

PHOTODIMERISATION VON ACENAPHTHYLEN-DERIVATEN
IN LÖSUNG UND MICELLEN

H. Mayer¹ und J. Sauer *

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (West-Germany)

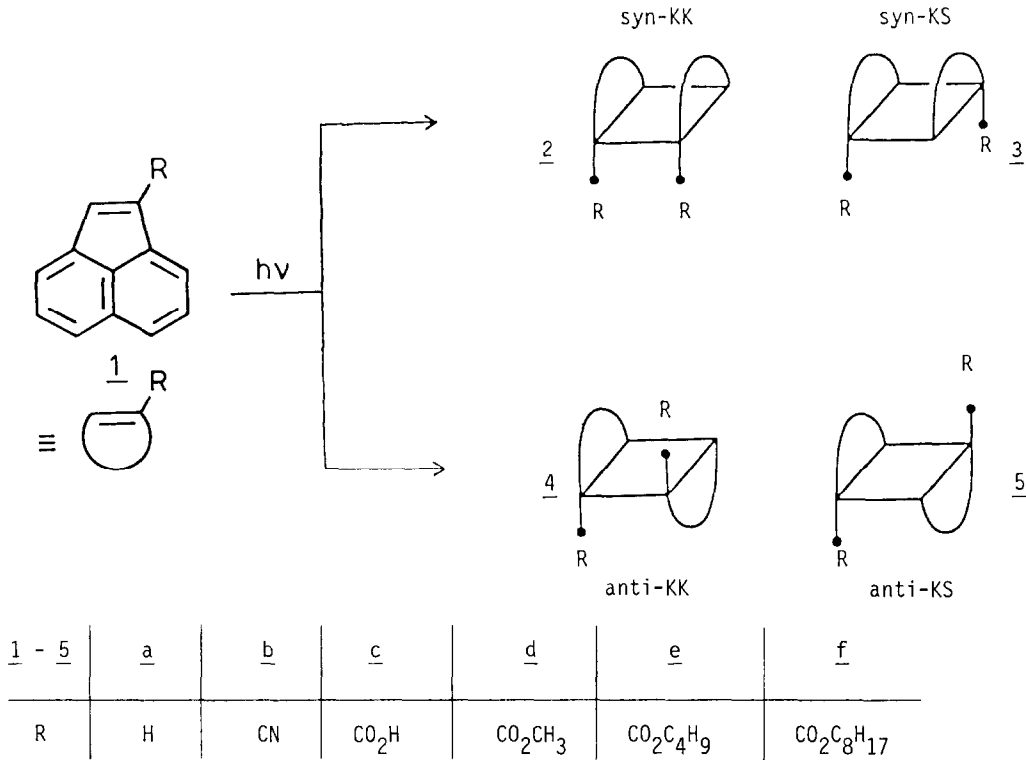
Abstract: The influence of several parameters (concentration, quencher, solvent heavy atom effect, ionic detergents, heavy atom effect of counter ions) on the isomer distribution is studied for the photodimerization of acenaphthylene and some 1-derivatives.

Das zunehmende Interesse an organisch-chemischen Reaktionen, die im wässrigen Medium in Gegenwart von oberflächenaktiven Verbindungen oberhalb der CMC in Micellen ablaufen, ist in den letzten Jahren sprunghaft gestiegen². Neue Aspekte sind insbesondere auf dem Gebiet der photochemischen Reaktionen in Micellen berichtet worden³⁻⁷. Unser Interesse an micellgesteuerten Reaktionen hat uns zu einer genaueren Untersuchung der Photodimerisierung des von G.O. Schenck studierten Grundkörpers 1a und seiner 1-substituierten Derivate geführt; über die Photodimerisierung von 1-Cyanoacenaphthylen 1b in Lösung berichtete Bouas-Laurent⁹.

Die Photodimerisierung von 1a liefert syn- und anti Dimeres (2a bzw. 4a), bei der entsprechenden Dimerisierung der Derivate 1b - 1f sind vier Isomere 2 - 5 zu erwarten. Über die Sicherung von Konstitution und Konfiguration aller isolierten Verbindungen berichtet die nachstehende Arbeit¹⁰. Wir haben uns vergewissert, daß unter den von uns verwendeten Bestrahlungsbedingungen ($\lambda > 400$ nm) keine Rückspaltung der Produkte erfolgen kann. Die analytische Verfolgung der Photoreaktionen und Abtrennung aller Isomeren gelang mit Hilfe der HPLC-Chromatographie (Details siehe Lit. 1).

