

Die photochemische Synthese von Feinchemikalien mit Sonnenlicht

Peter Esser, Bettina Pohlmann und Hans-Dieter Scharf*

In memoriam Klaus Gollnick

Das Licht der Sonne kann in der Photochemie direkt zur Veränderung chemischer Strukturen genutzt werden. Die spektrale Photonenverteilung der Sonne sowie die Diskontinuität der Einstrahlung durch den Tag-Nacht-Rhythmus und das Wetter sind Randparameter, an denen sich eine technische Nutzung orientieren muß. Ausgehend von der Beschreibung des photochemischen Potentials der Sonne und grundsätzlicher

Überlegungen zur Konzeption von mit Sonnenlicht betriebenen Photoreaktoren (kurz: solare Photoreaktoren) werden deren Realisierung in einer ersten Pilotanlage auf der Plataforma Solar de Almeria in Südspanien sowie andere Aktivitäten in diesem Bereich zusammenfassend dargestellt. An den experimentellen Daten photochemischer Versuche im Technikumsmaßstab werden Möglichkeiten, Grenzen und Entwick-

lungspotential der solaren Photochemie dargelegt. Die solare Photochemie ist nach unserer Ansicht eine Technik, die wegen des photochemischen Synthesepotentials, der Abfallvermeidung und der direkten Nutzung der Sonne als Primärenergiequelle (in diesem Fall eigentlich als Reaktionspartner) einen Beitrag zur Chemie der Zukunft leisten könnte.

1. Einleitung

In Photoreaktionen, d. h. einer der elektronischen Anregung eines Eduktmoleküls nachgeordneten chemischen Reaktion, ist Licht als chemisches Reagens zu verstehen. Das Licht muß dafür nicht nur eine qualitative Anforderung erfüllen – seine Wellenlänge muß vom Eduktmolekül absorbiert werden können –, es muß für Einquantenprozesse auch in molaren Mengen verfügbar sein. Die Effizienz einer photochemischen Reaktion, die Quantenausbeute, ist das Verhältnis der Produktmenge in mol zur eingestrahlten und absorbierten Photonenzahl (1 Einstein = 1 mol Photonen). Bei photokatalysierten Kettenreaktionen kann die Quantenausbeute deutlich größer als 1 sein. Im folgenden ist das Interesse auf Einquantenprozesse, also Reaktionen mit Quantenausbeuten ≤ 1 , gerichtet. Für diese ist die quantitative Bereitstellung des Reagens Licht eine notwendige Voraussetzung. Dieses Reagens ist von bemerkenswerter Reaktivität und Selektivität. Es lassen sich Veränderungen erzielen, die mit Grundzustandsreaktionen nicht oder nur in mehrstufigen Prozessen erreichbar sind. Die Photochemie ist in der Lage, unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten wertvolle Beiträge zur Synthese hochveredelter Produkte zu leisten.

Der normale Weg zu künstlichem Licht geht von chemischer Energie (bevorzugt Kohle und Öl) oder Kernenergie aus, die in

elektrische Energie und dann in Licht umgewandelt werden. Dies ist mit einer Gesamteffizienz von bestenfalls 9% möglich und hat bei den fossilen Energieträgern eine hohe Kohlendioxidemission und bei der Verwendung von Kernenergie das Problem der Entsorgung ausgebrannter Kernbrennstoffe und ausgedienter kerntechnischer Anlagen als Begleiterscheinungen.

Als Alternative bietet sich die Nutzung solarer Photonen an. Hier kann die nahezu unbegrenzt vorhandene Primärenergie direkt in einen chemischen Prozeß eingekoppelt werden. Das von der Sonne gelieferte Strahlungsangebot wird durch den Tag-Nacht-Rhythmus und das Wetter beeinflußt und ist deshalb diskontinuierlich. Dies ist für die Prozeßauslegung und die Wahl des Produktionsstandortes nach geographischen und klimatischen Aspekten von entscheidender Bedeutung. Dabei sollte ein derartiger Produktionsstandort nicht nur solare Photochemie ermöglichen, sondern die gesamte periphere Energie für vor- oder nachgeschaltete Reaktions- und Aufarbeitungsschritte liefern. Die Möglichkeiten zur technischen Nutzung der Sonnenstrahlung lassen sich, bei fließenden Übergängen, in einen thermischen und einen photonischen Ast gliedern (Abb. 1). Die thermalisierte Sonnenstrahlung kann entweder direkt genutzt werden, als Stichworte seien Wasserentsalzung und solarthermische Chemie^[1] genannt, oder zur Stromproduktion eingesetzt werden^[2]. Wegen der Bedeutung in der Forschung und für technische Anwendungen ist die Bereitstellung von solarem Wasserstoff^[3] gesondert zu nennen. Die Methoden zu seiner Erzeugung reichen von rein thermischer Wasserspaltung über solarelektrische Prozesse bis zu photokatalytischen Ver-

* Prof. Dr. H.-D. Scharf, Dr. P. Esser, Dipl.-Chem. B. Pohlmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888127

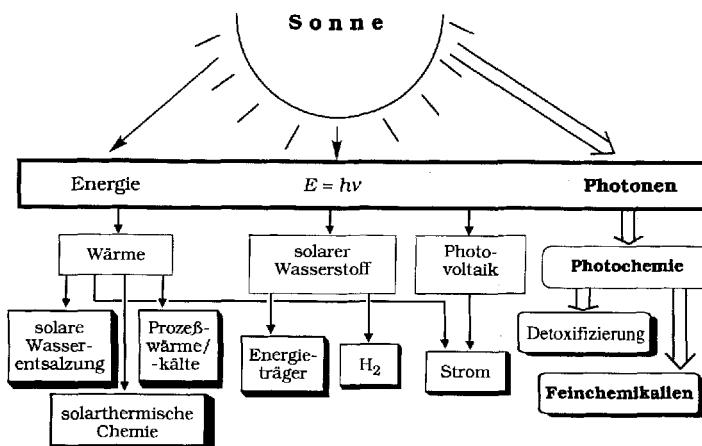


Abb. 1. Die Sonnenstrahlung kann sowohl zur Gewinnung von Energie genutzt als auch im Falle der Photochemie direkt in einen Produktionsprozeß eingekoppelt werden. Über eine ganze Reihe von Techniken ist das Konzept eines energieautarken, solaren Industriestandortes realisierbar.

fahren^[4]. Wasserstoff kann als Energieträger und als Chemie-roststoff eingesetzt werden. Ein weiterer wichtiger Zweig der technischen Nutzung der Sonnenstrahlung ist die Photovoltaik^[5]. Dabei wird durch Photonen eine Ladungstrennung erreicht (photoelektrischer Effekt), die dann als elektrische Energie genutzt werden kann. Die solare Photochemie lässt sich in zwei Bereiche unterteilen: die solare Detoxifizierung^[6] von stark Halogenkohlenwasserstoff-angereicherten Industrieabwässern und die Aufarbeitung pestizidbelasteten Grundwassers zur Trinkwassergewinnung sowie die solare photochemische Synthese von Feinchemikalien. Dieser Bericht ist auf den letztgenannten Aspekt begrenzt.

2. Ein kurzer Blick zurück

Die Anfänge der organischen Photochemie bis zu den ersten systematischen Arbeiten von Ciamician und Silber sind von Roth^[7] zusammenfassend dargelegt worden. Zu Anfang dieses Jahrhunderts war die Photochemie eng mit der Nutzung der Sonne als Strahlungsquelle verbunden. Es sei hier nur auf die Versuche im Ciamicianschen Laboratorium auf dem Dach des

Chemiegebäudes in Bologna hingewiesen^[7]. Es war ebenfalls Ciamician, der in einem 1912 in New York gehaltenen Vortrag über „The Photochemistry of the Future“^[8] in geradezu visionärer Weise sein Bild dieser Zukunft zeichnete, das heute an Aktualität sicherlich gewonnen hat:

„On arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks, forests of glass tubes will extend over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in hurry and mankind is.“

Als Emigrant aus dem nationalsozialistischen Deutschland erhielt Alexander Schönberg 1937 einen Ruf an die Ain-Shams-Universität von Kairo. Hier fand er naturgemäß besonders günstige Bedingungen für die Untersuchung photochemischer Reaktionen im Sonnenlicht. Wegen dieser Versuche hat er als Pionier der präparativen Photochemie^[9] allgemeine Anerkennung gefunden.

Ein erster Meilenstein in der solaren Photochemie war 1943 die Synthese des Anthelminthicums Ascaridol durch Schenck et al.^[10]. Nach dem Ende des zweiten Weltkrieges hatte Schenck

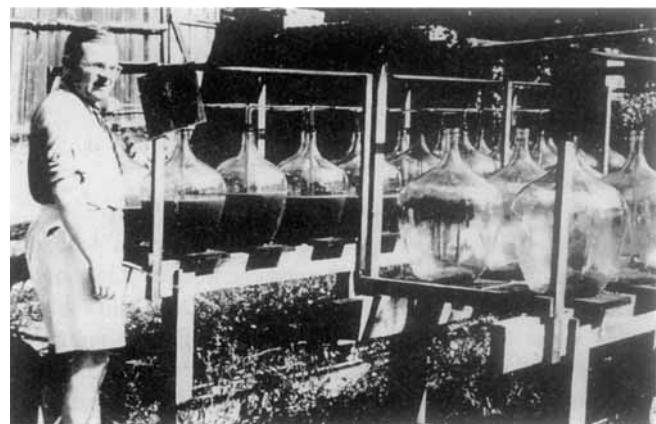
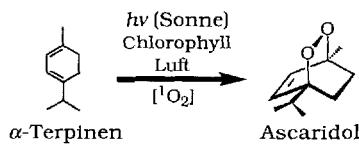


Abb. 2. Günther Otto Schenck vor seiner Pilotanlage zur Produktion von Ascaridol in Ziegelhausen, heute ein Ortsteil von Heidelberg [11].



Hans-Dieter Scharf, geboren 1930 in Leipzig, studierte von 1949 bis 1950 Chemie an der Universität Leipzig und nahm dieses Studium 1954 an der Universität Bonn wieder auf. Nach seiner Promotion 1960 bei F. Korte über die Ipatiev-Reaktion arbeitete er bis 1966 zuerst als Forschungchemiker, später als Leiter der Gruppe Fundamental Research bei der Shell-Grundlagenforschungs GmbH in Birlighoven bei Bonn. Von 1966 bis 1968 fertigte er an der Universität Bonn seine Habilitation über das Thema „Photochemische [2 + 2]-Cycloadditionen“ an. Ab 1968 war er zunächst als wissenschaftlicher Rat und Professor für Physikalisch-Organische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen tätig. Nachdem er mehrere Rufe an andere Orte abgelehnt hatte, wurde er 1972 zum ordentlichen Professor und Direktor des Instituts für Organische Chemie ernannt. Seine Forschungsschwerpunkte sind Photochemie, Chiralitätsinduktion bei photochemischen und Grundzustandsreaktionen, Verwendung solarer Photonen in der Photochemie und zur Energiespeicherung, Synthesen bicyclischer Acetalpheromone von Schädlingen sowie von Desoxyzuckern und deren Einsatz in der Partialsynthese von Antibiotika.

in Ziegelhausen bei Heidelberg mit Unterstützung durch den Marshall-Plan eine erste solarchemische Produktionspilotanlage zur Synthese von Ascaridol errichtet (Abb. 2)^[11]. Die Anlage besticht durch Improvisation und Einfachheit. Durch einfache Säureballons, in denen sich α -Terpinen in Ethanol und Chlorophyll aus Brennnesselblättern als Sensibilisator befanden, wurde



Schema 1. Photooxygenierung von α -Terpinen zu Ascaridol [10].

