

Die Ketone und das Licht

M. W. Tausch und M. Balzer

Carbonylverbindungen sind dank ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten (Oxidation, Reduktion, nucleophile Addition, Kondensationen etc.) wertvolle Ausgangs- oder Zwischenprodukte für Synthesen im Dunkeln. Sie werden zu wahren Tausendsassa, wenn man auch ihre photochemischen Reaktionsmöglichkeiten mit einbezieht. In diesem Beitrag werden die grundlegenden Verhaltens- und Reaktionsweisen von Ketonen bei Lichtbestrahlung dargestellt und auf molekularer Ebene erklärt. Bei der Kennzeichnung und Klassifikation der Vorgänge sowie bei den mechanistischen Aspekten wird so verfahren, daß eine Einbindung in die schulchemische Systematik gewährleistet ist. Das wird zusätzlich durch die im experimentellen Teil vorgeschlagenen Versuche unterstützt.

1 Lichtabsorption und angeregte Zustände in Carbonylverbindungen

Zunächst zeigen wir, daß Ketone a) relativ langwelliges Licht absorbieren, also mit UV-Licht und teilweise sogar mit sichtbarem Licht angeregt werden können und b) angeregte Zustände mit neuen Eigenschaften und ausreichender Lebensdauer bilden, um chemisch reagieren zu können.

Die Absorption von Licht aus dem sichtbaren und ultravioletten Bereich bewirkt in Molekülen in aller Regel elektronische Anregungen. Das gesamte Bindungselektronensystem eines Moleküls bestimmt, welche Lichtquanten dieses Molekül absorbiert. Die Erfahrung zeigt aber, daß einzelne Banden in Absorptionsspektren bestimmten Strukturelementen in Molekülen, zugeordnet werden können. Sie bewirken die Absorption innerhalb gewisser Energiedifferenzen und diese Absorption verursacht spezifische Elektronenübergänge (Abb. 1).

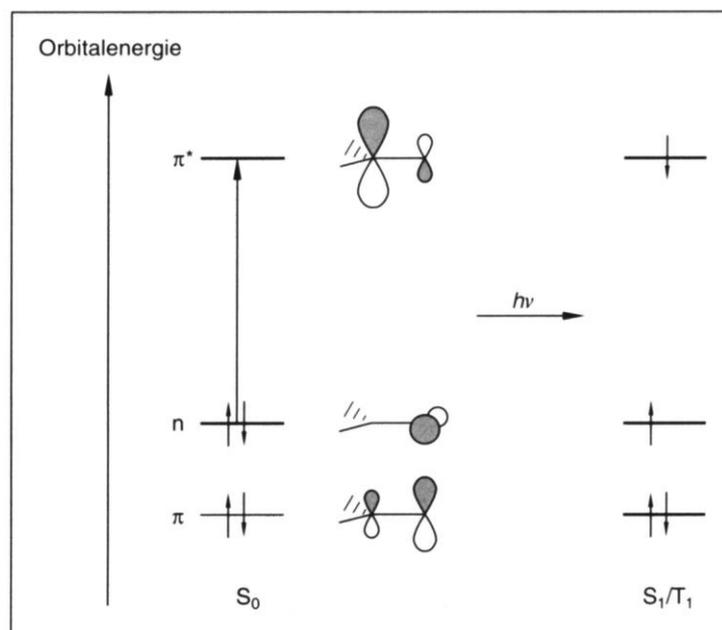
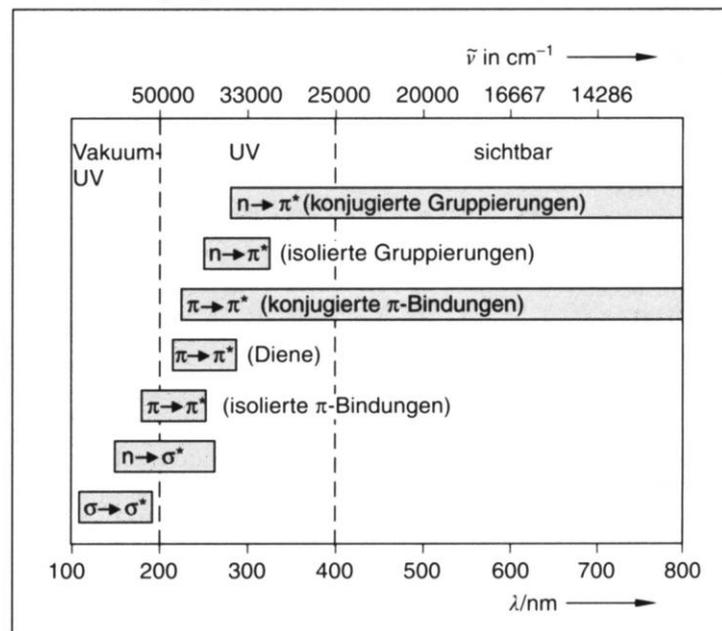
Moleküle mit einer isolierten Carbonylgruppe weisen im UV-Bereich zwischen 270 nm und 300 nm eine Absorptionsbande auf. Diese entspricht einem ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang, d. h. der Anhebung eines Elektrons aus dem nichtbindenden Atomorbital des Sauerstoff-Atoms in das antibindende π^* -Molekülorbital des π -Elektronensystems (Abb. 2).

