

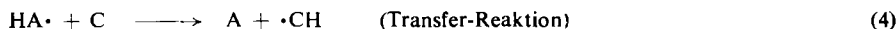
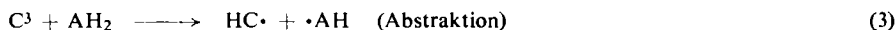
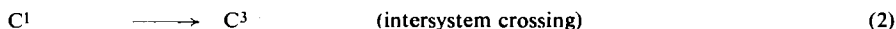
Notiz zum Mechanismus der Photoreduktion von Brenztraubensäure mit Isopropylalkohol

Karl-Gerhard Seifert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Windausweg 2 *)

Eingegangen am 15. Februar 1974

Allgemein läßt sich der Mechanismus der Photoreduktion einer Verbindung C mit einem Wasserstoffdonator AH₂ nach folgendem Schema darstellen¹⁾:



Neben diesen Reaktionsschritten gibt es noch andere, die der Einfachheit halber weggelassen wurden, da sie hier nicht interessieren. Die Schritte (1), (2), (3) und (5) konnten experimentell bewiesen werden²⁾, während die Disproportionierung (6) erst kürzlich gezeigt werden konnte³⁾, nachdem sie lange Zeit als eine mögliche Reaktion in diesem System ausgeschlossen worden war²⁾. Die Transfer-Reaktion (4) wurde postuliert, ohne daß es gelang, einen experimentellen Beweis dafür zu erbringen. Erst mit Hilfe der „Chemisch Induzierten Dynamischen Kernspin-Polarisation“⁴⁾ (CIDNP) konnte diese Behauptung für eine nicht enolisierbare Carbonylverbindung, nämlich Benzaldehyd⁵⁾, experimentell bestätigt werden. In dieser Arbeit soll der Transfer-Schritt (4) für den Fall einer enolisierbaren Carbonylverbindung mit der CIDNP-Spektroskopie bewiesen werden.

Um das Photoreduktionssystem C/AH₂ mit CIDNP untersuchen zu können, muß es besondere Eigenschaften aufweisen, nach denen sich die Wahl der beiden Komponenten richtet. Als Reduktionsmittel (AH₂) wird im allgemeinen Isopropylalkohol benutzt, der zu Aceton (A) oxidiert wird. Damit A polarisiert wird, muß als Partner (HC·) in der Abstraktionsreaktion (3) ein Radikal erzeugt werden, dessen g-Faktor entweder um 10⁻³ kleiner oder größer sein muß als der des 2-Hydroxypropyl-Radikals (g = 2.0031)⁶⁾. Deshalb gelingt es nicht, den Reaktionsschritt (4) im Photoreduktionssystem Aceton – Isopropylalkohol nach-

*) Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, Abt. für Angewandte Physik, D-6000 Frankfurt/M. 80, Postfach 800320.

1) B. M. Monroe und S. A. Weiner, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 450 (1969).

2) J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald und R. B. Martin, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1068 (1959).

3) G. P. Laroff und H. Fischer, Helv. Chim. Acta **56**, 2011 (1973); K. G. Seifert, zur Veröffentlichung eingereicht.

4) G. L. Closs, Proc. Int. Congr. Pure Appl. Chem. XXIIIrd Spec. Lect. **4**, 19 (1971).

5) M. Cocivera und A. M. Trozzolo, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1772 (1970); G. L. Closs und D. R. Paulson, ebenda **92**, 7229 (1970).

6) H. Zeldes und R. Livingston, J. Chem. Phys. **45**, 1946 (1966).

zuweisen, da hier $\text{HC}\cdot$ und $\text{HA}\cdot$ identisch und somit ununterscheidbar sind. Einen g -Faktor von 2.0038⁷⁾ besitzt das $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ -Radikal, das bei der Photoreduktion von Brenztraubensäure entsteht. Verwendet man das System Brenztraubensäure – Isopropylalkohol, so wird in der Abstraktionsreaktion ein Radikalpaar gebildet, dessen g -Faktor-Differenz $0.7 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Diese Differenz reicht aus, um im entstehenden Aceton eine Energiepolarisation⁴⁾ zu erzeugen. Weiterhin ist die CIDNP noch von drei anderen Parametern abhängig⁸⁾. Von der Multiplizität (μ) des Radikalpaars, vom Vorzeichen der Hyperfein-Wechselwirkungs-Konstanten (a_{H}) im 2-Hydroxypropyl-Radikal und von der Art der Produktbildung (ϵ) (Käfig- oder Transfer-Reaktion). Die Photoreduktion der Brenztraubensäure erfolgt aus dem Triplettzustand⁹⁾, und das Vorzeichen der Hyperfein-Wechselwirkungs-Konstanten ist positiv. Da drei Parameter bekannt sind (Δg , a_{H} , μ), kann ϵ aus der Art der Polarisation bestimmt werden.

