

Photochemische Synthesen in technischem Maßstab

Von Martin Fischer^[*]

Die bedeutendsten technischen Anwendungen der Photochemie liegen bisher auf den Gebieten der radikalischen Chlorierung, der Sulfochlorierung, der Sulfoxidation und der Nitrosierung. Daneben werden photochemische Reaktionen jedoch in zunehmendem Maße für Synthesen von Vitaminen, Pharmazeutika und Riechstoffen herangezogen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die Typen der technisch ausgeübten Lichtreaktionen, die dafür entwickelten Apparaturen und die Verwendung der photochemisch hergestellten Produkte. Darüber hinaus werden am Beispiel der Photonitrosierung von Cyclohexan die Probleme bei der Planung einer photochemischen Produktionsanlage diskutiert.

1. Einleitung

Das Schwergewicht praktischer Anwendungen der Photochemie liegt heute auf Gebieten, auf denen die Wirkung eines photochemischen Primärschritts durch eine große Zahl thermischer Folgeprozesse verstärkt wird^[1]. Das gilt in hohem Maße für die Photographie, daneben aber auch für Photopolymerisationen und für Radikalkettensynthesen. Man nutzt dabei vorteilhafte Charakteristika photochemischer Reaktionsschritte, die genaue energetische und räumliche Dosierbarkeit des Lichts, die hohe Selektivität einzelner Lichtreaktionen und die Unabhängigkeit von der Temperatur aus, vermeidet jedoch den Einsatz großer Mengen Lichtquanten.

Für technisch ausgeübte photochemische Synthesen mit stöchiometrischem Lichtbedarf gibt es bislang nur wenige Beispiele^[2]. Das Eis gebrochen hat hier die Photonitrosierung von Cyclohexan (vgl. Abschnitte 2.4 und 7).

2. Radikalreaktionen

Die wichtigsten Anwendungen photochemischer Synthesen liegen zur Zeit noch auf dem Gebiet der Radikalkettensynthesen. In den vierziger Jahren wurden die ersten Photochlorierungen in großtechnischem Maßstab durchgeführt^[3]. Da die Leistungsfähigkeit der damals zur Verfügung stehenden Quecksilberdampflampen auf einige hundert Watt begrenzt war, beschränkte sich der Einsatz von Licht für technische Synthesen, abgesehen von der Vitamin-D-Produktion, zunächst auf Reaktionen mit hohen Quantenausbeuten, d. h. auf Radikalkettensynthesen.

Der photochemische Start von Radikalketten erlaubt im allgemeinen das Arbeiten bei relativ niedrigen Temperaturen, eine für zahlreiche über Radikale verlaufende Synthesen notwendige Voraussetzung. Im Vergleich zur Bildung von Startradikalen durch thermischen Zerfall von Initiatoren wie Peroxiden und Azoverbindungen bietet die Radikalerzeugung durch Licht insbesondere auch in den Fällen Vorteile, in denen die Radikalketten sehr kurz sind und dementsprechend sehr viele Startradikale erzeugt werden müssen.

Im folgenden Überblick über photochemische Chlorierungen, Sulfochlorierungen, Sulfoxidationen und Nitrosierungen liegt der Schwerpunkt weniger auf der ja sehr simplen Chemie

als vielmehr auf der Beschreibung repräsentativer technischer Apparaturen^[4]. Daneben wird auch einiges über die Verwendung der photochemisch hergestellten Produkte gesagt.

2.1. Chlorierungen

Bei technischen Photochlorierungen sind zwei unterschiedliche geometrische Anordnungen der Lichtquelle zum Reaktionsraum in Gebrauch:

1. Die Lampe, im allgemeinen ein langgestreckter Zylinder, wird mit einem Kühlmantel versehen und in die Reaktionslösung eingetaucht.
2. Die Reaktionslösung befindet sich in einem Quarz- oder Glasrohr, das mit einer oder auch mehreren Lampen von außen bestrahlt wird.

Die Tauchlampenapparatur hat den Vorteil, daß kein Licht ungenutzt in die Umgebung gelangt. Man muß allerdings in Kauf nehmen, daß die Lichtintensität im Reaktionsraum von innen nach außen sehr stark abnimmt, weil zur Lichtabsorption durch die Reaktionspartner noch hinzukommt, daß die Lichtstrahlen divergieren (Abb. 1).

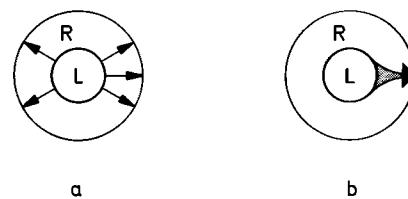


Abb. 1. Lichtintensitätsverteilung in einem ringförmigen Reaktionsraum; L = zylindrische Lampe, R = Reaktionsraum. Abnahme der Lichtintensität von innen nach außen durch a) Divergenz und b) Absorption.

Die inhomogene Lichtverteilung und damit auch die räumlich unterschiedliche Erzeugung von Startradikalen bringt die Gefahr lokaler Überhitzungen bei den meist stark exothermen Chlorierungen mit sich. Dem versucht man durch kräftige Durchmischung des Reaktionsguts zu begegnen.

Wird ein leeres zylindrisches Reaktionsrohr radial von außen bestrahlt, so nimmt die Strahlungsdichte wegen der Konvergenz der Lichtstrahlen von außen nach innen hin zu (Abb. 2a). Bei Füllung des Rohres mit lichtabsorbierenden Verbindungen, z. B. einem Chlorierungsgemisch, wird andererseits die Lichtintensität durch Absorption von außen nach innen hin verringert (Abb. 2b).

[*] Dr. M. Fischer
BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

Konvergenz der Lichtstrahlen und Absorption wirken in diesem Fall also in entgegengesetzten Richtungen und können sich dadurch teilweise ausgleichen, so daß man bei Abstimmung von Durchmesser des Rohres und Absorptionscharakteristik des Reaktionsmediums eine einigermaßen gleichmäßige Lichtverteilung erreichen kann. (Zur Berechnung von Photoreaktionen in unterschiedlichen Belichtungsapparaturen siehe^[5].)

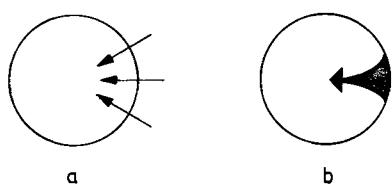


Abb. 2. Lichtintensitätsverteilung in einem radial von außen bestrahlten zylindrischen Reaktionsraum. a) Konvergenz der Lichtstrahlen und b) Absorption wirken entgegengesetzt auf die Lichtintensität.

Die Lichtverluste bei der Bestrahlung von außen lassen sich auf ein Minimum reduzieren, wenn Lampe und Reaktionsrohr in den Brennlinien eines elliptischen Reflektors angebracht werden, wobei man zur Wärmeabfuhr das Reaktionsrohr mit einem innen liegenden Kühlrohr ausstatten kann (Abb. 3)^[6].

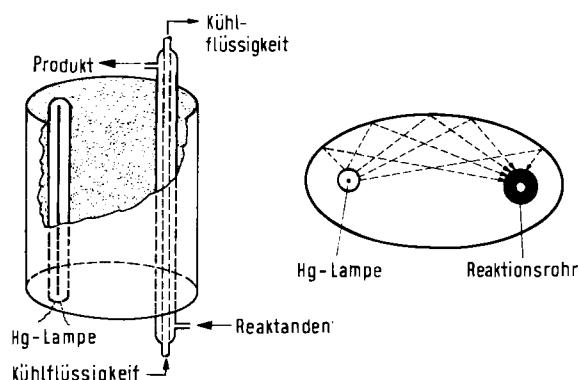
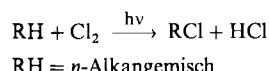


Abb. 3. Belichtung eines Rohrreaktors von außen; Lampe und Reaktionsrohr sind in den Brennlinien eines elliptischen Reflektors angebracht. Im Zentrum des Reaktionsrohrs befindet sich ein Kühlrohr.

In der Praxis verzichtet man bei Kettenreaktionen mit hohen Quantenausbeuten allerdings häufig auf eine optimale Lichtausnutzung. Ein Beispiel für eine technische Chlorierung in von außen bestrahlten Glasrohren wurde vor einigen Jahren von Mitarbeitern der Phillips Petroleum beschrieben^[7]: die Herstellung von Monochloralkanen aus einem C_{11–14}-n-Paraffinschnitt.



Die Chlorierungsapparatur besteht im wesentlichen aus zwei Paaren von Vycorglasrohren (7.5 cm × 150 cm) und einer wasergekühlten 7.5-kW-Quecksilbermitteldrucklampe (Abb. 4). Ein zylindrischer Mantel aus poliertem Aluminium verhindert die Lichtabstrahlung in die Umgebung.

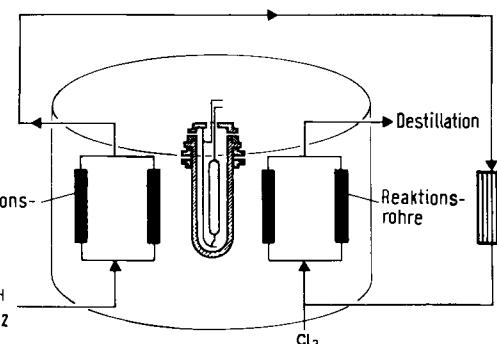


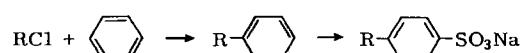
Abb. 4. Technische Photochlorierungsapparatur zur Herstellung von Monochloralkanen. Zwei Paare von Vycorglasrohren werden mit einer 7.5-kW-Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. RH = n-Alkangemisch.