Der Rest des Moleküls und seine Umgebung (z. B. das Lösungsmittel oder eine Feststoffmatrix) verschieben die entsprechende Absorptionsbande bathochrom (nach größeren Wellenlängen) oder hypsochrom (nach kleineren Wellenlängen). Bei α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen verschiebt sich die Absorptionsbande in den Bereich zwischen 300 nm bis 350 nm, z. B. (in Methanol): Acetaldehyd 285 nm, Acetophenon 319 nm, Benzophenon 333 nm. Man erklärt das durch die energetische Anhebung des höchsten besetzten Orbitals HOMO bei gleichzeitiger Ab-

senkung des niedrigsten unbesetzten Orbitals LUMO, was die bathochrome Verschiebung sowohl des ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergangs als auch des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs zur Folge hat. Moleküle mit Elektronendonatoren direkt an der Carbonylgruppe absorbieren dagegen bei kleineren Wellenlängen, z. B. (in Methanol): Formaldehyd 294 nm, Acetaldehyd 285 nm, Aceton 270 nm, Acetylchlorid 234 nm, Essigsäure

Abb. 1 (oben): Absorptionsbereiche verschiedener Elektronenübergänge [1]

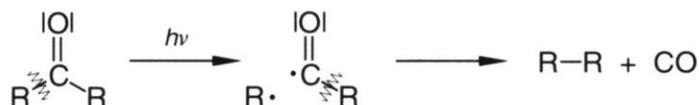
Abb. 2 (unten): Relative Energien der Orbitale und Elektronenkonfigurationen des Grundzustandes S_0 und eines angeregten Zustandes bei einer ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung in einem aliphatischen Keton [2]



Nach der photochemischen Anregung gelangt das Keton-Molekül in den T_1 -Zustand. Das carbonylische O-Atom, das nun Radikal-Charakter hat (vgl. oben), entzieht dem Alkohol-Molekül ein Wasserstoff-Atom (H-Abstraktion), jedoch nicht aus der OH-Gruppe, sondern von dem daran gebundenen C-Atom. Die Dimerisierung der dabei gebildeten Radikale liefert die Endprodukte der Reaktion, wobei sich im oben skizzierten Beispiel drei Paarungsmöglichkeiten, d. h. drei Produkte ergeben. Diese Reaktion läßt sich als Rggl.-Schulversuch auf der sonnigen Fensterbank durchführen (vgl. experimentellen Teil).

Norrish Typ I-Reaktion (α -Spaltung)

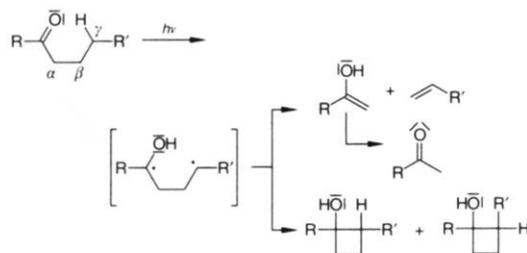
Aliphatische Ketone und cyclische Ketone neigen dazu, aus dem T_1 -Zustand des Keton-Moleküls heraus eine der beiden zur Carbonylgruppe α -ständigen C-C Bindungen homolytisch zu trennen. Im weiteren Verlauf wird aus einem der beiden Radikale ein Kohlenstoffmonooxid-Molekül abgespalten (CO ist isoelektronisch zu N_2 und daher ein relativ energiearmes, stabiles System). Schließlich dimerisieren die verbliebenen Radikale unter Ausbildung einer neuen C-C Bindung:



Die Decarbonylierung verläuft besonders dann rasch, wenn dabei stabile Radikale, beispielsweise t-Butylradikale oder Benzylradikale entstehen. Dementsprechend verläuft die *Norrish* Typ I-Reaktion je nach eingesetztem Edukt-Keton mit größerer oder niedrigerer Ausbeute und führt neben Kohlenstoffmonooxid zu einem oder mehreren Produkten. Mit hohen Ausbeuten reagieren nach *Norrish* Typ I beispielsweise 1,3-Diphenylacetone $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$ und 1,1-Diphenylacetone $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$, wobei ersteres als Kohlenwasserstoff ausschließlich 1,2-Diphenylethan liefert, während sich aus dem zweiten ein Gemisch aus drei Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonooxid bildet. Die bei der α -Spaltung nach *Norrish* Typ I resultierenden Radikale können zum Start von radikalischen Polymerisationen genutzt werden. Gute photochemische Radikalkettenstarter sind z. B. das Benzildimethylketal $C_6H_5COC(OCH_3)_2C_6H_5$ und seine Derivate (vgl. experimentellen Teil). Sie werden bei lichthärtenden Harzen, Autolacken und bleifreien Druckplatten eingesetzt.

Norrish Typ II-Reaktion (intramolekulare H-Abstraktion)

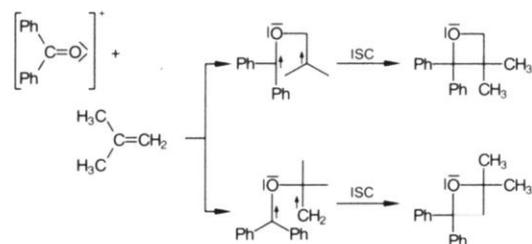
Bei dieser *Norrish*-Variante erfolgt nach der Anregung und Ausbildung des T_1 -Zustandes eine intramolekulare H-Abstraktion. Voraussetzung ist, daß im Keton-Molekül mindestens ein aliphatischer Rest enthalten ist, der an einem zur Carbonylgruppe γ -ständigen C-Atom ein abstrahierbares H-Atom anbietet. Ist das der Fall, so wechselt dieses H-Atom an das O-Atom der Carbonylgruppe und es bildet sich ein Diradikal. Dieses fragmentiert entweder zu einem Alken und einem Enol (das dann zu einer Carbonylverbindung tautomerisiert), oder es bildet intramolekular eine neue C-C Bindung aus, wobei ein Cyclobutanring entsteht.



