chain Reaction

Carbonyl compounds are reduced by alcohols in a thermally initiated radical chain reaction. The reaction of 4-isopropylbenzaldehyde (**1i**) and 2-propanol (**2**) has been studied kinetically and is first order with respect to **1i** as well as to **2** ( $k_{\text{exp.}} [1/\text{mol} \cdot \text{s}] = 7.56 \pm 0.05 - 125 \pm 1/\Theta$ ;  $\Theta = 2.303 \cdot R \cdot T$  in kJ/mol). The results can be satisfactorily explained in terms of a symproportionation of **1i** and **2** to give two hydroxylalkyl radicals to initiate the radical chain reaction. This initiation reaction is very slow. The kinetic chain length is very large, ca.  $10^7$  at  $200^\circ\text{C}$ . Kinetic isotopic effects  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  of two different metathesis reactions of the radical chain have been measured. The Hammett correlation gives  $\rho = -0.62$  ( $160^\circ\text{C}$ ).

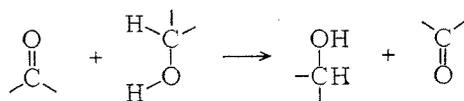
Die Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen ist eine wichtige Reaktion der Organischen Chemie. Eine Fülle von Methoden steht dafür zur Verfügung<sup>1)</sup>. Eine große Rolle spielen dabei Redoxreaktionen mit Alkoholen als Reduktionsmittel, die beginnend mit der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren<sup>2)</sup>, photochemisch mit und ohne Katalysator<sup>3)</sup> und mit Radikalbildnern initiiert<sup>4)</sup> in zahllosen Varianten in der Literatur beschrieben wurden. Auf die Möglichkeit einer thermisch induzierten Redoxreaktion wurde bereits von Ponndorf<sup>5)</sup> in dessen grundlegender Arbeit hingewiesen. Ponndorf zeigte, daß nach fünfständigem Kochen von Benzylalkohol und Anisaldehyd im Molverhältnis 1:1 bei gewöhnlichem Druck ca. 25% Anisaldehyd und Benzylalkohol die Oxidationsstufen getauscht haben. Während jedoch die Arbeiten über die katalysierte Reaktion äußerst zahlreich sind und der Mechanismus gut bekannt ist, wurde die thermische Reaktion nicht beachtet, obwohl doch das Verständnis

dieser einfachen Reaktion auch grundlegend für das Verständnis der katalysierten Reaktionen sein kann.

Uns interessiert, auf welchem Reaktionsweg thermodynamisch mögliche, kinetisch aber stark gehemmte intermolekulare Reaktionen ohne Katalysator zu ihrem Ziel, dem thermodynamisch möglichen Produkt, gelangen. So konnten wir den Reaktionsweg aufklären, auf dem das thermodynamisch instabile System Alken und Alkan unter Addition des Alkans an das Alken in ein neues, stabileres Alkansystem übergeht, eine sehr langsame Reaktion, die für die Erdölgenese von Bedeutung ist<sup>6)</sup>. Als weiteres Beispiel interessierte uns, welcher Reaktionsweg beschritten wird, um ein System von Carbonylverbindung und Alkohol in einer Redoxreaktion ohne Katalysator in den Gleichgewichtszustand zu überführen. Diese Fragestellung ist nicht trivial. Es war kein Reaktionsmechanismus bekannt, nach dem diese Reaktion ablaufen könnte. Aus dem Spektrum der organisch-chemischen Reaktionen waren dagegen zwei Reaktionswege vorstellbar, die für eine Gleichgewichtseinstellung beschritten werden könnten: a) Symproportionierung von Carbonylverbindung und Alkohol zu zwei Hydroxyalkylradikalen und deren Weiterreaktion zu den Produkten gegebenenfalls in einer Radikalkettenreaktion.



b) Eine pericyclische Reaktion, bei der in einem Schritt zwei Wasserstoffatome vom Alkohol auf die Carbonylgruppe übertragen werden.



Wir konnten zeigen, daß Weg a) beschritten wird<sup>7)</sup>.

## 1. Thermisch induzierte Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen

Aldehyde und Ketone **1** werden ganz allgemein in einer thermischen Reaktion durch Alkohol **2** zu Alkohol **3** reduziert, wobei der zur Reduktion verwendete Alkohol stöchiometrisch zur entsprechenden Carbonylverbindung **4** oxidiert wird.

Wird das Reduktionsmittel Alkohol **2** in großem Überschuß eingesetzt (100:1), so erfolgt die Reaktion praktisch quantitativ und mit hohen Ausbeuten. Die Reduktion verläuft über einen großen Temperaturbereich (bis 350°C) ohne Nebenreaktion und ist präparativ durchaus von Interesse, da sie chemoselektiv und einfach durchzuführen ist. Das Reduktionsmittel ist billig und leicht abzutrennen. Bei 200°C werden Reaktionszeiten von typischerweise 24–72 h benötigt, bei 350°C genügen wenige Minuten (Tab. 1). Bei Temperaturen >350°C wird als Nebenreaktion eine Reduktion zum Alkan beobachtet. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wurde bei der Reaktion von Benzophenon mit Tetralin ebenfalls eine Reduktion bis zum Alkan beobachtet<sup>8)</sup>. Pinakole können – wenn überhaupt – nur in Spuren nachgewiesen werden. So erhielten wir bei der Umsetzung von **2** mit **4** im Molverhältnis 1:1 bei 220°C und einer Reaktionszeit von 3 Tagen 0.5% Pinakol.

$$R^1R^2C=O + (CH_3)_2HC-OH \longrightarrow R^1R^2HC-OH + (CH_3)_2C=O$$

	1		2		3		4	
	a	b	c	d	e	f		
R <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(E)-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		
R <sup>2</sup>	H	H	H	H	H	H		
	g	h	i	k	l	m	n	
R <sup>1</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4- <i>i</i> PrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
R <sup>2</sup>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	
	o	p						
R <sup>1</sup>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>						
R <sup>2</sup>	H	H						

Tab. 1. Reduktion von Carbonylverbindungen 1 mit 2-Propanol (2)

Edukt	Produkt	Umsatz [mol-%]	Ausbeute <sup>a)</sup> [mol-%]	T[°C]	t [min]
1a	3a	53	98	388	6
1b	3b	97	93	351	6
1c	3c	90	91	369	6
1d	3d	99	92	337	22
1e	3e	79	89	305	19
1f	3f	99	88	297	33
1g	3g	84	82 <sup>b)</sup>	373	9
1h	3h	19	99 <sup>b)</sup>	388	6

<sup>a)</sup> Ausbeute an isoliertem Produkt, bezogen auf umgesetztes Edukt. — <sup>b)</sup> Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute.

## 2. Kinetische Untersuchung der Reduktion von 4-Isopropylbenzaldehyd (1i) mit 2-Propanol (2)

Vorversuche zeigten, daß die Reaktion als Radikalkettenreaktion verläuft. Aktivkohle als Radikalfänger inhibiert die Reaktion vollständig. Zusatz von Radikalbildnern wie Di-*tert*-Butylperoxid<sup>4)</sup> ebenso wie Luftsauerstoff führen anfangs zu vermehrter Produktbildung. Sobald sie aber verbraucht sind, verläuft die Reaktion mit der gleichen Geschwindigkeit wie ohne Radikalbildner weiter. Der Zusatz von Tetrachlormethan wirkt beschleunigend. Auch die Tatsache, daß Hydroxybenzaldehyde nicht reduziert werden, weist auf eine Radikalkettenreaktion hin.

