

Thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene. V [1]

Addition von Cyclohexan an Oct-1-en in einer freien Radikalkettenreaktion unter überkritischen Bedingungen

JÜRGEN O. METZGER

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg

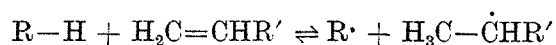
Herrn Prof. Dr. habil. G. Zimmermann zum 60. Geburtstag gewidmet

Thermal Addition of Alkanes to Alkenes. V.

Addition of Cyclohexane to 1-Octene in a Free Radical Chain Reaction at Supercritical Fluid Conditions

Abstract. Alkanes can be added to alkenes in a thermally initiated free radical chain reaction ("ane reaction"). Kinetic and mechanistic studies on the addition of cyclohexane (**1**) to 1-octene (**2**) (molar ratio = 100:1) at 330–450°C and pressures of up to 300 bar have been performed in a high pressure – high temperature flow apparatus ("HP-HT" apparatus). The free radical chain is initiated by comproportionation of **1** and **2** to give alkyl radicals **6** and **7**. Addition of cyclohexyl radical **6** to alkene **2** and competing abstraction of an allylic hydrogen atom from **2** give radicals **7a** and **8**, respectively. Subsequent stabilization of the radicals **7a** and **8** by hydrogen abstraction from **1** yields the addition product cyclohexyloctane (**3**) and isomerized octenes (**4**), respectively. The relative rate of addition and isomerization can be controlled by pressure and temperature. The regioselectivity of the addition reaction was also measured.

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 [2]. Wir haben gezeigt, daß die Radikalkette durch Komproportionierung von Alkan und Alken zu zwei Alkylradikalen [2,3] – eine Molekül-induzierte Homolyse [4] – gestartet wird.

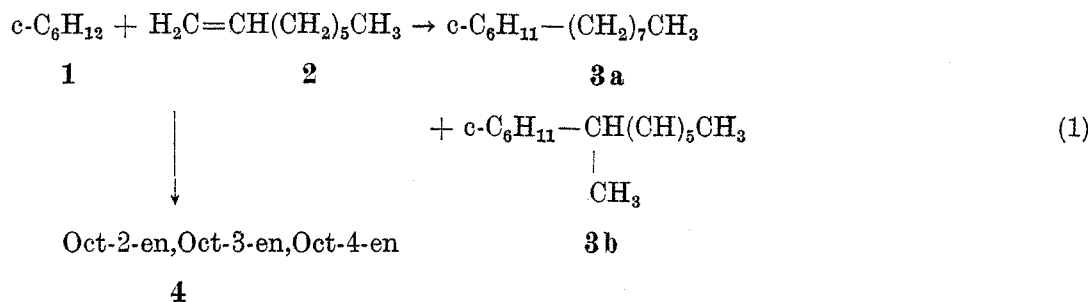


Wir haben nun die Reaktion von Cyclohexan und Oct-1-en untersucht [5].

Ergebnisse

Cyclohexan **1** wurde bei erhöhten Temperaturen von 330–450°C und einem Druck von 200 bar in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor (HP-HT-Reaktor) [2] an Oct-1-en **2** addiert. Man erhält bei 450°C die beiden regioisomeren Additionsprodukte 1-Cyclohexyloctan **3a** und 2-Cyclohexyloctan **3b** in einer Gesamtausbeute von ca. 50%. Das Verhältnis der beiden Regioisomeren beträgt **3a:3b** = 94,9:5,1. In einer Konkurrenzreaktion wird **2** auch isomerisiert zu den Octenen **4**. (Schema 1) Weiterhin werden als Reaktionsprodukte in geringen Mengen Cyclohexylcyclohexan

(1,6 mol% bezogen auf eingesetztes **2**), Octan und n-Hexylcyclohexan (2,4 mol% bezogen auf eingesetztes **2** nachgewiesen). Der Umsatz an **2** beträgt ca. 90%.



Schema 1

Luftsauerstoff besitzt einen deutlichen Einfluß auf die Reaktion. In luftgesättigten Eduktlösungen werden bei 400°C und 200 bar in einer sehr schnellen Reaktion ca. 6% der Addukte **3** gebildet. Nach ca. 30–60 s wird die Reaktion sehr viel langsamer, und die Geschwindigkeit der Adduktbildung wird genauso groß wie in sauerstofffreien Lösungen (Abb. 1). Offensichtlich induziert der Sauerstoff eine Radikalreaktion, in der ca. 6% Produkte **3** gebildet werden wie in der eigentlichen thermischen Reaktion. Auch das Verhältnis der beiden Regioisomeren **3a** und **3b** ist mit 94,6:5,4 gleich. Sobald der Sauerstoff verbraucht ist, schließt sich völlig unabhängig die thermische Additionsreaktion an. Ähnlich wirken sich Radikalstarter aus. Es ist bekannt, daß bei 80°C initiiert durch Benzoylperoxid (Verhältnis Initiator:**2** = 1:2) **1** an **2** zu **3** addiert wird [6]. Unter unseren Reaktionsbedingungen zerfällt Benzoylperoxid aber so schnell,

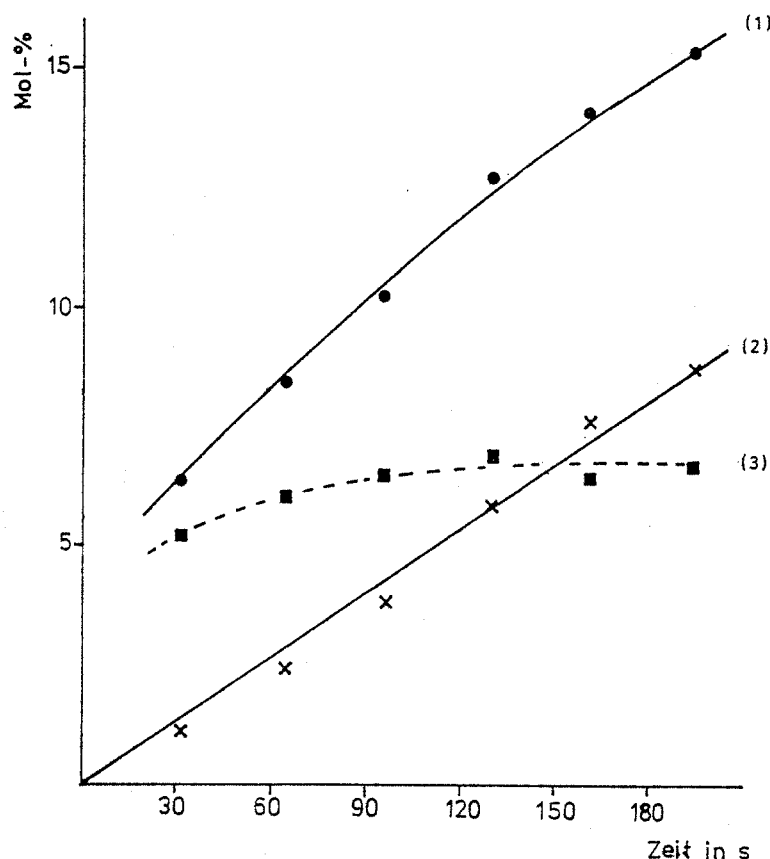


Abb. 1 Einfluß von Luftsauerstoff auf die Addition von Cyclohexan an Oct-1-en bei 400°C und 200 bar. Bildung von 1-Cyclohexyloctan in Gegenwart (1) und in Abwesenheit (2) von Sauerstoff. Die Differenz von Kurve (1) und (2) gibt (3).