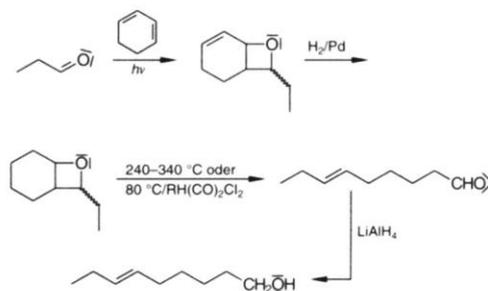
Norrish Typ II-Reaktionen verlaufen in einigen Fällen stereospezifisch. Das macht sie zu wertvollen Schlüsselschritten bei einigen schwierigen Synthesen, z. B. bei der Synthese des Naturstoffs Prostaglandin F [5, 6].

Paterno-Büchi Reaktion ([2+2]-Cycloaddition)

Ein T_1 -angeregtes Keton-Molekül kann beim Zusammenstoß mit einem Alken-Molekül im Grundzustand zur Bildung eines Oxetan-Moleküls (Oxacyclobutan-Moleküls) führen. Im Gegensatz zur Homo-[2+2]-Cycloaddition von zwei Olefin-Molekülen erfolgt diese Hetero-[2+2]-Cycloaddition nicht in einem Schritt. Vielmehr treten intermediär 1,4-Diradikale auf, die bei aromatischen Ketonen ausreichend lange Lebensdauern haben, um die Interkonvertierung von cis- und trans-Olefinen zu gewährleisten. Die Oxetan-Bildung verläuft daher in der Regel zwar regio-, nicht aber stereospezifisch (es gibt allerdings Ausnahmen).



Die Ausbeuten bei der *Paterno-Büchi* Reaktion sind nicht hoch, weil sich die [2+2]-Cycloaddition gegen alle bisher diskutierten Reaktionstypen und gegen die physikalischen Desaktivierungen durchsetzen muß. Darüber hinaus muß die Triplett-Energie des Ketons kleiner als die Triplett-Energie des Alkens sein, weil sonst ein Energietransfer vom Keton zum Alken stattfindet, gefolgt von dessen Weiterreaktion, z. B. durch [2+2]-Cycloaddition mit sich selbst unter Cyclobutan-Bildung. Der synthetische Wert der *Paterno-Büchi* Reaktion liegt insbesondere darin, daß die dabei gebildeten Oxetane interessante Zwischenstufen darstellen. Der Oxacyclobutan-Ring läßt sich durch Anlagerung von Wasser, Alkoholen oder auch einfach durch Isomerisierung an geeigneten Katalysatoren öffnen. Eines der prominentesten Beispiele für die synthetische Anwendung der *Paterno-Büchi* Reaktion ist die Synthese des Lockstoffes der Mittelmeer-Fruchtfliege [7]:



Bei Ketonen, deren Moleküle außer den π -Elektronen der Carbonylgruppe noch zusätzliche π -Elektronen besitzen, z. B. Enone, Chinone und Dienone ist die Palette der photochemischen Reaktionswege noch reicher als bei den hier diskutierten aliphatischen und aromatischen Ketonen.

So z. B. kann ein Enon oder ein Chinon mit einem Olefin eine [2+2]-Cycloaddition nach *Paterno-Büchi* geben, aber auch eine [4+2]-Cycloaddition unter Ausbildung eines cyclischen Sechsringethers.

3 Experimente und Hinweise

Mit Ausnahme der *Norrish*-Reaktionen benötigen die nachfolgenden Experimente keinen großen apparativen und zeitlichen Aufwand. Sie wurden nach Kriterien der Tauglichkeit für die Schule (einfach, aussagekräftig, ungefährlich, kostengünstig) zusammengestellt. Die Versuche stellen Angebote dar, von denen Gebrauch gemacht werden kann, wenn es darum geht, fachsystematische Inhalte (Stoffnachweise, Reaktionstypen, Begriffe, Modelle, Methoden etc.), die man schon immer unterrichtet hat, mit neuen Experimenten aufzufrischen. Die Tab. 1 soll helfen, die Versuche einigen lehrplangebundenen Inhalten zuzuordnen. Allerdings kann jeder Versuch auch anders zugeordnet werden als es in der Tabelle geschieht – je nachdem wo und wie man die Schwerpunkte setzen will.

Anmerkung: Bei den Versuchen Nr. 1 bis 4 können die Effekte mit Hilfe einer Flexkamera und eines Monitors für viele Personen gleichzeitig sichtbar gemacht werden. Bei den üblichen Chemikalien sind in den Versuchsbeschreibungen auch Bezugsquellen und etwaige Preise angegeben.

1. UV-Absorption von Aceton

Geräte und Chemikalien:

Waschflasche, Luftgebläse, DC-Alufolie mit Fluoreszenzindikator F_{254} , UV-Handlampe ($\lambda = 254$ nm), Aceton (F, leichtentzündlich), Ethanol (F, leichtentzündlich), Heptan (F, leichtentzündlich), Wasser.

