

"Photokatalyse als neuartige präparative Methode in der organischen Chemie"
(Valenzisomerisierung chlorierter polycyclischer Dienverbindungen)

von

H. Moesta, M. Zarif-Sarban und B. Schmitz
aus dem Institut für physikalische Chemie II der Universität
des Saarlandes, Saarbrücken.

(Received in Germany 15 July 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

Als Konsequenz fruherer Arbeiten zur speziellen Photochemie adsorbierter Substanzen (1,2) wurde versucht, die dort gefundenen Reaktionsmöglichkeiten auf präparative Probleme in der organischen Chemie anzuwenden.

Es handelt sich um photochemische Reaktionen von Molekülen, die zur Bestrahlung an einem geeignet präparierten Festkörper adsorbiert werden, was wir kurz als "Photokatalyse" bezeichnen wollen.

Wie die Beispiele zeigen, verlaufen photokatalytische Reaktionen sehr verschieden von photochemischen Reaktionen in Lösung. Wesentlich ist vor allem das überwiegende Auftreten nur eines einzigen Photoproduktes. Weiter laufen photokatalytische Reaktionen häufig bei erheblich größeren Wellenlängen ab als in Lösung. Sensibilisatoren können zusätzlich angewendet werden.

Hervorzuheben ist, daß die Photokatalyse auch bei Anwendung von Sensibilisatoren häufig nur ein einziges Produkt liefert. Eine Konzentrationsabhängigkeit, wie sie bei der photochemischen Reaktion in der Lösung beobachtet wird, wurde im Bereich der Oberflächenkonzentrationen von 0 bis zur Monoschicht nicht beobachtet.

In allen Vorschriften wird Al_2O_3 , W 200, basisch, der Firma Woelm/Eschwege als Grundlage des Katalysators verwendet. Dieses Al_2O_3 hat bereits unsensibilisiert photokatalytische Eigenschaften. Es wurde wegen seiner Abriebfestigkeit, optischen Durchlässigkeit und wegen seiner BET-Oberfläche von ca. $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ gewählt.

Damit alle Teilchen des Pulvers gleichmäßig dem Licht ausgesetzt werden, muß das Pulver ständig umgewälzt werden. Dazu dient eine während der Bestrahlung mit doppelter Netzfrequenz schwingende magnetische Schüttelvorrichtung, auf der das Reaktionsgefäß angebracht ist. Dessen Boden wird mit Wasser gekühlt. Eine Quarz- bzw. Pyrexscheibe verschließt das Gefäß luftdicht. Quarz läßt

das Spektrum der verwendeten Lampe bis etwa 2 000 Å durchtreten, Pyrex schirmt den kurzwelligen Anteil unterhalb 3 000 Å vollständig ab. Zur Erhöhung der Lichtausbeute wird das Licht der Quecksilberhochdrucklampe (Typ TK 150) durch einen mit Aluminium oberflächenbedampften Kinospiegel auf die Probe focussiert. Der Strahlungsfluß der Lampe am Ort der Probe wurde mit einem chemischen Aktinometer nach Hatchard und Parker (3) bestimmt.

Präparative Darstellung von Photoisodrin, Photoaldrin und Photochlorden mit Hilfe der Photokatalyse.

A. Sensibilisierte Photokatalyse

In 10 ml Hexan werden 20 mg Benzophenon gelöst und 2 g Al_2O_3 , W 200, basisch, hinzugefügt. Dieses Gemisch wird mit 160 mg Isodrin oder Aldrin versetzt und unter gelegentlichem Umrühren 5 Stunden bei $-2^\circ C$ stehengelassen. Unter diesen Verhältnissen wird das Aluminiumoxyd mit - grob gerechnet - einer Monoschicht der Reaktanden belegt (Monoschicht-Kapazität rund 22 mg Isodrin pro Gramm Al_2O_3). Danach wird der Bodensatz durch Filtration von der Lösung getrennt, mit einigen ml Hexan nachgewaschen und anschließend äußerlich trocken in das Bestrahlungsgefäß überführt. Hier wird die Probe zunächst 1 Stunde in einem Vakuum von 1 - 2 Torr bei Zimmertemperatur getrocknet und anschließend ohne Belüftung 6 Stunden (Isodrin) bzw. 10 Stunden (Aldrin) bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt durch die Pyrexplatte d.h. unter Ausschluß des kurzwelligen Ultraviolett.