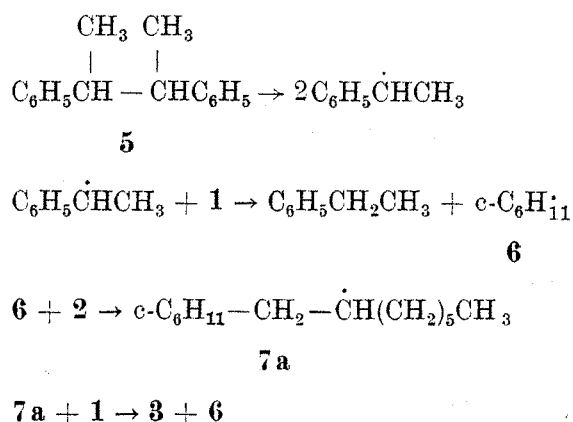
daß sich keine effektive Radikalkettenreaktion entwickeln kann. Dagegen zeigt der Zusatz von Radikalbildnern, die unter den Reaktionsbedingungen relativ langsam zerfallen, z.B. 2,3-Diphenylbutan **5**, eine deutliche Beschleunigung der Produktbildung (Tab. 1).

Tabelle 1 Vergleich der Umsetzung von Cyclohexan und Oct-1-en ohne und mit Zusatz von 2,3-Diphenylbutan

T [°C]	p [bar]	t [s]	3 [mol %]		5 [%] ^c	
			a)	b)		
350	190	120	6	(94,5:5,5)	40,3 (94,3:5,7)	92
400	200	110	17,2	(94,8:5,2)	55 (94,4:5,6)	6
450	180	30	13,5	(95,0:5)	48 (94,9:5,1)	7

Reaktionsbedingungen: **2**:**1** = 1:100; a) ohne b) mit Zusatz 0,5 mol **5**/mol **2**, in Klammern: Verhältnis der Regioisomeren **3a** und **3b**; c) nicht verbrauchter Radikalbildner **5** in Produktlösung.

5 besitzt bei 360°C eine Halbwertszeit von 1 Stunde. Selbst bei 450°C sind nach 1 min Reaktionszeit noch ca. 4% des Ausgangsprodukts nach den kinetischen Daten von RÜCHARDT [7] vorhanden. Dieser Radikalbildner ermöglicht also auch bei hohen Temperaturen über einen längeren Zeitraum den Start einer Radikalkettenreaktion. Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, daß keine Additionsprodukte des 1-Phenylethylradikals mit **2** im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden können. Offensichtlich ist die Geschwindigkeit der H-Übertragung von **1** wesentlich größer als die Addition an **2**.



Die Reaktion von **1** und **2** verläuft also offensichtlich wie die Addition von **1** an Acrylsäureester [2] als Radikalkettenreaktion. Wir konnten allerdings bisher die Reaktion — unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen — nicht inhibieren. Die üblicherweise verwendeten Phenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, wirken nicht inhibierend. Offensichtlich sind Phenoxyradikale bei erhöhten Temperaturen in der Lage, die Radikalkette fortzupflanzen. Aktivkohle, die im unterkritischen Bereich (< 260°C) die Reaktion inhibiert [2], kann im HP-HT-Reaktor aus apparativen Gründen nicht eingesetzt werden. Außerdem scheint Kohlenstoff bei hohen Temperaturen sogar als Initiator zu wirken [8].

Bei der Reaktionsführung im HP-HT-Reaktor verwenden wir normalerweise eine Edelstahl-Kapillare. Diese beeinflusst die Reaktion nicht, denn in einer Fused-silica-Kapillare wird das gleiche Produkt gebildet im gleichen Regioisomerenverhältnis und

mit der gleichen Geschwindigkeit wie in der Edelstahl-Kapillare. Die Reaktion kann auch bei unterkritischen Bedingungen in normalen Glasampullen durchgeführt werden. Eine Übergangsmetallkatalysierte Reaktion und Oberflächeneffekte können also ausgeschlossen werden.

Die Addition von **1** an **2** ist problemlos, aber mit relativ bescheidener Ausbeute (23%), im HP-HT-Reaktor präparativ durchzuführen.

Kinetische Messungen

Lösungen von **2** in sauerstofffreiem **1** (Molverhältnis 1:100) wurden im Temperaturbereich von 330-450°C und einem Druck von 200 bar umgesetzt. Abbildung 2 zeigt die Abnahme von **2** und die Zunahme an Cyclohexyloctan **3** als Funktion der Reaktionszeit bei 450°C. Aus den Zeit-Umsatzkurven ergibt sich eindeutig, daß Oct-1-en neben der Reaktion, die zum Produkt **3** führt, noch in einer Parallelreaktion, die zur Isomerisierung von **2** führt, verbraucht wird. Diese zahlreichen isomeren Octene **4** sind nicht ohne großen Aufwand mit der genügenden Genauigkeit quantitativ zu erfassen. Glücklicherweise zeigt es sich, daß das Verhältnis der Abnahme von **2** zur Bildung von **3** bis zu 90% Umsatz konstant ist (Reaktion 1.1). Dies bedeutet, daß man die Abnahme von **2** mit zwei Parallelreaktionen derselben Reaktionsordnung in **2** beschreiben und ent-

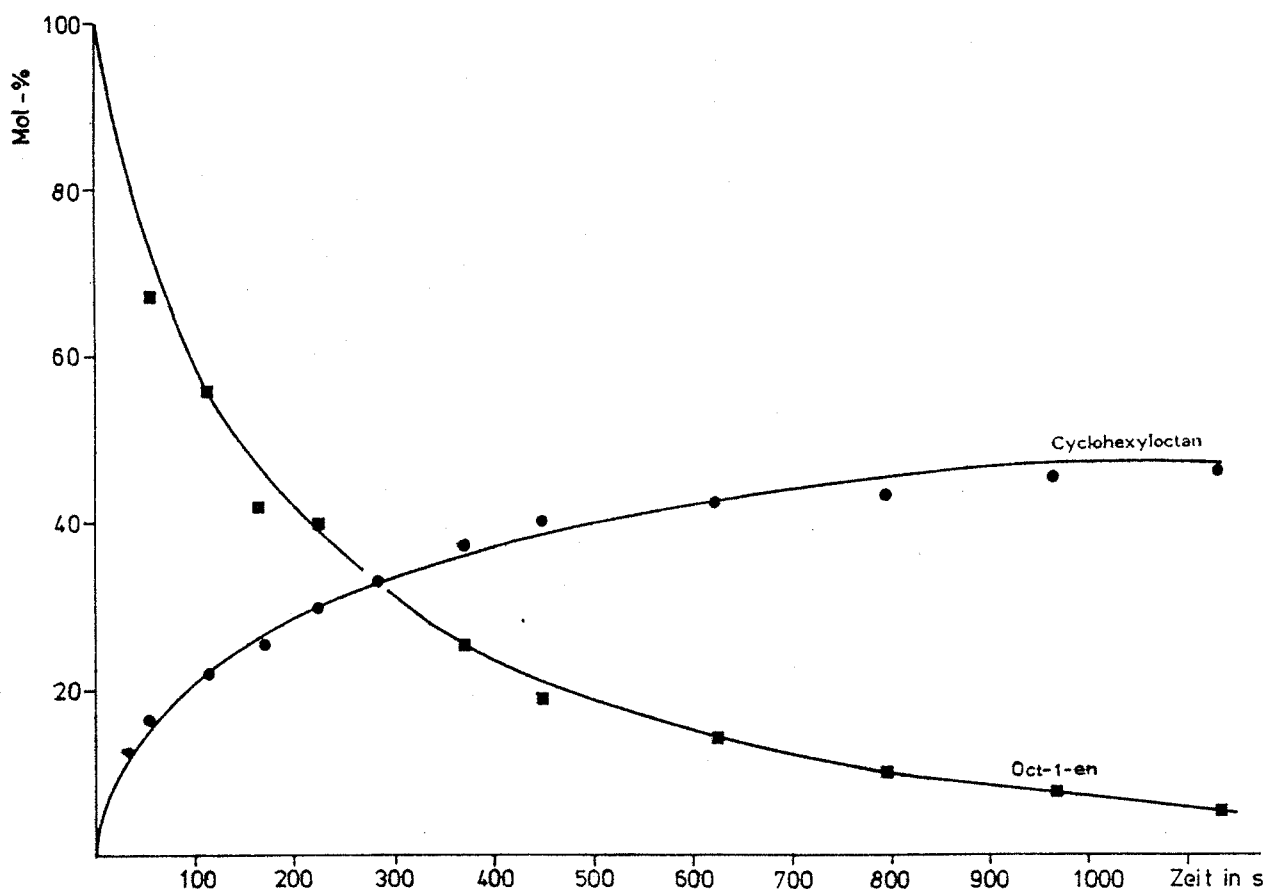


Abb. 2 Zeit-Umsatzkurve der Addition von Cyclohexan an Oct-1-en bei 450°C und 200 bar. Abnahme Oct-1-en und Zunahme der Cyclohexyloctane.

