

CHEMISCHE BERICHTE

Sonderdruck

Thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene, IV¹⁾

Regioselektivität der Addition von Cyclohexan an 1,2-disubstituierte Alkene

Jürgen O. Metzger*, Kurt Klenke, Jörg Hartmanns und Doris Eisermann

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

Eingegangen am 28. Juni 1985

Alkane können in einer freien Radikalkettenreaktion an Alkene addiert werden („An-Reaktion“). Die Regioselektivität der Addition von Cyclohexan an (*E*)-3-Alkyl-substituierte Acrylsäure-methylester wurde bei 300–450°C gemessen. Das Verhältnis der beiden Regioisomeren **3** und **4** korreliert mit sterischen Substituentenkonstanten E_s . Die relativen Geschwindigkeiten der Addition des Cyclohexylradikals an das Alken und die β -Spaltung des Adduktradikals in Konkurrenz zur H-Übertragung von Cyclohexan bestimmen das Verhältnis der Regioisomeren. Eine geringe Temperaturabhängigkeit der Regioselektivität wurde beobachtet. Die An-Reaktion kann in bezug auf die Produkte **3** und **4** bei 450°C selektiver sein als radikalische Additionsreaktionen bei Raumtemperatur. Die Regioselektivität der Addition von Cyclohexan an Zimtsäure-methylester bei 360–420°C zeigt einen geringen polaren Substituenteneffekt. Elektronenziehende Substituenten vergrößern das Produktverhältnis **4/3**.

Thermal Addition of Alkanes to Alkenes, IV¹⁾

Regioselectivity in the Addition of Cyclohexane to 1,2-Disubstituted Alkenes

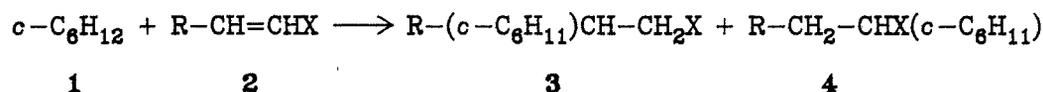
Alkanes can be added to alkenes in a free radical chain reaction („ane reaction“). Regioselectivity in the addition of cyclohexane to (*E*)-3-alkyl substituted methyl acrylates have been measured at 300–450°C. The ratio of the two regioisomers **3** and **4** shows a correlation with steric substituent constants E_s . Relative rates of the addition of cyclohexyl radical to the alkene and β -scission of the adduct radical versus H-transfer from cyclohexane are determining the ratio of the regioisomers. A minor temperature dependence of regioselectivity has been observed. In relation to the products **3** and **4**, ane reaction at a temperature of 450°C can be more selective than radical addition reaction at room temperature. Regioselectivity of the addition of cyclohexane to methyl cinnamate at 360–420°C shows a slight polar substituent effect. Electron withdrawing substituents have been shown to increase product ratio **4/3**.

Die „An-Reaktion“ ist die thermisch initiierte Addition von Alkanen an Alkene, die im allgemeinen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird und als freie Radikalkettenreaktion verläuft²⁾. Mit steigender Temperatur ist meist ein Verlust an Selektivität verbunden. Daher ist es bemerkenswert, daß die An-Reaktion selbst bei Temperaturen von 450°C in vielen Fällen sehr selektiv verläuft. So addiert die Alkankomponente an 1,1-disubstituierte Alkene wie Methacrylsäure-methylester ausschließlich im Sinne einer Anti-Markownikow-Addition³⁾. Die Regioselektivität der Reaktion wurde bisher noch nicht systematisch unter-

sucht. Andererseits ist die Selektivität der Addition von Alkylradikalen an Acrylester sehr genau untersucht⁴⁾. Wir wählten daher Acrylester zum Studium des Einflusses der Substituenten an der Doppelbindung auf die Selektivität der Addition.

1. Regioselektivität der Addition von Cyclohexan (1) an Acrylester 2

Bei der Umsetzung des Alkans 1 mit (*E*)-3-Alkylacrylsäure-methylester 2 werden die beiden isomeren Additionsprodukte 3 und 4 gebildet, die unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.