Durchführung und Beobachtungen:

Die DC-Folie wird im Anzug aus ca. 15 cm Entfernung mit der UV-Lampe angestrahlt und zum Fluoreszieren gebracht. Mit Hilfe des Gebläses und der Waschflasche wird acetonhaltige Luft erzeugt und in Pulsen durch ein Glasrohr schräg auf die DC-Folie geleitet. (Gegebenenfalls kann die Waschflasche in ein warmes Wasserbad gestellt werden um den Aceton-Gehalt in der Luft zu steigern.) Bei jedem Puls ist ein Schatten zu beobachten, der sich teilweise in die Beschichtung der Folie einbeißt. Die auf der Folie verbleibende Dunkelfärbung kann a) durch Aufblasen eines Luftstrahls oder b) durch Erwärmen entfernt werden. Das Abdunkeln und Aufhellen auf der Folie ist nur im UV-Licht sichtbar!

Der Versuch wird mit Ethanol wiederholt. Hierbei ist keine Schattenbildung zu beobachten, im Gegenteil: Dort, wo die Folie vom Aceton noch leicht abgedunkelt war, hellt sie sich auf und leuchtet intensiver. Auch andere Alkohole, Alkane, Diethylether und Wasser erzeugen keine Schatten auf der DC-Folie.

Erklärung und Auswertung:

Aceton in der Gasphase absorbiert einen Teil des UV-Lichts. Die Intensität des von der UV-Lampe auf den Fluoreszenzschirm eintreffenden Lichts wird dadurch gemindert und es kommt zur Schattenbildung. Anmerkung: Das langwellige Absorptionsmaximum liegt beim Aceton zwar bei $\lambda = 270$ nm. Aceton absorbiert aber auch bei 254 nm, weil sich hier die Flanken des ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergangs und des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs überlagern. Die übrigen Substanzen (Ethanol, Heptan und Wasser), bei denen nur energieaufwendigere ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)-Übergänge möglich sind, absorbieren bei 254 nm so gut wie nicht (vgl. Abb. 1).

Da beim Aufleiten der Acetondämpfe auf die DC-Folie Aceton adsorbiert (es stellt sich ein Adsorptions/Desorptionsgleichgewicht ein), verbleibt ein Schatten auf der Folie. Das adsorbierte Aceton wird mit Luft, durch Wärme oder mit Ethanol verdrängt.

2. UV-Absorption von Benzophenon

Geräte und Chemikalien:

Rggl. aus Quarz (oder aus Duranglas), DC-Alufolie mit Fluoreszenzindikator F_{254} , UV-Handlampe ($\lambda = 254$ nm), Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$, Heptan (F, leichtentzündlich), Wasser, ggf. andere Alkane (F, leichtentzündlich) und Acetophenon (Xn, gesundheitsschädlich), $CH_3COC_6H_5$.

Durchführung und Beobachtungen:

In den Rggl. werden jeweils zwei Flüssigphasen aus Wasser und Heptan bzw. Wasser und Benzophenon-Lösung in Heptan von je ca. 3 cm Höhe erzeugt. Die Rggl. werden in den Strahlengang zwischen der UV-Handlampe und die Fluoreszenzfolien (vgl. Versuch 1) eingespannt. Die Flüssigschicht mit Benzophenon erzeugt eine deutliche Verringerung der Leuchtintensität an der Fluoreszenzfolie. Der gleiche Effekt kann auch mit anderen Ketonen erzeugt werden.

Erklärung und Auswertung:

Ähnlich wie bei Versuch 1 absorbiert das eingesetzte Keton UV-Licht und reduziert dadurch die Intensität des Lichts, das auf den Schirm gelangt. Anmerkung: Das langwellige Absorptionsmaximum des ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergangs des Benzophenons liegt zwar bei $\lambda = 333$ nm. Benzophenon absorbiert aber aufgrund der zahlreichen möglichen ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge auch bei kleineren Wellenlängen, speziell auch bei $\lambda = 254$ nm. Die eingesetzten Lösungsmittel absorbieren dagegen nur bei $\lambda < 200$ nm.

Tab. 1: Versuche und zugeordnete Inhalte des S I- bzw. S II-Unterrichts

Versuch	Inhalte	SI/SII
1. UV-Absorption von Aceton	- Sichtbarmachung unsichtbarer Stoffe (mit UV-Licht)	S I
2. UV-Absorption von Benzophenon	- Diffusion, Adsorption/Desorption (Teilchenmodell)	S I
3. Fluoreszenz-Sensibilisierung und -Löschung mit Ketonen	- Wechselwirkung: Strahlung-Materie	S I/S II
	- Relation: Licht-Farbe	S I/S II
	- Bindungstypen und Absorptionsbereiche	S II
4. Fluoreszenz-Löschung durch Pinakolisierung	- Relation: Molekülstruktur-Reaktivität	S II
5. Lichtreaktion von Aromastoffen	- Lichteinwirkung auf einige Alltagsstoffe und deren Konservierung im Dunkeln und in gefärbten Flaschen	S I/S II
6. Lichtreaktionen von Bier		- Lichtinduzierte Reaktionen von Ketonen
7. Pinakol-Synthese	- Reaktionsführung, Produkttrennung und Produktnachweise	S II
8. <i>Norrish</i> I-Reaktion		S II
9. <i>Norrish</i> II-Reaktion	- Reaktionstypen in der organischen Chemie (Additionen, Eliminierungen, Polymerisationen, Redoxreaktionen)	S II
10. Lichtinduzierte Polymerisation (mit einem α -Spalter)		- Reaktive Zwischenprodukte (Radikale)

3. Fluoreszenz-Sensibilisierung und -Löschung mit Ketonen

Geräte und Chemikalien:

Uhrgläser, UV-Handlampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$ und $\lambda = 254 \text{ nm}$), Anthracen (I), Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (II) (MERCK, Nr. 821847, 250 g – ca. 25,- DM), Benzophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, Aceton (F, leichtentzündlich), Cyclohexan (F, leichtentzündlich).