Sauerstoff-Komplex, von Schenck et al.^[12] favorisiert, oder Singulett-Sauerstoff, ursprünglich von Kautsky et al.^[13] vorgeschlagen, das oxidierende Reagens ist, konnte 1964 durch Foote et al.^[14] zugunsten des letzteren entschieden werden.

Obwohl die Weiterentwicklung der Schenckschen Anlage technisch möglich war, geriet die solarchemische Produktion in der Folgezeit wieder in Vergessenheit, da Ascaridol wegen seiner erheblichen Nebenwirkungen nicht mehr pharmakologisch verwendet wurde.

Die Entwicklung von leistungsfähigen Lampen, besonders den Quecksilberniederdruck- und -hochdrucklampen, und schließlich von Lasern ermöglichte die Verlegung photochemischer Versuchsanlagen vom Dach ins Laboratorium. Die Photochemie wurde eine fundierte wissenschaftliche Domäne, die einen erheblichen Beitrag zum Verständnis von Reaktionsmechanismen und Stereochemie sowie zu spektroskopischen Untersuchungen von Elementarschritten und deren Kinetik geleistet hat. Hier sei, weil herausragend, lediglich auf die 1967 mit dem Nobel-Preis ausgezeichneten Arbeiten von Norrish und Porter^[15] zur Photochemie von Radikalen in der Gasphase hingewiesen. Darüber hinaus hat die Photochemie das Methodenspektrum der präparativen Chemie erweitert.

Bemerkenswerterweise blieb trotz wissenschaftlicher Erfolge und Einsichten auf dem Gebiet der Photochemie ihre intensive Nutzung bei der industriellen Produktion von chemischen Verbindungen aus. Gründe dafür waren und sind zum einen die hohen Kosten (Strom, begrenzte Lampenstandzeiten) für molare Mengen an Photonen, wie sie für Einquantenprozesse notwendig sind und bei großen Produktionsmengen aufgebracht werden müssen (siehe Einleitung), zum anderen kann für Photoreaktionen nicht auf herkömmliche chemische Reaktortechnik zurückgegriffen werden. Die Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Materie bedingt andere verfahrenstechnische Lösungen (siehe Abschnitt 5).

Als Folge der ersten Ölkrise in den siebziger Jahren ist auch die Forschung zur Nutzung der Sonne als Energiequelle wiederentdeckt und intensiviert worden. Dabei wurden photochemische, reversible Sonnenenergiespeicher^[16] und Techniken zur solaren Wasserstoffgewinnung^[14, 17] untersucht. Mit photochemischen Energiespeichern können durchaus akzeptable Kapazitäten erreicht werden, für technische Systeme ist jedoch im allgemeinen die Zahl der Speichercyclen nicht ausreichend hoch^[18]. Daher sind diese Ansätze nie über Laboruntersuchungen hin-

ausgekommen. Für anorganische reversible Energiespeicher fand man allerdings günstigere Voraussetzungen. An dieser Stelle sei auf Magnesium-Magnesiumhydrid-Systeme verwiesen, deren Anwendbarkeit Gegenstand aktueller Untersuchungen ist^[19]. Zur solaren Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser wird außer an der Elektrolyse intensiv an der photokatalytischen Wasserspaltung gearbeitet. Mit Rutheniumkomplexen als Photoredoxkatalysatoren wird ein Solarreaktor beschrieben^[20]. Einer technischen Realisierung steht aber die unzureichende Dauerstabilität der Systeme entgegen.

Seit Ende der achtziger Jahre ist im Zuge des gestiegenen Ökologiestandards die solare Detoxifizierung halogenierter Kohlenwasserstoffe insbesondere unter Titandioxidkatalyse Ziel intensiver Forschung und in jüngster Zeit auch Gegenstand solarer Feldversuche^[6]. Seit Anfang der neunziger Jahre laufen, anknüpfend an die alten Erfahrungen der solaren Photochemie, Experimente zur Verwendung der Sonnenstrahlung zur Synthese von Feinchemikalien.

3. Qualität und Quantität solarer Photonenströme

Das Sonnenlicht trifft auf die Erdatmosphäre im Mittel mit einer Intensität (= Solarkonstante^[21]) von 1367 W m^{-2} (Standardabweichung $\pm 1.6 \text{ W m}^{-2}$, größte Abweichung $\pm 7 \text{ W m}^{-2}$). Bei seinem Weg durch die Atmosphäre wird es in seiner Intensität und spektralen Verteilung verändert (für eine umfassende Darstellung zur Sonneneinstrahlung siehe Lit.^[21a]). In Abbildung 3 sind die extraterrestrische spektrale Einstrahlung und die spektrale Einstrahlung auf der Plataforma Solar de Almeria (PSA, 37.1° nördliche Breite, 500 m über normal Null) am 28. September 1992 um 12:00 Solarzeit (d. h. die Sonne steht im Zenit) gegenübergestellt.

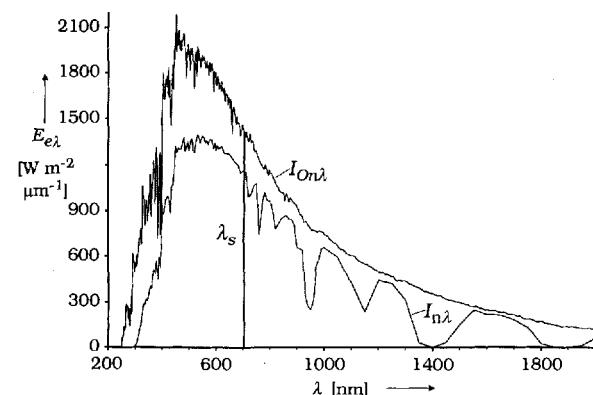


Abb. 3. Extraterrestrische spektrale solare Einstrahlung $I_{0\lambda}$ und spektrale solare Einstrahlung $I_{n\lambda}$ auf der PSA am 28. September 1992 (E_λ : spektrale Bestrahlungsstärke). Die spektrale Verteilung auf der PSA ist mit $l = 0.26 \text{ cm NTP}$, $\alpha = 0.7$, $\beta = 0.09$ und $\omega = 3 \text{ cm}$ berechnet worden. (Es ist l der Ozongehalt in cm NTP (Normal temperature and pressure), β der Trübkeitskoeffizient nach Ångström, α der Wellenlängenexponent und ω die Gesamthöhe an Wasserdampf in einer vertikalen Luftsäule, umgerechnet auf kondensiertes Wasser in cm.) $\lambda = 700 \text{ nm}$ als fließende Grenze für elektronische Anregungen ist durch einen senkrechten Strich verdeutlicht.

Von der extraterrestrischen Intensität von 1367 W m^{-2} verbleiben für das angegebene Beispiel als direkte Einstrahlung 892 W m^{-2} . Für $\lambda < 300 \text{ nm}$ stehen terrestrisch nahezu keine

Sonnenphotonen zur Verfügung. Für photochemische Zwecke ist lediglich der Bereich bis 700 nm von Interesse, da Photonen geringerer Energie im allgemeinen nicht für photochemische Umsetzungen verwendbar sind. Auf den photochemisch interessanten Bereich (bis 700 nm) entfielen am Beispieltag auf der PSA 46 % der eingestrahlten 892 W m^{-2} . Bei klarem Wetter, wie am Beispieltag, verschiebt sich die prozentuale Aufteilung zwischen sichtbarer und infraroter Einstrahlung beim Durchgang durch die Atmosphäre kaum. Bei trübem Wetter ist sie zugunsten der infraroten Einstrahlung verschoben.

Die Abschwächung der extraterrestrischen Einstrahlung $I_{On\lambda}$ durch die Atmosphäre lässt sich mit Gleichung (a) beschreiben,

$$I_{b\lambda} = I_{On\lambda} \cos(\theta) \tau_\lambda \quad (\text{a})$$

in der $I_{b\lambda}$ die direkte Einstrahlung auf eine horizontale Oberfläche, θ der Zenitwinkel und τ_λ die spektrale Durchlässigkeit der Atmosphäre sind. Für dreidimensional der Sonne nachgeführte Flächen vereinfacht sich der Ausdruck zu Gleichung (b) mit $I_{n\lambda}$

$$I_{n\lambda} = I_{On\lambda} \tau_\lambda \quad (\text{b})$$

als der direkten Einstrahlung im rechten Winkel (normal) zur bestrahlten Fläche.

Die spektrale Durchlässigkeit τ_λ der Atmosphäre setzt sich aus einer Reihe von Durchlässigkeitskoeffizienten zusammen [Gl. (c)], mit τ_i als dem Durchlässigkeitskoeffizienten für die

$$\tau_\lambda = \tau_{r\lambda} \tau_{a\lambda} \tau_{o\lambda} \tau_{g\lambda} \tau_{w\lambda} \quad (\text{c})$$

molekulare (Rayleigh-) Streuung, $\tau_{a\lambda}$ als dem der Aerosole (Streuung und Absorption), $\tau_{o\lambda}$ als dem von Ozon (Absorption), $\tau_{g\lambda}$ als dem der Gase (Absorption durch CO_2 , O_2 , N_2 , N_2O , CO , $\text{CH}_4\dots$) und $\tau_{w\lambda}$ als dem des Wasserdampfes (Absorption). Für Lichtverluste im photochemisch relevanten Bereich bis 700 nm sind nur die ersten drei Koeffizienten von Bedeutung. Da in den Koeffizienten der molekularen Streuung, $\tau_{r\lambda}$, die Wellenlänge des gestreuten Lichts mit der vierten Potenz eingeht (Rayleigh-Streuung), resultiert für die kurzen Wellenlängen eine stärkere Abschwächung. Dies führt zu einem höheren Anteil kurzwelliger diffuser Strahlung. Für das Ausblenden von Wellenlängen unterhalb 300 nm sorgt die Absorption durch die Ozonschicht. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 4 für die PSA am 28. September 1992 wiedergegeben.

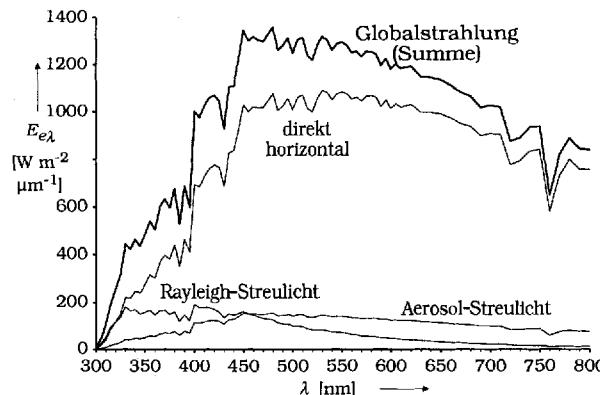


Abb. 4. Zusammensetzung der Globalstrahlung aus direkter horizontaler Einstrahlung, Rayleigh-Streulicht und Aerosol-Streulicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge am 28. September 1992, einem klaren Tag, auf der PSA. Bei klarem Wetter können weitere Quellen diffuser Strahlung vernachlässigt werden.

Der Vergleich von direkter normaler und globaler horizontaler Einstrahlung für die Gesamteinstrahlung und für den UV-Bereich (bis 385 nm) ergibt deutliche Unterschiede (Abb. 5).