sprechend auswerten kann (1.2–1.4). Auswertung der Zeit-Umsatzkurven bei konstanter Konzentration an 1 gibt eine Reaktionsordnung $3/2$ bezüglich 2 (Abb. 3).

$$\frac{d[3]}{d[4]} = \frac{k'_a}{k'_b} = \frac{[3]}{[4]}; \quad (1.1)$$

$$-\frac{d[2]}{dt} = (k'_a + k'_b) [2]^{3/2}; (k' = k'_a + k'_b); \quad (1.2)$$

$$\frac{d[3]}{dt} = k'_a [2]^{3/2}; \quad (1.3)$$

$$\frac{d[4]}{dt} = \frac{d[2_0 - 3 - 2]}{dt} = k'_b [2]^{3/2}; \quad (1.4)$$

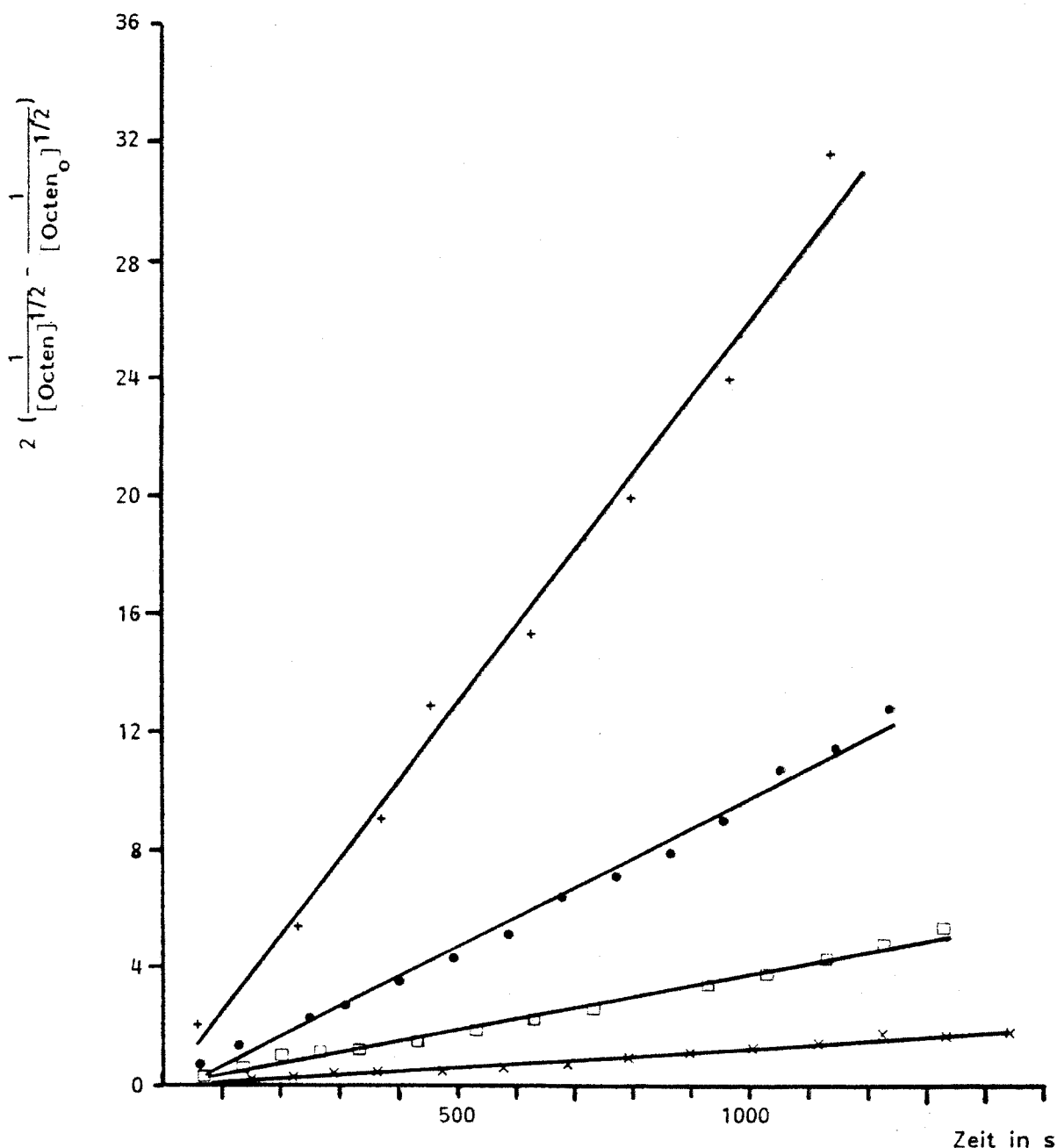


Abb. 3 Auswertung der Zeit-Umsatzkurven der Addition von Cyclohexan an Oct-1-en nach $3/2$. Ordnung in Oct-1-en. Abnahme von Oct-1-en bei (von oben) 450°C , 420°C , 390°C und 360°C und 200 bar.