Die Reduktion des Aldehyds 1i verläuft unter den für die kinetischen Messungen verwendeten Reaktionsbedingungen ohne erkennbare Nebenreaktionen. Das Reduktionsmittel wurde in großem Überschuß eingesetzt (250:1). Die Reaktionen wurden in Duranglasampullen unter vollständigem Ausschluß von Luftsauerstoff

im Temperaturbereich von 175–230 °C in flüssiger Phase durchgeführt. Das Reaktormaterial beeinflusst die Reaktion nicht, wie ein Vergleich mit durch Silanisierung desaktivierten Ampullen zeigte.

Die Reaktionsordnung wurde nach der „Methode der Anfangsgeschwindigkeiten“<sup>9)</sup> bestimmt. Bezüglich der Carbonylverbindung **1i** verläuft die Reaktion nach 1. Ordnung. In einem speziellen Versuch wurde gezeigt, daß die Reaktion bei 216 °C bis zu einem Umsatz von >90% nach 1. Ordnung verläuft. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Alkohols **2** wurde die Konzentration an **2** durch den Zusatz von *tert*-Butylalkohol variiert. In getrennten Versuchen war sichergestellt worden, daß Aldehyd **1i** durch *tert*-Butylalkohol unter den Reaktionsbedingungen und darüber hinaus bis 400 °C nicht reduziert wird. Die Reaktionsordnung bezüglich des Alkohols **2** ergab sich ebenfalls zu eins. Damit ergibt sich Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (1), und die Zeit-Umsatzkurven konnten nach Pseudo-1. Ordnung ausgewertet werden (Abb. 1). Die Reaktionsge-

$$-\frac{d[1i]}{dt} = \frac{d[3i]}{dt} = k_{\text{exp.}} [1i] [2] \quad (1)$$

$$\log k_{\text{exp.}} [\text{l/mol} \cdot \text{s}] = 7.56 \pm 0.05 - 125 \pm 1/\Theta \quad (2)$$

$$\Theta = 2.303 \cdot R \cdot T \text{ in kJ/mol}$$

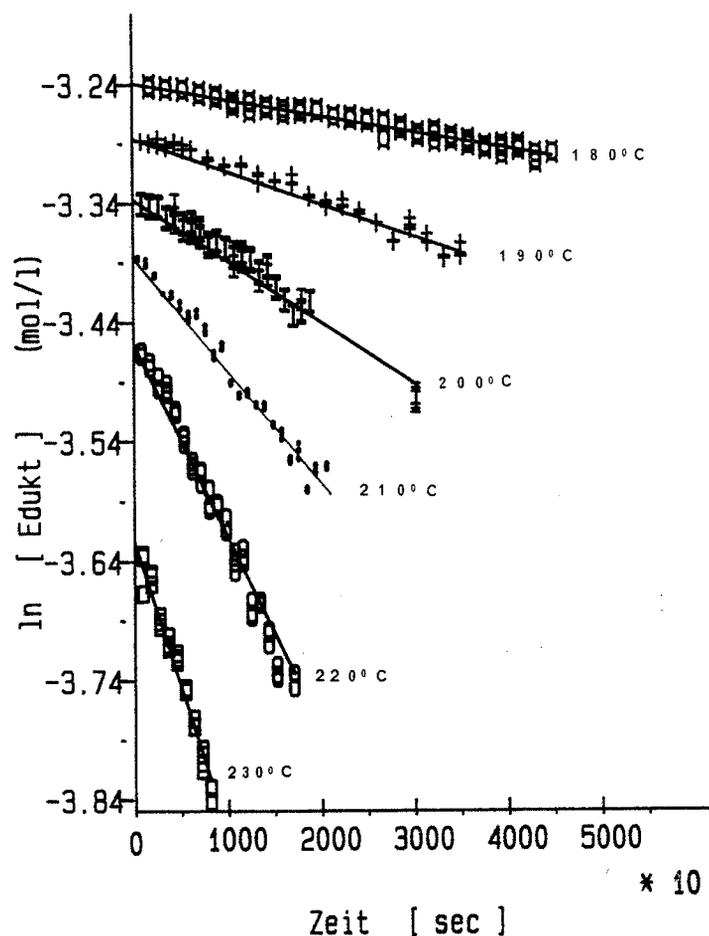


Abb. 1. Zeit-Umsatzkurven der Reaktion von 4-Isopropylbenzaldehyd (**1i**) mit 2-Propanol (**2**) (Molverhältnis 1:250)

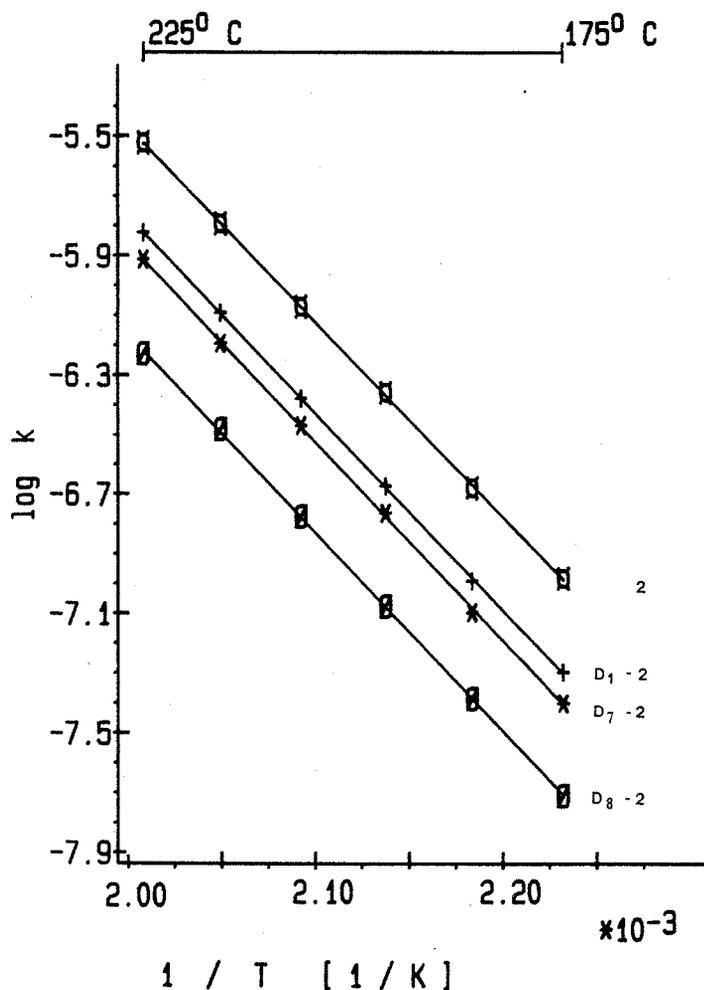


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von **1i** mit **2**, **[D<sub>1</sub>]-2**, **[D<sub>7</sub>]-2** und **[D<sub>8</sub>]-2** (Arrhenius-Darstellung)

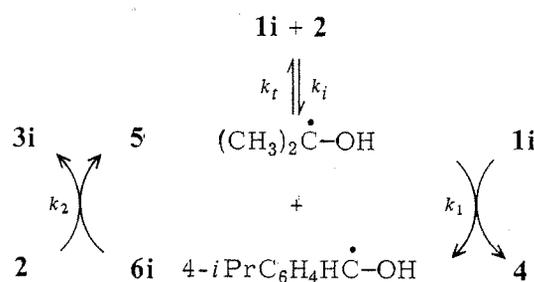
schwindigkeitskonstanten sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Arrheniusgleichung (2) wird im untersuchten Temperaturbereich gut erfüllt (Abb. 2).

