

(4+2)-CYCLOADDITIONEN IN MICELLEN: EIN VERGLEICH DES PRODUKTSPEKTRUMS
UND DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT MIT REAKTIONEN IN LÖSUNG

R. Braun, F. Schuster¹ und J. Sauer*

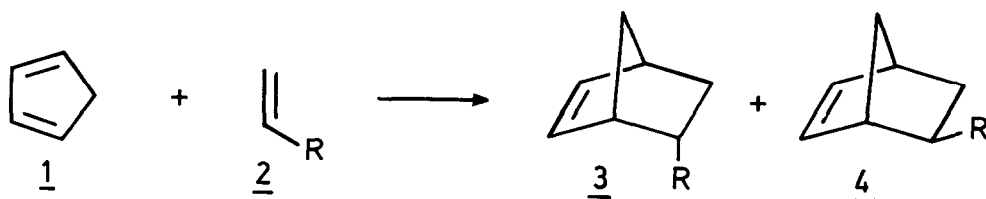
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg (West Germany)

Abstract: (4+2)-Cycloaddition reactions occur faster in micelles compared to reaction in dioxane. The endo-exo-ratio shows high values for the addition of acrylic acid derivatives to cyclopentadiene in micelles.

Die Zahl der Publikationen über micellgesteuerte organisch-chemische Reaktionen ist stark im Steigen². Wir selbst berichteten über Einflüsse bei Desaminierungen³ und photochemischen (2+2)-Cycloadditionen⁴. Interessante Beiträge auf dem Gebiet von Cycloadditionen lieferten jüngst Grieco und Mitarbeiter⁵ sowie der Arbeitskreis um Breslow⁶. Wir stellen in dieser Arbeit quantitative Daten vor für die Reaktionsbeschleunigung in Micellen sowie den Einfluß auf das endo-exo-Verhältnis bei Cycloadditionen an 1,3-Cyclopentadien.

(4+2)-Cycloadditionen laufen, wie die Daten der Tab. 1 zeigen, verglichen mit Reaktionen in Dioxan in Micellen rascher ab. Die unter pseudo-1. Ordnung durchgeführten Kinetiken lassen sich auf ca. ± 10% reproduzierbar auswerten. Die Beschleunigungsfaktoren erreichen Werte bis zu 150 (Tab. 1, Nr. 10, 11). Ein systematisches Studium, das den Einfluß struktureller Faktoren in den Edukten und dem Detergens einschließt, scheint angebracht und wird von uns durchgeführt. Wir werten ein Patent der BASF⁷ als einen früheren Vorläufer unserer Arbeiten, wobei jedoch der Geschwindigkeitseffekt nicht direkt im Interesse des Patents stand: DIELS-ALDER-Reaktionen liefen im wässrigen System nach Zusatz von Seife besonders glatt mit hohen Ausbeuten ab.

Die im Zusammenhang mit den kinetischen Messungen (Tab. 1, Nr. 6; Nr. 10) durchgeführten präparativen Untersuchungen zum endo-exo-Verhältnis der DIELS-ALDER-Addukte 3:4 zeigen einen starken Einfluß von Micellbildnern. Während die Reaktion des noch relativ gut wasserlöslichen Acrylnitrils 2a vermutlich zum Teil noch in der wässrigen Phase ablaufen wird, reagieren das



a: R=CN;

b: R=CO₂CH₃;

c: R=CO₂Bu

unpolare Cyclopentadien 1 und das weitgehend wasserunlösliche 2c überwiegend in den Micellen. Tab. 2 und 3 geben die gaschromatographisch ermittelten Verhältnisse 3:4 in Solventien unterschiedlicher Polarität sowie Micellen wieder. Auffällig ist, daß in beiden Systemen in Micellen

Tab. 1 Kinetische Daten für die Umsetzung von Dienen und Dienophilen in Micellen bzw. Dioxan

	Dienophil	Micellbildner bzw. Solvens	T [°C]	$10^5 k_2$ [l/mol * s]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [e.u.]
1.	Hexachlorcyclopentadien	Styrol SDS *)	40	8.4	-	-
2.	Hexachlorcyclopentadien	Styrol C ₁₄ H ₂₉ NMe ₃ Cl	40	4.9	-	-
3.	Hexachlorcyclopentadien	Styrol Dioxan	40	0.60	14.9	-36
4.	Cyclopentadien	Cyclopentadien SDS *)	40	2.08	-	-
5.	Cyclopentadien	Cyclopentadien Dioxan	40	0.77	17.3	-29
6.	Cyclopentadien	<u>2a</u> SDS *)	20	25	12.2	-34
7.	Cyclopentadien	<u>2a</u> Dioxan	20	1.04	-	-
8.	Cyclopentadien	<u>2b</u> SDS *)	20	100	10.6	-36
9.	Cyclopentadien	<u>2b</u> Dioxan	20	1.18	14.9	-32
10.	Cyclopentadien	<u>2c</u> SDS *)	30	348	14.0	-24
11.	Cyclopentadien	<u>2c</u> Dioxan	30	2.34	-	-