Schwierigkeiten bei Photochlorierungen in von außen bestrahlten Glasrohren machen insbesondere die Abfuhr der recht erheblichen Reaktionswärme. Damit die Temperatur im ersten Rohrpaar nicht über 40°C steigt – bei höheren Temperaturen wurden unkontrollierte Zersetzung beobachtet – gäst man nur 15 Mol-% Chlor ein. Vor Eintritt in das zweite Rohrpaar wird das Reaktionsgemisch zunächst wieder auf ca. 5°C abgekühlt.

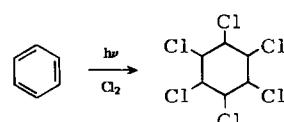
Um die Weiterchlorierung der Monochloralkane zu den unerwünschten Dichlorverbindungen zu vermeiden, muß die Reaktion bei einem Gesamtumsatz von 30 % abgebrochen werden. Bedingt durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Photochlorierung – die Verweilzeit der Lösung in der Belichtungsstrecke beträgt nur ca. 20 s – können in einer relativ kleinen Produktionseinheit des in Abbildung 4 gezeigten Typs immerhin ca. 27 t Chlorparaffin pro Tag hergestellt werden. Das entspricht ca. 10000 t im Jahr.

Im Vergleich zur thermischen besitzt die photochemische Monochlorierung von Paraffinen jedoch nur geringe Bedeutung^[8, 9].

Die Chloralkane werden für die Alkylierung von Benzol zu Alkylbenzolen verwendet, die als Ausgangsstoffe für Alkylbenzolsulfonate, einer wichtigen Klasse von Wasch- und Reinigungsmitteln, dienen^[9].



Eine Chlorierungsapparatur, bei der die Lampen ringsum von Reaktionslösung umgeben sind, in der also von innen her ein ringförmiger Reaktionsraum bestrahlt wird, wurde von der Ethyl Corporation für die Photochlorierung von Benzol zu Hexachlorcyclohexan entwickelt^[10].



Der in Abbildung 5 schematisch dargestellte Schlangenreaktor umfaßt 18 Rohrsegmente, von denen 17 in der Abbildung nur angedeutet sind. Im Zentrum jedes Segments befinden sich zwei 40-W-Fluoreszenzlampen. Die unten rechts gezeichnete Pumpe wälzt die Reaktionslösung mit hoher Geschwindigkeit in den ersten 13 Rohrsegmenten um, so daß die Reaktionswärme rasch über den Kühlmantel abgeführt wird. In dem Maße, in dem Benzol und Chlor unten links zugeführt

werden, fließt ein Teilstrom der Reaktionslösung durch die Segmente 14 bis 18 ab, wobei das noch gelöste Chlor abreagiert.

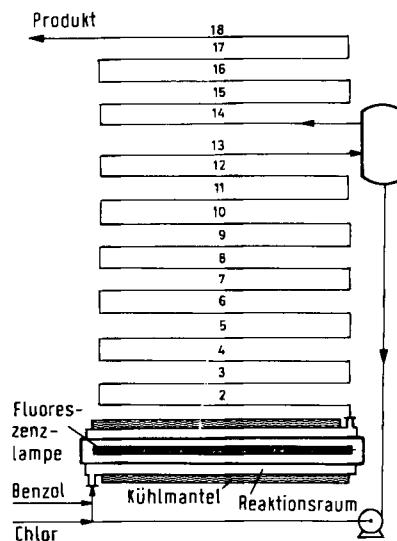
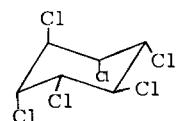


Abb. 5. Schlangenreaktor für die Photochlorierung von Benzol zu Hexachlorcyclohexan.

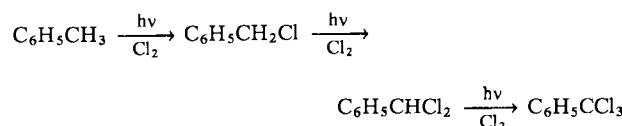
Um Verstopfungen der Rohre durch auskristallisierendes Reaktionsprodukt zu vermeiden, muß die Konzentration an Hexachlorcyclohexan in der Reaktionslösung unter 15 % gehalten werden. Das bedeutet, daß in einem Durchgang nur maximal 4 % des eingesetzten Benzols umgesetzt werden können. Aus dem Chlorverbrauch^[10] der Apparatur von 270 kg/h läßt sich errechnen, daß fast 3 m³ Benzol pro Stunde eingespeist werden müssen. Die Quantenausbeute der technischen Chlorierung beträgt ca. 2500.

Die Photoaddition von Chlor an Benzol dient der Herstellung des γ -Isomers von Hexachlorcyclohexan, das unter den Namen Lindan oder Gammexan (γ -BHC) als breit einsetzbares Insektizid bekannt ist. Im Gegensatz zu anderen chlorierten



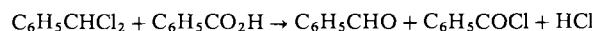
Kohlenwasserstoffen hat dieses Pflanzenschutzmittel immer noch große Bedeutung, weil es vergleichsweise leicht biologisch abgebaut wird. Unbefriedigend ist die sehr geringe Ausbeute von nur ca. 15 %.

Nicht unerwähnt soll hier die jedem Chemiker schon aus dem Praktikum her bekannte Photochlorierung von Toluol zu Benzylchlorid, Benzylidendichlorid und Benzotrichlorid bleiben^[11]. Für die Herstellung von Gemischen der beiden zuerst genannten Produkte arbeitet man mit einer Kaskade aus vier hintereinander geschalteten, mit Blei ausgekleideten Photoreaktoren bei 80–110 °C^[12].



Benzylchlorid, das man auch durch rein thermische Chlorierung von Toluol herstellt, wird in erster Linie zu Benzylalkohol, einem bekannten Riechstoff, verarbeitet. Daneben dient es als Ausgangsmaterial für die Synthese von Pharmazeutika, Desinfektionsmitteln und Emulgatoren^[12]. Aus Benzyliden-

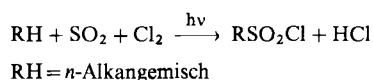
dichlorid erhält man durch Hydrolyse oder besser durch Umsetzung mit Benzoësäure Benzaldehyd, wobei in letzterem Falle auch noch Benzoylchlorid, ein weiteres wertvolles Zwischenprodukt, entsteht.



Benzotrichlorid ist Vorprodukt für Farbstoffe der Triphenylmethan-, Xanthan- und Anthrachinonreihe sowie für Pflanzenschutzmittel.

2.2. Sulfochlorierung

Beträchtliche technische Bedeutung hat die ebenfalls lange bekannte photochemische Sulfochlorierung von Paraffinen erreicht^[9, 13]. Auch bei der Sulfochlorierung beschränkt sich die Wirkung des Lichts auf die Spaltung von Chlor in Chloratome. Die Sulfonylchloridgruppe im Reaktionsprodukt ist annähernd statistisch über alle C-Atome der Kohlenstoffkette verteilt^[14].



Voraussetzung für einen glatten Verlauf der photochemischen Sulfochlorierung ist die Verwendung von unverzweigten Alkanen. Verzweigungen begünstigen die konkurrierende Chlorierung. Durch Molekularsiebverfahren gewonnene geradkettige Alkane hoher Reinheit stehen heute in technischen Mengen zur Verfügung.

Die Sulfochlorierung bleibt nicht auf der Stufe der Monosulfonylchloride stehen. Da die Di- und Polysulfonylchloride unerwünschte anwendungstechnische Eigenschaften haben, muß die Reaktion bei Umsätzen von 30 bis 50 % abgebrochen werden. Man erreicht dann Ausbeuten von 80 bis 90 %.

Unter technischen Bedingungen liegt die Quantenausbeute bei ca. 2000. Das bedeutet bei Verwendung von Leuchtstoffröhren einen Energiebedarf von ca. 30 Wh für 1 kg Sulfonylchlorid.

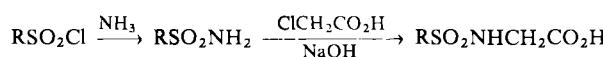
Einen Überblick über technische Ausführungsformen der Sulfochlorierung findet man bei Lindner^[15].

Der größte Teil der technisch hergestellten Alkansulfonylchloride wird mit Natronlauge zu wasserlöslichen Alkan sulfonaten verseift, die in erster Linie als Emulgatoren für Polymerisationen verwendet werden^[9].



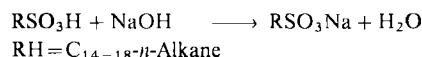
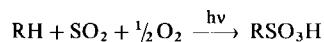
Wegen der Beimengungen an Di- und Polysulfonaten, die sich von den Monosulfonaten unter technischen Bedingungen nicht trennen lassen, können die hohen Anforderungen, die heute an ein Waschmittel gestellt werden, von Alkan sulfonaten aber nicht mehr erfüllt werden, so daß sie auf diesem Gebiet nur noch eine geringe Rolle spielen^[16, 17].

Die Umsetzung der Alkansulfonylchloride mit Ammoniak führt zu Sulfonamiden, die als Textilhilfsmittel^[16] verwendet, zum Teil aber auch mit Chloressigsäure weiter zu einem Gemisch von Sulfonylaminoessigsäuren umgesetzt werden. Verbindungen dieses Typs dienen als Emulgatoren und Korrosionsschutzmittel für Mineralöle^[16, 18].