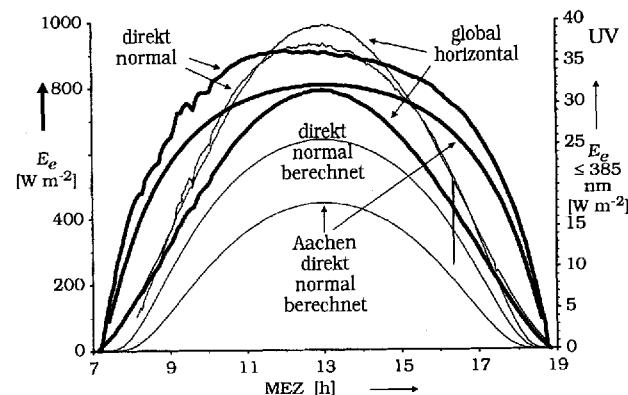


Abb. 5. Direkte normale und globale horizontale Einstrahlung auf der PSA am 28. September 1992 im Tagesverlauf (MEZ = mitteleuropäische Zeit, E_e = Beleuchtungsstärke). Als dicke Linien sind die direkte und die globale Gesamteinstrahlung eingezeichnet. Die jeweiligen UV-Einstrahlungen bis 385 nm sind in dünner Linie angegeben. Durch den Öffnungswinkel des Meßgerätes (etwa 5°; die Sonne ist unter einem Öffnungswinkel von 0.52° zu sehen), das bei klarem Wetter nur minimal abgelenkt wird, sogenannte circumsolare Strahlung, ein großer Teil mit erfaßt. Deshalb ist die berechnete direkte UV-Einstrahlung zusätzlich in dünner Linie eingezeichnet. Zur Veranschaulichung von Standorteinflüssen ist ein unter der Annahme gleicher Wetterbedingungen ($l = 0.26 \text{ cm NTP}$, $\alpha = 0.7$, $\beta = 0.09$ und $\omega = 3 \text{ cm}$, siehe Legende zu Abb. 3) für Aachen berechneter Verlauf der direkten UV- und der Gesamteinstrahlung mit angegeben. Der UV-Anteil ist durch Wetter und Standort deutlich stärker beeinflußt.

Während bezüglich der Gesamteinstrahlung und auch bezüglich des Bereiches bis 700 nm (dicke Linien) die direkte normale Einstrahlung über den gesamten Tag deutlich intensiver ist, sind im UV-Bereich (dünnen Linien) die Intensitäten von direkter und globaler Einstrahlung nahezu identisch. Die Intensität der direkten UV-Strahlung ist in besonderem Maße vom Standort abhängig. Zur Veranschaulichung der Standortunterschiede ist in Abbildung 5 zusätzlich sowohl für die Gesamteinstrahlung als auch für den UV-Bereich der für identische Wetterdaten berechnete Verlauf der direkten normalen Einstrahlung für Aachen (51.8° nördliche Breite, 180 m über normal Null) mit aufgenommen. Die verwendeten, quali-

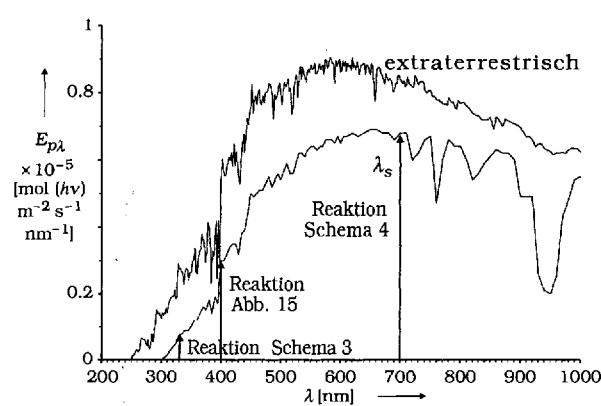


Abb. 6. Extraterrestrische und direkte molare Einstrahlung auf der PSA am 28. September 1992.

tativ hochwertigen Wetterdaten sind für Aachen eigentlich untypisch, da die Luft dort durch klimatische und Zivilisationseinflüsse trüber ist.

Neben der Qualität des Sonnenspektrums und seiner Veränderung ist für die solare Photochemie die spektrale Verteilung der zur Verfügung stehenden Photonen von Bedeutung. Dazu ist in Abbildung 6 die Sonneneinstrahlung aus Abbildung 3 in die molare Einstrahlung $E_{\text{p},\lambda}$ umgerechnet worden. In Tabelle 1 sind

Tabelle 1. Integration der molaren Einstrahlung aus Abbildung 6 bis zu mehreren Endwellenlängen.

λ [nm]	molare Einstrahlung [mol $(h\nu)$ m $^{-2}$ h $^{-1}$]
330	0.03
400	0.38
500	1.97
600	4.21
700	6.65

die am PSA-Standort bis zu bestimmten Wellenlängen verfügbaren molaren Einstrahlungen zusammengestellt. Bis zur photochemisch maximal nutzbaren Wellenlänge von 700 nm standen mittags (PSA, 28. September 1992) 6.65 mol $(h\nu)$ m $^{-2}$ h $^{-1}$ zur Verfügung.

Die direkte normale Sonneneinstrahlung wurde mit Pyrrhemetern und die globale horizontale mit Pyranometern gemessen^[21]. Mit Glasfiltern kann der Spektralbereich der Messung eingeengt werden. Um aus den Meßwerten auf spektrale molare Verteilungen schließen zu können, ist eine Berechnung auf der Basis der in Gleichung (c) aufgeführten spektralen Durchlässigkeiten erforderlich. Aus Datum, Uhrzeit, geographischem Standort und Wetterdaten^[21a] kann unter Abgleich mit den Meßwerten für die direkte normale Einstrahlung^[22] mit guter Genauigkeit die spektrale Verteilung der Sonneneinstrahlung berechnet werden (in den Abbildungen, für die die berechnete Einstrahlungsverläufe verwendet wurden, sind die dabei eingesetzten Wetterdaten in den Legenden zusätzlich angegeben).

4. Die Photonenausbeute bei der solaren photochemischen Feinchemikaliensynthese

Die Umwandlung der von einer Lichtquelle bereitgestellten Photonenzahl durch eine Photoreaktion in ein Produkt wird durch Verluste im Photoreaktor und im photochemischen System beeinträchtigt. Die Photoreaktoreffektivität η_{PR} ist der Anteil an bereitgestellter Photonenzahl, der in den Reaktionsraum gelangt. Der Einfluß des photochemischen Systems wird separiert in die Absorptionsausbeute η_{abs} und die Produktquantenausbeute Φ_R . Die Absorptionsausbeute η_{abs} ist der Anteil an in den Reaktionsraum gelangten Photonen, der durch das photochemische System absorbiert wird. Die Produktquantenausbeute Φ_R ist definiert als der Anteil an absorbierten Photonen, der zur gewünschten Reaktion führt. Das Emissionsspektrum der Lichtquelle und die Wellenlängenabhängigkeit der einzelnen

Faktoren ist bei der Ermittlung der Gesamtphotonenausbeute η_g zu berücksichtigen. Es gilt Gleichung (d), wobei $n_{\text{hv}}(\lambda)$ die

$$\eta_g = \frac{\int_0^\lambda n_{\text{hv}}(\lambda) \eta_{\text{PR}}(\lambda) \eta_{\text{abs}}(\lambda) \Phi_R(\lambda) d\lambda}{\int_0^\lambda n_{\text{hv}}(\lambda) d\lambda} = \frac{n_B}{\int_0^\lambda n_{\text{hv}}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{d})$$

Photonenzahl und n_B die Produktzahl ist. Bei der Produktquantenausbeute ist neben der Wellenlängenabhängigkeit vor allem auch die Umsatzabhängigkeit zu berücksichtigen.

Für die Berechnung der Gesamtphotonenausbeute kann entweder das photochemische System mit seiner individuellen Grenzwellenlänge λ_g , Bezugspunkt für die maximale Wellenlänge der zu berücksichtigenden Photonen sein oder aber die Lichtquelle – hier die Sonne – mit ihrem Emissionsspektrum. Die Gesamtphotonenausbeute liefert dann zusätzlich ein Maß für die Nutzung dieses Emissionsspektrums.

Bei der Sonne als Lichtquelle ist es sinnvoll, zur Berechnung der Gesamtphotonenausbeute lediglich Photonen mit einer Wellenlänge bis 700 nm zu berücksichtigen. Letztere wird als solarchemische Grenzwellenlänge bezeichnet: $\lambda_s \equiv$ solarchemische Grenzwellenlänge $\equiv 700$ nm. Dies ist sinnvoll, da, wie bereits erwähnt, elektronische Anregung im allgemeinen nur mit Licht kürzerer Wellenlänge erfolgt.

Der Begriff solare Photonenausbeute bezieht sich im folgenden auf die Nutzung des solaren Photonenspektrums bis 700 nm, begrenzt durch die Effizienzfaktoren des verwendeten Solarreaktors und des untersuchten photochemischen Systems. Entgegen der Definition in Gleichung (d) wird nicht die Produktbildung, sondern der Umsatz als Maß für die molare Produktion verwendet. Die Chemospezifität der beschriebenen Reaktionen ist nahezu vollständig.

5. Solarreaktoren

Bei der Verwendung von Flächenreaktoren wie in der Schenckschen Pilotanlage (siehe Abb. 2) wird das Licht direkt durch das photochemische Reaktionssystem ohne vorherige Konzentrierung absorbiert. Die Schencksche Anlage war dabei bezüglich Glasmaterial und Reaktorform ein Zugeständnis an das nach dem Krieg Machbare und hinsichtlich der Lichtausbeute nicht optimiert. Der Vorteil eines derartigen Aufbaus liegt in der Möglichkeit, sowohl direkte als auch diffuse Strahlung zu nutzen. Dem steht, wegen der Strahlungsintensität der Sonne als limitierendem Faktor eine niedrige Raum-Zeit-Ausbeute und ein großer Bedarf an „optischen Fenstern“ gegenüber.

Lichtkonzentrierende Reaktoren dagegen ermöglichen eine deutliche Verkleinerung der Fläche der optischen Fenster und eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute. Ein Nachteil konzentrierender Reaktoren liegt darin, daß lediglich der direkte Anteil der Gesamtstrahlung konzentriert werden kann. Ein weiterer Lichtverlust ergibt sich aus dem Effizienzfaktor des Konzentrators.

Aus den Forschungsprojekten zur thermischen Nutzung der Sonne stehen eine Reihe von Konzentratorssystemen zur Verfügung^[2a, 21b]. Zweidimensional nachführbare, linienfokussieren-

de Parabolspiegelrinnen (Abb. 7) sind das einzige System, das in Kalifornien bisher zur Stromproduktion kommerziell genutzt

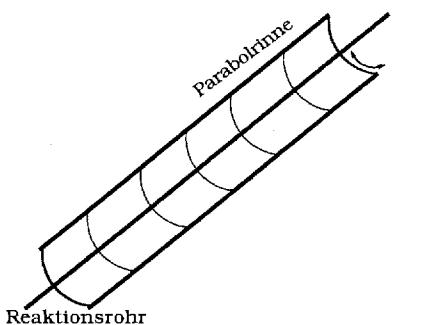
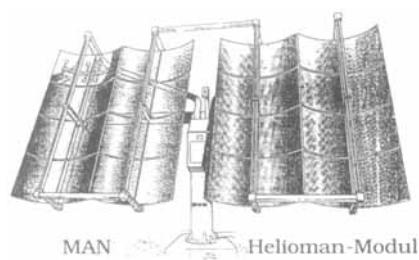


Abb. 7. Linienfokussierende Parabolrinnen. Unten eine zweidimensional dem Sonnenstand nachführbare Rinne, oben ein Helioman-Modul der Firma MAN [24], das dreidimensional nachführbar ist. Es ist mit vier Parabolrinnen ausgestattet und hat, bei einer maximalen Höhe von 5.3 m, eine Breite von 8 m.

wird. Anstelle des bei der Nutzung der Sonne zur Energiegewinnung in der Brennlinie dieser Parabolspiegelrinnen erhitzten Thermoöls kann für photochemische Reaktionen die Reaktionslösung in einem in der Brennlinie liegenden Glasrohr bestrahlt werden. Mit diesem Konzentrierungssystem lassen sich in der Praxis Konzentrierungsgrade^[23] von etwa 100 Sonnen erreichen. Für diesen Typ von Konzentratoren spricht die technisch einfache Realisierbarkeit.