Durchführung und Beobachtungen:

Zunächst werden zwei Stammlösungen aus je 20 ml Cyclohexan und 1 Spatelspitze I bzw II hergestellt. (Bei II muß ca. 30 s gerührt und dann abfiltriert werden.)

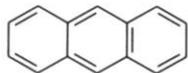
Drei 3 Uhrgläser werden mit Lsg. I beschickt und im UV-Licht bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ betrachtet. Die drei Proben fluoreszieren bläulich-violett. Eine der drei Proben wird durch Zutropfen von Aceton auf das doppelte Volumen verdünnt, in eine wird eine kleine Spatelspitze Benzophenon eingerührt und die dritte dient als Vergleich. Die Probe mit Aceton fluoresziert weiter, bei der mit Benzophenon erlischt die Fluoreszenz.

Drei weitere Uhrgläser werden mit Lsg. II beschickt und im UV-Licht bei $\lambda = 366 \text{ nm}$ betrachtet. Sie fluoreszieren schwach in weißblauer Farbe. Bei Zugabe von Aceton wird die Fluoreszenz (trotz der Verdünnung!) stärker, bei Zugabe von Benzophenon erlischt sie.

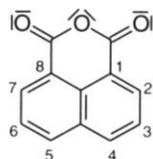
Erklärung und Auswertung:

Die Fluoreszenz von Anthracen I wird durch Benzophenon gelöscht, weil es sowohl das UV-Licht der Lampe, als auch die Fluoreszenzstrahlung von Anthracen absorbiert (vgl auch Anmerkung zu Versuch 2). Aceton absorbiert zwar auch einen Teil des UV-Lichts der Lampe, nicht aber die Fluoreszenzstrahlung von Anthracen. Daher schwächt es die beobachtete Fluoreszenz nicht so stark.

Beim Naphthalindisäureanhydrid II wird die Fluoreszenz durch Aceton sensibilisiert. Die Moleküle von II werden jetzt nicht nur direkt durch Lichtquanten von der Lampe angeregt, sondern auch durch Aceton-Moleküle, die UV-Lichtquanten absorbiert hatten und ihre Anregungsenergie an Moleküle des Anhydrids II übertragen. Somit gelangen mehr Naphthalindisäureanhydrid-Moleküle in den angeregten Zustand II^* und entsprechend nimmt die Fluoreszenzintensität der Lösung zu. Die Anregungsenergie von Benzophenon-Molekülen reicht nicht aus, um die Moleküle von II anzuregen. Seine Löschwirkung erklärt sich analog wie beim Versuch mit Anthracen (siehe oben).



Anthracen I



Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid II

4. Fluoreszenz-Löschung durch Pinakolisierung

Geräte und Chemikalien:

Kastanienzweig, Messer, Becherglas, Dia-Projektor (oder Overhead-Projektor), Küvette (oder Kristallisierschale), UV-Handlampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$), 7-Diethylamino-4-methylcumarin (Xn, gesundheitsschädlich), (ALDRICH, D8.775-9; 5 g – 26,- DM), 2-Propanol (F, leichtentzündlich), Wasser.

Durchführung und Beobachtungen:

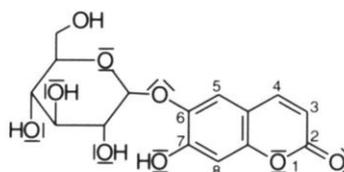
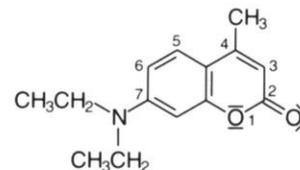
Ein frisch angeschnittener Roßkastanienzweig (Aesculus Hippocastanum) wird im UV-Licht der Handlampe in ein Becherglas mit Wasser getaucht und langsam bewegt.

Unter der Rinde fließen hellblau bis weiß leuchtende Schlieren hervor. Nach ca. 30 s leuchtet der gesamte Inhalt des Becherglases. Ein Teil der fluoreszierenden Lösung wird in eine Küvette (oder Kristallisierschale) abgegossen und ca. 15 min lang mit einer leuchtstarken Lampe eines Diaprojektors (oder eines Overhead-Projektors) bestrahlt. Die Fluoreszenz der so bestrahlten Lösung im UV-Licht der Handlampe wird mit der Fluoreszenz der Restlösung, die während dieser Zeit im Dunkeln gehalten wurde, verglichen. Die Fluoreszenz der bestrahlten Lösung hat stark abgenommen, die der nicht bestrahlten Lösung ist gleich geblieben.

Der analoge Versuch mit 7-Diethylamino-4-methylcumarin zeigt auch nach längerer Bestrahlung keine Abnahme der Fluoreszenz. Führt man den Versuch jedoch mit einer Lösung von 7-Diethylamino-4-methylcumarin in 2-Propanol durch, so erreicht man auch hier durch längere Bestrahlung eine Löschung der Fluoreszenz.

Erklärung und Auswertung:

Die beiden fluoreszierenden Cumarinderivate, das Aesculin aus dem Kastanienzweig und das synthetische 7-Diethylamino-4-methylcumarin, absorbieren auch im kurzwelligeren Bereich des Emissionsspektrums der Lampe des Diaprojektors (OH-Projektors).