2.3. Sulfoxidation

Das gesamte für die Sulfochlorierung eingesetzte Chlor fällt letzten Endes als Chlorwasserstoff oder Natriumchlorid an. Eine wesentlich elegantere Synthese von Alkansulfonaten scheint die Sulfoxidation zu sein, bei der Sauerstoff anstelle von Chlor als Oxidationsmittel fungiert.



Die photochemische Sulfoxidation von Paraffinen wurde von Hoechst bis zur technischen Reife entwickelt^[9, 19, 20]. Von mehreren Ausführungsformen der Sulfoxidation hat sich das Licht-Wasser-Verfahren als das wirtschaftlichste erwiesen. Hierbei fängt man das Primärprodukt der Sulfoxidation, die Peroxysulfinsäure, mit Wasser ab, bevor sie radikalisch zerfallen kann.



Als Koppelprodukt entsteht dabei eine äquimolare Menge Schwefelsäure, die bei der Aufarbeitung abgetrennt werden muß.

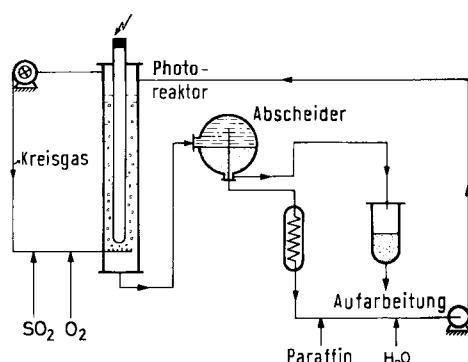


Abb. 6. Vereinfachtes Verfahrensschema des Licht-Wasser-Verfahrens der Sulfoxidation.

Abbildung 6 zeigt schematisch die wesentlichen Schritte des technischen Sulfoxidationsverfahrens^[20]. Die Photoreaktion findet in einem Tauchlampenreaktor statt. Als Lichtquelle dient eine Quecksilbermitteldrucklampe. Der mit Paraffin gefüllte Photoreaktor wird von unten her mit Schwefeldioxid und Sauerstoff im Molverhältnis 2:1 begast. Um eine gute Durchmischung zu erreichen, pumpt man die Reaktionsgase mit einer außen liegenden Pumpe im Kreis durch den Reaktor. Zusammen mit Paraffin wird von oben her Wasser eingeführt. Mit dem Wasser werden die Sulfinsäure und die Schwefelsäure laufend aus dem Paraffin im Photoreaktor extrahiert. Damit wird die Weiterreaktion der Mono- zu Di- und Polysulfinsäuren weitgehend unterbunden.

Das Gemisch der wässrigen Säuren scheidet man in einem Phasentrenngefäß ab und führt das unverbrauchte Paraffin in den Photoreaktor zurück (Abb. 6). Auf die verfahrenstechnisch aufwendige Isolierung der Sulfinsäure aus dem Reaktionsaustrag^[21] soll hier nicht weiter eingegangen werden.

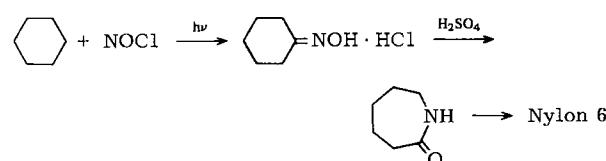
Im Vergleich zu den gängigen Photochlorierungen oder Sulfochlorierungen ist der Lichtbedarf der Sulfoxidation sehr hoch. Für die Herstellung von 1 kg Alkansulfonat müssen

ca. 0,2 kWh elektrische Energie für den Betrieb der Lampe aufgewendet werden^[20]. Das bedeutet, daß mit einer 40-kW-Quecksilberlampe nur ca. 1600 t im Jahr produziert werden können.

Zur Zeit betreibt Hoechst in der Bundesrepublik Deutschland und in Frankreich Produktionsanlagen mit einer Gesamtkapazität von ca. 50000 t im Jahr^[22].

2.4. Photonitrosierung

Bei technischen Radikalkettenreaktionen spielen die Lichtenergiekosten im allgemeinen keine ausschlaggebende Rolle, weil die eingestrahlten Lichtquanten mit einem mehr oder weniger hohen Vervielfältigungsfaktor wirken. Photochemische Synthesen mit Quantenausbeuten in der Größenordnung von eins konnten dagegen erst in den technischen Maßstab übertragen werden, nachdem leistungsstarke, mit hohem Wirkungsgrad arbeitende Quecksilberlampen verfügbar geworden waren. Den Anstoß für die Entwicklung technisch brauchbarer Strahler gab die Photonitrosierung von Cyclohexan, d. h. die Lichtreaktion von Nitrosylchlorid mit Cyclohexan zu Cyclohexanonoxim.



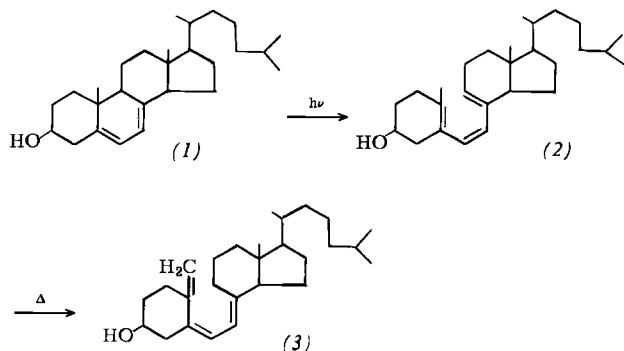
Mit dem Ziel, ein wirtschaftlicheres Syntheseverfahren für Caprolactam, das Monomer von Nylon 6, zu finden, begannen mehrere Industrieunternehmen und Hochschulinstitute in Deutschland, Japan, Frankreich, Rußland und den USA in den fünfziger Jahren eine sehr intensive Untersuchung der technischen Möglichkeiten der Photonitrosierung von Cyclohexan. Die japanische Firma Toray entschloß sich schließlich, die photochemische Synthese in einer großen Produktionsanlage zu realisieren^[23]. Einzelheiten werden in Abschnitt 7 diskutiert.

3. Photochemische Synthese von Vitamin D und verwandten Verbindungen

3.1. Vitamin D₃

Allen bisher beschriebenen Syntheseverfahren ist gemeinsam, daß im photochemischen Primärschritt Radikale, meistens Chloratome, erzeugt werden. Eine der ältesten nicht-radikalischen technischen Photoreaktionen ist die Synthese von Vitamin D. Während früher Vitamin D₂, das aus Ergosterin gewonnen wird, die Hauptrolle spielte, liegt der Schwerpunkt heute bei Vitamin D₃, das im Gegensatz zu Vitamin D₂ auch bei Geflügel wirksam ist. Die Hauptmenge Vitamin D₃ wird nicht zur Vorbeugung von Rachitis bei Kleinkindern, sondern als Futtermittelzusatz in der Tierernährung verwendet.

Ausgangsmaterial für die photochemische Vitamin-D₃-Synthese ist 7-Dehydrocholesterol (1), das in vier Stufen aus Cholesterin zugänglich ist^[24]. Die photochemische Ringöffnung führt zunächst zum Prävitamin D₃ (2). Beim Erwärmen auf 50–80°C entsteht daraus unter Wasserstoffwanderung das thermodynamisch stabile Vitamin D₃ (3).



Wegen der hohen Extinktion von 7-Dehydrocholesterin (Abb. 7) muß die Photolyse in relativ stark verdünnter Lösung (ca. 1 %) durchgeführt werden. Als Lösungsmittel dienen Ethanol oder Ether^[24, 25].

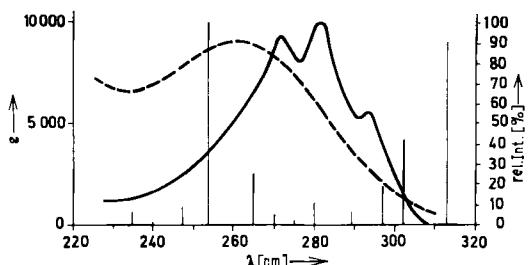


Abb. 7. UV-Spektren von 7-Dehydrocholesterin (1) (—) und Prävitamin D₃ (2) (----). Emissionslinien der Quecksilbermitteldrucklampe.

Das Absorptionsspektrum von (2) überlappt vollständig mit dem von (1), so daß (2) mit zunehmendem Umsatz einen ständig wachsenden Anteil des Lichts absorbiert. Ungleicherweise ist die Quantenausbeute der photochemischen Folgereaktion von (2) zum Tachysterin, dem *trans*-isomeren Trien, größer als die Quantenausbeute seiner Bildung^[26]. Man ist deshalb dazu gezwungen, die Belichtung von (1) bereits bei einem Umsatz von 30–50 % abzubrechen und das Prävitamin (2) zu isolieren.

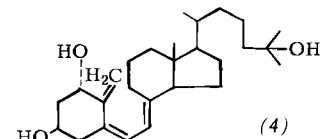
Die Emission der Quecksilberlampe ist leider sehr schlecht auf das Spektrum des 7-Dehydrocholesterins (1) abgestimmt (Abb. 7): Es können nur die relativ schwachen Linien bei 280, 289 und 297 nm ausgenutzt werden, die sich bei einer 40-kW-Lampe zu insgesamt 8.5 Molquanten/h summieren (Gesamtemission für alle Wellenlängen: 174 Molquanten/h)^[*].