Eine wesentlich höhere Konzentrierung der Sonnenstrahlung ist mit Heliostatenfeldern oder Parabolspiegeln (Abb. 8) er-

ansprüche einer individuellen Photoreaktion und die Möglichkeiten, diese durch technische Maßnahmen zu kontrollieren, die Konzentrierung der Sonnenstrahlung. Das durch die Reaktionslösung absorbierte Licht wird letztlich weitgehend thermalisiert. Die Reaktionsenthalpie ist im Vergleich zur Energie der photochemischen Anregung meist klein. Das Aufheizen lässt sich dadurch begrenzen, daß man die Transmission der von der Reaktionslösung nicht absorbierten Strahlung durch den Reaktor ermöglicht oder Strahlung mit Wellenlängen oberhalb der Grenzwellenlänge der photochemischen Reaktion durch Einsatz eines Teilerspiegels (kurzwelliges Licht tritt ungehindert hindurch, langwelliges Licht wird reflektiert) erst gar nicht in die Reaktionslösung eintreten lässt. Für solche Reaktortypen (Abb. 8 unten) liegt noch keine praktische Erfahrung vor.

Besondere Probleme werfen Reaktionen auf, die kurzwelliges Sonnenlicht, etwa unterhalb 450 nm, benötigen. Hier ist man für hohe Raum-Zeit-Ausbeuten in besonderem Maße auf die Konzentrierung angewiesen. Dabei ist zunächst die Standortwahl wichtig. Da kurzwelliges Licht leicht streut und, wetterabhängig, meist nur mit geringen Streuwinkeln abgelenkt wird, kann bei entsprechender Auslegung des Öffnungswinkel des konzentrierenden Systems ein großer Teil dieser circumsolaren Strahlung erfaßt werden (siehe auch Abb. 5).

Der Nutzung solaren UV-Lichts mag man entgegenhalten, daß es sich lediglich um einen kleinen Teil handelt, der auch mit der Sonne als primärer Energiequelle besser über den Weg Sonne → Strom → UV-Kunstlicht bereitzustellen ist. Die Erzeugung von UV-Licht auf diesem Wege ist mit einer Effizienz von etwa 3% möglich (Sonne → Strom (z.B. Photovoltaik) 10%; Strom → Kunstlicht 30%). Solares UV-Licht (bis 400 nm) macht extraterrestrisch 8% der eingestrahlten Energie aus. Terrestrisch verschiebt sich die Gewichtung für sehr gute Standorte (äquatorial, Hochlage, klare Luft) auf etwa 5% der direkten Sonneneinstrahlung. Allein diese Abschätzung rechtfertigt schon Untersuchungen zur Nutzung solarer UV-Strahlung für photochemische Zwecke. Kann man zusätzlich zur konzentrierten solaren UV-Strahlung auch noch die durch Photoreaktionen nicht genutzte sichtbare und IR-Strahlung nutzen, zum Beispiel durch einen thermischen Receiver (Abb. 8), ergeben sich attraktive solarchemische Systeme.

Mit einer Beeinflussung der Qualität photochemischer Reaktionen durch die Konzentrierung der Sonnenstrahlung ist so lange nicht zu rechnen, wie Eduktmoleküle keine andersartigen Anregungszustände (z.B. durch Zweiphotonenanregung) besetzen, die zu Neben- oder andersartigen Produkten führen. Am Modell einer reversiblen photochemischen Reaktion mit einem chemischen Gleichgewicht zwischen Reaktanten und Strahlung zeigten Sizmann et al.^[25] anhand der Thermodynamik die Beeinflussbarkeit einer Photoreaktion im Sinne des Massenwirkungsgesetzes auf. Dabei wird das Photon im Sinne des Teilchencharakters als Reaktant in das Massenwirkungsgesetz eingebracht. Da photochemische Reaktionen in der Regel weit ab von jedem Gleichgewicht ablaufen und darüber hinaus die photochemische Produktbildung im Normalfall irreversibel ist, kann der von Sizmann et al. beschriebene Einfluß ausgeschlossen werden. Die Wahrscheinlichkeit für Zweiphotonenprozesse ist wegen der Notwendigkeit, die Temperatur der Reaktionslösung unter Kontrolle zu halten, ebenfalls sehr gering. Es ist also

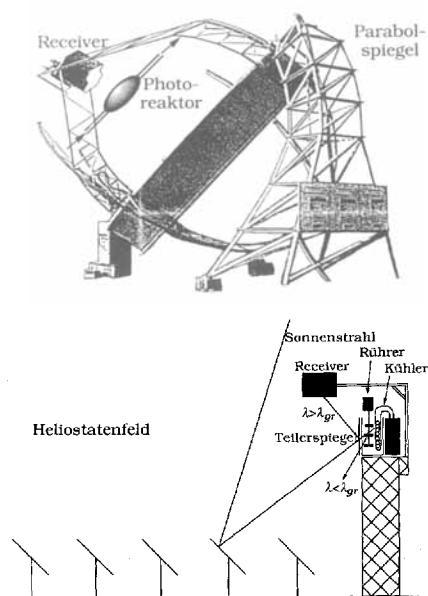


Abb. 8. Konzentrierungssysteme: Oben ein Parabolspiegel. Vor dem Receiver zur thermischen Nutzung der Sonnenstrahlung ist ein Photoreaktor eingezeichnet. Bei Reaktionen, die lediglich den UV-Anteil der Strahlung nutzen, verbleibt ausreichend Energie für eine nachgeordnete thermische Nutzung. Unten ein Heliostatenfeld. Durch die Spiegel, Heliostaten, wird die Sonnenstrahlung auf einen Turm konzentriert, auf dem sich ein solarer photochemischer Reaktor befindet. An einem Teilerspiegel wird die langwellige Strahlung reflektiert und zur Erhöhung der Gesamteffizienz der Anlage thermisch genutzt.

reichbar. Da mit dem Konzentrierungsgrad auch der Wärmeeintrag in die Reaktionslösung steigt, begrenzen die Temperatur-

zu erwarten, daß proportional zum Strahlungsangebot mehr Produkt gebildet wird.

Für die neueren solaren photochemischen Feldexperimente sind Parabolspiegelrinnen verwendet worden. Derzeit wird, gefördert durch die AG Solar des Landes Nordrhein-Westfalen, an der Entwicklung von Reaktoren für Versuche mit höheren, variablen Konzentrationsgraden gearbeitet. Erste Tests sind für 1995 am Hochflußdichte-Sonnenofen der AG Solar in Köln-Porz auf dem Gelände der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) geplant, der seit Mitte 1994 in Betrieb genommen ist.

5.1. Die Solarreaktoren am Max-Planck-Institut in Mülheim an der Ruhr

Die Solarreaktoren des Max-Planck-Instituts (MPI) für Strahlenchemie in Mülheim werden auf dem Dach des Institutsgebäudes betrieben (Abb. 9). Es sind zwei Reaktortypen ent-

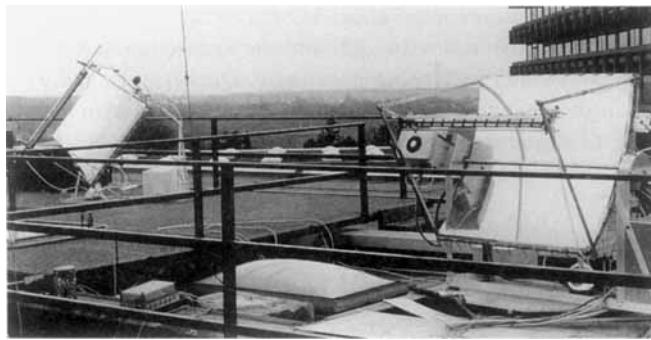
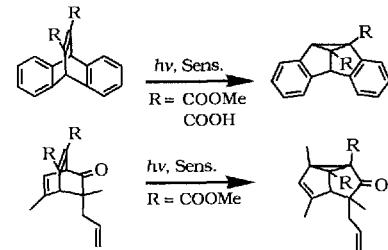


Abb. 9. Solarreaktoranlage auf dem Dach des MPI in Mülheim.

wickelt worden, eine ein- und eine zweiachsige Ausführung^[26]. Das Kernstück der Reaktoren ist ein linienfokussierender Konzentrator, der von der Firma HTC Solar (Lörrach) entwickelt und am MPI zum Aufbau eines entsprechenden Reaktors eingesetzt wurde^[27]. Als Reflektor dient eine auf eine Aluminiumkammer aufgespannte, aluminiumbedampfte Hostafolnsfolie der Größe 100×100 cm. An die Kammer kann Vakuum angelegt und so mit der Folie eine Brennlinie erzeugt werden. Durch analoges gezieltes Defokussieren wird in der Reaktionslösung die Temperatur unter Kontrolle gehalten. In der Brennlinie befindet sich ein Quarzrohr mit einer Länge von 100 cm und einem Durchmesser von 1 cm. Der theoretisch erreichbare Konzentrationsgrad von 100 Sonnen reduziert sich bei Berücksichtigung der Effizienzverluste im konzentrierenden System in der Praxis auf maximal 60. Spiegel und Reaktionsrohr werden der Sonne mit einer photozellengesteuerten Automatik nachgeführt. Ausgehend von einem 2L-Vorratsgefäß wird die Lösung mit einer Fördergeschwindigkeit von $90\text{--}100\text{ L h}^{-1}$ durch das Bestrahlungsrohr gepumpt und gelangt über einen Kühltrum zurück in das Vorratsgefäß. Ohne Kühlung wird bei dieser Durchflußgeschwindigkeit und Wasser als Lösungsmittel eine maximale Reaktionstemperatur von 35°C erreicht.

Dieser Reaktor ist bisher für photosensibilisierte Di- π - und Oxadi- π -Methanumlagerungen^[28] (Schema 2) in wässriger mi-



Schema 2. Di- π - und Oxadi- π -Methanumlagerungen, ausgelöst durch Sonnenlicht [27].

cellarer Lösung genutzt worden. Wasser als Solvens hat den Vorteil einer hohen Wärmekapazität. Weiterhin kann ohne Schutzgas gearbeitet werden. In den Micellen, in denen die photochemische Reaktion abläuft, ist die Sauerstoffkonzentration offensichtlich sehr gering.

5.2. Das SOLARIS-Experiment

Das SOLARIS-Experiment, d. h. der Versuch einer solaren photochemischen Feinchemikaliensynthese, ist auf der Plataforma Solar de Almeria, Spanien, vom Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen in Kooperation mit der DLR Köln durchgeführt worden. Die Konzeption und der Aufbau des SOLARIS-Reaktors erfolgte maßgeblich durch G. Schneider (DLR). Die Versuche fanden in der Zeit vom 17. Oktober 1991 bis zum 15. Februar 1992 und vom 18. September 1992 bis zum 25. November 1992 statt. Es wurden drei Photoreaktionen mit unterschiedlichen Grenzwellenlängen getestet. Damit sollte das Potential der Sonnenstrahlung in den jeweiligen Spektralbereichen experimentell erfaßt werden. Weitere Kriterien, auch der vorgeschalteten Laborarbeiten, waren eine einfache experimentelle Handhabung, die Zugänglichkeit der Edukte, die Verwendung toxikologisch möglichst unbedenklicher Lösungsmittel, einfache Umsatzerfassung (GC) und die Verwendbarkeit der Reaktionsprodukte in der Wirkstoffsynthese.