Die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (1) kann durch eine Radikalkettenreaktion beschrieben werden. Kettenstart ist die Symproportionierung von Aldehyd **1i** und Alkohol **2** zu den Hydroxyalkylradikalen **5** und **6i**. Radikal **5** überträgt in einer Metathesereaktion ein Wasserstoffatom auf Aldehyd **1i** unter Bildung des kettenträgenden Radikals **6i** und des Oxidationsprodukts **4**. Radikal **6i** seinerseits abstrahiert ein Wasserstoffatom von Alkohol **2** unter Bildung des Reduktionsprodukts **3i** und des zweiten kettenträgenden Radikals **5**. Die Radikalkette wird terminiert durch bimolekulare Reaktion der Radikale **5** und **6i**, der Umkehrung der Startreaktion. Diese Reaktionssequenz führt unter Anwendung des Quasistationaritätsprinzips zu Geschwindigkeitsgleichung (3), die bezüglich der Reaktionsordnung mit der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung (1) übereinstimmt. Eine Abschätzung der Aktivierungsparameter mit den Daten der Tab. 2 führt zu Diskrepanzen, sowohl für den *A*-Faktor ( $\log A_{\text{exp.}} = 7.6$ ;  $\log A_{\text{ber.}} = 8.5$ ) als auch für die Aktivierungsenergie ( $E_{A,\text{exp.}} = 125$  kJ/mol;  $E_{A,\text{ber.}} = 160$  kJ/mol). Die Differenzen sind so groß, daß geschlossen werden muß, daß das verwendete Modell die Verhältnisse nicht korrekt beschreibt.

Tab. 2. Kinetische und thermochemische Daten zur Berechnung von  $k_{\text{exp}}$  für die Reaktion von 4-Isopropylbenzaldehyd (**1i**) mit 2-Propanol (**2**)

1. $\log(k_i/k_t)$	=	$\pm 0.0 - 227/\Theta$ <sup>a,b</sup>
2. $\log(k'_i/k_i)$	=	$- 0.7 - 192/\Theta$ <sup>a,b</sup>
3. $\log(k_1/k_{-1})$	=	$- 1.4 + 42/\Theta$ <sup>a,b</sup>
4. $\log k_1$ [l/mol · s]	=	$8.5 - 29/\Theta$ <sup>a,c</sup>
5. $\log k_2$ [l/mol · s]	=	$8.5 - 64/\Theta$ <sup>a,d</sup>

<sup>a)</sup>  $\Theta = 2.303 \cdot RT$  in kJ/mol. — <sup>b)</sup> Berechnet aus den thermochemischen Daten für **1a** + **2** (Tab. 9). — <sup>c)</sup>  $\log A_1$  wurde geschätzt als typischer Wert für eine H-Übertragung. Für  $E_{A,1}$  wurde der von Schenk<sup>10)</sup> geschätzte Wert für **1k** + **6k** benutzt. — <sup>d)</sup>  $\text{CH}_3 + \text{2}$ :  $\log A = 7.98$  l/mol · s;  $E_A = 30.6$  kJ/mol<sup>11)</sup>; **5** + 2-Butanol:  $E_A = 31$  kJ/mol<sup>12)</sup>. Da Reaktion 5 mit 34 kJ/mol<sup>b)</sup> endotherm ist, werden obige Werte geschätzt.



$$\frac{d[\mathbf{3i}]}{dt} = - \frac{d[\mathbf{1i}]}{dt} = (k_i/k_t)^{1/2} \cdot k_1^{1/2} \cdot k_2^{1/2} [\mathbf{1i}] [\mathbf{2}] \quad (3)$$

Das Modell besitzt offensichtlich zwei Schwachstellen. a) In der Kettenreaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_2$  mit einer Aktivierungsenergie von ca. 63 kJ/mol wesentlich kleiner als  $k_1$  und offenbar auch  $k_{-1}$ . Die H-Abstraktion durch Radikal **6i** von Alkohol **2** wird damit zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. **6i** wird in einem vorgelagerten Gleichgewicht  $k_1/k_{-1}$  gebildet.

b) Die Reaktion von Carbonylverbindung **1i** mit Alkohol **2** ist zu Beginn der Reaktion die einzig mögliche Startreaktion, die mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung steht. Sobald aber das Produkt Benzylalkohol **3i** gebildet ist, kann auch dieses in die Startreaktion mit der Geschwindigkeitskonstante  $k'_i$  eingreifen. Da durch die Symproportionierung von Aldehyd **1i** und Benzylalkohol **3i** zwei resonanzstabilisierte Hydroxyalkylradikale **6i** entstehen, ist die Aktivierungsenergie im Vergleich zu Alkohol **2** als Alkoholkomponente um ca. 35 kJ/mol erniedrigt. Eine einfache Rechnung mit den Werten der Tab. 2 zeigt, daß bereits bei <5% Umsatz letztere Startreaktion dominiert. Die Zeit-Umsatzkurven der Abb. 1 zeigen deshalb einen leicht angedeuteten S-förmigen Verlauf. Damit kann für die Gesamtreaktion als Kettenstart mit der Geschwindigkeitskonstante  $k'_i$  gerechnet werden. Anwendung des Quasistationaritätsprinzips auf Start- und Abbruchreaktion gibt Gl. (4), die mit der Gleichgewichtsreaktion (5) einen Ausdruck (6) für das kettenträgende Hydroxyalkylradikal **6i** gibt. Damit erhält man — da  $[\mathbf{3i}] = [\mathbf{4}]$  — Gl. (7), die mit der experimentellen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (1) übereinstimmt, mit Gl. (8) als Ausdruck für  $k_{\text{exp}}$ .



(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>DC – OD ([D<sub>8</sub>]-2) im Temperaturbereich von 175 – 225°C umgesetzt. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sind in Abb. 2 in Arrhenius-Geraden dargestellt. Die Reaktion zeigt einen kinetischen Isotopeneffekt, der praktisch temperaturunabhängig ist. Die vier Arrheniusgeraden verlaufen parallel. Die experimentellen kinetischen Isotopeneffekte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts  $(k_H/k_D)_{\text{exp}}$  für die Reaktion von Aldehyd **1i** und Alkohol **2** bei 175 – 225°C

Alkohol	$E_A$ [kJ/mol]	$\log A$ [1/mol·s]	$k_{\text{exp}} \cdot 10^7$ [1/mol·s] ( $T = 175^\circ\text{C}$ )	Verhältnis von $k_{\text{exp}}$ . der Umsetzung mit	$(k_H/k_D)_{\text{exp}}$ . ( $T = 175^\circ\text{C}$ )
2	125 ± 1	7.56 ± 0.05	1.042 ± 0.005	2/[D <sub>1</sub> ]-2	2.06
[D <sub>1</sub> ]-2	126 ± 1	7.43 ± 0.07	0.506 ± 0.004	[D <sub>7</sub> ]-2/[D <sub>8</sub> ]-2	2.05
[D <sub>7</sub> ]-2	127 ± 1	7.40 ± 0.1	0.399 ± 0.003	2/[D <sub>8</sub> ]-2	2.61
[D <sub>8</sub> ]-2	127 ± 1	7.12 ± 0.09	0.195 ± 0.004	[D <sub>1</sub> ]-2/[D <sub>8</sub> ]-2	2.59
				2/[D <sub>8</sub> ]-2	5.34