Bei der Quantenausbeute 0.31 für die Umwandlung von (1) in (2)^[26] sollten mit einer 40-kW-Lampe unter optimalen Bedingungen $8.5 \cdot 0.31 = 2.64 \text{ mol (2)}/\text{h}$ herstellbar sein. Das bedeutet, daß für die Synthese von 1 kg Vitamin D₃ eine Belichtungszeit von 1 h und damit ein Energieverbrauch von 40 kWh zu erwarten sind. Der tatsächliche Energieaufwand liegt mit ca. 80 kWh/kg Vitamin D₃ doppelt so hoch.

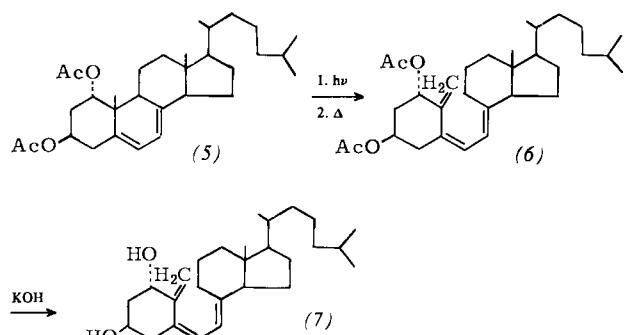
3.2. Hydroxyderivate des Vitamins D₃

Vor einigen Jahren wurde festgestellt^[27], daß nicht Vitamin D₃ selbst, sondern ein in Leber und Niere gebildeter Metabolit, das 1 α ,25-Dihydroxy-Vitamin D₃ (4), die eigentlich wirksame Form ist, die den Calciumstoffwechsel reguliert. (4) zeigt

auch bei Patienten mit gestörter Nierenfunktion sehr hohe Vitamin-D₃-Aktivität.



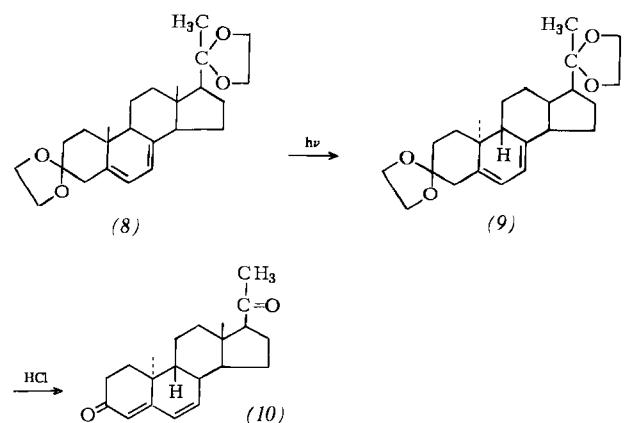
Ebenso wirksam wie (4), jedoch wesentlich leichter herstellbar, ist 1 α -Hydroxy-Vitamin D₃ (7). Das Vorprodukt (5) ist in sechs Stufen aus Cholesterin zugänglich^[28, 29].



Für die photochemische Ringöffnung von (5) zum Prävitamin-D₃-Derivat und die anschließende thermische Wasserstoffverschiebung zum Diacetat (6) wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Grundkörper gewählt^[28, 29]. Durch alkalische Verseifung erhält man schließlich 1 α -Hydroxy-Vitamin D₃ (7). Ein hydroxyliertes Vitamin D₃ wird wahrscheinlich in Kürze auf den Markt kommen^[30].

3.3. Dydrogesteron

Ein Nebenergebnis der sehr intensiven Forschung auf dem Vitamin-D-Gebiet ist die bei Philips-Duphar entwickelte Synthese des Geschlechtshormons Dydrogesteron (10)^[31]. Analog zur bekannten photochemischen Umwandlung von 7-De-



hydrocholesterin (1) in das 10 α -Methyl-Isomer Lumisterin₃ erhält man bei Belichtung des Pregnadienderivats (8) das Retrosteroid (9), das mit HCl in Alkohol zu (10) gespalten wird.

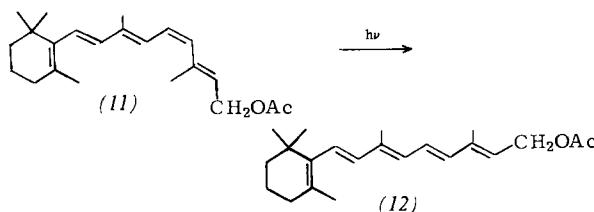
4. Photoisomerisierung von Vitamin-A-acetat

Bei der Wittig-Synthese von Vitamin-A-acetat, die bei der BASF in technischem Maßstab durchgeführt wird^[32], fällt

[*] Unter einem Molquant versteht man $6.023 \cdot 10^{23}$ Photonen.

ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, der all-trans- (12) und der 11-cis-Form (11) an. Nur das all-trans-Isomer (12) ist für die Anwendung im Pharma- und Futtermittelbereich geeignet.

Für die Umwandlung von 11-cis- in all-trans-Vitamin-A-acetat wurde in der BASF deshalb eine sehr schonende photochemische Methode entwickelt^[33], die darin besteht, daß man das Stereoisomerengemisch in Gegenwart eines farbigen Sensi-

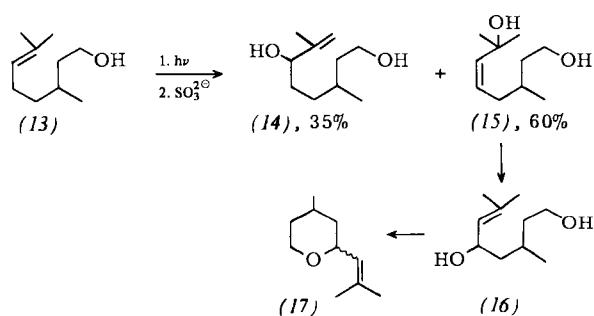


bilisators, z. B. Tetraphenylporphyrinatozink oder Chlorophyll, mit sichtbarem Licht bestrahlt. Ein photochemisches Isomerisierungsverfahren, nach dem u. a. auch das 9-cis-Isomer in die all-trans-Form überführt werden kann, wurde kürzlich in einer Patentanmeldung der Hoffmann-La Roche beschrieben^[34].

5. Photooxygenierung

5.1. Rosenoxid

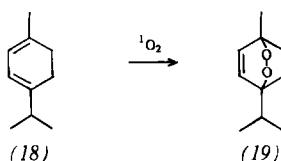
Ein weiteres, voraussichtlich sehr zukunftsträchtiges Arbeitsgebiet für die technische Photochemie ist die Synthese von Riechstoffen. In kleinerem Maßstab wird heute bereits die Synthese von Rosenoxid (17) bei Firmenich und Dragoco ausgeübt.



Durch Photooxygenierung von Citronellol (13) mit Bengalrosa als Sensibilisator erhält man ein Gemisch von zwei isomeren Hydroperoxyden^[35], die sich mit Sulfit zu den Alkoholen (14) und (15) reduzieren lassen. Das Hauptprodukt (15) erleidet in saurer Lösung eine Allylumlagerung zu (16), das unter Wasserabspaltung zu Rosenoxid (17) cyclisiert.

5.2. Ascaridol

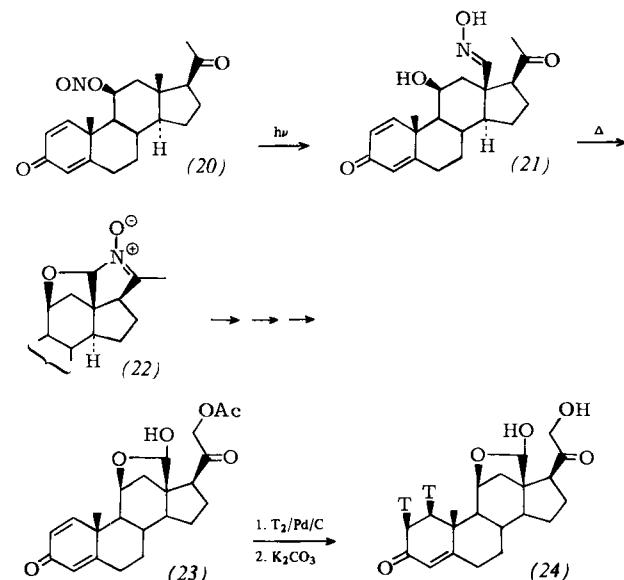
Eine weitere sensibilisierte Photooxidation, die Umsetzung von α -Terpinen (18) mit Singulett-Sauerstoff zu Ascaridol



(19), besaß kurz nach dem 2. Weltkrieg eine gewisse Bedeutung^[36], wird heute aber wegen der Toxizität dieses Wurmmittels nicht mehr ausgeübt.

6. Barton-Reaktion

Die von D. H. R. Barton entdeckte Funktionalisierung gesättigter Kohlenstoffatome durch Photolyse von Nitriten^[37] wird zur Herstellung von Tritium-markiertem Aldosteron (24) verwendet. Der photochemische Schritt der vielstufigen Synthese besteht in der Umwandlung des Pregnanderivats (20) in das C-18-Oxim (21), das beim Erhitzen in das Nitron (22) übergeht^[38].



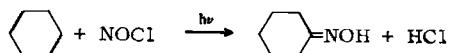
(22) läßt sich in mehreren konventionellen Schritten in das 1,2-Didehydroaldosteronacetat (23) überführen, das durch katalytische Tritiierung und anschließende Verseifung in das radioaktiv markierte Aldosteron (24) umgewandelt werden kann^[39]. (24) wird von der amerikanischen Firma New England Nuclear in kleinem Maßstab für die Verwendung als medizinisches Diagnosticum hergestellt.