5.2.1. Der SOLARIS-Reaktor

Der SOLARIS-Reaktor (Loop) besteht aus dem eigentlichen lichtkonzentrierenden System – einem Absorberrohr in der Brennlinie eines Parabolspiegels –, einem Versorgungsteil und einem Datenerfassungssystem (Abb. 10–12). Der Versorgungsteil (Vorratsgefäß, Pumpe, Wärmetauscher, Gasdosierung etc.) befindet sich außerhalb des Schwenkbereichs des MAN-Helioman-Moduls unmittelbar neben diesem auf einer Plattform. Der Reaktor ist ein Röhrenreaktor mit geschlossenem Kreislauf. Ausgehend von einem Vorratsgefäß wird die Reaktionslösung im Kreis gepumpt. Zunächst kommt, an der Stelle höchsten Drucks, die Gasdosierung und ein statischer Mischer, dann verläßt die Lösung die Plattform und wird durch einen Schlauch zum Absorberrohreingang geleitet. Dieser befindet sich an der Unterseite der Parabolspiegelrinne. Das Absorberrohr liegt in der Brennlinie einer der Sonne nachgeführten Parabolspiegelrinne. Zur Nachführung sind Spiegel und Absorberrohr auf einem Helioman-Modul^[24] befestigt, das eine zweiachsige,

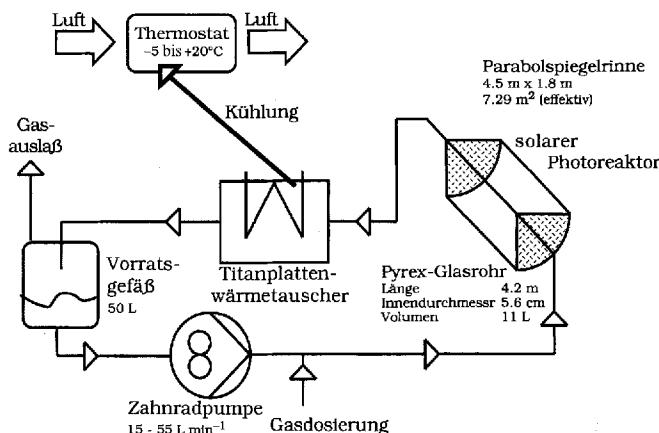


Abb. 10. Schematischer Aufbau des SOLARIS-Reaktors.



Abb. 11. Im Bild sind rechts (Osten) das MAN-Helioman-Modul und links (Westen) die Versorgungsplattform, die durch eine Wellblechhütte vor Witterungseinflüssen geschützt ist, zu sehen. Im Absorberrohr ist deutlich die rote Farbe des Sensibilisators Rose Bengal zu erkennen. Rechts im Hintergrund ist ein MAN-Helioman-Modul des Detoxifizierungsloops zu sehen. Das Absorberrohr leuchtet weiß wegen der Streuung des Titandioxids.



Abb. 12. Blick in die nach Norden offene Versorgungsplattform. Im Vordergrund links ist das Vorratsgefäß zu sehen. Im Hintergrund befindet sich der Prozeßkühler. Rechts an der Wand sind der Steuerschrank und die Gasarmaturen mit den drei Bomben für Stickstoff, Sauerstoff und Ethylen im Vordergrund zu erkennen.

automatische, dreidimensionale Nachführung entsprechend dem Sonnenstand ermöglicht. Im Absorberrohr findet die photochemische Reaktion statt. An seinem oberen Ende strömt die Reaktionslösung in einen Schlauch und wieder zurück zum Versorgungsteil. Hier wird im Wärmetauscher die im wesentlichen beim Durchgang durch das Absorberrohr aufgenommene Wärme (thermalisierte Sonnenstrahlung) abgeführt. Der Wärmetauscher wird über einen Prozeßkühler mit Kühlmedium versorgt. Aus dem Ausgang des Wärmetauschers strömt die

Reaktionslösung in das Vorratsgefäß zurück. Die Reaktionslösung wird so lange im Kreis gepumpt, bis der gewünschte Umsatz erreicht ist. Der Loop hatte ein Mindestbetriebsvolumen von 35 L und konnte maximal mit 70 L betrieben werden. Für das Arbeiten mit Sauerstoff und organischen Lösungsmitteln (Abschnitt 5.2.4) war ein strikter Zündquellenausschluß erforderlich.

Die Effizienz des lichtkonzentrierenden Systems wird durch den Nachführfehler des Helioman-Moduls, die Reflektivität der Spiegeloberfläche und die Transmission des Glasrohrs bestimmt. Die Umrüstung des Helioman-Moduls für solare photochemische Experimente wurde von der PSA (J. Blanco, S. Malato) analog zur Umrüstung von zwölf Helioman-Modulen für einen Loop zur Detoxifizierung von verunreinigtem Wasser^[29] übernommen. Der Helioman hat eine Nachführgenauigkeit von 95 %. Als Spiegelfläche dient eine Aluminiumfolie. Die Reflektivität dieser Folie^[30] ist nicht optimal, sondern ein Kompromiß zwischen den Kosten einerseits und einem Reaktorkonzept, das gemäß den ausgewählten Testreaktionen Versuche im UV-Bereich zuläßt, andererseits. Die Transmission des Absorberrohrs, eines Pyrex-Glasrohrs in der Brennlinie der Parabolspiegelrinne, beträgt bei 385 nm 89 %.

Die Reflektivität des Spiegels und die Transmission des Absorberrohrs sind wellenlängenabhängig. Die entsprechend wellenlängenabhängige Photoreakteureffektivität $\eta_{PR}(\lambda)$ ist in Abbildung 13 wiedergegeben. Für die Effektivität des Photoreaktors

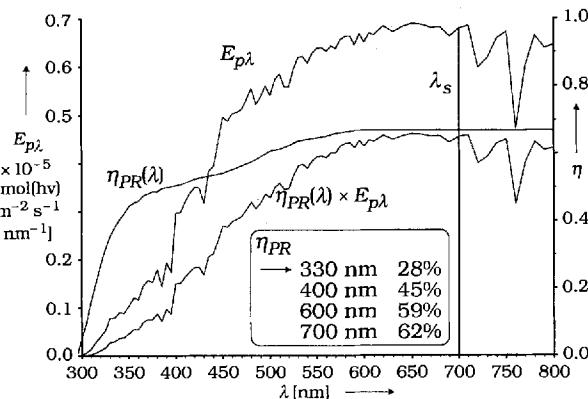
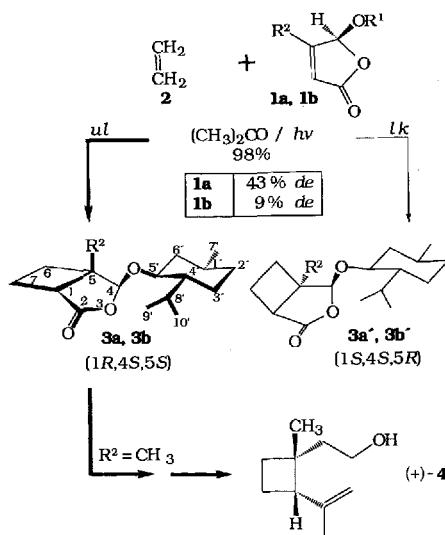


Abb. 13. Molare direkte Sonneneinstrahlung ($E_{p\lambda} = n_h(\lambda)$ pro Fläche und Zeiteinheit) auf der PSA am 28. September 1992 und die durch die Effizienz des SOLARIS-Reaktors ($\eta_{PR}(\lambda)$) veränderte spektrale Einstrahlung ($\eta_{PR}(\lambda) \times E_{p\lambda}$) (ohne Berücksichtigung der Konzentrierung). Im Kasten ist die Effizienz des SOLARIS-Reaktors für verschiedene Spektralbereiche angegeben. Hierbei ist die abgebildete molare Einstrahlung zugrundegelegt. Zur Orientierung ist außerdem die solarchemische Grenzwellenlänge, senkrechter Strich, eingezzeichnet.

über den gesamten Spektralbereich bis zur solarchemischen Grenzwellenlänge ergibt sich ein Wert von 62 %. Im Absorberrohr ist die direkte Sonneneinstrahlung um etwa den Faktor 20 Sonnen konzentriert.

5.2.2. Die Photocycloaddition von Ethylen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

Die acetonsensibilisierte [2 + 2]-Photocycloaddition^[31] (Schema 3) von Ethylen **2** an 5-Alkoxy-5*H*-furan-2-one **1** ist als kurzwelliger Grenzfall einer Photoreaktion mit Sonnenlicht un-



Schema 3. [2 + 2]-Photocycloaddition von 2 an 1. R¹ = (+)-Menthyl; a, R² = H; b, R² = CH₃.

tersucht worden. Wegen der Verwendung von Aceton zur Sensibilisierung kann lediglich Licht bis zu einer Grenzwellenlänge von 330 nm für die Photoreaktion genutzt werden. Auf den Einsatz längerwellig absorbierender Sensibilisatoren wurde bewußt verzichtet. Für die Cyclobutane 3b und 3b' aus 2 und dem 3-Methylfuranon 1b oder 3a und 3a' aus 2 und dem Furanon 1a wird der Einsatz in der Synthese von Grandisol 4, dem Pheromon des Baumwollkapselkäfers, beziehungsweise dessen Strukturanalogen Demethylgrandisol beschrieben^[32]. Diese Reaktion weist zwar keine hohe Diastereoselektivität auf, doch die Diastereomeren lassen sich chromatographisch einfach trennen^[33].

In der zweiten SOLARIS-Phase ist dieser Reaktionstyp mit dem 5-Ethoxyfuranon 1d als α,β -ungesättigtem Keton durchgeführt worden, das seinerseits ein Produkt (siehe Abschnitt 5.2.4) der ersten SOLARIS-Phase war. Die Reaktion ist in Abbildung 14 zusammengefaßt. Bei einem Ansatz mit 2.1 mol war

nach zwei Bestrahlungstagen ein Umsatz von 23 % erreicht. Am ersten, stark wolkengestörten Tag konnte ein Teilumsatz von knapp 6 % und am zweiten Tag, bei klarem, wolkenfreiem Wetter, ein Teilumsatz von 16.4 % erzielt werden. Die Einstrahlungsverhältnisse am zweiten Reaktionstag können für Standort und Jahreszeit als optimal eingestuft werden. Für die Bewertung der Teilumsätze müssen das für diese Reaktion ungünstige Spiegelfläche-Reaktionsvolumen-Verhältnis, die geringe molare Sonneneinstrahlung im Spektralbereich bis 330 nm und die in diesem Bereich niedrige Photoreaktoreffektivität von 28 % berücksichtigt werden, die eine solare Photonenausbeute von gerade einmal 0.1 % zur Folge haben. Die gleiche Reaktion kann mit längerer Bestrahlungszeit, in einer anderen Jahreszeit oder mit mehr Bestrahlungstagen zu vollständigem Umsatz geführt werden. Die solare Photonenausbeute kann insbesondere durch eine Reaktoroptimierung bezüglich Glasmaterial und Spiegelmaterial noch verbessert werden.