Aufgrund der Untersuchungen von G.O. Schenck⁸ weiß man, daß die Photodimerisierung sowohl über S_1 als auch über T_1 -Zustände erfolgen kann. Da das intersystem crossing eine Reaktion 1. Ordnung ist, die Photodimerisierungen dagegen zweiter Ordnung sind, muß man mit einem Einfluß der Eduktkonzentration auf das Verhältnis S/T-Reaktion rechnen. Des weiteren werden Quencher und Sensibilisatoren die Reaktionen und damit das Produktverhältnis beeinflussen. Tab. 1 und 2 geben einen Ausschnitt der von uns erhaltenen Ergebnisse wieder. Folgende Effekte lassen sich ablesen.

1. Die reine S-Reaktion liefert ausgehend vom Grundkörper 1a auch in Micellen nur das syn-Dimere 2a (Tab. 1, Nr. 5). Das syn-anti-Verhältnis (2a:4a) ist von der Konzentration an 1a und damit vom Umsatz abhängig (Tab. 1, Nr. 1,2,3); mit steigender Verdünnung und fallender O_2 -Konzentration steigt der Anteil des anti-Dimeren 4a. In kationischen Micellen beobachtet man als Folge des Schweratomeffekts der Gegenionen Bromid und Jodid einen Anstieg der Triplet-Reaktion (erhöhter 4a - Anteil, Tab. 1, Nr. 6-9).
2. Alle von uns untersuchten 1-substituierten Acenaphthylene liefern bei der Photodimerisierung alle vier möglichen (2+2)-Cycloaddukte 2 - 5. Dabei entstehen im Falle des Edukts 1b die bislang noch nicht gefundenen Isomeren⁹ 2b und 5b nur in untergeordnetem Maße, aus allen übr-



Tab. 1 Photodimerisierung von 1a in Micellen (Konzentrationsangaben in [mmol/l], 18-20° C)



Nr.	[1a]	Detergens	% (<u>2a</u> + <u>4a</u>)	<u>2a</u>	:	<u>4a</u>
1	8.0	150 SDS O ₂	10 - 94	(96 - 84)		(4 - 16)
2	8.0	150 SDS Luft	11 - 99	(90 - 60)		(10 - 40)
3	8.0	150 SDS Argon	17 - 99	(69 - 49)		(31 - 51)
4	8.0	150 SDS Luft	100	59		41
5	8.0	150 SDS + 10 COT	100	100		0
6	14	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ F ^{a)}	100	78		22
7	14	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl ^{a)}	100	72		18
8	15	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br ^{a)}	100	53		47
9	14	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ J ^{a)}	100	53		47

a) Reaktionstemperatur 60° C

Tab. 2 Photodimerisierung subst. Acenaphthylene 1 in Lösung und Micellen (Konzentrationen in [mmol/l]; außer Nr. 12-18, 18-20°C)

Nr.	[<u>1</u>]	Solvens bzw. [Detergens]	% <u>4</u>	<u>5</u>	% Relativausbeuten	<u>3</u>
1	53 <u>1b</u>	CH ₂ Cl ₂	11	0.4	1.0	98.6
2	54 <u>1b</u>	CH ₂ Cl ₂ + 416 COT	0 a)	0.3	1.0	98.7
3	31 <u>1d</u>	THF	22	6	9	85
4	9.5 <u>1d</u>	CH ₃ OH, Argon	23	}	19	75
5	78 <u>1d</u>	CH ₃ OH, Argon	12			
6	64 <u>1d</u>	CH ₃ OH + 260 COT	2	}	8	82
7	14 <u>1d</u>	CH ₂ Cl ₂	39			
8	13 <u>1d</u>	CCl ₄ , Argon	64	}	12	75
9	67 <u>1d</u>	CCl ₄ , Argon	50			
10	67 <u>1d</u>	CCl ₄ , O ₂	13	}	34	62
11	8.5 <u>1d</u>	100 SDS	15 - 23 b)			
12	14 <u>1d</u>	70 SDS, 60° C	12	4	24	71
13	14 <u>1d</u>	70 CsDS, 60° C	21	5	24	70
14	14 <u>1d</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ F, 60° C	13	6	24	71
15	14 <u>1d</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl, 60° C	16	5	13	80
16	14 <u>1d</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br, 60° C	51	7	10	83
17	14 <u>1d</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ J, 60° C	84	17	14	69
18	14 <u>1d</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NC ₅ H ₅ , 60° C	86	16	14	70
19	43 <u>1d</u>	150 SDS	19	6	31	63
20	16 <u>1e</u>	150 SDS	37	2	35	63
21	14 <u>1d</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl	33	8	16	76
22	14 <u>1e</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl	41	13	28	59
23	14 <u>1d</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br	76	16	15	69
24	14 <u>1e</u>	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br	71	11	24	65

a) Von 13 - 93% Umsatz verfolgt; b) von 36 - 99% Umsatz verfolgt.