7. Übertragung einer Photoreaktion vom Labor- in den Produktionsmaßstab am Beispiel der Photonitrosierung von Cyclohexan

Von entscheidender Bedeutung für die Zukunft der technischen Photochemie ist zweifellos die weitere Entwicklung der Technologie photochemischer Prozesse. Der heutige Stand der Technik läßt sich am besten anhand der bereits erwähnten Photonitrosierung von Cyclohexan charakterisieren.

7.1. Aufgabenstellung

Im Sinne einer möglichst anschaulichen Darstellung der technischen Zusammenhänge soll am Beispiel der photochemischen Cyclohexanonoxim-Synthese in groben Zügen geschildert werden, welche Überlegungen ein Industriechemiker anstellen und welche Unterlagen er erarbeiten muß, wenn er eine photochemische Reaktion aus dem Labor- in den Produktionsmaßstab zu übertragen hat. Angenommen, es bestünde



der Auftrag, eine photochemische Anlage zur Herstellung von 10000 t Cyclohexanoxim pro Jahr zu entwickeln: Welche typisch photochemischen Fragen treten hierbei auf? Welche Einflußgrößen spielen bei der Maßstabvergrößerung eine wesentliche Rolle? Und schließlich: Welche Bauart des Photoreaktors eignet sich besonders für die großtechnische Oximherstellung?

7.2. Laborergebnisse als Planungsgrundlage

Ausgangspunkt für die Planung einer technischen Anlage sind experimentelle Erfahrungen mit der Photonitrosierung im Labor. Die einzelnen Verfahrensschritte werden dabei unter möglichst praxisnahen Bedingungen in kleinem Maßstab simuliert, damit grundsätzliche technische Probleme frühzeitig erkannt und bearbeitet werden können.

Die photochemische Cyclohexanoxim-Synthese kann man in den gängigen, mit einer Quecksilbermitteldrucklampe ausgerüsteten Tauchlampenapparaturen (Abb. 8) ausführen^[41].

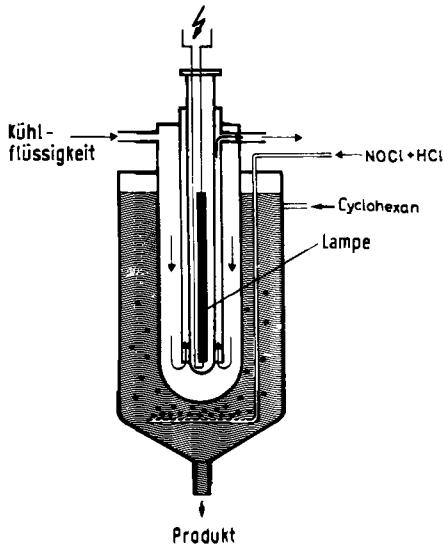
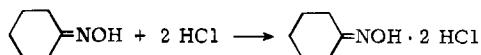


Abb. 8. Tauchlampenapparatur für die Photonitrosierung im Labormaßstab. Der Quecksilberbrenner steckt im Zentrum eines Kühlzylinders. NOCl und HCl werden durch eine Fritte eingegast. Das ölige Bis(hydrochlorid) des Oxims kann unten abgelassen werden.

Im Hinblick auf eine großtechnische Anlage ist schon im Labor eine kontinuierliche Versuchsführung anzustreben. Das Cyclohexanoxim kann in Form des in Cyclohexan unlöslichen, spezifisch schwereren Bis(hydrochlorids) leicht aus der Belichtungsapparatur ausgetragen werden, wenn man neben Nitrosylchlorid auch noch Chlorwasserstoff eingast^[40].



Kontinuierliche Langzeitversuche, die für die Ausarbeitung optimaler Reaktionsbedingungen und die Ermittlung der Kapazität der Laborapparatur erforderlich sind, werden durch die Bildung eines lichtabsorbierenden teeren Belags auf der Oberfläche des Lampenkühlers unmöglich gemacht^[23, 40, 44]. Verantwortlich für die Belagbildung ist in erster Linie der

kurzwellige Anteil des von der Quecksilberlampe emittierten Lichts^[44, 45]: Filtert man die Emissionslinien im Bereich von 248–366 nm durch Zusatz von Natriumnitrit zum Kühlwasser der Lampe heraus, so kann die Photonitrosierung tagelang ohne nennenswerte Belagbildung betrieben werden^[46].

Die Oximausbeute beträgt unter optimalen Versuchsbedingungen 89 %^[41]. Wichtigstes Nebenprodukt ist Chlorcyclohexan, das destillativ ausgeschleust werden muß, damit es sich nicht anreichert.

Da aufgrund der geringen Extinktion von Nitrosylchlorid im langwelligen Bereich des Spektrums (Abb. 11) und der begrenzten Schichtdicken von Laborapparaturen das Licht nur unvollständig absorbiert wird, ist es im Labor nicht möglich, die maximale Produktleistung einer Lampe vorgegebener Leistung zu ermitteln.

Zu Beginn der Planung einer Produktionsanlage auf Basis der soeben geschilderten Laborerfahrungen stellen sich sehr viele Fragen, z. B.: Sind die Ausgangsstoffe, insbesondere Nitrosylchlorid, in technischen Mengen verfügbar? Welche Werkstoffe, abgesehen von Glas, sind genügend resistent gegen das außerordentlich korrosive Reaktionsgemisch? Durch welche Maßnahmen können optimale Temperaturlösung und Durchmischung im Photoreaktor gewährleistet werden? Wie wird das Oxim am besten isoliert? Wie verhindert man die Anreicherung von Nebenprodukten?

Diese Fragen, die in abgewandelter Form bei der Planung sehr vieler chemischer Produktionsanlagen auftreten, sind nicht unbedingt typisch für einen photochemischen Prozeß. Sie sollen deshalb zugunsten speziell photochemischer Fragestellungen zurückgestellt werden.

7.3. Auswahl des Lampentyps

Eine für die Planung eines Photoprozesses sehr wesentliche Voraussetzung ist der Überblick über das Angebot der kommerziell erhältlichen Lampen^[4]. Die leistungsstärksten heute verfügbaren Lampen sind Quecksilbermitteldrucklampen mit einer Leistungsaufnahme von 60 kW. Abbildung 9 zeigt schematisch einen solchen Brenner mit Kühlmantel. Der Strahler

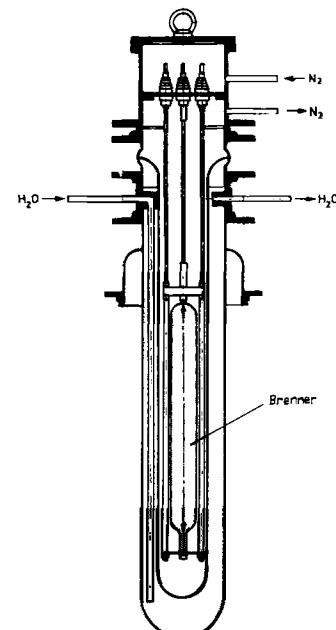


Abb. 9. 60-kW-Quecksilberbrenner mit Kühlmantel.

ist ca. 2 m lang und 6 cm dick und kann mit Wasser oder auch mit einer Filterlösung gekühlt werden.

In Abbildung 10 ist eine 60-kW-Lampe kurz nach dem Zünden wiedergegeben. Ein 60-kW-Quecksilberbrenner, der ohne Kühlmantel zur Zeit etwa 3000,— DM kostet^[*], kann bis zu einem Jahr ohne ins Gewicht fallenden Leistungsabfall betrieben werden, wenn nicht zu häufig ein- und ausgeschaltet wird^[23].

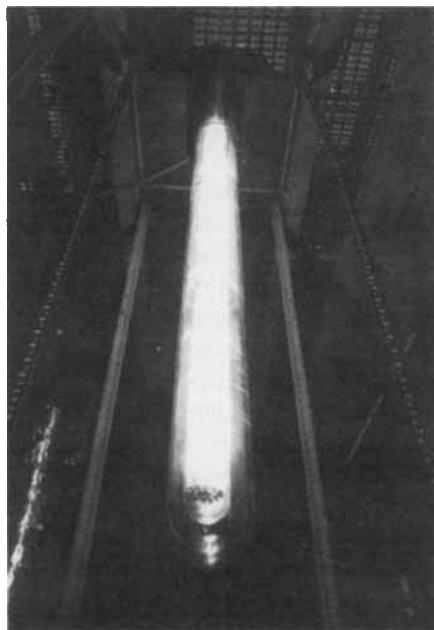


Abb. 10. 60-kW-Quecksilberbrenner mit Kühlmantel. Die Photographie wurde kurz nach dem Zünden aufgenommen, bevor die Lampe hell brannte.

Es ist wichtig für eine gute Ausnutzung der Lichtenergie, daß alle im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Spektrums liegenden Emissionslinien der Quecksilberlampe mehr oder weniger stark vom Nitrosylchlorid absorbiert werden (Abb. 11). Die Überlappung ist wegen der breiten Absorptionsbanden des Nitrosylchlorids also wesentlich günstiger als bei der Vitamin-D-Synthese.