5.2.3. Die Paternò-Büchi-Reaktion

Die photoinduzierte [2 + 2]-Photocycloaddition von Olefinen an Carbonylverbindungen zu Oxetanen weist ein interessantes Synthesepotential für komplizierte Natur- und Wirkstoffe auf^[34]. Schreiber et al. berichten über die Synthese des racemischen Asteltoxins^[35], des Avenaciolids^[36], eines Kadsurenol-Ginkgolid-Hybrids^[37] und einer Seco-Vorstufe des Isolobophytolids^[38]. Zamojski et al. konnten aus einer Furanoxetanvorstufe ein geschütztes 3-Desoxystreptosederivat synthetisieren^[39]. Hambalek und Just nutzten die Methode zur Synthese des Epioxetanocins^[40]. Hoye und Richardson ist mit diesem Schlüsselschritt die bisher kürzeste Sarraceninsynthese gelungen^[41].

Die unter vollständiger asymmetrischer Steuerung verlaufende Photoaldolisierung von ((–)-8-Phenylmenthyl)phenylglyoxylat mit 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol ist zur Synthese einer geschützten Apiose^[42], einer 3C-Hydroxymethyl-verzweigten Pentose, eingesetzt worden. Insgesamt steckt aber die präparative Nutzung der Paternò-Büchi-Reaktion, insbesondere der asymmetrischen, noch in den Anfängen.

Als Modellsystem für die asymmetrische Paternò-Büchi-Reaktion unter solaren Bedingungen ist die Reaktion von (*tert*-Butyl)phenylglyoxylat 5 mit Furan 6 in Cyclohexan ausgewählt worden. Diese Reaktion verläuft in der in Abbildung 15 angegebenen Weise regio- und stereochemisch einheitlich zu 7 und 7'. Bei sauberem Reaktionsverlauf ist ein bezüglich der Ketokomponente vollständiger Umsatz erreichbar. Setzt man das chirale Phenylglyoxylat von 8-Phenylmenthol oder *trans*-2-*tert*-Butylcyclohexanol ein^[43], ist das Produktoxetan auch diastereosemisch einheitlich. Die Phenylglyoxylate absorbieren aus der Sonnenstrahlung Licht bis zu einer Wellenlänge von 400 nm (Abb. 16).

Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse nach der Bestrahlung an zwei aufeinanderfolgenden Tagen. Die Einstrahlungsverhältnisse an beiden Versuchstagen waren zwar deutlich schlechter als beim zweiten Versuchstag des in Abbildung 14 beschriebenen Versuches, sie sind aber, gemessen an der fortgeschrittenen Jahreszeit, als gut einzustufen. Bei Abbruch der Reaktion am zweiten Versuchstag war ein Umsatz von 32 % erreicht. Die Ansatzgröße war so eingestellt, daß das UV-Licht der Sonne bis zu

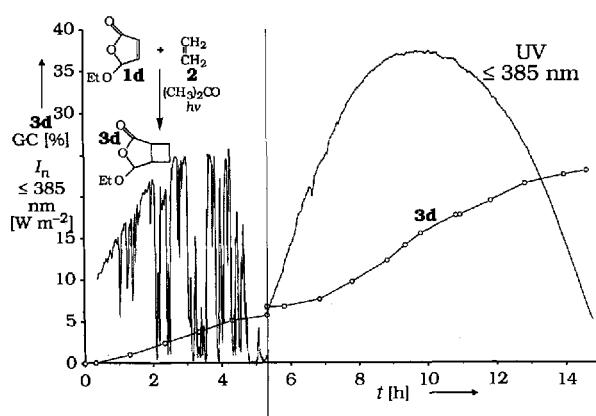


Abb. 14. Die [2 + 2]-Photocycloaddition von 2 an 1d ist am 25. (links) und am 28. September 1992 (rechts) mit 2.1 mol (270 g) 1d in Aceton (36 L) bei 10 °C durchgeführt worden. Es ist die Bildung von 3d, nach GC-Analyse, und die direkte UV-Einstrahlung bis 385 nm für beide Reaktionstage, die durch einen senkrechten Strich getrennt sind, angegeben. Am ersten Versuchstag war die Einstrahlung durch Wolkendurchgänge stark gestört. Der saubere Verlauf der Photoreaktion führt zu zwei diastereomeren Produkten im Verhältnis 2.6:1. Die Reaktionslösung wird zwischen Eintritt in das und Austritt aus dem Bestrahlungsrohr bei einem Förderstrom von 20 L min⁻¹ um etwa 6 K erwärmt (am 28. September bei 30 °C Tageshöchsttemperatur, mittags). t = Reaktionszeit.

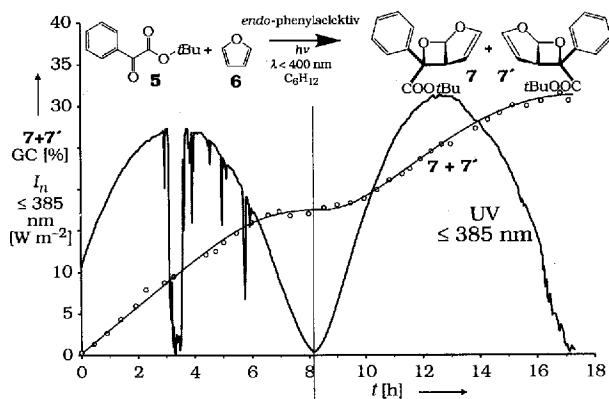


Abb. 15. 5.2 mol (1105 g) **5** und 2L (28 mol) **6** sind an zwei aufeinanderfolgenden Tagen (3. und 4. November 1992) in 33 L Cyclohexan bei einer Regeltemperatur von 20 °C bestrahlt worden. Es ist die Bildung von **7** und **7'**, nach GC-Analyse, und die direkte UV-Einstrahlung bis 385 nm für beide Versuchstage angegeben. Die beiden Versuchstage sind durch einen senkrechten Strich getrennt. Die Reaktionslösung wird zwischen Eintritt in das und Austritt aus dem Bestrahlungsrohr bei einem Förderstrom von 23 L min⁻¹ um etwa 3 K erwärmt (jeweils mittags bei 26 °C Tageshöchsttemperatur).



Abb. 16. Parabolrinne mit Absorberrohr. Im Absorberrohr läuft eine Paternò-Büchi-Reaktion ab, siehe Abb. 15. Da bei dieser Reaktion UV-Licht absorbiert wird, ist die Reaktionslösung farblos bis leicht gelbstichig. Wegen eines geringen Stickstoff-Schutzgasstroms sind einige Gasblasen im Absorberrohr zu erkennen.

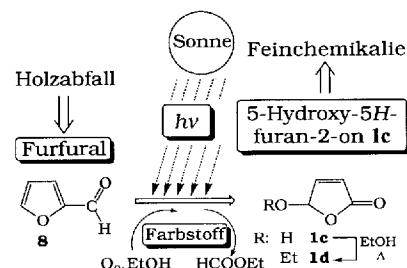
einem Umsatz von 95 % nahezu vollständig innerhalb des Absorberrohrquerschnitts von 5.6 cm absorbiert wurde. Die Photoreaktion weist bei der gewählten Furankonzentration (0.78 mol L⁻¹) eine Quantenausbeute von etwa 0.1 auf, die stark von der Furankonzentration abhängig ist und mit deren Zunahme steigt.

Der SOLARIS-Reaktor ist auch für diese Reaktion bezüglich des Spiegelfläche-Reaktionsvolumen-Verhältnisses nicht optimal ausgelegt. Die Photoreaktoreffektivität von 45 % für den Spektralbereich bis 400 nm (Abb. 13) ist insbesondere mit einer besseren Spiegeloberfläche deutlich verbesserbar. Für die durchgeführte [2 + 2]-Photocycloaddition ergibt sich eine solare Photonenausbeute von 0.3 %. Die Gesamtphotonenausbeute der Nutzung der Sonnenstrahlung bis 400 nm liegt bei immerhin etwa 5 % (Photoreaktoreffektivität ca. 0.45 und Produktquantenausbeute ca. 0.1, siehe oben).

5.2.4. Singulett-Sauerstoff-Reaktionen

Als dritte Testreaktion diente die farbstoffsensibilisierte Photoxygenierung von Furfural **8** mit Sauerstoff zum 5-Hydroxy-

furanon **1c** in alkoholischer Lösung (Schema 4). Diese Reaktion wurde erstmals von Schenck beschrieben^[44]. Für sie wird



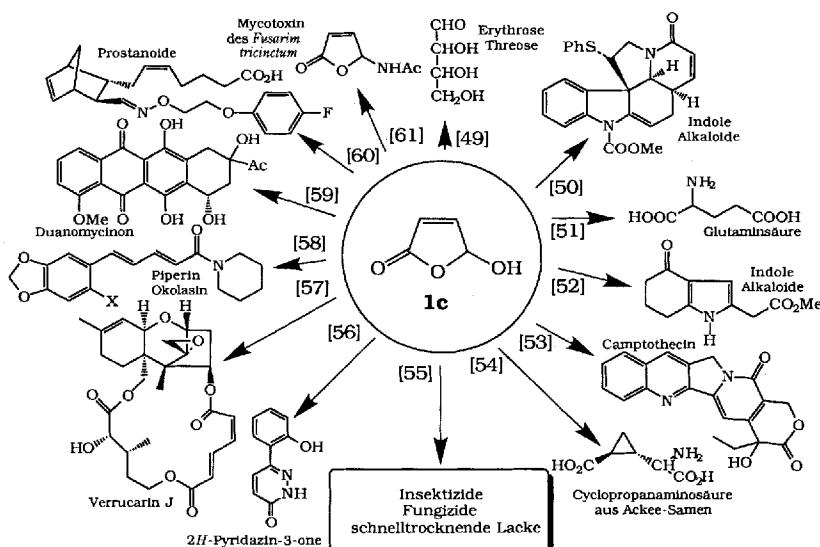
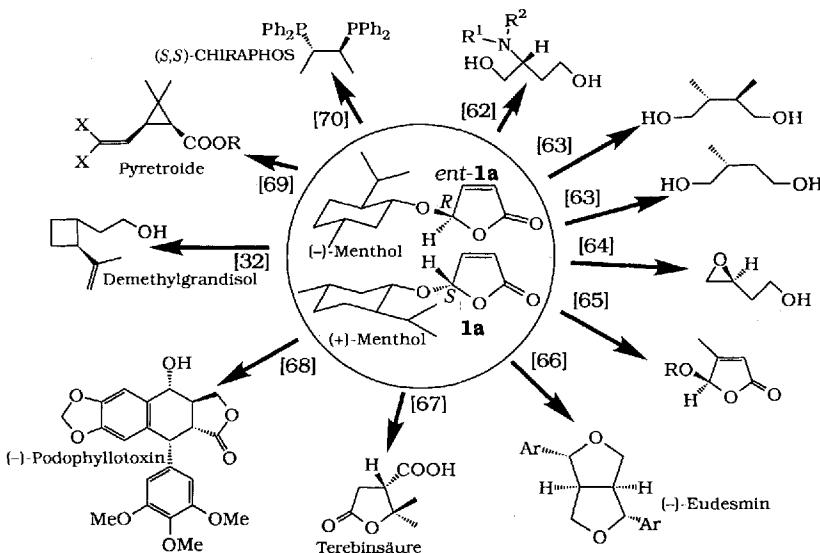
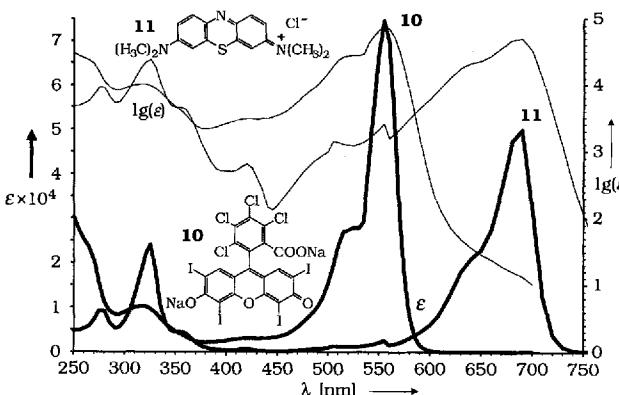
Schema 4. Photoxygenierung von **8**, einem nachwachsenden Rohstoff, zu **1c** (gelegentlich als Pseudosäure oder Maleinaldehydsäure bezeichnet).