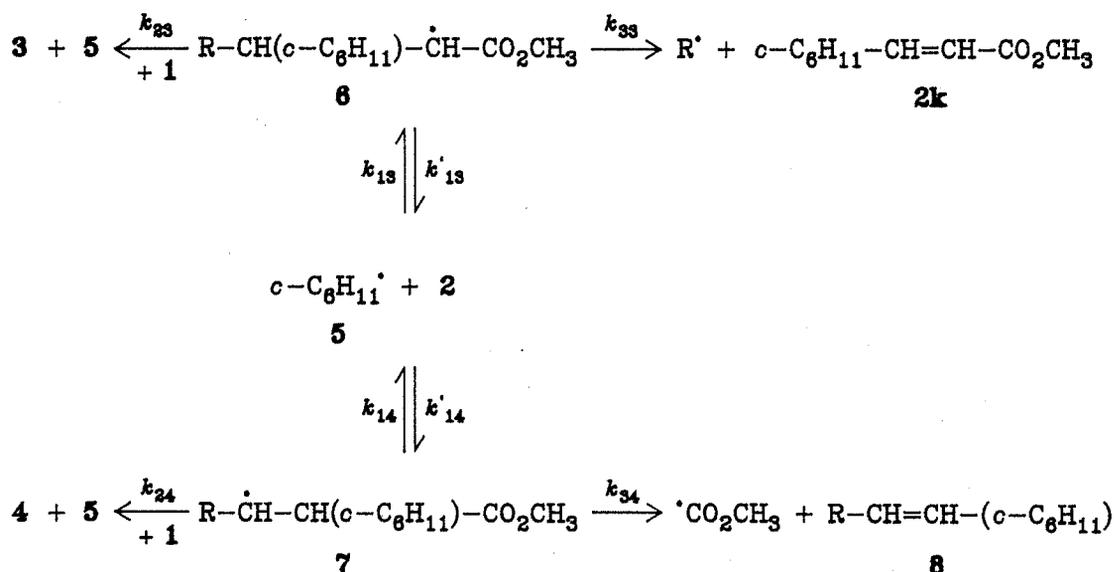
X = CO₂CH₃, R siehe Tab. 1

Tab. 1. Addition von Cyclohexan (1) an Alkene 2a–p^{a)}

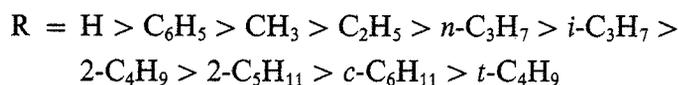
	R	[3] ^{b)}	[4] ^{b)}	[2k] ^{b)}	[3]/[4]	[3]/[4] ^{h)}
a	H	54.3	3	d)	18.2	500
b	— ^{c)}	35	1.7	d)	20.6	—
c	Me	16.4	5.2	d)	3.2	11
d	Et	8.1	4.4	5	1.8	7.3
e	<i>n</i> -C ₃ H ₇	2.7	1.7	d)	1.6	—
f	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	e)	e)	d)	1.0	—
g	<i>i</i> -Pr	0.7	2.0	3.2	0.3	3.0
h	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)-	0.4	1.8	2.3	0.2	—
i	C ₃ H ₇ CH(CH ₃)-	0.4	1.9	1.9	0.2	—
k	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	0.3	0.9	—	0.4	—
l	<i>t</i> -Bu ^{d)}	d)	1.9	1.6	—	<0.25
m	C ₆ H ₅	7.2	17.7	—	0.40 ± 0.01 ^{g)}	0.11
n	4-MeC ₆ H ₄	7.6	18.0	—	0.42 ± 0.02 ^{g)}	—
o	4-MeOC ₆ H ₄	6.0	13.8	—	0.43 ± 0.02 ^{g)}	—
p	4-ClC ₆ H ₄	11	29.7	—	0.36 ± 0.02 ^{g)}	—

a) Reaktionsbedingungen: $T = 400^\circ\text{C}$; [1] = 5 mol/l; Reaktionszeit ca. 1 min. — b) mol-%, bezogen auf eingesetzten Acrylester 2. — c) Propiolsäure-methylester. — d) Konnte nicht nachgewiesen werden. — e) Wurde nicht bestimmt. — f) Reaktionszeit ca. 6 min. — g) 360–420°C. — h) Ergebnisse der Addition von 5 an 2 bei Raumtemperatur^{4,6)}.