Substitution des Hydroxylwasserstoffatoms in **2** durch ein Deuteriumatom zu [D<sub>1</sub>]-2 ergibt einen Isotopeneffekt  $(k_H/k_D)_{\text{exp}} = 2.06$ . Die Spaltung der OH-Bindung erfolgt also in einem Reaktionsschritt, der in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht. Ein Vergleich mit Gl. (8) zeigt, daß  $(k_H/k_D)_{\text{exp}} = (k_1/k_{-1})_H^{1/2}/(k_1/k_{-1})_D^{1/2} = 2.06$ . Der Isotopeneffekt dieser Reaktion muß sich auch aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Systeme [D<sub>7</sub>]-2/[D<sub>8</sub>]-2 ablesen lassen. In der Tat erhält man daraus  $(k_H/k_D)_{\text{exp}} = 2.05$ . Wird das Wasserstoffatom an C-2 in Alkohol **2** durch Deuterium substituiert, wird ebenfalls ein Isotopeneffekt gemessen. Er kann bestimmt werden durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Systeme 2/[D<sub>7</sub>]-2 und [D<sub>1</sub>]-2/[D<sub>8</sub>]-2. In beiden Fällen ergibt sich übereinstimmend und wiederum praktisch temperaturunabhängig ein Wert  $(k_H/k_D)_{\text{exp}} = 2.60$ . Damit ist bewiesen, daß die sekundäre C–H-Bindung des Alkohols **2** in einem in die Geschwindigkeitsgleichung eingehenden Reaktionsschritt gespalten wird. Ein Vergleich mit Gl. (8) zeigt, daß es sich hierbei um den kinetischen Isotopeneffekt von  $k_2$  handelt. Start- und Abbruchreaktion sollten zum experimentellen Isotopeneffekt nicht beitragen. Die Abbruchreaktion zeigt nach den Ergebnissen von Fischer<sup>14)</sup> keinen meßbaren Isotopeneffekt, und bei der Startreaktion handelt es sich um eine Symproportionierung von an C-1 nur monodeuteriertem Benzylalkohol **3i** und Aldehyd **1i**, so daß ein Beitrag zum Isotopeneffekt – wenn überhaupt – sehr gering sein sollte.

Vergleicht man schließlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit undeuteriertem und perdeuteriertem Alkohol **2**, dann erhält man einen Isotopeneffekt  $(k_H/k_D)_{\text{exp}} = 5.34$ , der exakt das Produkt der bereits behandelten Isotopeneffekte darstellt. Die Ergebnisse der Untersuchung des Isotopeneffekts stimmen mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus also gut überein.

In der Literatur werden in einigen Fällen Isotopeneffekte von heterogen katalysierten Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktionen beschrieben. So fanden *Kibby* und *Hall*<sup>15)</sup> bei der Hydroxyapatit-katalysierten Reduktion von 3-Pentanon mit 2-Butanol bei 160 und 184°C einen Isotopeneffekt  $k_H/k_D = 1.9$ , wenn 2-Butanol an C-2 deuteriert war. Insbesondere die Temperaturunabhängigkeit, aber auch die Größe, ist in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Wenn auch die Ergebnisse eine gute Stütze des Reaktionsmechanismus darstellen, so sind sie doch sehr überraschend, insofern die Isotopeneffekte, und zwar für beide Teilreaktionen, praktisch unabhängig von der Temperatur sind. Es sind in der Literatur zwar eine ganze Reihe an Reaktionen bekannt, deren Isotopeneffekte temperaturunabhängig sind. Es gibt aber keine befriedigende Theorie dafür. *Kwart*<sup>16)</sup> entwickelte die Hypothese eines „nicht linearen H-Transfers“, die jedoch kritisiert wurde: nach MNDO-Untersuchungen ist in keinem Fall ein primärer kinetischer Isotopeneffekt temperaturunabhängig<sup>17)</sup>.

#### 4. Hammett-Korrelation

Zur Untersuchung des Einflusses von Effekten polarer Substituenten auf die Reaktion wurde eine Reihe von Konkurrenzreaktionen von unterschiedlich substituierten Aldehyden **1** mit Alkohol **2** im Temperaturbereich von 150–200°C durchgeführt. Die Auftragung der relativen Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf Benzaldehyd (**1a**), gegen die Substituentenkonstanten  $\sigma$ <sup>18)</sup> ergab eine gute Korrelation (Abb. 3). Die Nitrogruppe fällt generell aus der Korrelation heraus. Das ist verständlich, da Hydroxyalkylradikale auch mit Nitrogruppen reagieren<sup>19)</sup>. Elektronenspendende Gruppen am aromatischen System erhöhen, elektronenziehende Substituenten erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu Benzaldehyd in der Konkurrenzreaktion. Bei 160°C finden wir  $\rho = -0.62$  ( $r = 0.999$ ).

Bei der Konkurrenzreaktion wird nach den Regeln der Konkurrenzkinetik Gl. (9) gemessen.

$$\frac{[\mathbf{3}]}{[\mathbf{3a}]} = \frac{k_2^x \cdot (k_1^x/k_{-1}^x)}{k_2 \cdot (k_1/k_{-1})} \quad (9)$$

Die gemessene Reaktionskonstante  $\rho$  spiegelt also die Summe der Substituenteneinflüsse auf  $k_2$  und  $k_1/k_{-1}$  wider. Für  $k_1/k_{-1}$ , das die Stabilität der Hydroxybenzylradikale enthält, ist  $\rho_1 > 0$  zu erwarten, denn elektronenziehende Substituenten stabilisieren die Radikale **6**. *Huysen*<sup>4)</sup> hat für die Peroxid-induzierte Reduktion von Acetophenon mit 2-Butanol bei 125°C  $\rho = 1.59$  gemessen. Bei dieser Messung beobachtete er das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Hydroxybenzylradikalen. Für  $k_2$  erwarten wir  $\rho_2 < 0$ , denn das Hydroxybenzylradikal **6** greift den Alkohol **2** nucleophil an, und die Nucleophilie des Radikals wird durch elektronenschiebende Substituenten erhöht. In die gleiche Richtung wirkt sich auch die Stabilisierung des Radikals **6** durch Substituenten aus. Aus unserem Ergebnis ergibt sich, daß  $|\rho_2| > |\rho_1|$ . Insgesamt stützen auch die Ergebnisse der Hammett-Korrelation den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

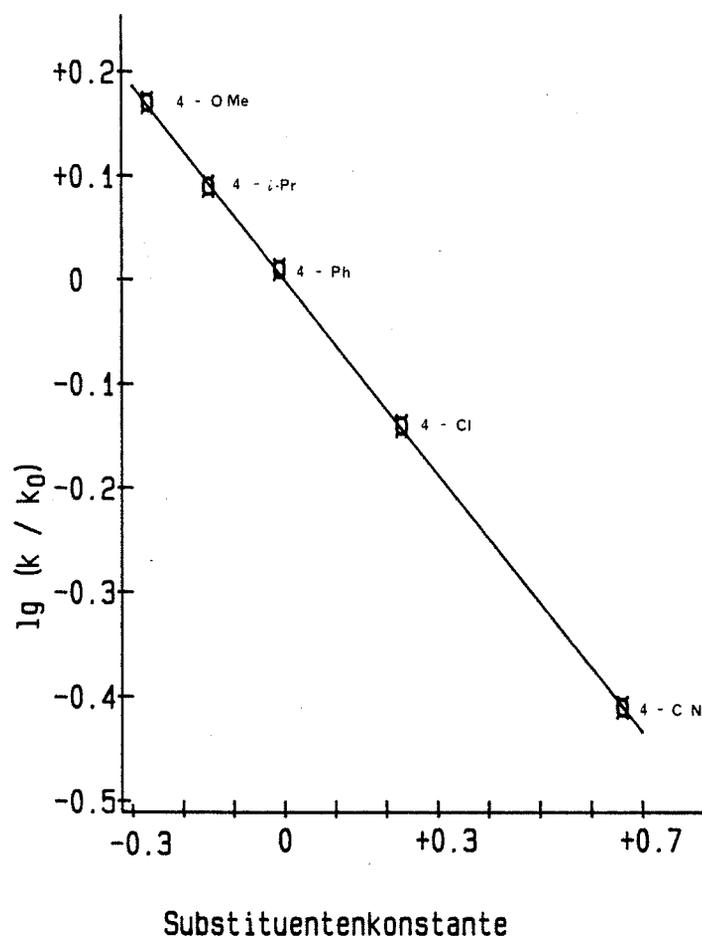


Abb. 3. Hammett-Korrelation der Reaktion von **1** mit **2** in einer Konkurrenzreaktion bei 160°C ( $\rho = -0.62$ )

## 5. Ergänzende Ergebnisse

In einer Reihe von Konkurrenzreaktionen wurden Selektivitäten erhalten, die mit Gl. (9) gut verständlich sind. Aliphatische Aldehyde werden langsamer reduziert als aromatische, Ketone langsamer als Aldehyde (Tab. 4).