Aesculin,
6- β -D-Glucopyranosyloxy-
7-hydroxycumarin7-Diethylamino-
4-methylcumarin

Bei längerer Bestrahlung findet beim Aesculin eine intramolekulare Pinakolisierung statt, wobei die Keto-Gruppe aus Position 2 mit einem der drei sekundären, OH-Gruppen tragenden C-Atome aus dem Zuckerrest reagiert (vgl. auch Pinakolisierung in Teil 2 des Aufsatzes). Dadurch wird die Bindungsdelokalisation im Cumarin-Gerüst eingeschränkt und die Fluoreszenz vermutlich dadurch gelöscht, daß das resultierende System bei $\lambda = 366 \text{ nm}$ nicht mehr ausreichend absorbiert. Eine analoge intramolekulare Pinakolisierung ist beim 7-Diethylamino-4-methylcumarin nicht möglich (fehlende sekundäre Alkohol-Gruppierungen). Mit 2-Propanol findet auch hier eine Pinakolisierung statt, allerdings intermolekular.

5. Lichtreaktionen von Aromastoffen

Geräte und Chemikalien:

Rggl. aus Quarz, Rggl. aus Glas, 150-W-Quecksilberhochdruckbrenner (wassergekühlt), UV-Schutz durch Abdecken mit Alu-Folie, Lavendelaroma (oder Moschusaroma, oder Veilchenaroma – jeweils als Essenz, Parfüm oder Eau de Cologne – in kleinen Drogerieläden, z. B. „SPINN-RAD“-Kette, erhältlich), Filterpapierstreifen.

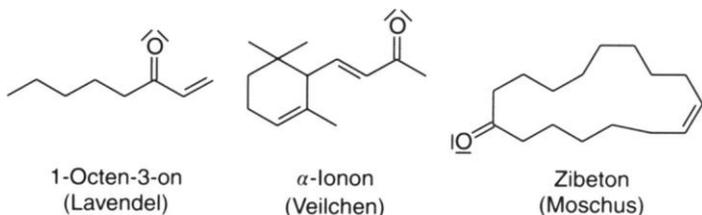
Durchführung und Beobachtungen:

2 Rggl. aus Glas und 1 Rggl. aus Quarz werden mit je einem 10 cm langen und 1 cm breiten Filterpapierstreifen beschickt, der mit einigen Tropfen des betreffenden Aromastoffes getränkt wurde. Alle Rggl. wurden verschlossen. Ein Rggl. aus Glas dient als Vergleichsprobe, die beiden anderen werden 10 min lang aus 1 cm Entfernung mit dem

UV-Licht der wassergekühlten 150-W-Quecksilberlampe bestrahlt. Danach führt man mit den 3 Proben Geruchsvergleiche durch. Bei der Probe im Rggl. aus Quarz hat sich der Geruch stark verändert, die bestrahlte Probe im Rggl. aus Glas hat ihren Geruch kaum verändert.

Erklärung und Auswertung:

Die verwendeten Aromen enthalten folgende Ketone als Riechstoffe:



Diese Ketone können an Cellulose (Filterpapier) adsorbiert eine Vielzahl von Reaktionen eingehen, u. a. H-Abstraktion aus Cellulose, α -Spaltung und Weiterreaktion der Radikale und intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen. Mit dem Abbau des Riechstoff-Ketons verändert sich der Geruch der Probe. Wie die Versuche zeigen, tritt die Geruchsänderung nach kurzzeitiger Bestrahlung jedoch nur ein, wenn man in UV-durchlässigem Quarzglas bestrahlt.

6. Lichtreaktionen von Bier

Geräte und Chemikalien:

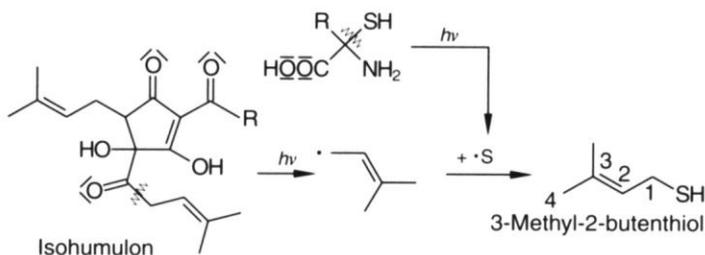
Verschiedene Biersorten, z. B. Pils und Alt, mehrere (nicht hohe, eher flache) Trinkgläser, 150-W-Quecksilberhochdruckbrenner (wassergekühlt), UV-Schutz durch Abdecken mit Alu-Folie.

Durchführung und Beobachtungen:

Von jeder Biersorte werden je zwei volumengleiche Proben in Gläser (nicht höher als 3 cm) gegeben. Die eine Probe wird vom oberen Glasrand aus mit UV-Licht bestrahlt, die andere dient als Vergleich. Anschließend vergleicht man Farbe, Geruch und Geschmack der bestrahlten und der unbestrahlten Probe. Bei der bestrahlten Probe ist eine Farbaufhellung, ein unangenehmer Geruch und ein übler Geschmack festzustellen.