Tab. 2 Umsetzung von 1,3-Cyclopentadien mit 2a bei 40° C; endo/exo-Verhältnis der DIELS-ALDER-Addukte 3a : 4a

Solvens bzw. Micellbildner	<u>3a</u> : <u>4a</u> endo : exo	Ω
Hexan	52.6 : 47.4	0.045
Tetrachlorkohlenstoff	53.5 : 46.5	0.061
Dioxan	59.9 : 40.1	0.147
1,2-Dichlorethan	60.7 : 39.3	0.189
Aceton	65.5 : 34.5	0.278
Dimethylformamid	66.6 : 33.4	0.300
Acetonitril	68.9 : 31.1	0.345
Nitromethan	66.5 : 33.5	0.298
1-Butanol	63.4 : 36.6	0.239
Ethanol	65.2 : 34.8	0.273
Methanol	67.5 : 32.5	0.317
SDS *)	69 : 31	0.347
C ₁₄ H ₂₉ NMe ₃ Br	68.4 : 31.6	0.335
C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br	66.2 : 33.8	0.292

*) SDS = Natriumdodecylsulfat

Tab. 3 Umsetzung von 1,3-Cyclopentadien mit 2c bei 20° C; endo/exo-Verhältnis der DIELS-ALDER-Addukte 3c : 4c

Solvens bzw. Micellbildner	<u>3c</u> : <u>4c</u>		Ω
	endo	exo	
Hexan	67.8	32.2	0.323
Tetrachlorkohlenstoff	70.0	30.0	0.368
Dioxan	75.1	24.9	0.479
1,2-Dichlorethan	76.7	23.3	0.517
Aceton	77.4	22.6	0.535
Dimethylformamid	79.0	21.0	0.575
Acetonitril	80.9	19.1	0.627
Nitromethan	81.4	18.6	0.641
Ethanol	83.0	17.0	0.688
Methanol	84.6	15.4	0.740
SDS *)	89.9	10.1	0.949
C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl	87.3	12.7	0.837
N-Dodecylpyridiniumchlorid	90.0	10.0	0.954
C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br	88.8	11.2	0.899
C ₁₈ H ₃₇ NMe ₃ Br	88.4	11.6	0.882

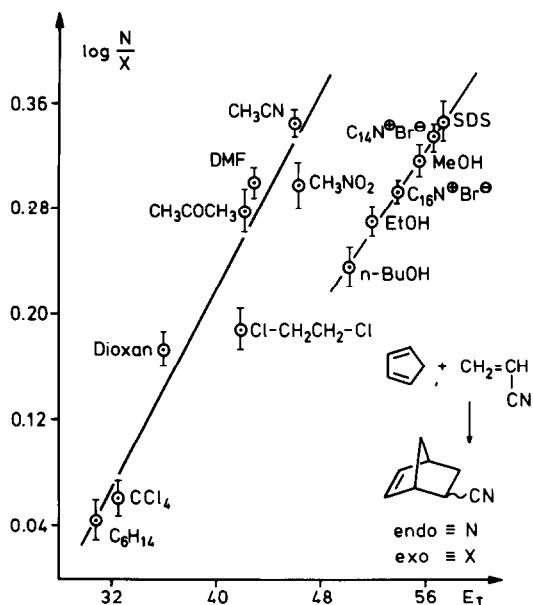


Abb. 1
Reaktion von 1,3-Cyclopentadien mit 2a; Auftragung von $\Omega = \log(\text{endo/exo})$ gegen E_T (s. Tab. 2).

Detergentien in Abb. Kurzschreibweise ohne H-Atome.