Tab. 4. Konkurrenzreaktion von Carbonylverbindungen **1** mit Alkohol **2**

Carbonylverbindungen	$T$ [°C]	relativer Umsatz
<b>1g/1a</b>	340	0.42
<b>1h/1a</b>	390	0.36
<b>1k/1a</b>	340	0.16

Neben 2-Propanol sind auch Methanol, Ethanol und Benzylalkohol<sup>5)</sup> als Reduktionsmittel einsetzbar, nicht jedoch *tert*-Butylalkohol. Zur Reduktionswirkung ist mindestens ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom notwendig. Die Reduktion mit Methanol verläuft um ein mehrfaches langsamer als mit Alkohol **2**. Aldehyd **1i** wird bei 350°C durch **2** in 10 min zu 28% zum Alkohol **3i** reduziert, während

Methanol unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur 5% reduziert. Nach Gl. (7) ist für Methanol als Alkoholkomponente eine deutlich höhere Aktivierungsenergie zu erwarten. Auch andere Wasserstoffdonoren können als Reduktionsmittel eingesetzt werden. So wird Aldehyd **1i** durch Tetralin in großem Überschuss bei 200°C in 72 h zu 36% reduziert.

Die Stereoselektivität der Reaktion ist beachtenswert. Campher wird bei 400°C zu Borneol und Isoborneol im Verhältnis 1:2 reduziert.

Bei der thermischen Redoxreaktion wird ein Äquivalent des Alkohols **2** zur Carbonylverbindung **4** oxidiert. Es ist daher naheliegend – entsprechend der *Oppenauer-Oxidation*<sup>20)</sup> für die katalysierte Reaktion – unter Verwendung eines großen Überschusses an einer Carbonylverbindung die thermische Reaktion zur Oxidation zu verwenden. Dies ist auch prinzipiell möglich, wie Tab. 5 an zwei Beispielen zeigt.

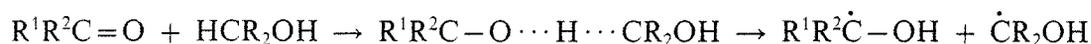
Tab. 5. Oxidation von Alkoholen **3** zu Aldehyden **1**

Alkohol	Oxidationsmittel	T[°C]	t[min]	Umsatz <sup>a)</sup> [mol-%]	Ausb. an <b>1</b> [mol-%] <sup>b)</sup>
<b>3l</b>	<b>4</b>	400	3	1	100
<b>3l</b>	<b>4</b>	450	3	5	80
<b>3m</b>	<b>1n</b>	400	5	10	100
<b>3m</b>	<b>1n</b>	450	5	31	98

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch bestimmt. — <sup>b)</sup> Bezogen auf umgesetzten Alkohol **3**.

## Diskussion

Unsere Untersuchungen zeigen, daß die Redoxreaktion von Alkoholen mit Carbonylverbindungen ganz allgemein thermisch initiiert werden kann. Die thermische Reaktion verläuft als Radikalkettenreaktion. Die Kette wird gestartet durch eine Symproportionierung von Alkohol und Carbonylverbindung zu zwei Hydroxyalkylradikalen.



Diese Reaktion ist analog der Symproportionierung von Alkan und Alken zu zwei Alkylradikalen, die wir als Kettenstart der „An-Reaktion“ nachgewiesen haben<sup>6)</sup>. Das Entscheidende ist auch bei dieser Reaktion, daß in einer „molekül-induzierten Homolyse“<sup>21)</sup> in einer bimolekularen Reaktion mit der homolytischen Spaltung der C–H-Bindung des Alkohols eine neue Bindung, in diesem Fall eine O–H-Bindung, ausgebildet wird. Dadurch wird die Energie von 340 kJ/mol, die für die monomolekulare Bindungsspaltung der C–H-Bindung in Benzylalkohol (**3a**) aufzubringen wäre, um über 40% gesenkt auf 180 kJ/mol in der bimolekularen Reaktion mit Benzaldehyd (**1a**). Diese starke Absenkung der Aktivierungsenergie bedeutet naturgemäß eine starke Beschleunigung der bimolekularen im Vergleich zur monomolekularen Reaktion. So ist die bimolekulare Reaktion bei 200°C unter

unseren Reaktionsbedingungen etwa  $10^{12}$ mal schneller als die monomolekulare Homolyse der C–H-Bindung. Auch jede andere denkbare monomolekulare Radikalbildungsreaktion in unserem System ist um viele Größenordnungen langsamer.

Trotzdem handelt es sich immer noch um eine sehr langsame Reaktion. Ihre Geschwindigkeitskonstante kann auf  $\log k_i \approx 8.3 - 192/\Theta$  geschätzt werden, wenn man von einem typischen Wert für die Kettenabbruchreaktion von  $\log k_t \approx 9.0 \pm 0/\Theta$ <sup>13)</sup> ausgeht. Bei 200°C beträgt der Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_i \approx 1.3 \cdot 10^{-13}$  l/mol · s. Wenn nicht die Möglichkeit einer Kettenreaktion besteht, sind Carbonylverbindungen und Alkohol nebeneinander selbst bei 200°C sehr lange beständig. Kann sich jedoch eine Radikalkettenreaktion entwickeln, dann ist die Reaktion bequem meßbar. Die kinetische Kettenlänge ist mit ca.  $4 \cdot 10^7$  extrem groß.

Nach diesen Ergebnissen und den analogen für Alkane und Alkene<sup>6)</sup> ist es unübersehbar, daß auch noch weitere entsprechende Reaktionen möglich sind. Die Möglichkeit der Reduktion von Carbonylverbindungen mit Tetralin weist auf eine Molekül-induzierte Homolyse von Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen hin.

Der große Vorteil der Erzeugung der Radikale durch die bimolekulare Reaktion liegt darin, daß kontinuierlich immer die für die Kettenreaktion genau richtige Konzentration an Radikalen aufrecht erhalten wird, eine kinetisch äußerst günstige Situation, die keine andere Radikalbildungsreaktion zu bieten hat.

Im Vergleich zu den analogen photochemischen<sup>22)</sup> und radikalinduzierten Reaktionen<sup>4)</sup> sind zwei Tatsachen der thermischen Reaktion sehr bemerkenswert: 1. Die thermische Reaktion verläuft als Radikalkettenreaktion mit großer kinetischer Kettenlänge. Das ist möglich, da die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Wasserstoffabstraktion im produktbildenden Reaktionsschritt bei den verwendeten relativ hohen Temperaturen so groß wird, daß sie erfolgreich insbesondere bei den niedrigen Radikalkonzentrationen mit den Radikal-Radikalreaktionen konkurrieren kann. Dagegen werden in den erwähnten analogen Reaktionen<sup>4,22)</sup> die Produkte durch Radikal-Radikalreaktionen gebildet. 2. Von besonderer Bedeutung ist, daß nur ein einziges Reduktionsprodukt in praktisch quantitativer Ausbeute gebildet wird, während die photochemische<sup>22)</sup> und radikalinduzierte<sup>4)</sup> Reaktion Gemische von Alkoholen und Pinakolen, also den Rekombinations- und Disproportionierungsprodukten der Radikale liefert. Erhöhte Temperaturen können also die Selektivität einer Reaktion beträchtlich erhöhen. Es ist nicht richtig, wenn gesagt wird, daß Erhöhung der Temperatur die Selektivität einer Reaktion generell erniedrigt. In sehr vielen Fällen ist dies der Fall. Erhöhte Temperaturen können aber auch die Bedingungen für eine hochselektive Reaktion erst schaffen.