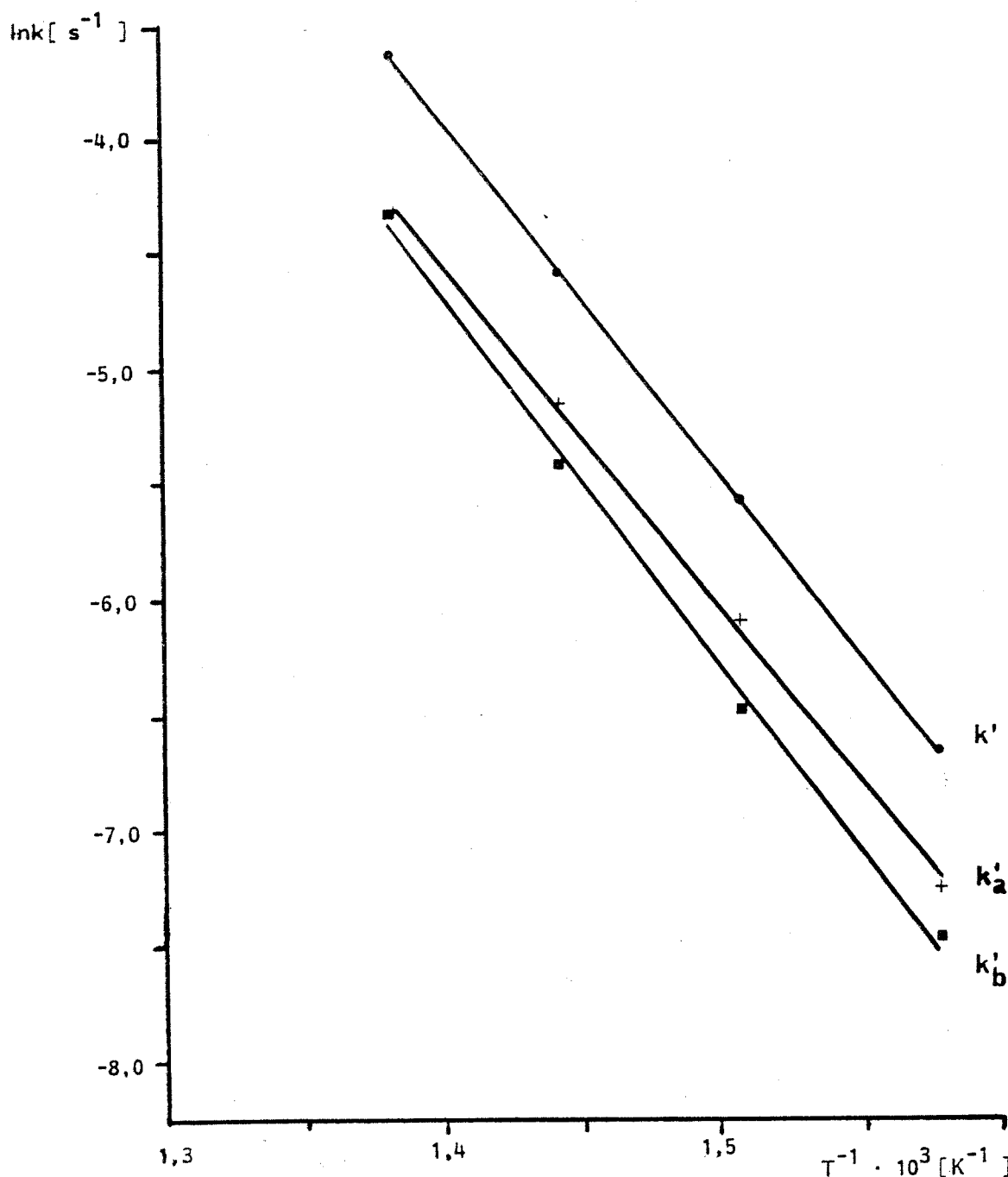


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k' -Abnahme an Oct-1-en-, k'_a -Bildung von Cyclohexyloctanen und k'_b -Bildung von isomeren Octenen.

Die Pseudoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k' , k'_a und k'_b sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Reaktion erfüllt im untersuchten Temperaturbereich gut die Arrhenius-Gleichung (Abb. 4). Die Ergebnisse sind nachfolgend in (2) zusammengestellt. Die Gesamtaktivierungsenergie für die Abnahme an 2 beträgt 127,5 kJ/mol, der A-Faktor ca. 10^7 . Die Aktivierungsenergie der Reaktion, die zum Additionsprodukt 3 führt, ist um 8 kJ/mol kleiner als diejenige der Isomerisierungsreaktion. Dementsprechend wird mit sinkender Temperatur ein leichter relativer Anstieg der Bildung des Additionsprodukts beobachtet.

$$\begin{aligned}
 \log k' &= 7,62 \pm 0,07 - (127500 \pm 900)/2,303 RT [l^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] \\
 \log k'_a &= 7,0 \pm 0,3 - (123000 \pm 3000)/2,303 RT [l^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] \\
 \log k'_b &= 7,6 \pm 0,4 - (132000 \pm 6000)/2,303 RT [l^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}]
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Tabelle 2 Pseudoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cyclohexan und Oct-1-en

Nr.	T [°C]	$k' \cdot 10^{2a}$	$k'_a \cdot 10^{2a}$	$k'_b \cdot 10^{2a}$	1 [mol/l]	2 [mol/l]
1	450	$2,62 \pm 0,09$	1,31 (1,29)	1,31 (1,31)	4,34	0,047
2	420	$1,02 \pm 0,03$	0,59 (0,61)	0,44 (0,47)	4,75	0,051
3	390	$0,38 \pm 0,01$	0,226 (0,256)	0,154 (0,16)	5,11	0,055
4	360	$0,128 \pm 0,005$	0,071 (0,079)	0,057 (0,044)	5,55	0,060
5	330 ^{b)}	—	0,017 (0,022)	— (0,012)	6,04	0,065
6	450	$1,78 \pm 0,02$	0,80 (1,07)	0,98 (1,24)	3,66	0,047
7	450	$1,59 \pm 0,02$	0,65 (0,74)	0,94 (1,06)	2,66	0,047
8	450	$1,20 \pm 0,02$	0,40 (0,43)	0,80 (0,85)	1,71	0,047

a) k in $l^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$; in Klammern: aus den Daten der Tab. 4 berechnete Werte. b) Der Umsatz bei 330°C ist so gering, daß eine genaue Bestimmung des Verbrauchs an 2 nicht mehr möglich ist. Der Wert für k'_a wurde aus dem Verlauf der Adduktbildung abgeschätzt.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Alkans 1 wurde bei konstanter Konzentration an 2 die Konzentration an 1 durch Zusatz von Benzen variiert (Tab. 2, Nr. 6–8) Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß Benzen in der An-Reaktion weitestgehend inert ist. Es werden keine Benzen-Alken-Additionsprodukte nachgewiesen, allerdings geringe Mengen an Biphenyl. Cyclohexan wurde auch bei diesen Versuchen gegenüber 2 in großem Überschuß eingesetzt (mindestens 40facher Überschuß), so daß die Auswertung der Zeit-Umsatzkurven wie oben erfolgen konnte. Aus den Pseudoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde die Reaktionsordnung bezüglich Cyclohexan nach Gleichung (3) bestimmt.

$$k' = k \cdot [1]^m \quad (3)$$

Die Auswertung zeigt, daß die beiden Parallelreaktionen eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Konzentration der Alkankomponente 1 zeigen, die nicht durch eine einfache kinetische Beziehung dargestellt werden kann. Bei 450°C beträgt die Reaktionsordnung bezüglich 1 für die Abnahme von 2 $m = 0,7$, für die Bildung von

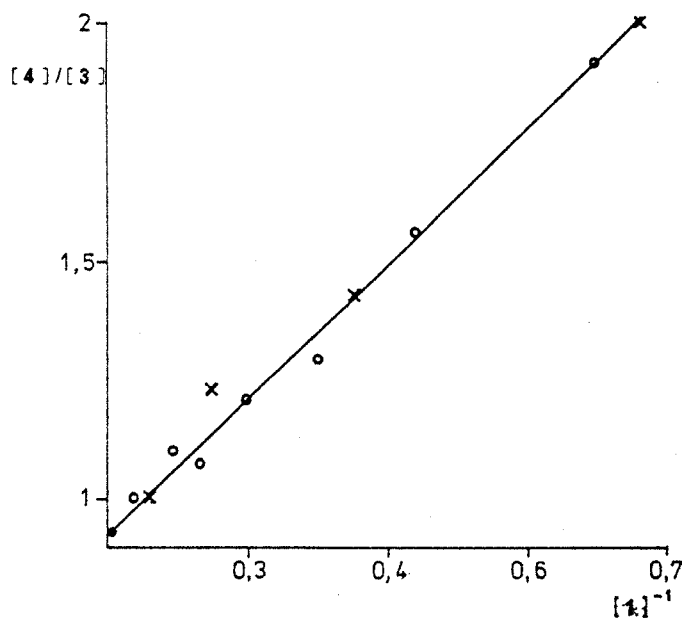
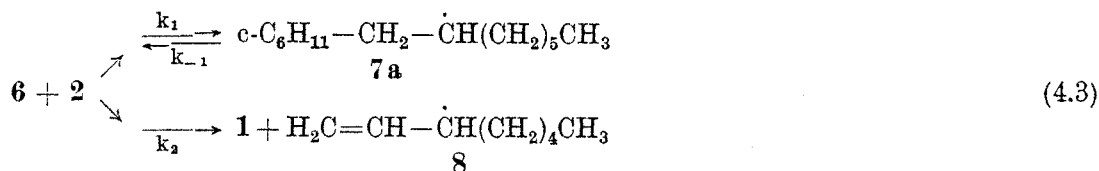
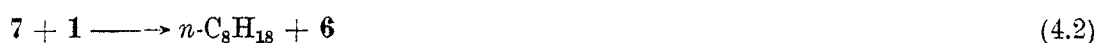


Abb. 5 Verhältnis der Bildung von Octenen (4) und Cyclohexyloctanen (3) in Abhängigkeit vom Kehrwert der Konzentration an Cyclohexan (1) bei 450°C. Einstellung der Konzentration von Cyclohexan durch Zusatz von Benzen (x) und durch Variation des Drucks (o).