Die Bildung der Produkte erfolgt in einer Radikalkettenreaktion²⁾, in der primär gebildete Alkylradikale 5 an Alken 2 unter Bildung der Adduktradikale 6 und 7 addieren, die in einer Wasserstoffübertragungsreaktion mit 1 zu den Produkten 3 und 4 reagieren können. Die Adduktradikale 6 und 7 können außerdem in einer Konkurrenzreaktion unter β -Spaltung — einerseits unter Rückbildung von Alken 2 und Radikal 5, andererseits unter Bildung der neuen Alkene 8 bzw. 2k — reagieren. Weiterhin werden Produkte einer formalen β -Abspaltung eines H-Atoms aus Adduktradikal 7 beobachtet. Über diese Reaktion wissen wir noch wenig. Sie soll deshalb hier nicht behandelt werden.



Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Halbquantitativ kann für die Geschwindigkeit der Produktbildung in Abhängigkeit vom Substituenten R folgende Reihenfolge angegeben werden:



Mit steigendem sterischen Effekt des Substituenten R sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Ausnahme macht der Phenylsubstituent. In der gleichen Richtung sinkt in recht guter Korrelation mit den sterischen Substituentenkonstanten E_s ⁵⁾ (1) das Verhältnis der Produkte **3** und **4**, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Giese⁴⁾, der die Regioselektivität der Addition von Radikal **5** an Acryl-ester **2** bei Raumtemperatur untersuchte.

$$\log[3]/[4] = 0.84 \cdot E_s + 0.46 \quad (r = 0.97) \quad (1)$$

Ein quantitativer Vergleich zeigt, daß die Selektivität bezüglich der Produkte **3** und **4** bei den höheren Reaktionstemperaturen der An-Reaktion erwartungsgemäß geringer ist, jedenfalls wenn R eine primäre Alkylgruppe ist. Ist R jedoch eine sekundäre oder tertiäre Alkylgruppe, dann dreht sich das Bild völlig um. Für R = *i*-Pr wird eine genau entgegengesetzte Regioselektivität gefunden, und für R = *t*-Bu wird in der An-Reaktion ausschließlich Produkt **4** beobachtet, während die Reaktion bei Raumtemperatur ein Verhältnis $3/4 = 0.25$ ⁴⁾ zeigt (Tab. 1). Bezüglich der Additionsprodukte **3** und **4** ist also die Addition von Alkan **1** an Alken **2** bei 450°C um ein vielfaches selektiver als bei Raumtemperatur. Dies erklärt sich einfach aus der Tatsache, daß bei 450°C Adduktradikal **6** hochselektiv unter β -Spaltung zu Alken **2k** zerfällt.

Die β -Spaltung zu Alken **2k** wird auch bei R = Et beobachtet, nicht jedoch bei R = Me, *n*-Pr, *n*-Hex. Für R = Me kann diese Beobachtung mit der hohen Aktivierungsenergie der Abspaltung eines Methylradikals erklärt werden. Für

R = *n*-Pr, *n*-Hex scheint eine intramolekulare 1,5-H-Verschiebung im Adduktradikal **6** die langsamere β -Spaltung zu unterdrücken.

Die β -Spaltung von Adduktradikal **7** zu Alken **8** ist eine vergleichsweise langsame Reaktion. Bei Alken **2m** werden bei 420°C lediglich 2% **8m**, bezogen auf die Summe der Produkte **3m** und **4m**, beobachtet. Diese Reaktion spielt daher bei der Frage der Regioselektivität der Additionsreaktion praktisch keine Rolle und wird deshalb in diesem Zusammenhang nicht weiterbetrachtet.