Eine pericyclische Übertragung von zwei Wasserstoffatomen vom Alkohol auf die Carbonylverbindung kann eindeutig ausgeschlossen werden. *Feller et al.*<sup>23)</sup> berechneten für die konzertierte Wasserstoffübertragung von Ethan auf Ethylen eine Aktivierungsenergie von 297 kJ/mol, während die molekülinduzierte Homolyse lediglich 250 kJ/mol erfordert<sup>6)</sup>. Ähnliche Unterschiede in der Aktivierungsenergie sind auch für das System Carbonylverbindung/Alkohol zu erwarten.

Hinzu kommt, daß der *A*-Faktor für die pericyclische Reaktion um ein bis zwei Größenordnungen kleiner sein muß als derjenige der molekülinduzierten Homolyse. Aber selbst wenn die pericyclische Reaktion schneller wäre als die Radikalbildung, so wäre doch letztere aufgrund der hohen kinetischen Kettenlänge die die Produktbildung praktisch ausschließlich bestimmende Reaktion\*).

Unsere Messungen wurden in der Nähe des kritischen Punktes von 2-Propanol durchgeführt. Alle Elementarreaktionen verlaufen mit der erwarteten Geschwindigkeit. Eine dramatische Verlangsamung ist keinesfalls zu erkennen, genauso wenig wie bei Untersuchungen, die wir mit Cyclohexan durchführten<sup>6)</sup>. Dieses Ergebnis kann von Interesse sein für die aktuelle Diskussion der Kinetik am kritischen Punkt<sup>24)</sup>.

Herrn Prof. Dr. P. Köll, Universität Oldenburg, danken wir für großzügige und stetige Förderung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 4160 mit On-Column-Auto-Sampler AS 550; J + W Scientific 60 m Fused-Silica-Durabond-Wax, WCOT, 0.25 µm Filmdicke, innerer Durchmesser 0.32 mm; Trägergas Wasserstoff; Integrator Spectra Physics 4270. — Massenspektrometrie: Finnegan MAT 212 mit GC Varian 3700, 70 eV.

*Ausgangssubstanzen:* Alle für die kinetischen Untersuchungen eingesetzten Aldehyde wurden nach folgender Vorschrift von Alkoholresten befreit: Der Aldehyd wird in *n*-Hexan (1:10 v/v) gelöst. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemp. mit frisch hergestelltem Pyridiniumchlorochromat auf Aluminiumoxid neutral (Merck) gerührt<sup>25)</sup>. Nach Abfiltrieren des Oxidationsmittels wird die Lösung eingedampft und der Rückstand unter Argon rektifiziert bzw. umkristallisiert. Die Aldehyde wurden so in einer Reinheit >99% (GC) und frei von Alkoholen erhalten. Sie wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgas gelagert. Die verwendeten Alkohole wurden über Mg getrocknet und anschließend destilliert.

*Präparative Reaktionen:* 10 mmol der frisch destillierten bzw. umkristallisierten Carbonylverbindung **1** wurden in 100 ml (1.3 mol) 2-Propanol (**2**) gelöst. Die Lösung wurde bei der in Tab. 1 angegebenen Temp. mit der angegebenen Gesamtreaktionszeit durch den Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor (HP-HT-Reaktor) gepumpt<sup>6,26)</sup>. **2** wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Rektifikation bzw. Umkristallisieren gereinigt.

*Kinetische Messungen* wurden in Ampullen aus Duranglas (äußerer Durchmesser 5 mm, innerer 2 mm, Länge ca. 150 mm, Vol. ca. 1 ml) durchgeführt. Die Ampullen wurden unter N<sub>2</sub> mit ca. 0.3 ml Eduktlösung beschickt, in flüssigem N<sub>2</sub> eingefroren, durch wiederholtes Evakuieren und Auftauen (5mal) entgast und schließlich i. Vak. abgeschmolzen. Alle Proben einer Versuchsreihe wurden gleichzeitig in einem Ultrathermostaten (Haake N3 digital, Temperaturkonstanz ±0.1 K, Siliconöl Baysilon P 300) unter identischen Bedingungen umgesetzt. Für jeden Meßpunkt wurden 2 Proben genommen. Nach Versuchsende wurden die

\*<sup>1)</sup> *Anmerkung bei der Korrektur (1.10.1986):* Inzwischen wurde die pericyclische Reaktion zwischen Methanol und Formaldehyd theoretisch untersucht<sup>32)</sup>. Sie wäre um vier Größenordnungen langsamer als die Radikalkettenreaktion. Es ist also in der Tat nicht zu erwarten, daß eine pericyclische Übertragung von zwei Wasserstoffatomen sowohl zwischen Alkoholen und Carbonylverbindungen als auch zwischen Alkanen und Alkenen<sup>23,33)</sup> in der Realität von Bedeutung sein kann.

Proben in kaltem Wasser abgeschreckt. Der Eduktlösung 4-Isopropylbenzaldehyd (**1i**) und **2** wurde jeweils Naphthalin (Ega-Chemie) als interner Standard zugesetzt. Die gaschromatographische Analyse erfaßte sowohl Edukt **1i** als auch Produkt **3i** (rel. Fehler  $< \pm 1\%$ ). Die Massenbilanz war bei allen Versuchen  $>98\%$ .

*Bestimmung der Reaktionsordnung* wurde bei  $200^\circ\text{C}$  nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten<sup>9)</sup> durchgeführt. Zur Variation der Konzentration an **2** wurde *tert*-Butylalkohol zugesetzt. Die Daten sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Bestimmung der Reaktionsordnung der Reaktion von **1i** mit **2** nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeit  $r$

Nr.	<b>1i</b> [mol/l]	<b>2</b> [mol/l]	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH[mol/l]	$r \cdot 10^7$ [mol/l·s]
1	0.235	8.736	-	$12.8 \pm 0.5$
2	0.108	8.739	-	$5.5 \pm 0.2$
3	0.046	8.738	-	$2.5 \pm 0.1$
4	0.020	8.737	-	$1.1 \pm 0.1$
5	0.0238	6.96	1.43	$0.852 \pm 0.061$
6	0.0169	4.30	3.51	$0.354 \pm 0.013$
7	0.00563	1.70	5.57	$0.0487 \pm 0.0036$

*Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$* : Als Eduktlösung wurde eine Stammlösung von 6.036 g (40.73 mmol) **1i** (GC 99.7%) in 601.68 g (10.0 mol) **2** mit 784.4 mg Naphthalin als interner Standard hergestellt. Die Auswertung der Zeit-Umsatzkurven erfolgte nach Pseudo-1.Ordnung (Abb. 1). Aus der Pseudoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k'$  wurde mit der bekannten Konzentration an **2** die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt. Mit der Stammlösung wurde bei  $216^\circ\text{C}$  ein Versuch bis zu einem Umsatz  $>95\%$  durchgeführt. Das Ergebnis zeigt eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich **1i** bis zu hohen Umsätzen.