gen Addukten 1d - 1f dagegen in größeren Anteilen.

3. Innerhalb der von uns erreichten analytischen Fehlergrenze (\pm 1.5-2%) scheint die Triplet-Reaktion nur das anti-KK-Dimere 4 zu bilden; die restlichen Dimeren 2, 3 und 5 sind Produkte der Singulett-Reaktion. Bei Verwendung des gleichen Solvens reagiert nur die Ausbeute an 4 auf Verdünnungseffekte, Umsatz, Zugabe von Quenchern und Schweratomeffekten, während das Verhältnis 2:3:5 konstant bleibt (z.B. Tab. 2 Nr. 1,2, Nr. 4,5,6, Nr. 8,9,10).
4. Bei Lösungsmittelvariation beobachtet man einen ausgeprägten Lösungsmittelschweratomeffekt, der sich in einem Anstieg des Triplet-Produkts 4 zu erkennen gibt (Tab. 2, Nr. 3,7,8).
5. In Micellen scheint es zu einer schwachen Begünstigung des syn-KK-Isomeren zu kommen. Dieser Effekt ist beim Butylester 1e und in kationischen Micellen ausgeprägter (Tab. 2, Nr. 19-24).
6. Ohne in dieser Kurzmitteilung experimentelle Zahlenangaben zu bieten, weisen wir darauf hin, daß der unter 5. angesprochene Richteffekt mit fallender Temperatur zunimmt.
7. Sowohl in kationischen als auch in anionischen Micellen findet man einen zum Teil sehr starken Schweratomeffekt der Gegenionen; wiederum wird der Anteil des Triplet-Produkts 4 erhöht (Tab. 2 Nr. 12,13; Nr. 14-18; Nr. 21-24). Siehe auch Lit. 7.
8. Alle diskutierten Effekte treten verschieden stark ausgeprägt bei allen von uns untersuchten Beispielen 1b sowie 1d - 1f auf; wiederum sind aus Platzgründen für die Effekte bei 1b sowie 1e nur wenige Daten geboten, für 1f keine.

Wir untersuchen zur Zeit weitere durch Micellen beeinflusste thermische und photochemische Reaktionen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für die Unterstützung.

L I T E R A T U R

- (1) Aus der Diplomarbeit (1980) und Dissertation (1983) H. Mayer, Universität Regensburg.
- (2) Eine ausführlichere allgemeine Literaturzusammenstellung findet sich bei: R. Singer, E. Eibler und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1982, 1135.
- (3) N.J. Turro, M. Grätzel und A.M. Braun, Angew. Chem. 92, 712 (1980) geben eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten bis 1980.
- (4) N. Berenjian, P.de Mayo, M.E. Sturgeon, L.K. Sydnes und A.C. Weedon, Can. J. Chem. 60, 425 (1982). Dort frühere Literatur.
- (5) Y. Nakamura, Y. Imakura, T. Kato und Y. Morita, J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1977, 887; Chemistry Letters 1978, 965; 4795.
- (6) R. Fargues, M.T. Mauretta, E. Oliveros, M. Riviere und A. Lattes, Nouv. J. Chim. 3, 487 (1979); Tetrahedron Letters, 1978, 4795.
- (7) T. Wolff u. G.v. Büнау Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 225, 1132 (1982); Journal of Photochemistry 18, 269, 285 [1982], 22, 61 [1983].
- (8) J.M. Hartmann, W. Hartmann und G.O. Schenck, Chem. Ber. 100, 3146 (1967), dort frühere Arbeiten.
- (9) A. Castellán, G. Dumartin und H. Bouas-Laurent, Tetrahedron 36, 97 (1980), dort frühere Arbeiten.
- (10) H. Mayer und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1983, nachstehend.

(Received in Germany 27 June 1983)