3 $m_a = 1,2$ und für die Isomerisierung $m_b = 0,5$. Das Additionsprodukt **3** wird also mit steigender Konzentration an Alkan **1** stark begünstigt. Der HP-HT-Reaktor erlaubt auch eine leichte Veränderung der Konzentration durch Variation des Drucks. Beide Methoden führen zu übereinstimmenden Ergebnissen. Dies zeigt eindrucksvoll Abb. 5, in der das Verhältnis der Produkte **3** und **4** in Abhängigkeit vom Druck bzw. der Konzentration an **1** dargestellt ist. Durch Erhöhung des Drucks von 80 bar (entsprechend 1,55 mol/l **1**) auf 300 bar (entsprechend 5,2 mol/l **1**) steigt bei 450°C der relative Anteil des Additionsprodukts **3** im Vergleich zum Isomerisierungsprodukt **4** von 30% auf über 50%. Diese Veränderung der Produktverhältnisse wird also ausschließlich durch die Veränderung der Konzentration an H-Donor **1** bewirkt.

Diskussion der kinetischen Messungen

Die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung kann durch Radikalkettenreaktion (4) befriedigend beschrieben werden.



Kettenstart ist die Komproportionierung von **1** und **2** zu einem Cyclohexylradikal **6** und einem 2-Octylradikal **7**. Da das Alkan **1** in großem Überschuß vorliegt, wird durch H-Abstraktion von **1** aus **7** Octan und Radikal **6** gebildet, so daß in der Startreaktion im Ergebnis zwei kettentragende Radikale **6** gebildet werden. Radikal **6** reagiert mit Alken **2** in zwei Konkurrenzreaktionen: a) Addition zu Radikal **7a**, die unter den Reaktionsbedingungen reversibel ist und b) unter Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms unter Bildung eines Allylradikals **8**. Wasserstoffübertragung von Alkan **1** auf Radikal **7a** gibt das Additionsprodukt, auf Allylradikal **8** gibt Alken **2** (identity-Reaktion) und Oct-2-en. Aus letzterem werden durch weitere Allylabstraktion und inter- und/oder intramolekulare Wasserstoffübertragung die übrigen isomeren Octene **4** gebildet. Bimolekulare Reaktion von zwei Cyclohexylradikalen führt zum Kettenabbruch. Dabei wird durch Rekombination Cyclohexylcyclohexan gebildet. Radikal-Radikal-Reaktionen der Radikale **7** bzw. **7a** mit Radikal **6** tragen offensichtlich nicht wesentlich zum Kettenabbruch bei, da die Wasserstoffübertragungsreaktion (4.2) bzw. (4.4) um Größenordnungen schneller ist. Die Anwendung des Quasistationaritätsprinzips liefert die Gleichungen (5) und (6).

Einsetzen von Gl. (5) in (6) gibt Gl. (7).

$$[6] = (k_i/k_t)^{1/2} [1]^{1/2} [2]^{1/2} \quad (5)$$

$$\frac{d[7a]}{dt} = k_1 [6] [2] - k_{-1} [7a] - k_3 [7a] [1] = 0 \quad (6)$$

$$[7a] = \frac{k_1(k_i/k_t)^{1/2} [1]^{1/2} [2]^{3/2}}{k_{-1} + k_3 [1]} \quad (7)$$

Für die Geschwindigkeit der Bildung des Additionsprodukts **3** gilt Gl. (8). Einsetzen von Gl. (7) in (8) ergibt Gl. (9), die mit der experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (1.3) übereinstimmt mit Gl. (10) als Ausdruck für die experimentelle Pseudoreaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_a .

$$\frac{d[\mathbf{3}]}{dt} = k_3 [\mathbf{7a}] [\mathbf{1}] \quad (8)$$

$$\frac{d[\mathbf{3}]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot (k_i/k_t)^{1/2} [\mathbf{1}]^{3/2} [\mathbf{2}]^{3/2}}{k_{-1} + k_3 [\mathbf{1}]} \quad (9)$$

$$k'_a = \frac{k_3 \cdot k_1 (k_i/k_t)^{1/2} [\mathbf{1}]^{3/2}}{k_{-1} + k_3 [\mathbf{1}]} \quad (10)$$

Die Reaktionsordnung m_a bezüglich **1** für die Bildung des Additionsprodukts **3** bewegt sich demnach zwischen $1/2$ für $k_{-1} \ll k_3 [\mathbf{1}]$ und $3/2$ für $k_{-1} \gg k_3 [\mathbf{1}]$.

Für die Konkurrenzreaktion, die zur Isomerisierung von **2** führt, ergeben sich entsprechend Gl. (11) und (12).

$$\frac{d[\mathbf{4}]}{dt} = k_2 (k_i/k_t)^{1/2} [\mathbf{1}]^{1/2} [\mathbf{2}]^{3/2} \quad (11)$$

$$k'_b = k_2 (k_i/k_t)^{1/2} [\mathbf{1}] \quad (12)$$

Division von Gl. (11) durch (9) gibt Gl. (13), eine lineare Beziehung für die relative Geschwindigkeit der Bildung der Produkte **3** und **4**. Gl. (13) wird exzellent erfüllt, wie die experimentellen Ergebnisse bei 450°C (Abb. 5) zeigen.

$$\frac{[\mathbf{4}]}{[\mathbf{3}]} = \frac{k_2}{k_1} + \frac{k_2 \cdot k_{-1}}{k_1 \cdot k_3} \cdot \frac{1}{[\mathbf{1}]} = 0,432 + \frac{2,693}{[\mathbf{1}]} \quad (\text{bei } 450^\circ\text{C}) \quad (13)$$

Mit Beziehung (13) stehen experimentelle relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 450°C zur Verfügung. Das Gleichgewicht $K_1 = k_1/k_{-1}$ kann aus den thermochemischen Daten der Tab. 3 berechnet werden und ebenso k_i/k_{-1} (Tab. 3). Damit können aus den experimentellen Daten bei 450°C (Tab. 2) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden (Tab. 4). Die Werte sind von vernünftiger Größe,

Tabelle 3 Thermochemische Daten von Cyclohexan **1**, Oct-2-en **2**, 1-Cyclohexyl-octan **3a**, Cyclohexyl **6**, Oct-2-yl **7** und 1-Cyclohexyl-oct-2-yl-Radikal **7a**^{a)}

	ΔH_f° (298)	S° (298)	C_p° (298)	C_p° (700)
1	-123,2	298,4	106,3	254,8
2	-83,0	462,8	178,2	334,5
3a	-295,6	614,3	298,6	605,4
6	69 ^{b)}	321	104,9	244,8
7	-16 ^{b)}	486 ^{c)}	187,4 ^{c)}	348,4 ^{c)}
7a	-104 ^{b)}	638 ^{c)}	297,2 ^{c)}	595,4 ^{c)}

^{a)} Wenn nicht anders vermerkt, aus Lit. [9]. Bildungsenthalpien ΔH_f° (kJ/mol). Entropien S° und Wärmekapazitäten C_p° (J/mol · K) bezogen auf 1 atm. Standardzustand. In Klammern Temperatur (K). ^{b)} Berechnet unter Verwendung der Bindungsdissoziationsenergie einer sek. C,H-Bindung von 410 kJ/mol [10]. ^{c)} Berechnet nach BENSON [11].