durch die Sensibilisatoren Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich absorbiert. Nach einem Inter-System-Crossing-Schritt erfolgt aus dem Tripletzustand des Sensibilisators die O₂-Sensibilisierung. Es resultiert Singulett-Sauerstoff. Furfural **8**, das technisch durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Hafer spelzen, Maiskolben, Reis- und Erdnußschalen, Schilf etc. hergestellt wird, kann zur Synthese von **1c** durch Furfurylalkohol^[44b] oder 2-Furancarbonsäure^[44b, 45] ersetzt werden. Letztere stellt man allerdings wiederum aus **8** her. Infolge zu hoher Temperaturen bei der Aufarbeitung konnte Schenck je nach verwendetem alkoholischem Lösungsmittel nur das 5-Methoxy- oder 5-Ethoxy-Analogon (**1d**) isolieren. Später konnte gezeigt werden, daß bei einer Aufarbeitung unterhalb von etwa 40 °C **1c** das einzige Reaktionprodukt ist^[46].

Die Verwendung von **1c** als C₄-Baustein ist bei der Synthese einer großen Zahl von Natur- und Wirkstoffen beschrieben und in Schema 5 zusammengefaßt. Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit haben die diastereomerenreinen 5-Methoxyfuranone **1a** und *ent*-**1a**^[47] in jüngster Zeit bei der Synthese chiraler C₄-Bausteine und direkt als chirale C₄-Bausteine Anwendung gefunden^[48] (Schema 6). Die beiden Furanone **1a** und *ent*-**1a** sind durch Kondensation des Furanons **1c** mit (+)- bzw. (-)-Menthol und anschließende Kristallisation aus n-Hexan^[47] sowie thermische oder protonenkatalysierte Epimerisierung^[63b, 64] in hoher Ausbeute zugänglich.

Zur solaren, farbstoffsensibilisierten Photoxygenierung von Furfural **8** sind Rose Bengal **10** und Methylenblau **11** als Sensibilisatoren (Abb. 17) eingesetzt worden. **10**^[71] hat sein Absorptionsmaximum bei 555 nm. Lediglich Licht bis zur maximalen Wellenlänge von 600 nm wird genutzt. Die Absorptionsausbeute η_{abs} , bezogen auf die Menge der mit $\lambda \leq 700$ nm eingestrahlten Photonen, beträgt 0.63. Rose Bengal **10** hat in Ethanol als Lösungsmittel mit 0.86 die höchste Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute^[71a, 72] aller bisher zu diesem Zweck verwendeten Sensibilisatoren. Damit resultiert aus den beiden Faktoren eine solare Sensibilisatoreffizienz von insgesamt 0.54.

Methylenblau **11** hat sein Absorptionsmaximum bei 685 nm. Es kann durch Licht mit Wellenlängen bis zu 720 nm elektro-nisch angeregt werden, so daß mit der solaren Grenzwellenlänge als Bezugspunkt eine Absorptionsausbeute von 1.07 resultiert. Methylenblau zeigt eine starke Abhängigkeit der Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute von den Reaktionsbedingungen^[73] und weist bei der Photoxygenierung in Ethanol einen

Schema 5. Reaktionsstern zur Verwendung von **1c** in der Synthese mit Literaturverweisen.Schema 6. Reaktionsstern zur Verwendung von **1a** und *ent*-**1a** in der Synthese mit Literaturverweisen.Abb. 17. UV/VIS-Absorptionsverhalten von Rose Bengal **10** und Methylenblau **11**.

Wert von etwa 0.35 auf. Daraus resultiert eine solare Sensibilisatoren effizienz von 0.37.

Die photooxygenierende Überführung von **8** in das in 5-Hydroxyfuranon **1c** verläuft nur zu einem geringen Anteil direkt. Unter den Reaktionsbedingungen kommt es zur Bildung von Furfuraldiethyletacetal **12**, das wesentlich schneller mit Singulett-Sauerstoff reagiert. Da die Bildung von **12** unter den Reaktionsbedingungen katalysiert wird, zeigt die Reaktion einen autokatalytischen Verlauf. Die Kinetik der Photooxygenierung von **8** ist in Abbildung 18 zusammengefaßt.

Bei einer Startkonzentration von 1.1 mol L^{-1} **8** und einem 97proz. Umsatz folgt aus der Kinetik der Photooxygenierung eine Singulett-Sauerstoff-Ausnutzung von 65%. Die Reaktion läuft zu etwa 80% über **12** ab.

In den beiden Experimentalphasen auf der PSA sind in insgesamt 16 Versuchen knapp über 40 kg Furfural **8** eingesetzt worden. Die Ergebnisse sollen exemplarisch an fünf Versuchen, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, aufgezeigt werden. Der Verlauf von Versuch A ist in Abbildung 19 und der von Versuch E in Abbildung 20 wiedergegeben.

Der Versuch A (Abb. 19) erstreckte sich über 14 Tage. Infolge einer Schlechtwetterphase stand lediglich an drei Tagen direkte Sonnenstrahlung zur Verfügung, die zudem an allen drei Tagen durch Wolkendurchgänge gestört war. Unter diesen Bedingungen hat sich die Reaktion als ausgesprochen robust erwiesen, d. h. ein Reaktionsansatz kann bei schlechtem Wetter ohne Beeinträchtigung im Loop belassen werden, bis wieder direkte Sonnenstrahlung zur Verfügung steht.

Ein idealer Versuchsverlauf ist am Beispiel von Versuch E in Abbildung 20 gezeigt. Bei klarem Wetter, also bester Sonneneinstrahlung, ist die Umsetzung nach nur fünfeinhalb Stunden Bestrahlungsdauer, also kurz nach Mittag, bereits vollständig.

Methylenblau **11** ist in der Photooxygenierung von Furfural **8** der eindeutig gegenüber Rose Bengal **10** zu bevorzugende

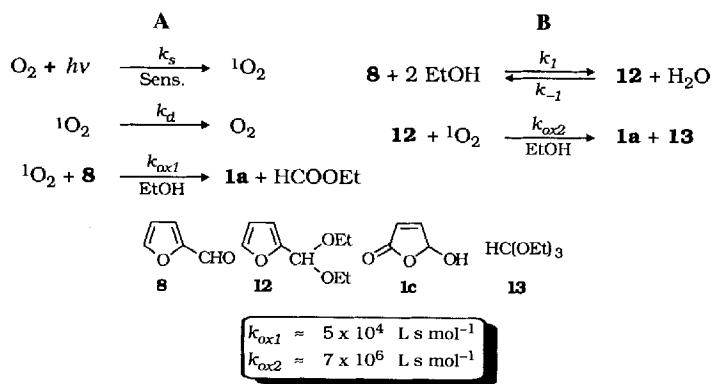
Abb. 18. Kinetik der Photooxygenierung von Furfural **8**. A) Direkte Reaktion; B) über **12**.

Tabelle 2. Solare Photooxygenierung von **8** an fünf Beispielen.

Versuch	A	B	C	D	E
Datum	4., 12., 13. Dez. 1991	03.-04. Feb. 1992	05.-06. Feb. 1992	02. Nov. 1992	14. Nov. 1992
Ansatz [mol]	21.5	22.3	45	21.2 [a]	37.6 [b]
Ethanol [L]	35	35	30	35	35
Sens. (Menge in g)	11 (6.1)	10 (11.2)	11 (5.1)	11 (6.0)	11 (9.0)
T [°C]	8	20	20	20	20
Förderstrom [L min^{-1}]	35	55	55	45	45
Gesamteinstrahlung [$\text{mol}(\text{hv})$]	140	413	436	114	226
Gesamteinstrahlung [kWh]	22.2	54.3	61.9	16.9	32.4
max. Einstrahlung [W m^{-2}]	544	807	817	848	873
t [h]	16	10.9	12.6	3.2	5.5
Umsatz [%]	98.5	99.1	99.7	95.1	98.1
Selektivität [%]	98.5	98.2	97.9	93.1	96.2
(1c + 1d)					
1c/1d	42/1	133/1	58/1	390/1	55/1
η_s [%]	15.4	5.4	10.3	17.7	16.3

[a] Furfuralacetal **12**. [b] Zusatz von 5 mL konz. HCl (**8/HCl** = 625/1).

durch die schwach acidischen Reaktionsbedingungen, die die Furfuralacetabildung begünstigen, in seinen Extinktionswerten und Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten negativ beeinflusst. Dies lässt sich an den Versuchen B und C in Tabelle 2 eindrucksvoll demonstrieren. In Versuch C kann innerhalb einer fast gleichen Bestrahlungsdauer t und bei nahezu identischen Einstrahlungsbedingungen die doppelte Ansatzgröße umgesetzt werden. Darüber hinaus ist in Versuch B der Sensibilisatorverbrauch zum einen durch den Einfluss auf das Extinktionsverhalten von **10**, zum anderen aber auch durch die im Vergleich zu **11** geringere Stabilität gegen UV-Licht besonders hoch. Durch den Ausschluß von UV-Strahlung, der durch geeignete Wahl des Spiegels und der Glassorten erreicht werden kann, lässt sich die Sensibilisatorstabilität erheblich erhöhen. Sowohl hinsichtlich der Stabilität als auch hinsichtlich der Anpassung an das Sonnenspektrum bei gleichzeitig möglichst hohen Quantenausbeuten bieten Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren ein vielversprechendes Feld für Optimierungen.

Da die Photooxygenierung von Furfuraldiethylacetal **12**^[74] wegen der größeren Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ox},2}$ (Abb. 18) mit höherer Singulett-Sauerstoff-Ausnutzung verläuft, ist dieses in Versuch D als Edukt eingesetzt worden. Die Reaktion zeigt unter den in Tabelle 2 vergleichend zusammengestellten Reaktionen die höchste solare Photonenausbeute mit 17.7%. Die Oxidationskonstante $k_{\text{ox},2}$ hätte eine höhere solare Photonenausbeute erwarten lassen. Als Folge eines Wolkendurchgangs unmittelbar nach dem Reaktionsstart wurde durch das Acetalisierungsgleichgewicht **12** in größerem Maße gespalten, was zu einer Verringerung der Geschwindigkeit der Photooxygenierung führte. Eine weitere Möglichkeit der Effizienzverbesserung neben dem Einsatz von **12** als Edukt ist eine Beschleunigung der Einstellung des Acetalisierungsgleichgewichts durch Protonenzugabe. Dies ist in Versuch E mit wenig Salzsäure versucht worden. Bereits nach fünf Feinhalbwunden Bestrahlung unter besten Einstrahlungsbedingungen konnte der Ansatz mit 37.6 mol bei einem Umsatz von 98.1% beendet werden. Es resultierte eine solare Gesamtphotonenausbeute von 16.3%. Die Selektivität ist etwas geringer als im Falle der Photooxygenierungen von **8** ohne Säurezusatz, und der Ansatz ist nicht mehr so robust. Ein zur Beendigung der Photoreaktion ausreichend hoher Umsatz sollte nach einem Bestrahlungstag erreicht sein.

