

PHOTOCHEMISCH INDUZIERTE (2+2)-CYCLOADDITIONEN IN MICELLEN:
EIN VERGLEICH DES PRODUKTSPEKTRUMS MIT REAKTIONEN IN LÖSUNG

H. Mayer ¹, F. Schuster ² und J. Sauer *

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

Abstract: The product ratio in the course of photochemical (2+2)-cycloaddition reactions is influenced by the polarity of the solvents used; reactions in micelles yield product ratios corresponding to polar solvents.

Das Interesse an photochemischen Reaktionen in Micellen wurde kürzlich in einem ausgezeichneten Review ³ von Turro dokumentiert; darin fanden insbesondere die Arbeiten von Turro selbst sowie von De Mayo, Morita, Bouas-Laurent und Lattes Berücksichtigung. Interessante Beiträge auf dem Gebiet der Cycloadditionen steuerte insbesondere auch Wolff ⁴ bei. Wir selbst konnten am Beispiel von Acenaphthylen (1) und seiner Carbonsäurederivate 4 zeigen, daß die Reaktionen in Micellen im Prinzip analog wie in Lösung verlaufen ⁵. Der S-Anregungszustand von 1 liefert das syn-Dimere 2, die analoge T-Spezies ein syn-anti-Gemisch 2 + 3, dessen Zusammensetzung nach Schenck ⁶ von der Solvenspolarität abhängt. Für die Acenaphthylen-Derivate 4 konnten wir zeigen, daß die Triplett-Reaktion ausschließlich das anti-KK-Dimere 7 liefert, die S-Reaktion ein Gemisch der Dimeren 5 + 6 + 8. Das Verhältnis S- zu T-Reaktion war stark einem Schweratomeffekt der Halogenid-Gegenionen in kationischen Micellbildnern unterworfen. Wir berichten über den Lösungsmiteleinfluß auf die Singulett-Reaktion von 4 sowie die Produktverteilung in Micellen und den Einfluß von Micellen auf das syn-anti-Verhältnis 2 : 3 der Triplett-Reaktion von 1. Die Daten für letztere Reaktion sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Versuche 1-4 zeigen, daß der Schweratomeffekt der Gegenionen praktisch vollständig die T-Reaktion initiiert; in Gegenwart des Sensibilisators ist der anti-Anteil 3 nur unwesentlich höher. Die Verhältnisse 2 : 3 der T-Reaktion in anderen Micellbildnern zeigen die Versuche 5-10 der Tab. 1. Trägt man die Werte in der von Schenck ⁶ geübten Weise auf die Korrelationsgerade $\log(\text{anti/syn})$ gegen $(D-1)/(2D+1)$ auf, so kann man ablesen, daß der Reaktionsort für die Dimerisierung in der Polarität zwischen dipolar aprotischen und protischen Lösungsmitteln liegt; ein spezieller Richteffekt von Acenaphthylen ist sicherlich auszuschließen (Abb. 1).

Auch für die Dimerisierung von 2a zu 5a + 6a + 8a (Tab. 2) sowie 2d zu 5d + 6d + 8d (Tab. 3) zeigt sich das gleiche Phänomen (s. auch Abb. 2 und 3). Der Anteil an 8, dem unpolaren Dimeren, ist klein und praktisch vom Solvens unabhängig. Mit steigender Lösungsmittelpolarität wächst der Anteil des polaren Dimeren 5 zu Lasten von 6. In Micellen beobachtet man durchwegs den höchsten Anteil des polaren syn-KK-Dimeren 5. Dies kann wiederum als Hinweis darauf gewertet werden, daß Acenaphthylen 1 und seine Derivate 4 in Bereichen hoher Polarität solubilisiert sind und reagieren. Dies steht im Einklang mit den Befunden aus thermischen (4+2)-Cycloadditionen, die vorstehend beschrieben sind ⁷. Wir nehmen daher an, daß die Polarität des Reaktionsortes in Micellen der stärkste Richteffekt für die von uns untersuchten thermischen und photochemischen Reaktionen ist. Die Edukte befinden sich in sehr polaren Bereichen der Micellen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS der Chemischen Industrie und der BASF-AG sei für finanzielle Hilfe bestens gedankt.

Tab. 1 Photochemische Dimerisierung von Acenaphthylen (1) zu den Dimeren 2 und 3 mit und ohne Bengalrosa-Zusatz (BR) in Micellen. *) SDS = Natriumdodecylsulfat.