Tabelle 4 Kinetische und Gleichgewichtsdaten der Radikalkettenreaktion von Cyclohexan und Oct-1-en

log K (723 K)			
	log K [l · mol ⁻¹ · s ⁻¹] (723 K)	E _A [kJ/mol] ^{c)}	log A [l · mol ⁻¹ · s ⁻¹] ^{d)}
k _i /k _{-i}	-16,2 ^{a)}		
k ₁ /k ₋₁	0,898 ^{a)}		
k ₁	6,28	21	7,8
k ₋₁	5,38 ^{b)}	100	13,5 ^{b)}
k ₂	5,91	17	7,1
k ₃	4,59	50	8,2

^{a)} berechnet aus den thermochemischen Daten der Tab. 3. ^{b)} k₋₁ [s⁻¹]. ^{c)} berechnet aus k(723 K) unter Benutzung der angegebenen A-Faktoren. ^{d)} Abgeschätzt nach [11] und unter Benutzung von [12]. Iterativ angepaßt an Meßergebnisse (Tab. 2).

wie ein Vergleich mit Literaturdaten analoger Reaktionen zeigt [12]. Unter Annahme plausibler A-Faktoren [11] sind daraus die Arrhenius-Parameter iterativ zu berechnen, so daß die Gesamtreaktion über den Meßbereich gut beschrieben werden kann (Tab. 2 und 4).

Ein besonderes Wort verdient der Zusammenhang des Gleichgewichts k_i/k_{-i} und das Verhältnis von k_i/k_t. Die Kettenabbruchreaktion mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_t setzt sich zusammen aus Rekombination und Disproportionierung der Cyclohexylradikale **6** im Verhältnis ca. 1:1 [12]. Da die Rückreaktion der Kettenstartreaktion mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{-i} eine Disproportionierung der sekundären Alkylradikale **6** und **7** darstellt, für die in erster Näherung die gleiche Geschwindigkeitskonstante wie für diejenige der Radikale **6** anzunehmen ist, kann man abschätzen, daß k_t ≈ 2k_{-i}. Eine sehr viel größere Unsicherheit liegt in den Bildungsenthalpien (± 3 kJ/mol) und Bildungsentropien (± 13 J · mol⁻¹ · K⁻¹) der Alkylradikale [10]. Bei der Simulierung unserer kinetischen Daten sind wir deshalb davon ausgegangen, daß k_i/k_{-i} – aus den thermochemischen Daten der Tab. 3 berechnet – in erster Näherung gleich k_i/k_t ist. Der damit verbundene Fehler wirkt sich natürlich direkt auf die übrigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus, die mit dem so gewählten Wert für k_i/k_t aus den Produkten der Gl. (10) und (12) berechnet werden.

Unsere Ergebnisse sind besser mit den höheren Werten für die Bildungsenthalpien der Alkylradikale [10] zu beschreiben als mit den um ca. 10 kJ/mol niedrigeren Werten, die McMILLEN [13] angibt. Letztere führen zu Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Addition k₁ und Wasserstoffabstraktion k₂, die um ca. eine Größenordnung zu klein sind [3].

Da die Aktivierungsenergie der Radikal-Radikalreaktionen k_t bzw. k_{-i} eine Aktivierungsenergie 0 kJ/mol besitzen, kann unter Benutzung von k_i = 10⁹ l · mol⁻¹ · s⁻¹ [11] für die Startreaktion eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_t = 6 × 10⁻⁸ l · mol⁻¹ · s⁻¹ geschätzt werden, eine äußerst langsame Reaktion, die gemessen werden kann, weil sie eine sehr effektive Radikalkettenreaktion startet.

Selektivität

Die Regioselektivität der Addition von **1** an **2** zu den beiden Regioisomeren **3a** und **3b** ist trotz der hohen Temperatur bemerkenswert hoch. Überraschend ist, daß die Temperatur die Selektivität kaum beeinflußt (Abb. 6), eine Beobachtung, die wir auch bei anderen Alkenen machten [1]. Offensichtlich kompensieren sich die Temperatur-

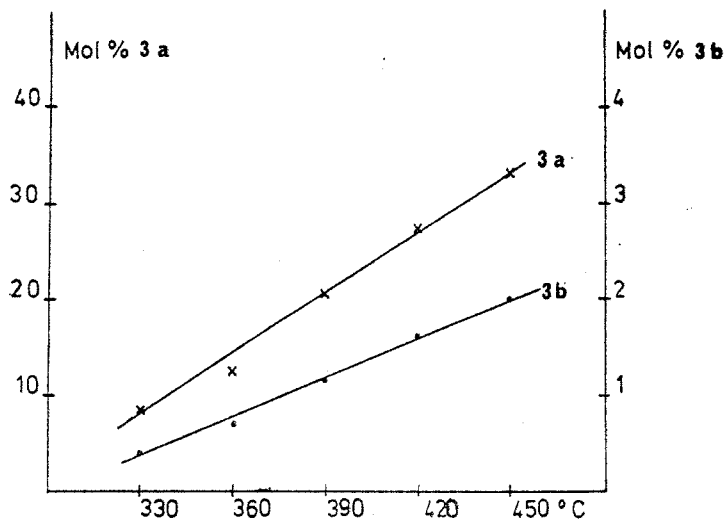


Abb. 6 Regioselektivität der Addition von Cyclohexan an Oct-1-en in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druck von 200 bar und 3 min. Reaktionszeit.

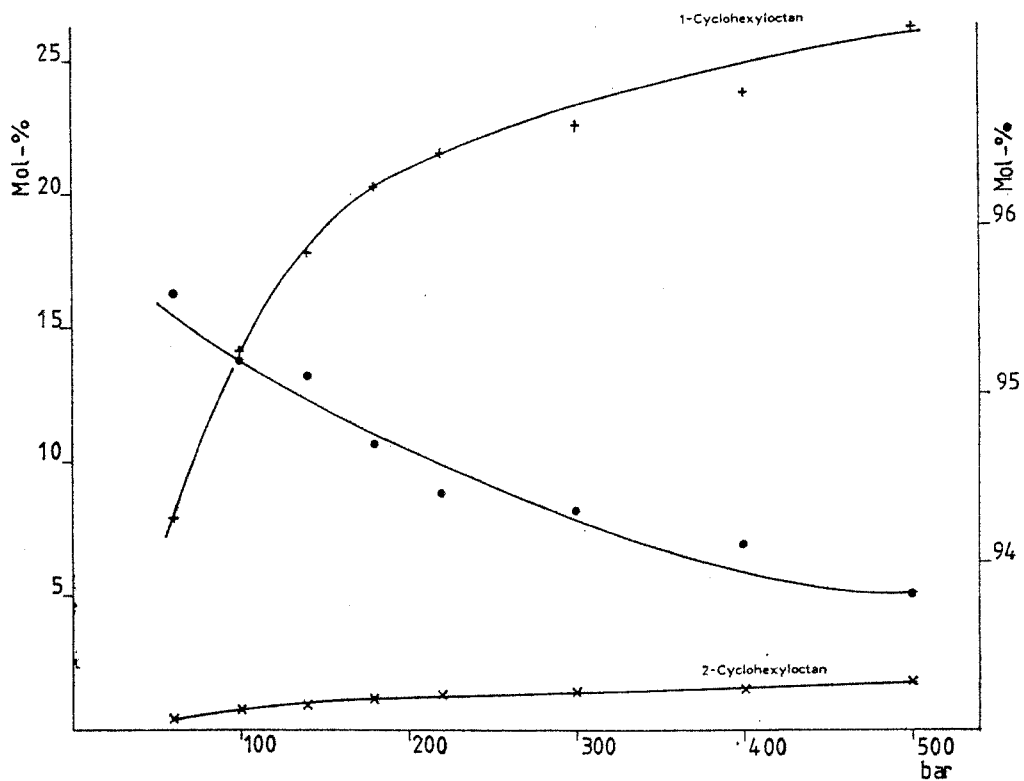


Abb. 7 Einfluß des Drucks auf die Addition von Cyclohexan an Oct-1-en bei 450°C und 1 min Reaktionszeit. Linke Ordinate: Bildung 1-Cyclohexyloctan und 2-Cyclohexyloctan. Rechte Ordinate: Anteil an 1-Cyclohexyloctan an der Summe der Cyclohexyloctane (● ●).