Bestrahlt man eine wäßrige Lösung (D_2O) von Brenztraubensäure und Isopropylalkohol (jeweils 0.2 M) in der Probe eines NMR-Spektrometers¹⁰⁾, so erscheint das gebildete Aceton in verstärkter Absorption (Abb.). Diese Energiepolarisation muß demnach in dem folgenden Reaktionsschritt stattgefunden haben:

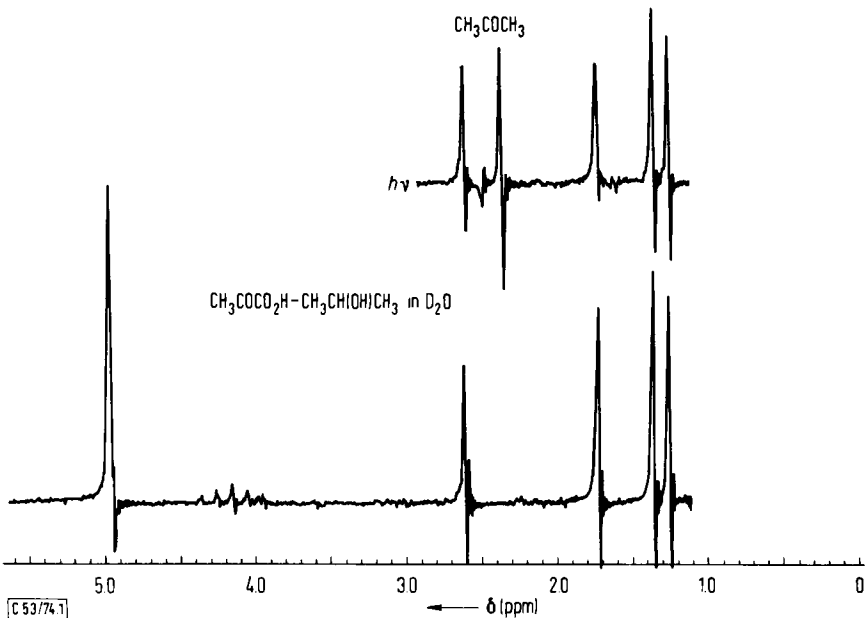
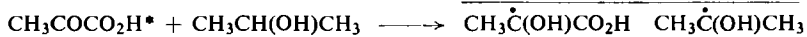


Abb. NMR-Spektrum von Brenztraubensäure und Isopropylalkohol in D_2O . Beim Bestrahlen erscheint als zusätzliches Signal Aceton (oberes Spektrum)

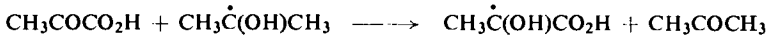
7) A. Samuni, D. Behar und R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. **77**, 777 (1973).

8) R. Kaptein, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6251 (1972).

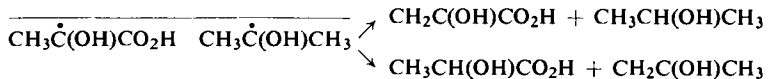
9) P. A. Leermaker und G. F. Vesley, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2766 (1966).

10) Der Autor dankt Herrn Dr. F. Gerhart, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die freundliche Erlaubnis, das Spektrometer und die Photolyseapparatur benutzen zu dürfen.

Aus der beobachteten Polarisierung und den drei bekannten Parametern folgt nach der Regel der CIDNP, daß das Aceton aus diesem Radikalpaar *nicht* durch eine Käfigreaktion entstehen kann (z. B. durch Disproportionierung in Milchsäure und 2-Propenol), denn sonst müßte es in Emission erscheinen. Da es verstärkte Absorption zeigt, muß es durch eine Transfer-Reaktion gebildet werden, nachdem das polarisierte 2-Hydroxypropyl-Radikal aus dem Lösungsmittelkäfig herausdiffundiert ist:



Da Brenztraubensäure und Aceton Enole bilden können, sind theoretisch auch die folgenden Reaktionsmöglichkeiten für das Radikalpaar gegeben³⁾:



Daß beide Reaktionswege nicht eingeschlagen werden, folgt aus der Beobachtung, daß weder in die Brenztraubensäure noch in das Aceton Deuterium eingebaut wird. Da die Experimente in saurer D₂O-Lösung durchgeführt werden, tauscht der Hydroxylwasserstoff der Enolform schnell gegen Deuterium aus, so daß nach der Umlagerung in die stabilere Ketoform CH₂DCOCO₂H bzw. CH₂D₂COCH₃ entstehen müßten, was zu einer Linienverbreiterung bzw. zu einer Aufspaltung der NMR-Signale führen würde. Dieser hier nicht festgestellte Effekt wird bei der Photolyse von Methylacetoin in D₂O beobachtet, bei der CH₂D₂COCH₃ entsteht, das über die Enolform CH₂C(OD)CH₃ gebildet wird¹¹⁾.

Brenztraubensäure ohne Zusatz eines Alkohols zeigt beim Bestrahlen in wäßriger Lösung ebenfalls CIDNP-Signale, die bei der Photoreduktion auch, allerdings schwächer, beobachtet werden¹²⁾. Die Photoreduktion läßt sich auch mit Brenztraubensäureestern durchführen, wobei sich der Mechanismus nicht verändert.

Dieses CIDNP-Experiment hat gezeigt, daß der Transfer-Schritt (4) auch in der Photoreduktion von enolisierbaren Carbonylverbindungen abläuft.

Experimenteller Teil

0.2 M Lösungen von Brenztraubensäure und Isopropylalkohol in D₂O werden mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe im Meßraum eines Varian A 60 NMR-Spektrometers bestrahlt. Das Licht wird über einen UV-Lichtleiter der Fa. Schott in das NMR-Meßröhrchen geleitet.

¹¹⁾ J. Bargon und K.-G. Seifert, zur Veröffentlichung eingereicht. Da bei der CIDNP-Spektroskopie große Verstärkungsfaktoren auftreten, genügt schon der Einbau geringer Mengen von Deuterium in die radikalisch gebildeten Reaktionsprodukte, um deren CIDNP-Signale aufgespalten erscheinen zu lassen. Da im polarisierten Aceton keine Aufspaltung beobachtet wird, dürfte der Anteil eines möglichen D-Einbaus unter 3% liegen.

¹²⁾ K.-G. Seifert, in Vorbereitung.