Erklärung und Auswertung:

Die Lichtreaktion von Bier ist auf ein Keton, das aus dem Hopfen stammende Isohumulon, zurückzuführen. Es reagiert nach *Norrish* Typ I unter α -Spaltung. Die Radikale bilden mit SH-Radikalen aus Proteinen ungesättigte Thiole, die den üblen Geruch und Geschmack verursachen. Man sollte das gefüllte Bierglas nicht lange in der Sonne stehen lassen, sondern es austrinken und neues Bier eingießen! [8]



7. Pinakol-Synthese

Geräte und Chemikalien:

Großes Rggl., Vorrichtung zur Bestimmung der Schmelztemperatur, Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$, 2-Propanol (F, leichtentzündlich), Ethanol (F, leichtentzündlich), Aceton (F, leichtentzündlich).

Durchführung und Beobachtungen:

2 g Benzophenon werden in 20 ml 2-Propanol gelöst, mit einem Tropfen Essigsäure versetzt und im verschlossenen Rggl. einige Tage lang auf der Fensterbank im Sonnenlicht stehen gelassen. Das auskristallisierte Pinakol wird abfiltriert und getrocknet. Die Kristalle werden mit Benzophenon-Kristallen verglichen, die man bei dessen Umkristallisation aus Ethanol erhält. Dann werden die Löslichkeiten der beiden Kristallsorten verglichen: a) in Ethanol löst sich Benzophenon recht gut, Pinakol praktisch nicht; b) in Aceton löst sich Benzophenon sehr gut, Pinakol relativ schlecht. Schließlich werden die Schmelztemperaturen der beiden Proben bestimmt: das synthetisierte Pinakol schmilzt bei 173–178 °C (Lit. Wert: 182–183 °C), die Schmelztemperatur des Benzophenons liegt bei 47–49 °C.

Erklärung und Auswertung:

Die Pinakolisierung von Benzophenon verläuft nach der Reaktionsgleichung aus Teil 2 in diesem Aufsatz, wobei fast reines 1,1-Dimethyl-2,2-diphenylethandiol ausfällt.

8. Norrish I-Reaktion (nach [1])

Geräte und Chemikalien:

UV-Tauchlampenreaktor (150-W-Hg-Hochdruckbrenner) mit Magnetührung und Wasserkühlung, UV-Schutz durch Abdecken mit Alu-Folie, Gasbürette, Destillationsapparatur, Vorrichtung zur Bestimmung der Schmelztemperatur, Dibenzylketon (1,3-Diphenylacetone $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$), (ALDRICH, D20,460-9, 25 g – ca. 38,- DM), (Xn, gesundheitsschädlich), n-Hexan (F, leichtentzündlich), Methanol (T, giftig, F, leichtentzündlich).

Durchführung und Beobachtungen:

1,6 g Dibenzylketon werden in 400 ml n-Hexan gelöst und im Tauchlampenreaktor (**Abzug!**) zunächst 15 min lang mit Stickstoff gespült. Danach wird mehrere Stunden gespült bis die CO-Entwicklung beendet ist. Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbad abdestilliert und der zurückbleibende Brei wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält weiße Nadeln, die bei 51–52 °C schmelzen. Falls vorhanden, kann man authentisches Diphenylethan $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ zum Vergleich heranziehen.

Erklärung und Auswertung:

Die *Norrish* Typ I Reaktion verläuft nach dem in Teil 2 dieses Aufsatz beschriebenen Mechanismus.

9. Norrish II-Reaktion

Geräte und Chemikalien:

UV-Tauchlampenreaktor (150-Watt-Hg-Hochdruckbrenner) mit Magnetührung und Wasserkühlung, UV-Schutz durch Abdecken mit Alu-Folie, Kolbenprober, Butyrophenon $C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$, (ALDRICH, 12,433-8; 25 g – ca. 20,- DM), (Xn, gesundheitsschädlich), Aceton (F, leichtentzündlich), n-Pentan (F, leichtentzündlich), Ethanol (F, leichtentzündlich), Stickstoff, Bromwasser (T, giftig, C, ätzend).

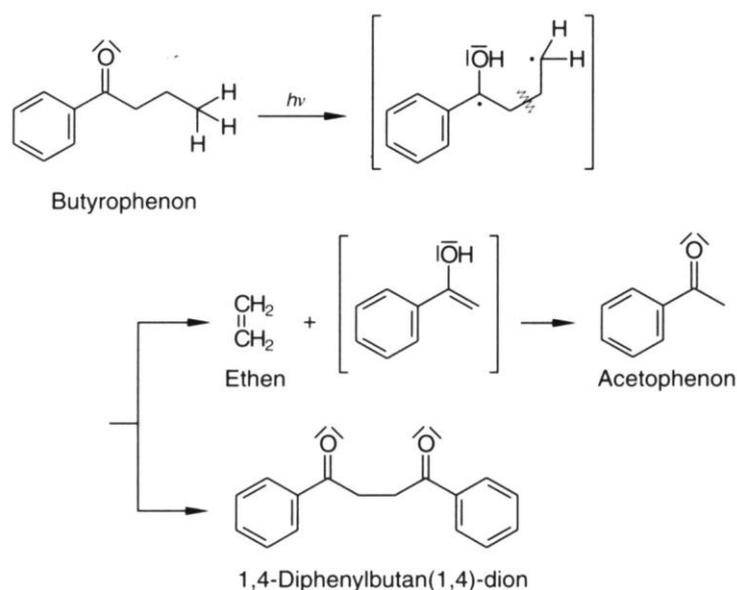
Durchführung und Beobachtungen:

3 ml Butyrophenon in 400 ml Aceton werden im UV-Tauchlampenreaktor 3 mal mit je 100 ml Stickstoff aus dem Kolbenprober gespült und anschließend 8 Stunden lang bestrahlt. Währenddessen werden in einem angeschlossenen Kolbenprober ca. 25 ml Gas aufgefangen. Dazu werden ca. 5 ml Bromwasser angesaugt und im Kolbenprober mit dem Gas geschüttelt. Es erfolgt Entfärbung. Auch die bestrahlte Lösung (nicht jedoch die unbestrahlte Ausgangslösung) entfärbt Bromwasser. Nach Einengen der bestrahlten Lösung unter Wasserstrahlpumpen-Vakuum auf 20 ml können dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel mit F_{254} auf Alufolie, Laufmittel: n-Pentan:Ethanol = 16:1) zwei Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, Aceto-

phenon und ein weiteres Produkt. Es ist kein Butyrophenon mehr vorhanden. Nach vollständigem Ausblasen des Acetons mit Stickstoff bilden sich beim Stehenlassen allmählich Kristalle.