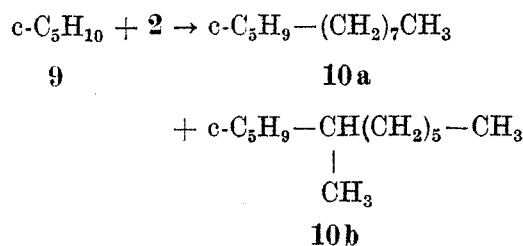
einflüsse auf die verschiedenen Elementarreaktionen so, daß im Ergebnis für die Gesamtreaktion die Regioselektivität über den großen Temperaturbereich von 330–450°C praktisch konstant ist. Dagegen beeinflusst der Druck in geringem Maße die Regioselektivität (Abb. 7). Mit steigendem Druck sinkt das Verhältnis $3a/3b = 95,5/4,5$ bei 80 bar auf $93,8/6,2$ bei 500 bar. Dieser Selektivitätseffekt wird durch die mit der Druckänderung verbundene Erhöhung der Konzentration an 1 bewirkt. Der gleiche Effekt

wird erzielt, wenn bei konstantem Druck durch Zusatz von Benzen die Konzentration an **1** variiert wird. Der beobachtete Effekt ist leicht verständlich bei Betrachtung der Konkurrenzreaktion (14).

$$\frac{d[\mathbf{3a}]}{d[\mathbf{3b}]} = \frac{k_{3,a} \cdot k_{1,a} \cdot (k_{-1,b} + k_{3,b} [\mathbf{1}])}{(k_{-1,a} + k_{3,a} [\mathbf{1}]) \cdot k_{3,b} \cdot k_{1,b}} \quad (14)$$

Der Einfluß der Konzentration von **1** auf die Regioselektivität ergibt sich aus dem Summenterm. Da der relative Anteil an **3b** mit steigender Konzentration an **1** ansteigt, muß $k_{3,a}/k_{-1,a} > k_{3,b}/k_{1,b}$.

Die Addition von Cyclopentan **9** an Alken **2** zeigt eine geringfügig niedrigere Regioselektivität als diejenige von **1**. Das Verhältnis der beiden regioisomeren Additionsprodukte **10a/10b** beträgt 94,0:6,0 ($\pm 0,1$) bei einem Druck von 200 bar im Temperaturbereich von 340–440°C.



Addition von Cyclopentan und Cyclohexan in einer Konkurrenzreaktion an Alken **2** zeigt eine geringe Selektivität, aber interessanterweise eine isoselektive Temperatur [14] von 380°C. Cyclopentan wird unterhalb von 380°C etwas schneller an **2** addiert. Der relative Anteil an Cyclohexanadditionsprodukt steigt mit steigender Temperatur, und oberhalb von 380°C wird **1** schneller addiert. Die Differenz der Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger = 3,7 \text{ kJ/mol}$ entspricht dem Unterschied der Bindungsdissoziationsenergie einer C–H-Bindung in Cyclohexan und Cyclopentan [13]. Offensichtlich stellt sich unter Quasistationaritätsbedingungen ein Verhältnis der Cycloalkylradikale ein, das thermodynamisch kontrolliert ist.

Diskussion

Die Komproportionierung von Alkanen und Alkenen zu zwei Alkylradikalen ist eine allgemeine Methode zur Generierung von Alkylradikalen. Sie ist eine sehr langsame Reaktion mit hoher Aktivierungsenergie [2]. Trotzdem ist sie in der Lage, eine relativ schnelle und sehr effektive Radikalkettenreaktion zu starten, da alle Elementarreaktionen mit Ausnahme der Kettenabbruchreaktion durch die hohe Reaktionstemperatur stark beschleunigt werden. So ist in der hier untersuchten Reaktion das Alken **2** bei 450°C nach 1000s Reaktionszeit praktisch vollständig umgesetzt (Abb. 2). Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß allylartige Radikale **8** bei hohen Temperaturen in der Lage sind, die Radikalkette durch Wasserstoffabstraktion von Alkan **1** fortzupflanzen.

Häufig wird die Meinung vertreten, daß organische Reaktionen bei relativ hohen Temperaturen unselektiv und damit ziemlich nutzlos seien. Dabei scheinen aber gerade die große Variationsbreite von Druck und Temperatur unter überkritischen Bedingungen zur Reaktionslenkung vielfältige Möglichkeiten zu bieten. So reagiert Cyclohexylradikal **6** mit Alken **2** unter Addition zu **7a** und unter Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms zu **8**. Das Verhältnis dieser beiden Konkurrenzreaktionen kann durch Temperatur und Druck über einen weiten Bereich gesteuert werden. Auf der anderen Seite zeigen unsere Ergebnisse, daß die Regioselektivität der Addition von **1** an **2** über den außerordentlich großen Temperaturbereich von 330–450°C praktisch konstant ist.

Die Untersuchungen wurden mit einem sehr einfachen, aus kommerziell erhältlicher HPLC-Ausrüstung aufzubauenden Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor durchgeführt (Abb. 8). Dieser Reaktor ist für kinetische und mechanistische Untersuchungen aber auch für präparative Anwendungen unter überkritischen Bedingungen ein nützliches und sehr flexibel einsetzbares Werkzeug.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit und dem Fonds der Chemischen Industrie für Chemikalienspenden. Herrn F. Bangert und Herrn D. Neemeyer danke ich für technische Assistenz.

Beschreibung der Versuche

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 Spectra Physics 4270; Massenspektrometrie: Finnegan MAT 212 mit GC Varian 3700, 70 eV.

Ausgangssubstanzen

Oct-1-en **2** (Merck) wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Cyclohexan **1** (Baker p.A.) und Cyclopentan **9** (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

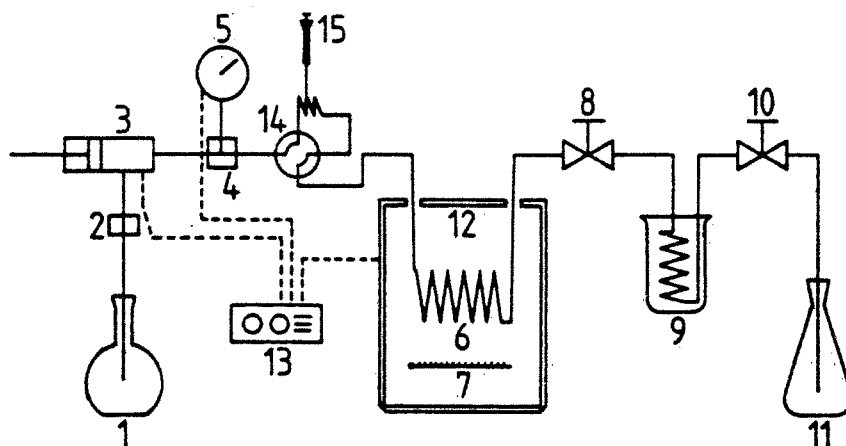


Abb. 8 Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor für die Umsetzung von Cyclohexan mit Oct-1-en.

Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor [1, 15] (Abb. 8)

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.

Vorversuche

Für die Vorversuche wurde eine Stammlösung genutzt. 11,2 g (0,1 mol) Oct-1-en **2** wurden unter Stickstoff mit 7,1 g n-Dekan als innerem Standard mit sauerstofffreiem Cyclohexan **1** zum Liter aufgefüllt. **1** wurde durch mehrstündiges Durchperlen von Stickstoff vom Sauerstoff befreit.