In Tab. 1 wurde zusätzlich die Addition von **1** an Propiolsäure-methylester (**2b**) aufgenommen. Diese Reaktion zeigt eine nur geringfügig höhere Regioselektivität als die Addition von **1** an **2a**. Es scheint, daß wesentlich die Substituenten das Verhältnis der Produkte **3** und **4** beeinflussen und die Frage einer Doppel- oder Dreifachbindung sekundär ist.

Bemerkenswert ist die geringe Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der beiden Produkte **3** und **4**, in Abb. 1 über einen Temperaturbereich von 150°C gezeigt.

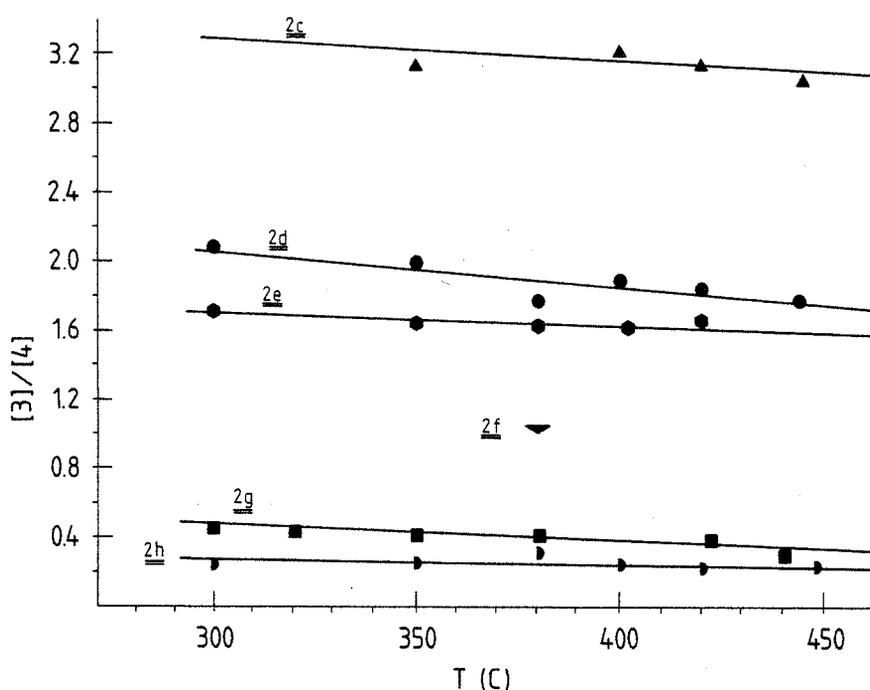


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Regioselektivität der Addition von Cyclohexan (**1**) an Alkene **2**, 5 mol/l **1**, Reaktionszeit ca. 1 min

Diese geringe Temperaturabhängigkeit ist gut mit der konkurrenzkinetischen Beziehung (2) zu verstehen²⁾. Die Differenzen der Aktivierungsenergien der verschiedenen Terme kompensieren sich offensichtlich gegenseitig.

$$\frac{[3]}{[4]} = \frac{k_{23} \cdot k_{13}^{1/2} \cdot (k_{24}[1] + k'_{14} + k_{34})^{1/2}}{k_{24} \cdot k_{14}^{1/2} \cdot (k_{23}[1] + k'_{13} + k_{33})^{1/2}} \quad (2)$$

Über das Verhältnis der Produkte entscheiden sowohl die Additionsreaktion als auch im produktbildenden Schritt die Wasserstoffübertragung. Zusätzlich wirken sich über den Summen-Term die verschiedenen β -Spaltungen aus. Der steri-

sche Effekt des Substituenten R wirkt sich auf die Bildung beider Additionsprodukte **3** und **4** aus. Bei Produkt **3** wird die Addition, bei Produkt **4** die H-Abstraktion im produktbildenden Schritt beeinflusst, d. h. mit zunehmender Größe von R verlangsamt.