Tab. 7. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Aldehyd **1i** mit Alkohol **2**

T[°C]	<b>1i</b> [mol/l]	<b>2</b> [mol/l]	$k' \cdot 10^5$ [s <sup>-1</sup> ]	$k \cdot 10^6$ [l/mol·s]
230	0.0266	6.56	$2.56 \pm 0.07$	3.90
220	0.0315	7.74	$1.76 \pm 0.03$	2.28
210	0.0339	8.32	$0.98 \pm 0.02$	1.18
200	0.0355	8.74	$0.54 \pm 0.01$	0.620
190	0.0374	9.19	$0.292 \pm 0.006$	0.318
180	0.0392	9.64	$0.141 \pm 0.003$	0.147

*Bestimmung des Isotopeneffekts ( $k_H/k_D$ )*: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **2**, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HCOH ([D<sub>1</sub>]-**2**), (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>DCOH ([D<sub>7</sub>]-**2**) und (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>DCOD ([D<sub>8</sub>]-**2**) mit **1i** wurden wie oben angegeben gemessen. Dabei wurden die Ampullen mit den unterschiedlichen Alkoholen **2** jeweils gleichzeitig in den Thermostaten gestellt, so daß die Reak-

tionsbedingungen weitestgehend übereinstimmten. Folgende Eduktlösungen wurden hergestellt: a) **2** + **1i** wie oben, b) 12.031 g (0.20 mol)  $[D_1]$ -**2** (Janssen-Chemie, 98% D), 0.1208 g (0.81 mmol) **1i**, 11.2 mg Naphthalin int. Standard; c) 12.050 g (0.18 mol)  $[D_7]$ -**2** (98.3% D), 0.1203 g (0.81 mmol) **1i**, 14.1 mg Naphthalin int. Standard; d) 12.001 g (0.18 mol)  $[D_8]$ -**2** (Aldrich Chemie, 99%), 0.1210 g (0.82 mmol) **1i**, 13.7 mg Naphthalin int. Standard. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tab. 8. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Aldehyd **1i** mit Alkohol a) **2**, b)  $[D_1]$ -**2**, c)  $[D_7]$ -**2** und d)  $[D_8]$ -**2**

a) T[°C]	<b>1i</b> [mol/l]	<b>2</b> [mol/l]	$k' \cdot 10^6 [s^{-1}]$	$k \cdot 10^7 [1/mol \cdot s]$
175	0.0397	9.77	$1.02 \pm 0.01$	1.04
185	0.0382	9.40	$1.97 \pm 0.01$	2.10
195	0.0363	8.93	$3.91 \pm 0.03$	4.38
205	0.0349	8.58	$7.29 \pm 0.02$	8.49
215	0.0328	8.08	$13.0 \pm 0.1$	16.1
225	0.0312	7.68	$23.0 \pm 0.3$	30.0
b) T[°C]	<b>1i</b> [mol/l]	$[D_1]$ - <b>2</b> [mol/l]	$k' \cdot 10^6 [s^{-1}]$	$k \cdot 10^7 [1/mol \cdot s]$
175	0.0397	9.61	$0.486 \pm 0.003$	0.506
185	0.0382	9.25	$0.947 \pm 0.006$	1.02
195	0.0363	8.79	$1.87 \pm 0.02$	2.13
205	0.0349	8.44	$3.53 \pm 0.03$	4.19
215	0.0329	7.95	$6.4 \pm 0.1$	8.12
225	0.0312	7.56	$11.3 \pm 0.1$	15.0
c) T[°C]	<b>1i</b> [mol/l]	$[D_7]$ - <b>2</b> [mol/l]	$k' \cdot 10^6 [s^{-1}]$	$k \cdot 10^7 [1/mol \cdot s]$
175	0.0395	8.75	$0.349 \pm 0.003$	0.399
185	0.0380	8.42	$0.677 \pm 0.007$	0.804
195	0.0361	8.00	$1.38 \pm 0.02$	1.73
205	0.0347	7.69	$2.62 \pm 0.02$	3.40
215	0.0327	7.24	$4.6 \pm 0.1$	6.38
225	0.0311	6.88	$8.4 \pm 0.4$	12.2
d) T[°C]	<b>1i</b> [mol/l]	$[D_8]$ - <b>2</b> [mol/l]	$k' \cdot 10^6 [s^{-1}]$	$k \cdot 10^7 [1/mol \cdot s]$
175	0.0399	8.62	$0.168 \pm 0.003$	0.195
185	0.0384	8.29	$0.342 \pm 0.005$	0.413
195	0.0365	7.88	$0.66 \pm 0.03$	0.842
205	0.0350	7.57	$1.27 \pm 0.03$	1.68
215	0.0330	7.13	$2.3 \pm 0.1$	3.32
225	0.0314	6.78	$4.03 \pm 0.04$	5.94

*Darstellung von  $[D_7]$ -**2**:* 13.6 g (0.20 mol)  $[D_8]$ -**2** wurden unter  $N_2$  in 50 ml Diethylenglycol-dimethylether gelöst. Unter Kühlung wurden 6 g (0.26 mol) Na zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde noch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde durch Zugabe von 3.7 g Wasser hydrolysiert. Die Mischung wurde über Molekularsieb (Merck, 3 A) getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde an der Spaltrohrkolonne rektifiziert.

Nach einem geringen Vorlauf wurde [D<sub>7</sub>]-**2**, Sdp. 81.4°C, erhalten. Reinheit 99.8% (GC), Isotopenreinheit 98.3% (MS).

*Konkurrenzkinetische Messungen zur Bestimmung der Hammett-Korrelation*

a) 0.0664 mol/l Benzaldehyd (**1a**) und 0.0511 mol/l 4-Methoxybenzaldehyd (**1c**) in Alkohol **2** wurden in Ampullen 32 h bei 160°C umgesetzt. Der Umsatz betrug 0.419 mol-% **1a** und 0.612 mol-% **1c**. die Lösungen wurden gaschromatographisch mit Split-Injektion (Fehler ± 5%) analysiert.

b) 0.0662 mol/l **1a** und 0.0745 mol/l **1i** wurden wie unter a) umgesetzt. Umsatz: 0.364 mol-% **1a**, 0.450 mol-% **1i**.

c) 0.0587 mol/l **1a** und 0.0357 mol/l 4-Nitrobenzaldehyd (**1e**) wurden entsprechend a) umgesetzt. Umsatz: 0.382 mol-% **1a**, 0.127 mol-% **1e**.

d) 0.0657 mol/l **1a** und 0.0424 mol/l 4-Chlorbenzaldehyd (**1o**) wurden entsprechend a) umgesetzt. Umsatz: 0.410 mol-% **1a**, 0.296 mol-% **1o**.

e) 0.0634 mol/l **1a** und 0.0246 mol/l 4-Cyanbenzaldehyd (**1b**) wurden entsprechend a) umgesetzt. Umsatz: 0.415 mol-% **1a** und 0.163 mol-% **1b**.

f) 0.0741 mol/l **1a** und 0.0242 mol/l 4-Phenylbenzaldehyd (**1p**) wurden entsprechend a) umgesetzt. Umsatz: 0.382 mol-% **1a** und 0.388 mol-% **1p**.

Es wurden weitere konkurrenzkinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Der Effekt auf die Reaktionskonstante  $\rho$  ist relativ gering, so daß aufgrund des relativ großen Analysenfehlers keine eindeutigen Aussagen gemacht werden können. Deshalb sollen nur die  $\rho$ -Werte aufgeführt werden.  $\rho = -0.54$  (150°C);  $-0.62$  (160°C);  $-0.77$  (170°C);  $-0.65$  (180°C);  $-0.72$  (190°C);  $-0.65$  (200°C).