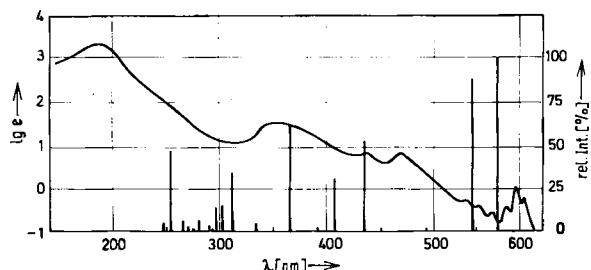


Abb. 11. Absorptionsspektrum von Nitrosylchlorid und Emissionslinien einer undotierten Quecksilbermitteldrucklampe. Die relative Intensität der Emissionslinien (rechte Skala) bezieht sich auf Molquanten/h (nicht auf Watt).

Bedauerlich ist allerdings, daß zur Vermeidung von Lampenbelägen die Emissionslinien im Bereich von 248–366 nm nicht für die Photonitrosierung herangezogen werden können und dadurch ca. 43 % der Gesamtlichtemission der Lampe

[*] Quecksilberdampflampen für photochemische Prozesse in technischem Maßstab werden angeboten von Quarzlampen GmbH, Hanau, und von Comp. Electro-Mécanique Etabl. SCAM, Paris.

ungenutzt bleiben. Eine wesentlich bessere Abstimmung auf den erwünschten Spektralbereich 400–600 nm erreicht man durch Zusatz geringer Mengen Thalliumiodid zur Quecksil-

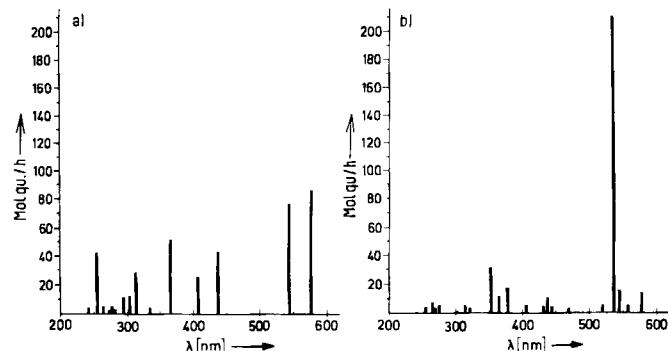


Abb. 12. a) Emissionsspektrum einer undotierten Quecksilberlampe; b) Emissionsspektrum einer mit TlI dotierten Quecksilberlampe.

berentladung. Die Dotierung bewirkt eine sehr intensive Emission bei 535 nm auf Kosten aller Quecksilberlinien (Abb. 12).

7.4. Anzahl der benötigten Lampen

Nachdem der für die Produktionsanlage vorgesehene Lampentyp – eine Tl-dotierte Quecksilberdampflampe – feststeht^[47], stellt sich natürlich die Frage, wieviele Lampen für die geplante Kapazität von 10000 t Oxim pro Jahr erforderlich sind oder wieviel Produkt voraussichtlich mit einer einzelnen 60-kW-Lampe pro Jahr hergestellt werden kann.

Die sicherste Methode zur Ermittlung dieser Größe ist es zweifellos, einen mit einer 60-kW-Lampe ausgerüsteten Versuchsreaktor zu bauen und zu testen. Aufgrund der Lichtemission der dotierten Quecksilberlampe und der Quantenausbeute der Oximbildung kann jedoch leicht abgeschätzt werden, wieviel Produkt zu erwarten ist. Die Leistung einer Tl-dotierten 60-kW-Quecksilberlampe bei 535 nm beträgt 13.1 kW oder 210 Molquanten/h. Bei einer auch unter technischen Bedingungen angenommenen Quantenausbeute von 0.8^[42, 43] sollte man 168 mol oder 19 kg Oxim pro Stunde erwarten.

Experimentell wurde die Bildung von maximal 0.4 kg Oxim/kWh Leistungsaufnahme der Lampe^[23], d. h. umgerechnet auf eine dotierte 60-kW-Lampe 24 kg/h gefunden. Die Diskrepanz zur obigen Abschätzung ist darauf zurückzuführen, daß neben der Emission bei 535 nm auch die schwächeren Linien (Abb. 12 b) noch zur Oximbildung beitragen.

Die Menge von 24 kg Oxim pro Stunde entspricht einer Kapazität der 60-kW-Lampe von 200 t im Jahr. Daraus folgt, daß für die geplante 10000-t-Anlage 50 Lampen erforderlich sind.

7.5. Anordnung der Lampen in einem technischen Photoreaktor

Es wäre selbstverständlich möglich, 50 parallel geschaltete Photoreaktoren zu installieren. Wenn man jedoch bedenkt, daß jeder einzelne Reaktor mit zahlreichen Leitungen für Ausgangsstoffe und Endprodukte, für elektrische Energie und die Filterlösung für die Kühlung der Lampen versehen werden müßte, so erscheint der Bau von 50 Einzelreaktoren sehr kompliziert und aufwendig. Es dürfte wesentlich zweckmäßiger sein, Photoreaktoren zu entwickeln, in die statt einer einzigen Lampe sehr viele Lampen, beispielsweise 50, eingebaut sind.

Ein mit 50 technischen Quecksilberlampen ausgerüsteter Photoreaktor wird auf jeden Fall anders konstruiert sein müssen als die im Labor verwendeten, mit nur einer Lampe ausgestatteten Tauchlampenapparaturen. Eine für den Bau eines Mehrlampenreaktors sicher sehr wichtige Frage betrifft die Anordnung der einzelnen 60-kW-Lampen, durch die wiederum die Lichtverteilung bestimmt wird.

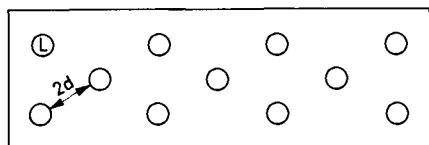


Abb. 13. Anordnung mehrerer Lampen L (im Querschnitt gezeichnet) in einem rechteckigen Reaktionsbehälter.

Man kann davon ausgehen, daß es wegen der mechanischen Empfindlichkeit der mindestens 2.5 m langen Lampenkühlrohre zweckmäßig ist, die Lampen von oben her in die Reaktionslösung hineinzuhängen. In welchem Abstand voneinander und zur Reaktorwand sind nun die Lampen anzubringen (Abb. 13)? Anders gefragt heißt das: Wie weit dringt das von einer Lampe emittierte Licht in die Reaktionslösung ein, bis es weitgehend absorbiert ist?

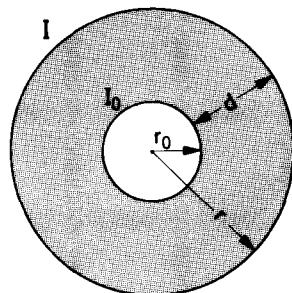


Abb. 14. Vom Licht einer Lampe erreichte Lösungsschicht. r_0 = Radius des Lampenkühlmantels; d = Dicke der Lösungsschicht, die 99 % des Lichts absorbiert, I , I_0 = Lichtintensität.

Die näherungsweise Berechnung der Dicke d der Lösungsschicht, die 99 % des Lichts der Wellenlänge 535 nm absorbiert, ist mit den Gleichungen (a) und (b) leicht möglich (siehe dazu Abb. 14). Dabei wird in erster Näherung angenommen, daß das Licht nur radial abgestrahlt wird und daß die Lichtstreuung durch das heterogene Reaktionsgemisch keine Rolle spielt.

$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{r}{r_0} + 2.3 \cdot \epsilon c(r - r_0) \quad (a)$$

$$d = r - r_0 \quad (b)$$

Aus I_0 = Lichtintensität an der Oberfläche des Lampenkühlers, $I = 10^{-2} I_0$ = Lichtintensität im Abstand d von der Lampe, $\epsilon = 0.9$, $c = 0.037 \text{ mol NOCl/l}$ und $r_0 = 10 \text{ cm}$ ergeben sich für $r = 30 \text{ cm}$ und damit für die Schichtdicke, in der das Licht praktisch vollständig absorbiert wird: $d = 20 \text{ cm}$.

Um dunkle Zonen zwischen den Lampen zu vermeiden, sollte demnach der Abstand zweier Lampen 40 cm nicht überschreiten. Daß dieser Abstand der Lampen vorteilhaft ist, konnte experimentell bestätigt werden^[23].

Der vom Licht einer Lampe noch erreichte Bereich im Photoreaktor hängt natürlich von der Wellenlänge ab. Kürzer-

welliges Licht, beispielsweise Licht der intensiven Quecksilberlinie 366 nm, wird entsprechend der höheren Extinktion von NOCl in der sehr viel dünneren Schicht von nur 0.4 cm absorbiert.

Das mit kurzwelligem Licht gebildete Oxim fällt demnach in unmittelbarer Nähe der Lampe an. Es ist also kein Wunder, daß das in Cyclohexan unlösliche hydrophile Oxim-bis(hydrochlorid) sich am ebenfalls hydrophilen Glas des Lampenkühlers absetzt und dort durch Einwirkung von Licht und Nitrosylchlorid zu einem teerigen Belag verharzt. Die Belagbildung kann jedoch, wie bereits erwähnt, durch Verwendung einer Filterlösung für UV-Licht weitgehend unterbunden werden.