2. Regioselektivität der Addition von Cyclohexan (**1**) an Zimtsäure-methylester **2m-p**

Die Addition von Alkan **1** an die Alkene **2m-p** wurde im Temperaturbereich von 360–420°C untersucht. Die Ergebnisse enthält Tab. 1.

Bevorzugt wird in allen untersuchten Beispielen das Isomere **4** gebildet, bei dem intermediär das Benzylradikal **7** durchlaufen wird. Unsere Ergebnisse korrelieren auch hier sehr gut mit der bei Raumtemperatur bestimmten Regioselektivität der Addition (Tab. 1)⁶. Der Einfluß der Substituenten am Phenylring auf die Regioselektivität ist sehr gering. Elektronenziehende Substituenten erhöhen den Anteil an Produkt **4**, elektronenschiebende den Anteil an Produkt **3** geringfügig. Die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses ist auch in diesen Beispielen gering und im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu erfassen.

Nach Gleichung (2) muß die Regioselektivität auch von der Konzentration des Alkans **1** beeinflusst werden. Diesen Einfluß untersuchten wir am Beispiel des Alkens **2m** (Tab. 2). Mit steigender Konzentration an **1** steigt der Anteil an **4m** relativ zu **3m**. Dies ist mit Gl. (2) verständlich. Mit steigender Konzentration an Alkan **1** nimmt der Einfluß der Wasserstoffübertragung auf das Produktverhältnis $[3]/[4]$ ab. Da aber $k_{23} > k_{24}$ ist, muß der Anteil an Produkt **4** relativ zunehmen.

Tab. 2. Addition von Cyclohexan (**1**) an Zimtsäure-methylester (**1m**). Abhängigkeit des Produktverhältnisses $3m/4m$ von der Konzentration an Alkan **1** (360–400°C)

[1]mol/l	0.4	1.0	2.8	4.0	5.3
$[3m]/[4m]$	0.48 ± 0.02	0.42 ± 0.01	0.405 ± 0.005	0.402 ± 0.001	0.400 ± 0.007

Abschließend ist festzustellen, daß intermolekulare Reaktionen bei vergleichsweise hohen Temperaturen mit beträchtlicher Selektivität möglich sind. In bestimmten Fällen ist sogar eine höhere Selektivität als bei tiefen Temperaturen zu erreichen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Teile der Arbeit wurden gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn F. Bangert für technische Assistenz und Herrn Dr. R. Herbig, BASF-Aktiengesellschaft Ludwigshafen, für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 4160 mit On-Column-Injektor und Carlo Erba Fractovap 2150 mit Split-Injektor; Chrompack 25 m Fused-Silica Kapillare WCOT CP SIL 5 CB; innerer Durchmesser = 0.3 mm; Trägergas Wasserstoff; Integrator

Hewlett-Packard 3390 A. — Massenspektrometrie: Finnegan MAT 212 mit GC Varian 3700, Ionisationsenergie 70 eV.