Erklärung und Auswertung:

Die *Norrish* Typ II Reaktion liefert im Falle von Butyrophenon Ethen, Acetophenon und ein weiteres Produkt. Da Ethen sich in Aceton löst, fängt man nur wenig Gas auf, jedoch genug, um den Nachweis führen zu können. Bei der Destillation des Acetons wird auch das gelöste Ethen entfernt. Acetophenon wird im DC nachgewiesen, indem man parallel zur Probe authentisches Acetophenon mitlaufen läßt. Als drittes Produkt entsteht in diesem Fall nicht das erwartete Phenylcyclobutanol, sondern das im folgenden Schema formulierte Diketon, dessen Struktur röntgendiffraktometrisch und NMR-spektroskopisch aufgeklärt wurde [26]:



10. Lichtinduzierte Polymerisation (mit einem α -Spalter)

Geräte und Chemikalien:

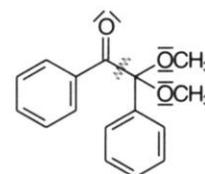
Rggl., Uhrgläser, Styrol (F⁺, leichtentzündlich, Xi, reizend), (oder Methylmetacrylat MMA, (F⁺, leichtentzündlich, Xi, reizend) Benzildimethylketal BDK (ALDRICH, 19,611-8, 50 g – 43,- DM) (Xn, gesundheitsschädlich), UV-Lampe (150-W-Quecksilberhochdrucklampe, wassergekühlt), UV-Schutz durch Abdecken mit Alu-Folie.

Durchführung und Beobachtungen:

Eine Spatelspitze BDK wird im Rggl. in ca. 5 ml Styrol gelöst. (Der im käuflichen Styrol enthaltene Stabilisator muß vorher nicht entfernt werden.) Man gießt 1 bis 2 ml dieser Lösung auf ein Uhrglas und bestrahlt sie im Abzug von oben mit der UV-Lampe aus ca. 5 cm Entfernung 10 min lang. Die bestrahlte Lösung wird in ein kleines Becherglas, in dem sich ca. 10 ml Methanol befinden, gegossen. Es bildet sich ein weißer Niederschlag aus ausgefallenem Polystyrol (die Blindprobe mit unpolymersiertem Styrol gibt keinen Niederschlag). Auf dem Uhrglas, bleibt ein schmieriger Film aus Polystyrol zurück.

Erklärung und Auswertung:

Unter Lichteinwirkung spaltet Benzildimethylketal BDK in Radikale (vgl. markierte Stelle in der Formel), die die radikalische Kettenpolymerisation von Vinylmonomeren (Styrol, MMA u. a.) initiieren.



BDK

Eine raschere Polymerisation wird erreicht, wenn man das Monomer frisch abdestilliert (Abtrennung des Stabilisators, der die Radikalkettenpolymerisation inhibiert).

Literatur

- [1] H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie. Thieme Verlag, Stuttgart, 1983
- [2] (a) W.-D. Stohrer, Die konzeptionellen Grundlagen der Photochemie, Praxis (Chemie) **40**, (4), 15 (1991);
(b) D. Wöhrle, M. W. Tausch und W.-D. Stohrer, Photochemie-Konzepte, Methoden, Experimente, Wiley-VCH, Weinheim 1998
- [3] (a) M. Tausch und M. v. Wachtendonk (Hrsg.), Stoff-Formel-Umwelt, Chemie S II, Buchner, Bamberg, 1993;
(b) M. Tausch und D. Paterkiewicz, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Praxis (Chemie) **37**, Heft (1), 14 (1988);
(c) M. Tausch, A. Grolmuss und B. Piwek, Echtfarbenemissionsspektren, Praxis (Chemie) **47**, (2), 10 (1998)
- [4] N. J. Turro, Modern Molecular Photochemistry. A Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Menlo Park (California) 1978
- [5] W. M. Horspool, CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology. Chapter 34–39, Pill-Soon Song, New York, London, Tokyo 1995
- [6] J. Mattay und A. Griesbeck, Photochemical Key Steps in Organic Synthesis. VCH, Weinheim, 1994
- [7] J. Kopecky, Organic Photochemistry: A Visual Approach. VCH, Weinheim, 1992
- [8] (a) J. Kagan, Organic Photochemistry, Academic Press, London, 1993;
(b) A. Bach: Wissenschaftliche Betrachtungen zum Volksgetränk Bier und Möglichkeiten zur Umsetzung im Unterricht, Staatsexamensarbeit, Universität Duisburg, 1997

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Michael W. Tausch und Michael Balzer, Gerhard-Mercator-Universität, GH Duisburg, Fachbereich 6, Institut für Synthesechemie, Didaktik der Chemie, 47048 Duisburg