7.6. Beispiel für einen technischen Mehrlampenreaktor

Für einen großtechnischen Mehrlampenreaktor erscheint ein rechteckiger Grundriß am leichtesten realisierbar. Die Lampen könnten dann beispielsweise, wie in Abbildung 13 angedeutet, auf Lücke angeordnet werden. Abbildung 15 zeigt einen Querschnitt durch einen von der Firma Toray^[48] vorge-

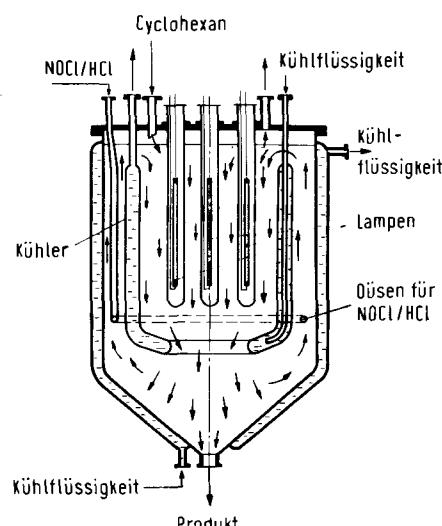


Abb. 15. Querschnitt durch einen Photoreaktor (nach [48]).

schlagenen Mehrlampenreaktor. Außer den Lampen ist noch eine vom Kühlmedium durchflossene lichtundurchlässige Wand in den nach unten verjüngten Trog eingebaut. Die Reaktionsgase NOCl und HCl werden in den Außenraum des Reaktors eingegast. Durch den Auftrieb wird das dort befindliche Cyclohexan mit nach oben gerissen und gleichzeitig mit NOCl und HCl gesättigt. Die flüssige Phase strömt dann in Pfeilrichtung an den Lampen vorbei, wobei sich das Oxim-bis(hydrochlorid) bildet und in Form feiner Ölträpfchen ausfällt. Die Träpfchen vereinigen sich während der Abwärtsströmung zu einer spezifisch schweren, ölichen Flüssigkeit, die auf den schräg nach unten führenden Boden sinkt und dort abgelassen werden kann. Die Unlöslichkeit des Oxim-bis(hydrochlorids) ermöglicht also eine leichte Abtrennung des Produkts und damit den für eine großtechnische Synthese entscheidenden kontinuierlichen Betrieb.

Abbildung 16 zeigt einen Blick auf die Oberseite des technischen Photoreaktors von Toray. Man sieht die Köpfe der Lampen, in denen die elektrischen Zuführungen untergebracht sind.

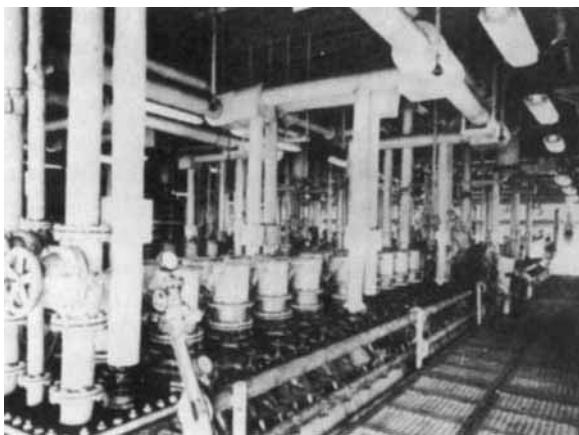


Abb. 16. Photographie eines technischen Photoreaktors der Firma Toray [23].

Die hier in den Vordergrund gestellten photochemischen Aspekte sind nur ein kleiner Ausschnitt aus dem sehr umfangreichen Komplex der Entwicklung einer Produktionsanlage für die photochemische Herstellung von Cyclohexanonoxim. Besondere Schwierigkeiten bei der Apparateentwicklung bereitete die Wahl der Werkstoffe, weil das Reaktionsgemisch auf alle gängigen Materialien stark korrosiv wirkt. Für die Auskleidung des Photoreaktors hat sich lediglich das sehr teure Titan als genügend widerstandsfähig erwiesen^[44].

Probleme der Wärmeabfuhr, der Durchmischung, des Austauschens defekter Brenner und der Entfernung von Lampenbelägen, die sich im Langzeitbetrieb auf die Dauer nicht vermeiden lassen, können hier nur angedeutet werden.

Von großer Tragweite für alle technischen photochemischen Synthesen sind außerdem Sicherheitsfragen, die sich aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Lampe – einer ca. 800°C heißen Zündquelle – und brennbaren Flüssigkeiten ergeben. Um den damit verbundenen Gefahren zu begegnen, lässt man die Lampe in einer Stickstoffatmosphäre brennen und sorgt für automatische Abschaltung bei Störungen, z. B. bei Ausfall des Kühlwassers oder Temperaturanstieg im Reaktor.

Die Ausarbeitung des photochemischen Prozesses zur Synthese von Caprolactam beschränkt sich schließlich nicht auf die Entwicklung eines Photoreaktors, sondern es muß auch für wirtschaftliche Verfahren zur Herstellung von Nitrosylchlorid und die Beckmann-Umlagerung des Oxims zu Lactam gesorgt werden^[23, 44]. Auf diese Syntheseschritte soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

7.7. Wirtschaftlichkeit der Photonitrosierung

Von entscheidender Bedeutung für die technische Realisierung eines photochemischen Verfahrens sind Fragen der Wirtschaftlichkeit^[49]. Für die photochemische Cyclohexanonoxim-Synthese heißt das, daß die Herstellkosten auf keinen Fall höher liegen dürfen als die der konventionellen Verfahren auf Basis von Phenol oder Toluol. Vorteile des photochemischen Synthesewegs sind dabei, daß die Anzahl der Stufen geringer und die Gesamtausbeute höher ist als bei den Konkurrenzprozessen. Aus der Tatsache, daß sich bislang nur eine einzige Firma dazu entschließen konnte, das Photonitrosierungsverfahren technisch zu realisieren, wird man jedoch schließen dürfen, daß die photochemische Lactamsynthese gegenüber den konventionellen Synthesen offenbar keine über-

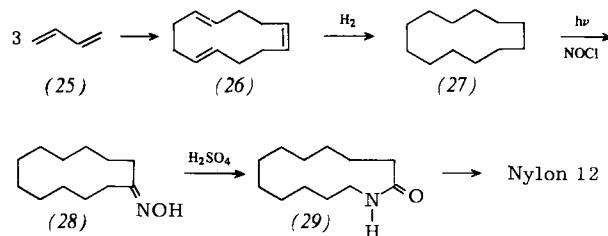
zeugenden Kostenvorteile zu bieten hat. Immerhin werden bei Toray jedoch jährlich 160000 t Caprolactam nach dem Photonitrosierungsverfahren hergestellt^[49].

In diesem Zusammenhang ist die Frage der mit dem photochemischen Syntheseschritt verbundenen Energie- und Lampenkosten von großer Bedeutung: Es wurde bereits erwähnt, daß für die Herstellung von 1 kg Cyclohexanonoxim 2.5 kWh an elektrischer Energie für den Betrieb der Lampen aufzuwenden sind. Bei einem Strompreis von 0.10 DM/kWh entspricht das Energiekosten von 0.25 DM/kg Oxim. Aus der Kapazität, der Lebensdauer und den Anschaffungskosten für Quecksilberbrenner kann man die Lampenkosten errechnen, die mit 0.02–0.03 DM/kg vergleichsweise gering sind.

Diese Angaben machen deutlich, daß ein photochemischer Syntheseschritt nicht unbedingt teuer sein muß, wenn die Quantenausbeute nicht wesentlich kleiner als eins ist und der photoreaktive Ausgangsstoff auch im langwelligen Spektralbereich noch absorbiert. Langwelliges Licht ist billiger als kurzwelliges, weil die einzelnen Quanten weniger Energie enthalten und leistungsfähige Lichtquellen für sichtbares Licht verfügbar sind.

8. Laurinlactam durch Photonitrosierung

Neben der Caprolactamsynthese hat die Photonitrosierung neuerdings eine zweite technische Anwendung gefunden: die Herstellung von Laurinlactam, dem Monomer des Nylons 12^[50]. Anstelle von Cyclohexan wird dabei Cyclododecan (27), das in zwei Schritten aus Butadien (25) gewonnen wird, mit Nitrosylchlorid und Licht zum Oxim (28) umgesetzt.



Laurinlactam (29) wird aufgrund seiner niedrigen Dichte und geringen Wasseraufnahme für einige spezielle Zwecke verwendet, in erster Linie für die Herstellung maßhaltiger Kunststoffteile (Automobilbau) und für Kunststoffbeschichtungen von Metallen^[51].

Das photochemische Laurinlactamverfahren wurde von ATO in Frankreich bis zum Produktionsmaßstab entwickelt. Die photochemische Anlage mit einer Kapazität von derzeit 8000 t pro Jahr umfaßt mehrere Photoreaktoren, die jeweils 27 Lampen mit 60 kW Leistungsaufnahme enthalten^[52].

9. Bedeutung der technischen Photochemie

Vor gut 40 Jahren prophezeite Plotnikow in seiner umfangreichen Monographie „Allgemeine Photochemie“, daß photochemische Synthesen nur in wenigen Spezialfällen, und zwar für die Herstellung besonders kostspieliger Präparate, technische Anwendungen finden würden^[53]. Als Begründung führte er an, daß Lichtreaktionen im allgemeinen große Belichtungsflächen erfordern, die nur mit hohem Kostenaufwand zu reali-

sieren sind. Eine ideale photochemische Fabrik ist nach Plotnikows Meinung ein Baum, der mit seinen Blättern bei kleinstem Volumen die größtmögliche Absorptionsfläche bietet. Von einer notwendigerweise unvollkommenen Nachahmung der Natur riet er dringend ab.