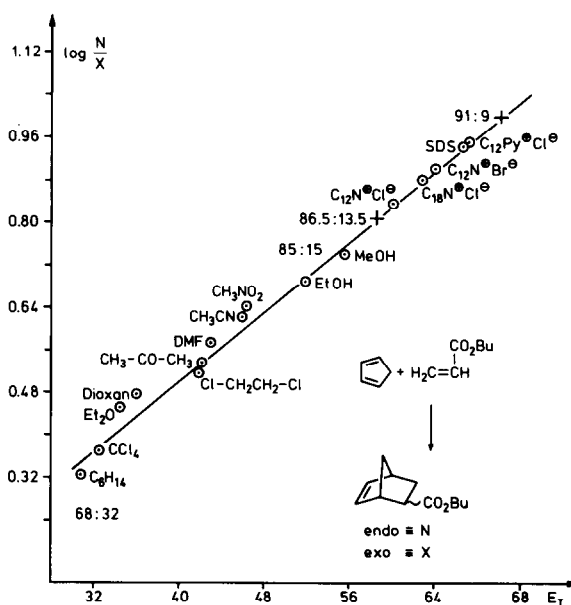


Abb. 2
Reaktion von 1,3-Cyclopentadien mit 2c; Auftragung von $\Omega = \log(\text{endo/exo})$ gegen E_T (s. Tab. 3).

die höchsten endo-Anteile gefunden werden. Die Auftragung der Ω -Werte⁸ gegen die E_T -Werte der gleichen Solventien ergeben im System 1 + 2a (Abb. 1) zwei Korrelationsgeraden, eine für aprotische, eine für protische Solventien; wir führen diesen Effekt auf Wasserstoffbrückenbindungsphänomene zurück. Die Daten der Tab. 3 lassen sich mit einer Korrelationsgeraden Ω/E_T beschreiben (Abb. 2).

Trägt man die Werte für die Reaktionen in Micellen ein, so lassen sich die Polaritäten am Reaktionsort in den Micellen abschätzen, sofern man keine spezielleren Richteffekte in Micellen postuliert. Die Abb. 1 und 2 zeigen, daß ganz offensichtlich der Reaktionsort für die (4+2)-Cycloadditionen in Micellen ein sehr polarer ist. Wir nehmen an, daß die Reaktion an der Oberfläche der Micellen bzw. in polaren Bereichen nahe der Oberfläche stattfindet. Die nachstehend⁹ beschriebenen photochemischen (2+2)-Cycloadditionen führen zu gleichen Schlüssen. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der MAX-BUCHNER FORSCHUNGSTIFTUNG der DEHEMA, dem FONDS der Chemischen Industrie und der BASF-AG sei für großzügige finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur

Herrn Professor S. Hünig mit besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

(1) Dissertation F. Schuster, Universität Regensburg 1983. (2) Eine Lit.-Zusammenstellung findet sich in Lit (3). Weitere Reviews: N.J. Turro, G.S. Cox and M.A. Paczkowski, Photochemistry in Micelles, Topics in Current Chemistry 129, Springer-Verlag, Berlin 1985. K. Mittal und B. Lindman Ed., Surfactants in Solution, Vol. 1-3, Plenum Press, New York 1984. H. Dugas und C. Penney, Bioorganic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin 1981. T. Kunitake und S. Shinkai, Catalysis by Micelles, Membranes and other Aggregates as Models of Enzyme Action, Adv. Phys. Org. Chem. 17, 435 [1980]. (3) R. Singer, E. Eibler und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1982, 1135, s. auch zu Desaminierungen R.A. Moss und C. Rav-Acha, J. Am. Chem. Soc. 102, 5045 [1980]; R. A. Moss, C.J. Talkowski, D.W. Reger und C.E. Powell ebenda 95, 5215 [1973]; R.A. Moss, F.M. Dix und L. Romsted, J. Am. Chem. Soc. 104, 5048 [1982]. (4) H. Mayer und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1983, 4091, 4095. Dort weitere Lit. über Einflüsse bei Photoreaktionen, s.a. Lit 2. (5) K. Yoshida und P.A. Grieco, Chemistry Letters 1985, 155; Tetrahedron Letters 1984, 5715; J. Org. Chemistry 49, 5257 [1984]. Dort frühere Lit. . (6) R. Breslow, U. Maitra und D. Rideout, Tetrahedron Letters 1983, 1901; D.C. Rideout und R. Breslow, ebenda 1980, 7816. (7) H. Hopff und C.W. Rautenstrauch, Chem. Abstr. 36, 1046 [1942], US-Patent 2262 002. (8) J.A. Berson, Z. Hamlet und W.A. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 84, 297 [1962] (9) H. Mayer, F. Schuster und J. Sauer, Tetrahedron Letters nachstehend.

(Received in Germany 31 December 1985)