Einfluß von Luftsauerstoff

Obige Stammlösung wurde bei 400°C und 200 bar mit unterschiedlichen Verweilzeiten durch den HP-HT-Reaktor gepumpt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde luftgesättigte Stammlösung umgesetzt.

Die Proben wurden kapillargaschromatographisch analysiert und die Produkte **3** quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt.

Einfluß von 2,3-Diphenylbutan **5**

Der Stammlösung von **2** in **1** (1:100) wurden 0,5 mol 2,3-Diphenylbutan **5** pro mol **2** zugesetzt und im HP-HT-Reaktor unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch die Stammlösung selbst umgesetzt. Die Proben wurden wie üblich analysiert.

Kinetische Messungen

Es wurde eine frisch hergestellte Lösung von 0,1 mol/l Oct-1-en in sauerstofffreiem Cyclohexan mit n-Dekan (Merck) und Naphthalen (Merck p. A.) als innere Standards (jeweils ca. 50% der eingesetzten Menge an Oct-1-en) benutzt. Von dieser Lösung wurden 40 ml unter Luftausschluß im HP-HT-Reaktor (Abb. 8) bei konstantem Druck und mit konstanter Fließrate umgepumpt, d.h. die Eduktlösung wurde im Auffanggefäß 11 vorgelegt, in das auch mit konstanter Fließrate die Produktlösung zurückläuft. Zur Vermischung wird mittels Magnetrührer gerührt. Auffanggefäß 11 wird unter Stickstoff gehalten. Das Volumen der Lösung $V_{\text{Lösung}}$, das Volumen der Reaktionszone V_{R} und die Gesamtpumpzeit t_{gesamt} erlauben die Bestimmung der Reaktionszeit t_{R} unter Berücksichtigung der Dichte ρ_{R} von **1** unter den Reaktionsbedingungen und der Dichte $\rho_{\text{Lösung}}$ der Reaktionslösung.

$$t_{\text{R}} = \frac{t_{\text{gesamt}} \cdot V_{\text{R}} \cdot \rho_{\text{R}}}{V_{\text{Lösung}} \cdot \rho_{\text{Lösung}}} \quad (15)$$

In festgelegten zeitlichen Abständen wurden Proben (0,5 ml) entnommen und gaschromatographisch analysiert. Von jeder Probe wurden drei Analysen durchgeführt gegen Naphthalen als innerem Standard. Es wurden **2**, **3a** und **3b** quantitativ bestimmt. Die relative Standardabweichung betrug für **2** und **3a** $< 1\%$, für **3b** $< 2\%$. Die Dichte von **1** unter den Reaktionsbedingungen ist aus [16] zu entnehmen.

Aus den Zeit-Umsatzkurven wurde nach der Halbwertszeitmethode die Reaktionsordnung bezüglich **2** bestimmt [17]. Regressionsanalyse ergab für die verschiedenen Versuche (siehe Tab. 3) folgende Werte: 1) $n = 1,55$; 2) $n = 1,52$; 6) $n = 1,5$; 7) $n = 1,4$; 8) $n = 1,5$. Die integrierte Gleichung für eine Reaktion $3/2$. Ordnung lautet:

$$2 \left(\frac{1}{[\mathbf{2}]^{1/2}} - \frac{1}{[\mathbf{2}]_0^{1/2}} \right) = kt; \quad (16)$$

Eine Auftragung der Meßwerte entsprechend Gl. 16 gibt Geraden (Abb. 3) mit Korrelationskoeffizienten besser als 0,99. Das thermische Cracken des Produkts **3** als Folgereaktion wurde im kineti-

schen System nicht berücksichtigt, da n-Decan — zur Kontrolle dem Reaktionssystem zugesetzt — bei 450°C über die Gesamtreaktionszeit nur zu max. 9% abgebaut wurde. Das heißt, diese Folgereaktion fällt nur zu einem geringen Prozentsatz und bei hohen Umsätzen ins Gewicht.

Der Druck wurde bei 450°C im Bereich von 80—300 bar in Schritten von 40 bar variiert. Die Ergebnisse für das Verhältnis der Produkte **3** und **4** sind in Abb. 5 zusammengestellt.

Konkurrierende Addition von **1** und Cyclopentan **8** an **2**

Eine Lösung von 1 mol **1**, 1 mol **8**, 0,02 mol **2** und 1,27 g Naphthalen als innerem Standard wurde unter Luftausschluß bei einem Druck von 200 bar und einer Reaktionszeit von ca. 2 min. im Temperaturbereich von 340—450°C durch den HP-HT-Reaktor gepumpt. Der Umsatz betrug zwischen 2% (340°C) und 25% (450°C). Das Verhältnis der Addukte **10/3** betrug: 1,043 (340°C); 1,015 (360°C); 1,0 (380°C); 0,989 (400°C); 0,962 (425°C); 0,925 (450°C).

Präparative Darstellung von 1-Cyclohexyloctan **3a**

200 ml (2 mol) **1** und 22,4 g (0,2 mol) **2** wurden im HP-HT-Reaktor bei 450°C, 200 bar und einer Reaktionszeit von ca. 10 min umgesetzt. Einengen am Rotationsverdampfer gab 19 g Rohprodukt. Destillation über eine Vigreuxkolonne gab 9 g einer Fraktion, 126—132°C (15 Torr), die zu 95% aus **3** bestand. Ausbeute 23%. Rektifikation über eine Spaltrohrkolonne gab reinstes **3a**, Kp. 122,9°C/10 Torr.

Literaturverzeichnis

- [1] IV. Mitt.: METZGER, J. O.; KLENKE, K.; HARTMANN, J.; EISERMANN, D.: Chem. Ber. **119** (1986) 508.
- [2] HARTMANN, J.; KLENKE, K.; METZGER, J. O.: Chem. Ber. **119** (1986) 488.
- [3] METZGER, J. O.: Angew. Chem. **95** (1983) 915; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22** (1983) 885; Angew. Chem. Suppl. **1983**, 1256.
- [4] HARMONY, J. A. K.: Meth. Free Radical Chem. **5** (1974) 101.
- [5] Einige Ergebnisse wurden in [3] benutzt.
- [6] CADOGAN, J. I. G.; HEY, D. H.; ONG, S. H.: J. Chem. Soc. **1965**, 1939.
- [7] RÜCHARDT, C.; BECKHAUS, H.-D.: Angew. Chem. **92** (1980) 417; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19** (1980) 429.
- [8] DOCKNER, T.: Angew. Chem. **100** (1988) 699; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 679.
- [9] STULL, D. R.; WESTRUM jr., E. F.; SINKE, G. C.: The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, New York: Wiley, 1969.
- [10] RUSSEL, J. J.; SEETULA, J. H.; GUTMAN, D.: J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 3092.
- [11] BENSON, S. W.: Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., New York: Wiley 1976.
- [12] KERR, J. A.; MOSS, S. J.; CRC Handbook of Biomolecular and Termolecular Gas Reactions, Boca Raton, Florida: CRC Press 1981.
- [13] McMILLEN, D. F.; GOLDEN, D. M.: Ann. Rev. Phys. Chem. **33** (1982) 493.
- [14] GIESE, B.: Acc. Chem. Res. **17** (1984) 438.
- [15] KÖLL, P.; METZGER, J. O.: Angew. Chem. **90** (1978) 802; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17** (1978) 754.
- [16] KERIMOV, A. M.; APAEV, T. A.: Teplofiz. Svoistra Veshchestr. Mater. (Thermophys. Prop. of Subst.) No. 5, 26—46 (1972).
- [17] SCHWETLICK, R.: Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1971.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1990 bzw. 23. Mai 1990.

Anshr. d. Verf.: Priv. Doz. Dr. J. O. METZGER, Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Str. 9—11, W-2900 Oldenburg