Nr.	1 [mmol/l]	Micellbildner [mmol/l] + BR [mg/5 ml]	% 2 + 3	2 : 3
1.	8.3	150 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br	100	52 : 48
2.	40.1	100 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br	100	52 : 48
3.	16.6	132 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br	39	50 : 50
4.	16.6	132 C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br + 5.65 BR	100	48.5 : 51.5
5.	3.04	138 SDS *) + 7.81 BR	100	32 : 68
6.	8.59	139 SDS *) + 4.55 BR	100	31 : 69
7.	10.1	138 SDS *) + 4.91 BR	100	31 : 69
8.	13.4	131 CsDS + 4.12 BR	100	35 : 65
9.	10.7	34.1 Brij35 + 4.53 BR	100	31 : 69
10.	18.3	282 C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br + 4.61 BR	100	47 : 53

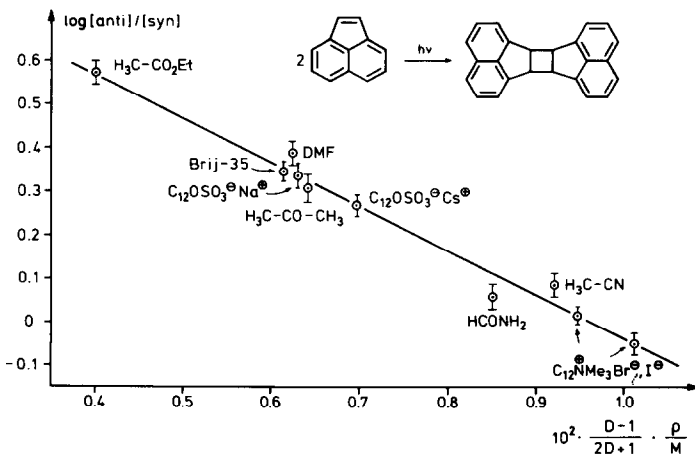
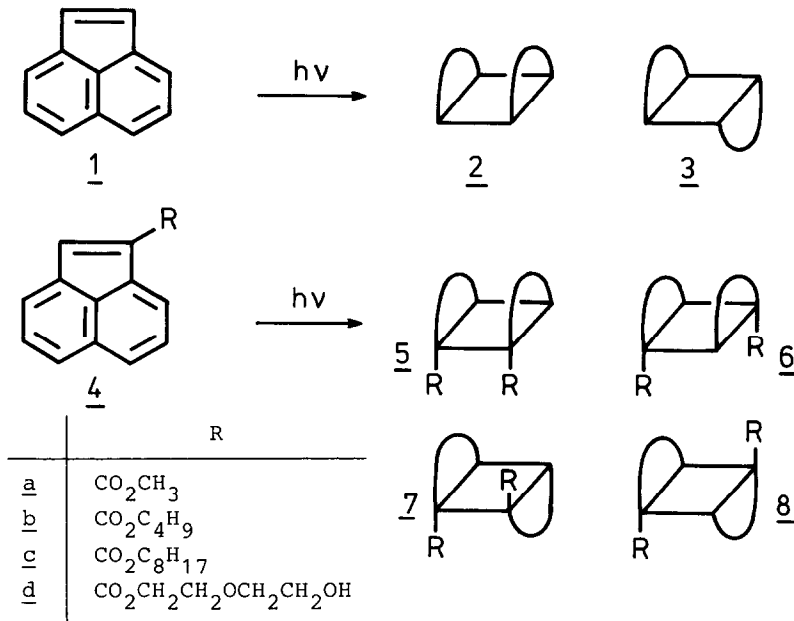


Abb. 1
 Auftragung $\log(2/3)$ gegen $(D-1)/(2D+1) \cdot \frac{p}{M}$ (Lit. 6).
 EE = Essigsäureethylester.
 Detergentien Kurzschreibweise ohne H-Atome.

Tab. 2 Photochemische Dimerisierung von Acenaphthylencarbonsäuremethylester 4a zu den Dimeren 5a, 6a und 8a. Einfluß von Lösungsmittelpolarität und Micellbildnern.

Nr.	Solvens bzw. Micellbildner [Konz. mmol/l]	% Ausbeute	Verhältnis
		<u>5a</u> + <u>6a</u> + <u>8a</u>	<u>5a</u> : <u>6a</u> : <u>8a</u>
1.	Hexan	95	8 : 88 : 4
2.	Tetrachlorkohlenstoff	77	12 : 79 : 9
3.	Benzol	90	12 : 82 : 6
4.	Tetrahydrofuran	78	9 : 85 : 6
5.	Essigsäureethylester	92	10 : 85 : 5
6.	Methylenchlorid	61	10 : 82 : 8
7.	Aceton	92	10 : 87 : 3
8.	Acetonitril	89	11 : 85 : 4
9.	2-Propanol	84	18 : 77 : 5
10.	Ethanol	86	18 : 77 : 5
11.	Methanol	93	19 : 76 : 5
12.	C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br[112]	9 - 23	23 : 66 : 11
13.	C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br[526]		22 : 61 : 17
14.	C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br[1126]		27 : 57 : 16
15.	Brij-35 [35.4]	68	27 : 63 : 10
16.	SDS *) [100]	89	31 : 64 : 5

Tab. 3 Photochemische Dimerisierung von Acenaphthylencarbonsäurediglykolester 4d zu den Dimeren 5d, 6d und 8d. Einfluß der Lösungsmittelpolarität und von Micellbildnern.