Nach der Bestrahlung wird die Probe mit 10 ml Hexan behandelt um den eventuell nicht umgesetzten Teil der Ausgangssubstanzen herauszuwaschen. Aus der so behandelten Probe wird das Photoprodukt mit Benzol extrahiert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Photoprodukt aus Äthanol auskristallisiert. Auf diese Weise erhält man die gaschromatographisch reinen Photoprodukte (Perkin-Elmer Gaschromatograph F 900, FID, Säule Chromosorb G mit 2,5 % SE, Trägergas Helium).

Die Photoprodukte wurden durch Vergleich des gaschromatographischen Verhaltens und anhand der NMR- und IR-spektroskopischen Daten mit den aus der Literatur (4,5) bekannten Daten des Photoisodrins und des Photoaldrins identifiziert.

Die Photokatalyse des Chlordens führt wie beim Isodrin ebenfalls unter Bildung des Cyclobutanringes zu dem in der Literatur als Photochlorden beschriebenen Photoprodukt. Die Vorbereitung und Bestrahlung, sowie die Isolierung des Photoproduktes erfolgt wie bei Isodrin und Aldrin, lediglich muß als Lösungsmittel

anstelle von Hexan Benzol verwendet werden, da Chlorden in Hexan zu schwer löslich ist. Die vollständige Umwandlung des Chlordens bedarf längerer Bestrahlungszeiten als bei Isodrin, da hier die beiden Doppelbindungen sterisch nicht so günstig stehen wie bei Isodrin.

Reaktions- und Quantenausbeuten:

	Ausgang,mg	Photoprodukt,mg	Ausbeute,%	scheinbare Quantenausbeute
Isodrin	50	45	90	0,44
Aldrin	50	45	90	0,43
Chlorden	50	35	70	0,24

B. Unsensibilisierte Photokatalyse

Bei 20-stündiger Bestrahlung von Isodrin bzw. Aldrin auf nicht mit Benzophenon aktiviertem Al_2O_3 unter Zwischenschaltung der Pyrexscheibe wurden über 85 % des Ausgangsproduktes unverändert wiedergefunden. Die Umwandlung des Isodrins zum Photoisodrin verläuft vollständig, wenn anstelle der Pyrexscheibe die Quarzplatte verwendet wird. Ohne Sensibilisierung scheint die Reaktion daher vorwiegend von der Quecksilberresonanzlinie 2537 \AA getragen zu werden.

Beim Aldrin nimmt bei Bestrahlung mit Quarzfilter die Photoreaktion einen wesentlich anderen Verlauf als unter A.:

Das in diesem Falle zu isolierende Photoprodukt ist nicht gaschromatographierbar. Der Vergleich des IR-Spektrums mit dem des bekannten Photoaldrins zeigt eine Verschiebung der Bande bei 1660 cm^{-1} um 70 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen.

Eine 20-stündige Bestrahlung von Chlorden auf nicht mit Benzophenon behandeltem Al_2O_3 mit Pyrexfilter liefert weniger als 2 % Photochlorden. Die Umwandlungsrate wird bei Austausch des Pyrexfilters gegen Quarz nur geringfügig erhöht, es entstehen Nebenprodukte.

Wir danken dem Institut für ökologische Chemie in Schloß Birlinghoven/Bonn für die Bereitstellung der Substanzen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

L i t e r a t u r

- 1) Moesta, H., Breuer, H.D., Naturwissenschaften,
55, 650 (1968)
- 2) H.D. Breuer, H. Moesta und N. Trappen, Naturwissenschaften,
9, 452 (1970)
- 3) C.G. Hatchard, C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London),
A 235, 51_ (1956)
- 4) Cookson, R.C., Grundwell, E., Chem. and Ind. (London),
1004 (1958)
- 5) Fischler, M., Dissertation, Bonn 1969