*Weitere Konkurrenzreaktionen*

a) 0.718 g (5.61 mmol) Octanal (**1g**) und 2.29 g (17.9 mmol) **1a** in 2000 ml **2** wurden im Temperaturbereich von 310–420°C bei Drücken von 200 bar im HP-HT-Reaktor<sup>6,26</sup> umgesetzt. Der Umsatz bei 340°C betrug 64.5 mol-% **1a** und 26.9 mol-% **1g**.

b) 1.183 (9.8 mmol) Acetophenon (**1k**) und 1.32 g (12.5 mmol) **1a** in 500 ml **2** wurden im HP-HT-Reaktor im Temperaturbereich von 300–420°C umgesetzt. Bei 340°C betrug der Umsatz an **1a** 22.8 mol-%, an **1k** 3.7 mol-%.

c) 1.061 g (10 mmol) **1a** und 4.027 g (22.1 mmol) Benzophenon (**1h**) in 1 l **2** werden bei 388°C und 6 min Verweilzeit durch den HP-HT-Reaktor gepumpt. Der Umsatz betrug 53 mol-% **1a** und 19 mol-% **1h**.

*Umsetzung von 1i mit Methanol und 2*

a) 15.6 g (0.10 mol) **1i** in 777 g (24.3 mol) Methanol wurden bei einem Druck von 200 bar im Temperaturbereich von 300–450°C durch den HP-HT-Reaktor mit einer Verweilzeit von ca. 7 min gepumpt. Der Umsatz betrug 0 (300); 5 (350); 13.6 (400); 43 mol-% (450°C).

b) 16 g (0.11 mol) **1i** in 1540 g (25.6 mol) **2** wurden unter den gleichen Bedingungen wie a) umgesetzt. Der Umsatz betrug 1 (300); 28 (350); 98 (400); 99 mol-% (450°C).

*Umsetzung von 1i mit Tetrahydronaphthalin: 1i und Tetrahydronaphthalin (EGA) im Molverhältnis 1:15 wurden 72 h bei 200°C in Glasampullen umgesetzt. Der Umsatz an 1i betrug 36%.*

*Umsetzung von Campher mit 2: 9.5 g (62 mmol) D-(+)-Campher (Merck) und 788 g (13.1 mol) 2 wurden bei 400 bzw. 450°C und 200 bar mit 10 min Verweilzeit durch den HP-*

HT-Reaktor gepumpt. Dabei wurden 1 bzw. 15 mol-% Borneol und 2 bzw. 25 mol-% Isoborneol bei 400 bzw. 450 °C gebildet.

#### Oxidation von Alkoholen

a) 10 g (54 mmol) 1-Dodecanol (Merck) (**3l**) und 791 g (13.6 mol) Aceton (**4**) wurden im Temperaturbereich von 250–450 °C bei 200 bar und einer Verweilzeit von 3 min im HP-HT-Reaktor umgesetzt.

b) 7.5 g (31 mmol) 1-Hexadecanol (**3m**) und 435 g (5.1 mol) **4** wurden wie unter a) mit einer Verweilzeit von 5 min umgesetzt. Einige Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

*Thermochemische Berechnungen:* Die thermochemischen Daten für die Berechnungen der Tab. 2 sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tab. 9. Thermochemische Daten<sup>a)</sup>

	$H_f^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	$C_p^\circ(298)$	$C_p^\circ(500)$
<b>1a</b>	−37 <sup>27)</sup>	350	112	169
<b>2</b>	−273 <sup>27)</sup>	310 <sup>28)</sup>	88.8 <sup>28)</sup>	133.5 <sup>28)</sup>
<b>3a</b>	−100 <sup>27)</sup>	366	118	185
<b>4</b>	−218 <sup>27)</sup>	295 <sup>28)</sup>	74.9 <sup>28)</sup>	108.4 <sup>28)</sup>
<b>5</b>	−111 <sup>29)</sup>	316	91	127
<b>6a</b>	28 <sup>30,31)</sup>	344	119	183

<sup>a)</sup> Berechnet nach *Benson*<sup>13)</sup>, wenn nicht anders angegeben. Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol), Entropien  $S^\circ$  und Molwärmern  $C_p^\circ$  (J/mol · K) bezogen auf 1 atm. Standardzustand.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 100-52-7 / **1b:** 105-07-7 / **1c:** 123-11-5 / **1d:** 1571-08-0 / **1e:** 555-16-8 / **1f:** 123-73-9 / **1g:** 124-13-0 / **1h:** 119-61-9 / **1i:** 122-03-2 / **1k:** 98-86-2 / **1l:** 112-54-9 / **1m:** 629-80-1 / **1n:** 110-62-3 / **1o:** 104-88-1 / **1p:** 3218-36-8 / **2:** 67-63-0 / **3a:** 100-51-6 / **3b:** 874-89-5 / **3c:** 105-13-5 / **3d:** 6908-41-4 / **3e:** 619-73-8 / **3f:** 504-61-0 / **3g:** 111-87-5 / **3h:** 91-01-0 / **4:** 67-64-1 / **5:** 5131-95-3 / **6i:** 104488-29-1 / Deuterium: 7782-39-0

<sup>1)</sup> H. Kropf, Ed., in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. Bd. VI/1b, Teil III, Thieme, Stuttgart 1984.

<sup>2)</sup> K. Krohn in *Zit.*<sup>1)</sup>, S. 289.

<sup>3)</sup> P. Margaretha in *Zit.*<sup>1)</sup>, S. 432.

<sup>4)</sup> E. S. Huyser und D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3641 (1963).

<sup>5)</sup> W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **39**, 138 (1926).

<sup>6)</sup> J. Hartmanns, K. Klenke und J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **119**, 488 (1986); J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **95**, 914 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 889 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1256.

<sup>7)</sup> D. Malwitz und J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **98**, 747 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 762 (1986).

<sup>8)</sup> Chol-yoo Choi und L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **49**, 2871 (1984).

<sup>9)</sup> K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, S. 45, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

<sup>10)</sup> G. O. Schenk, G. Behrens und E. Roselius, *Tetrahedron Lett* **1970**, 5185.

<sup>11)</sup> P. Gray und A. A. Herod, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2723 (1968).

<sup>12)</sup> M. Lehni und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **15**, 733 (1983).

<sup>13)</sup> S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York 1976.

<sup>14)</sup> B. Blank, A. Henne, G. P. Laroff und H. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **41**, 475 (1975).

- <sup>15)</sup> C. L. Kibby und W. K. Hall, *J. Catal.* **31**, 65 (1973).
- <sup>16)</sup> H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* **15**, 401 (1982).
- <sup>17)</sup> D. J. McLennan und P. M. W. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2970 (1985); idem, *Israel J. Chem.* **26**, 378 (1986).
- <sup>18)</sup> J. Hine, *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, S. 66, Wiley, New York 1981.
- <sup>19)</sup> K.-D. Asmus, A. Wigger und A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 863 (1966).
- <sup>20)</sup> R. V. Oppenauer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **56**, 137 (1937).
- <sup>21)</sup> J. A. K. Harmony, *Methods Free Radical Chem.* **5**, 101 (1974).
- <sup>22)</sup> D. I. Schuster und P. B. Karp, *J. Photochem.* **12**, 333 (1980).
- <sup>23)</sup> D. F. Feller, M. W. Schmidt und K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 960 (1982).
- <sup>24)</sup> Th. Maugh II, *Science* **227**, 738 (1985).
- <sup>25)</sup> L. F. Tietze und T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, S. 86, Thieme, Stuttgart 1981.
- <sup>26)</sup> P. Köll und J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **90**, 802 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 754 (1978).
- <sup>27)</sup> J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.
- <sup>28)</sup> D. R. Stull, E. F. Westrum jr. und G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York 1969.
- <sup>29)</sup> D. F. McMillen und D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 493 (1982).
- <sup>30)</sup> M. S. Conradi, H. Zeldes und R. Livingston, *J. Phys. Chem.* **83**, 2180 (1979).
- <sup>31)</sup> D. C. Nonhebel und J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 731.
- <sup>32)</sup> M. L. Mc Kee, P. B. Shevlin und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5793 (1986).
- <sup>33)</sup> J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **98**, 79 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 80 (1986).

[127/86]