Nr.	Solvens bzw. Micellbildner [mmol/l]	% Ausbeute	Verhältnis
		<u>5d</u> + <u>6d</u> + <u>8d</u>	<u>5d</u> : <u>6d</u> : <u>8d</u>
1.	Tetrachlorkohlenstoff	76	20 : 74 : 6
2.	Benzol	90	21 : 75 : 4
3.	Tetrahydrofuran	83	11 : 83 : 6
4.	Essigsäureethylester	93	13 : 82 : 5
5.	Aceton	93	10 : 85 : 5
6.	Acetonitril	86	15 : 78 : 7
7.	2-Propanol	82	21 : 71 : 8
8.	Ethanol	84	23 : 71 : 6
9.	Methanol	85	22 : 71 : 7
10.	Wasser	60	27 : 64 : 9
11.	SDS *) [138]	70	36 : 61 : 3
12.	C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Br[132]	23	21 : 79 : a)
13.	C ₁₂ H ₂₅ NMe ₃ Cl[161]	76	28 : 68 : 4
14.	Brij-35 [34]	78	28 : 67 : 5

a) Bestimmung der sehr kleinen Menge zu ungenau.

*) SDS = Natriumdodecylsulfat

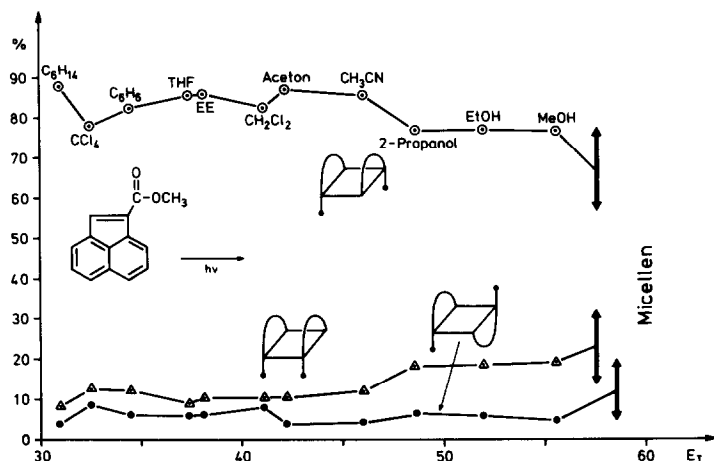


Abb. 2 Auftragung der Prozentanteile 5a, 6a, 8a gegen ϵ_T .
EE = Essigsäureethylester

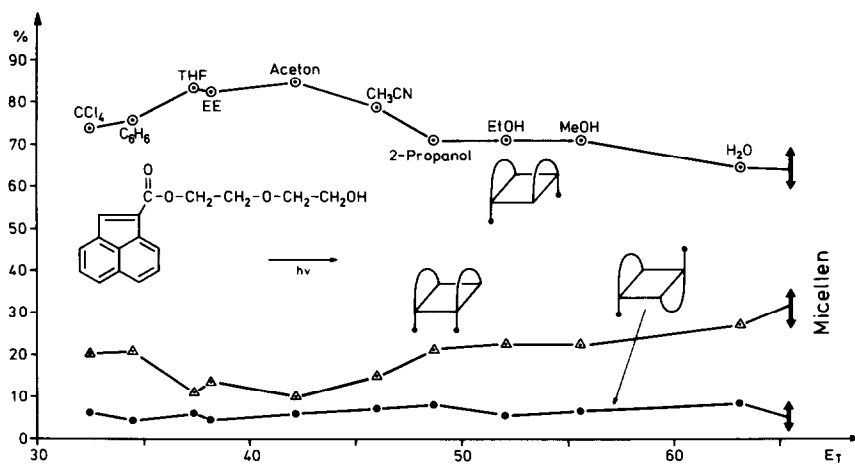


Abb. 3 Auftragung der Prozentanteile 5d, 6d, 8d gegen ϵ_T .
EE = Essigsäureethylester.

Literatur

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

- (1) Dissertation H. Mayer, Universität Regensburg 1983. (2) Dissertation F. Schuster, Universität Regensburg 1983. (3) N.J. Turro, G.S. Cox and M.A. Paczkowski, Photochemistry in Micelles, Topics in Current Chemistry 129, Springer-Verlag, Berlin 1985. (4) T. Wolff, Journal of Photochemistry 18, 269, 285 [1982]; 22, 61 [1983]. (5) H. Mayer und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1983, 4091, 4095. (6) J.M. Hartmann, W. Hartmann und G.O. Schenck, Chem. Ber. 106, 3146 [1967]. (7) R. Braun, F. Schuster und J. Sauer, Tetrahedron Letters vorstehend.

(Received in Germany 31 December 1985)