Ausgangssubstanzen: Acrylsäure-methylester (**2a**), Propiolsäure-methylester (**2b**) und Crotonsäure-methylester (**2c**), alle EGA, wurden vor Gebrauch destilliert. Die Methylester **2d–l** wurden nach *Knoevenagel*⁷⁾ und anschließende extraktive Veresterung der Carbonsäure⁷⁾ dargestellt. (*E*)-2-Pentensäure-methylester (**2d**), Sdp. 51°C/18 Torr (Lit.⁸⁾ 42.7°C/14 Torr), $n_D^{20} = 1.4328$. (*E*)-2-Hexensäure-methylester (**2e**), Sdp. 58°C/18 Torr (Lit.⁹⁾ 56–58°C/13 Torr), $n_D^{20} = 1.4359$. (*E*)-2-Nonensäure-methylester (**2f**), Sdp. 215°C (Lit.¹⁰⁾ 126–128°C/14 Torr). (*E*)-4-Methyl-2-pentensäure-methylester (**2g**), Sdp. 65–66°C/18 Torr (Lit.¹¹⁾ 60–62°C/22 Torr), $n_D^{20} = 1.4330$. (*E*)-4-Methyl-2-hexensäure-methylester (**2h**), Sdp. 165°C, $n_D^{20} = 1.4379$. (*E*)-4-Methyl-2-heptensäure-methylester (**2i**), Sdp. 104°C/60 Torr, $n_D^{20} = 1.4403$. (*E*)-Cyclohexylpropensäure-methylester (**2k**), Sdp. 99°C/15 Torr (Lit.¹²⁾ 92–93°C/11 Torr), $n_D^{20} = 1.4765$. (*E*)-4,4-Dimethyl-2-pentensäure-methylester (**2l**), Sdp. 123–124°C/18 Torr (Lit.⁶⁾ 90–91°C/4–5 Torr). Die Zimtsäure-methylester **2m–p** wurden durch extraktive Veresterung der entsprechenden Zimtsäuren (EGA-Chemie) gewonnen.

Vergleichssubstanzen: **3** und **4** wurden durch Malonestersynthese nach Standardvorschrift⁷⁾ erhalten. 2-Cyclohexylpropansäure-methylester (**4a**), Sdp. 85°C/16 Torr (Lit.⁶⁾ 80–82°C/12 Torr). 2-Cyclohexylbutansäure-methylester (**4c**), Sdp. 102°C/18 Torr (Lit.⁶⁾ 98°C/13 Torr). 2-Cyclohexyl-3-phenylpropansäure-methylester (**4m**), Sdp. 115°C/0.02 Torr, $n_D^{20} = 1.5124$.

Allgemeine Reaktionsdurchführung: 0.10 mol/l des Alkens **2** in Cyclohexan (**1**) wurden unter den in Tab. 1 und 2 angegebenen Versuchsbedingungen durch den Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor²⁾ gepumpt. Als innerer Standard wurde Naphthalin zugesetzt. Die Konzentration an Alkan **1** wurde über den Druck im Reaktor variiert (*pvT*-Daten von Cyclohexan¹³⁾). Im Eluat wurden die Produkte qualitativ durch GC-MS-Kopplung und GC-Retentionszeit identifiziert und gaschromatographisch die quantitative Zusammensetzung bestimmt.

¹⁾ III. Mitteil.: J. Hartmanns und J. O. Metzger, Chem. Ber. **119**, 500 (1986), vorstehend.

²⁾ J. Hartmanns, K. Klenke und J. O. Metzger, Chem. Ber. **119**, 488 (1986).

³⁾ J. O. Metzger, J. Hartmanns und P. Köll, Tetrahedron Lett. **22**, 1891 (1981).

⁴⁾ B. Giese, Angew. Chem. **95**, 771 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 753 (1983).

⁵⁾ R. W. Taft jr. in Steric Effects in Organic Chemistry, Ed. M. S. Newman, S. 556, Wiley, New York 1956.

⁶⁾ St. Lachhein, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1982; B. Giese und S. Lachhein, Chem. Ber. **118**, 1616 (1985).

⁷⁾ Organikum, 13. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.

⁸⁾ E. Buchta und K. Burger, Liebigs Ann. Chem. **576**, 155 (1924).

⁹⁾ B. R. Baker, M. von Querry, S. R. Safir und S. Bernstein, J. Org. Chem. **12**, 144 (1947).

¹⁰⁾ M. Nakayama, Sh. Shinke, Y. Matsushita, S. Ohira und S. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 184 (1979).

¹¹⁾ D. W. Adamson, J. Chem. Soc. **1950**, 855.

¹²⁾ S. S. G. Sircar, J. Chem. Soc. **1928**, 55.

¹³⁾ A. M. Kerimov und T. A. Apaev, Teplofiz. Svoistra Veshchesk. Mater. (Thermophys. Prop. of Subst.) No. 5, 26–46 (1972).