Heute haben Lichtreaktionen einen festen Platz im Repertoire technischer Methoden errungen. Die Grundlagen der photochemischen Technologie sind gelegt: Man weiß, wie man eine Photoreaktion aus dem Labor heraus in den Maßstab von 40- oder 60-kW-Lampen zu vergrößern hat.

Die häufig noch unbefriedigenden Raum-Zeit-Ausbeuten von nicht über Radikalketten verlaufenden photochemischen Synthesen werden durch die Entwicklung immer stärkerer Quecksilberlampen – Prototypen von 100-kW-Lampen wurden bereits gebaut – weiter verbessert werden.

Aus zahlreichen Patentanmeldungen ist zu schließen, daß das Licht zwar auch in Zukunft in erster Linie für den Start von Radikalkettenreaktionen herangezogen werden wird, in steigendem Maße aber auch für die Herstellung von synthetisch anspruchsvollen Produkten für die Pharmazie, den Pflanzenschutz und den Riechstoffsektor. Damit schlägt sich das inzwischen sehr umfangreiche Wissen über die vielfältigen Möglichkeiten photochemischer Synthesen^[54] mehr und mehr in einer praktischen Nutzung nieder.

Eingegangen am 12. Mai 1977 [A 193]

- [1] M. Pape, Pure Appl. Chem. 41, 535 (1975).
- [2] M. Fischer, L'actualité Chim. 1974 (5), 7.
- [3] W. T. Anderson, Jr., Ind. Eng. Chem. 39, 844 (1947); W. H. Shearon, Jr., H. E. Hall, J. E. Stevens, Jr., ibid. 41, 1812 (1949).
- [4] M. Fischer, H. Barzynski in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1973, Bd. 3, S. 305.
- [5] R. Thiele, G. Weickert, H. Voß, D. Häusler, Chem. Tech. (Leipzig) 27, 5 (1975); R. Thiele, G. Weickert, U. Hertwig, D. Häusler, ibid. 27, 595 (1975); G. Weickert, R. Thiele, ibid. 28, 580 (1976); A. E. Cassano, J. M. Smith, AIChE J. 12, 1124 (1966); 13, 915 (1967); A. E. Cassano, P. L. Silveston, J. M. Smith, Ind. Eng. Chem. 59, (1) 19 (1967); S. M. Jacob, J. S. Dranoff, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 64, (89) 54 (1968); T. Matsuura, J. M. Smith, AIChE J. 16, 1064 (1970); E. Bandini, C. Stramigioli, F. Santarelli, Chem. Eng. Sci. 32, 89 (1977); B. Boval, J. M. Smith, ibid. 28, 1661 (1973); M. Ibarra, J. M. Smith, AIChE J. 20, 404 (1974); W. J. Zollner III, J. A. Williams, ibid. 18, 1189 (1972); H. A. Irazoqui, J. Cerda, A. E. Cassano, ibid. 19, 460 (1973); F. P. Ragoneese, J. A. Williams, ibid. 17, 1352 (1971); F. B. Hill, R. M. Felder, ibid. 11, 873 (1965); Chem. Eng. Sci. 25, 1751 (1970); O. Wörz, Chem.-Ing.-Tech. 45, 1256 (1973); J. E. Huff, C. A. Walker, AIChE J. 8, 193 (1962).
- [6] Y. Harano, T. Matsura, Int. Chem. Eng. 12, (1) 131 (1972); C. M. Doede, C. A. Walker, Chem. Eng. 1955, 159.
- [7] T. Hudson, Jr., R. S. Logan, Chem. Eng. Prog. 68, (5) 76 (1972).
- [8] H. Rassaerts, D. Witzel in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1975, Bd. 9, S. 476.
- [9] F. Broich, Fette, Seifen, Anstrichm. 72, 17 (1970).
- [10] L. J. Gouverneur, J. T. Clarke, Chem. Eng. Prog. 52, (7) 281 (1956).
- [11] H. G. Haring, H. W. Knol, Chem. Process Eng. 45, 560, 619, 690 (1964); 46, 38 (1965).
- [12] K. A. Lipper in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1975, Bd. 9, S. 525.
- [13] H. I. Joschek, Chem.-Ztg. 93, 655 (1969).
- [14] F. Asinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 77, 191 (1944).
- [15] K. Lindner: Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe. Wissenschaftl. Verlagsges, Stuttgart 1964, Bd. I, S. 705.
- [16] Siehe [15], dort S. 717.
- [17] H. Schuller in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München 1965; Bd. 16, S. 724.
- [18] F. Asinger: Die Petrochemische Industrie. Akademie-Verlag, Berlin 1971, S. 731.
- [19] L. Orthner, Angew. Chem. 62, 302 (1950); R. Graf, Justus Liebigs Ann. Chem. 578, 50 (1952).
- [20] C. Beermann, Eur. Chem. News. Normal Paraffins Supplement, 2. Dez. 1966, S. 36; H. Hartig, Chem.-Ztg. 99, 179 (1975).
- [21] K. Rehn, K. Schimmelschmidt, DOS 1518854 (1965), Hoechst AG; K. Schimmelschmidt, DBP 907052 (1942), Hoechst AG.
- [22] H. Baumann: Waschmittelchemie. Hüthig, Heidelberg 1976, S. 55.
- [23] P. Turner, Inf. Chim. 9, (5, 6) 51 (1970); P. Hulme, P. E. Turner, Chem. Process Eng. 1967, (11) 96; Y. Ito, Y. Hara, DOS 1468737 (1962), Toray.
- [24] J. Fragner: Vitamine. Gustav Fischer Verlag, Jena 1964, Bd. I, S. 613.
- [25] S. B. Greenbaum in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. 2. Aufl. Interscience, New York 1970, Bd. 21, S. 549.
- [26] G. M. Sanders, J. Pot, E. Havinga, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 27, 131 (1969).
- [27] M. F. Holick, E. J. Semmler, H. K. Schnoes, H. F. De Luca, Science 180, 190 (1973).
- [28] D. H. R. Barton, R. H. Hesse, M. M. Peche, E. Rizzardo, J. Am. Chem. Soc. 95, 2748 (1973); N. Müller, DOS 2400189, BASF AG.
- [29] A. Fürst, L. Labler, W. Meier, K.-A. Pfoertner, Helv. Chim. Acta 56, 1708 (1973).
- [30] Eur. Chem. News, 22/29. Aug. 1975.
- [31] O. A. de Bruin, H. F. L. Schöler, J. N. Walop, Philips Tech. Rundsch. 28, (3, 4) 72 (1967); M. P. Rappoldt, T. R. Rix, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 27 (1971).
- [32] W. Reif, H. Grassner, Chem.-Ing.-Tech. 45, 646 (1973); H. Pommer, Angew. Chem. 89, 437 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 423 (1977).
- [33] M. Fischer, W.-W. Wiersdorff, A. Nürrenbach, D. Horn, F. Feichtmayr, DBP 2210800, BASF AG.
- [34] M. Lalonde, H. Stoller, DOS 2548883, Hoffmann-La Roche.
- [35] G. Ohloff, E. Klein, G. O. Schenck, Angew. Chem. 73, 578 (1961).
- [36] G. O. Schenck, Dechema-Monographien 24, 105 (1955).
- [37] M. Akthar, Adv. Photochem. 2, 263 (1964).
- [38] D. H. R. Barton, N. K. Basu, M. J. Day, R. H. Hesse, M. M. Peche, A. N. Starrat, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 2243.
- [39] K. R. Laumas, M. Gut, J. Org. Chem. 27, 314 (1962); D. H. R. Barton, J. M. Beaton, J. Am. Chem. Soc. 83, 4083 (1961).
- [40] M. Pape, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 559 (1967).
- [41] E. Müller, R. Metzger, D. Fries, U. Heuschkel, K. Witte, E. Waidelich, G. Schmid, Angew. Chem. 71, 229 (1959); E. Müller, H. G. Padeken, M. Salomon, G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 1893 (1965).
- [42] E. Müller, G. Fiedler, J. Heiß, Chem. Ber. 101, 765 (1968).
- [43] H. Miyama, K. Fukuzawa, N. Harumiya, Y. Ito, S. Wakamatsu, J. Phys. Chem. 73, 4345 (1969).
- [44] Y. Ito, S. Matsuda, Ann. N. Y. Acad. Sci. 147, 618 (1969).
- [45] Y. Shimokawa, S. Torimitsu, Y. Ito, J. Chem. Soc. Jpn. (Ind. Chem. Sect.) 68, 937 (1964).
- [46] Y. Ito, S. Torimitsu, Y. Shimokawa, F. Nishikawa, Y. Hara, DOS 1468730 (1962), Toray.
- [47] Y. Ito, S. Wakamatsu, Y. Hara, J. Morino, DOS 1493257 (1964), Toray.
- [48] Y. Ito, K. Ichiro, Y. Hara, DOS 1299600 (1963), Toray.
- [49] Eur. Chem. News, 27. Feb. 1976, S. 25; 30. Apr. 1976, S. 24; P. Hulme, Chem.-Anlagen Verfahren, 1967, (12) 21; M. Taverna, M. Chiti, Hydrocarbon Process. 1970, (11) 137; Eur. Chem. News, Caprolactam Supplement, 2. Mai 1969.
- [50] Inf. Chim. 8, (3, 4) 47 (1970).
- [51] Eur. Chem. News, 29. März 1974, S. 18.
- [52] Chem. Ind. (Düsseldorf) 27, 735 (1975).
- [53] J. Plotnikow: Allgemeine Photochemie. 2. Aufl. de Gruyter, Berlin 1936, S. 78.
- [54] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/5.