Vor einem abschließenden Vergleich der erzielten solaren Photonenausbeute sind zu den Versuchen A und C noch einige Anmerkungen erforderlich. In Versuch A hatte wegen der geringen maximalen Einstrahlung und der häufigen Wolkendurchgänge der Reaktionsverlauf über **12** eine größere Bedeutung. Weiterhin ist wegen der starken Wolken die Berechnung der molaren Sonneneinstrahlung nicht mit der gleichen Genauigkeit möglich wie an einem Tag mit störungsfreier Einstrahlung. Der Versuch C ist mit dem höchsten Umsatz von 99.7% beendet worden. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Photonenausbeuten beziehen sich auf den in der jeweiligen Reaktion erzielten Umsatz. In Versuch C betrug bei einem Umsatz von 98%, der für Vergleichszwecke interessanter ist, die solare Photonenausbeute 11.6%. Allerdings führte die aus der intensiven Einstrahlung resultierende hohe Umsatzgeschwindigkeit im Absorberrohr infolge unzureichender Turbulenzen in den Bereichen höchster Lichtabsorption zu einem Sauerstoffmangel, obwohl ein insgesamt mehr als ausreichendes Sauerstoffangebot durch

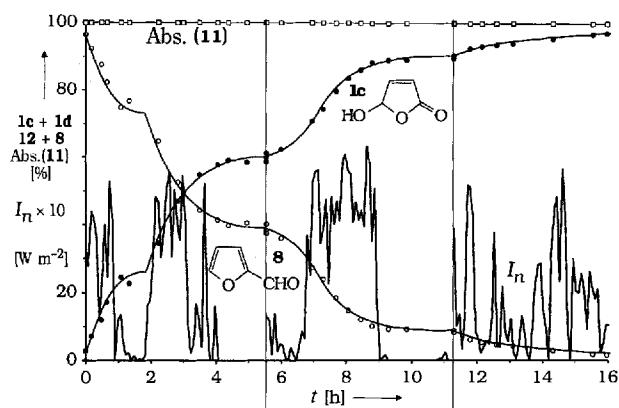


Abb. 19. Bei Versuch A wurde an drei Tagen bestrahlt (siehe Tabelle 2). Es sind die Eduktzunahme (**8 + 12**, GC-Analyse), die Produktzunahme (**1c + 1d**, GC-Analyse) und die Absorption durch den Sensibilisator im Absorberrohr (Absorberrohrdurchmesser 5.6 cm; aus einer Extinktionsmessung bei 695 nm in einer 1 cm-Küvette) in Prozent wiedergegeben. Die direkte Sonneneinstrahlung ist ebenfalls abgebildet. Die Versuchstage sind durch senkrechte Striche getrennt.

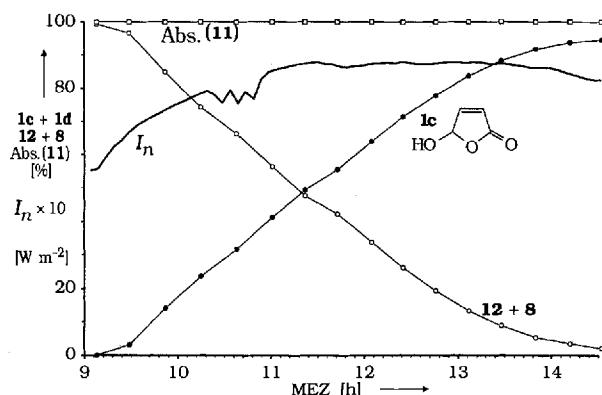


Abb. 20. Bei Versuch E (siehe Tabelle 2) ist die Uhrzeit (MEZ) auf der x-Achse angegeben (siehe auch Legende zu Abb. 19). Auf der PSA befindet sich die Sonne in dieser Jahreszeit um ca. 13 Uhr im Zenit. Die Reaktionslösung wird zwischen Eintritt in das und Austritt aus dem Bestrahlungsrohr bei einem Förderstrom von 45 L min^{-1} um etwa 3 K erwärmt (mittags bei 25°C Tageshöchsttemperatur).

Sensibilisator. Dies ist bei der deutlich besseren solaren Sensibilisatoreffizienz von 0.54 von **10** im Vergleich zu 0.37 von **11** zunächst überraschend. Rose Bengal **10**, ein Dianion, wird

das Absorberrohr geleitet wurde. Nach diesem Versuch ist in der zweiten Experimentalphase das Problem der mangelnden Sauerstoffabsättigung mit der Installation eines Mischelements in der Mitte des Absorberrohrs behoben worden. Bei der Konzentrierung von Sonnenlicht können so große Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden, daß der Bedarf an gelöstem Sauerstoff eine limitierende Größe werden kann. Den technischen Lösungsansätzen einer Druckerhöhung und einer stärkeren Durchmischung von Gasphase und Lösung sind zum einen durch das Quenchverhalten von Singulett-Sauerstoff und zum anderen durch die Lichtstreuung Grenzen gesetzt.

Aus dem Vergleich der solaren Photonenausbeuten in Tabelle 2 folgt, daß sich der Mehraufwand zur Herstellung von **12** nicht lohnt, da sich durch Protonenzusatz zu **8** in Ethanol die Effektivität mit geringerem Aufwand ebenfalls deutlich verbessern läßt. Es ist sinnvoll, den Umsatz auf 97% zu begrenzen. Höhere Umsätze haben eine deutliche Verschlechterung der Nutzung der Photoneneinstrahlung zur Folge.

Die Photonobilanz der solaren Photooxygenierung von **8** ist bestimmt durch die Photoreaktoreffektivität (0.62), die Singulett-Sauerstoff-Effizienz des Sensibilisators bei Anregung mit Sonnenlicht (Methylenblau **11**: 0.37) und die Singulett-Sauerstoff-Nutzung der Photooxygenierung (0.65). In der Praxis konnten solare Photonenausbeuten von 16% erzielt werden. Dieser Wert stimmt mit den separat bestimmten Werten der genannten drei Effizienzfaktoren überein. Die Photoreaktoreffektivität kann durch Anpassung an die Erfordernisse der Singulett-Sauerstoff-Reaktion von 0.62 für den SOLARIS-Reaktor auf etwa 0.80 gesteigert werden. Auf die Notwendigkeit der Optimierung des Sensibilisators und die Möglichkeiten, die Kinetik der Photoreaktion zu beeinflussen, wurde bereits hingewiesen.

Für die Photooxygenierung von **8** mit Kunstlichtlampen erhält man eine Gesamteffizienz von 4.5%. Dieser Berechnung liegen Wirkungsgrade in der Stromerzeugung von 30% und in der Lichtherstellung von 30%, weiterhin eine Photoreaktoreffektivität von 90%, eine Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute von 86% (Rose Bengal **10** mit optimal auf die Absorption des Sensibilisators eingestelltem Kunstlicht) und die oben angegebenen 65% in der Singulett-Sauerstoff-Nutzung zugrunde. Auch wenn man beim Vergleich der Zahlen vorsichtig sein muß, da für die Sonne eine reine Photonobilanz und für das Kunstlicht eine Mischbetrachtung energetischer (bis einschließlich Lichtherstellung) und photonischer Bilanzen zugrunde liegt, ist der Vorteil des solaren Produktionsweges offensichtlich. Dies um so mehr, wenn man berücksichtigt, daß die Zahlen für den Kunstlichtweg Optimalwerte sind, wohingegen der solare Reaktionspfad noch deutliche Verbesserungen zuläßt. Für eine Diskussion der technischen Realisierbarkeit müssen allerdings einige weitere Aspekte, z.B. apparative, ökologische und sicherheitstechnische ($^1\text{O}_2$ und EtOH bilden bei Raumtemperatur explosive Gemische), berücksichtigt werden.

Neben der solaren Photonenausbeute ist für Betrieb und Auslegung solarer photochemischer Reaktoren die Wärmebilanz wesentlich. An die Photonenstrahlung sind erhebliche Energiemengen gekoppelt. Bei der photochemischen Feinchemikalien-synthese steht die Erzeugung komplexer chemischer Verbindungen im Vordergrund. Der Beitrag der Reaktionsenthalpie zur Wärmebilanz kann in Relation zur Größenordnung der zur

elektronischen Anregung absorbierten Energie für eine überschlägige Betrachtung meist vernachlässigt werden. Die vom photochemischen System absorbierte Strahlung wird nahezu vollständig thermalisiert und muß dem System durch Kühlung entzogen werden. Für die diesbezüglich am SOLARIS-Reaktor gewonnenen Daten ist grundsätzlich zweierlei festzuhalten. Durch die Konstruktion des SOLARIS-Reaktors kann das Licht ab der langwelligen Absorptionsgrenze des photochemischen Systems und vor dem Einsetzen der IR-Absorptionen, insbesondere der des Lösungsmittels, weitgehend ohne Absorption nach dem Durchgang durch das Absorberrohr wieder aus diesem austreten. Der SOLARIS-Reaktor ist unzureichend thermisch isoliert. Die Versuche sind in einer Jahreszeit mit gemäßigten Außentemperaturen ausgeführt worden, so daß die konvektiven Wärmeströme meist klein waren.

Die Photooxygenierung von Furfural **8** ist stark exotherm, so daß hier die Reaktionsenthalpie in der Wärmebilanz berücksichtigt werden muß. Im solaren Experiment war ein Külaufwand von 8 kWh pro kg gebildetem **1c** erforderlich. Durch Isolierung eines Solarreaktors und eine optimierte solare Photonenausbeute kann der Külaufwand gesenkt werden.

6. Zusammenfassung

Die Sonne liefert eine geringe, aber diskrete Photonendichte, die zur Erzielung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten bei photochemischen Prozessen erhöht werden muß. So kann der eigentliche Photoreaktor klein gehalten werden. Die Wahl des Standortes – Hochebene, kleiner Breitengrad – ist wesentlich. Die Sonne liefert terrestrisch Photonen ab einer Wellenlänge von 300 nm. Für die acetonsensibilisierte [2 + 2]-Photocycloaddition, die Licht lediglich bis zu einer Wellenlänge von 330 nm nutzt, konnte die grundsätzliche Durchführbarkeit (Abschnitt 5.2.2) gezeigt werden. Verbesserungen sind nötig und möglich. Die Sonneneinstrahlung im Bereich unterhalb 330 nm ist allerdings so gering, daß in diesen Fällen selbst bei Optimierung der Solarreaktoren Kunstlichtlampen zu bevorzugen sind. Für Photoreaktionen, die die gesamte solare UV-Strahlung absorbieren, wie exemplarisch an der Paternò-Büchi-Reaktion von Phenylglyoxylaten **5** gezeigt (Abschnitt 5.2.3, Abb. 15), lassen sich nach Verbesserung des Solarreaktors bereits bei Konzentrationsgraden, die mit linienfokussierenden Parabolrinnen zugänglich sind, zufriedenstellende Raum-Zeit-Ausbeuten erreichen. Die Attraktivität konzentrierten Sonnenlichts dieses Wellenlängenbereichs ist zusätzlich durch die Experimente im Solarreaktor des MPI in Mülheim (Abschnitt 5.1) demonstriert. Hier ist aber insbesondere die Entwicklung höher konzentrierender Solarreaktortypen (Abschnitt 5) von Interesse.

Für die Reaktionen, die das gesamte sichtbare Sonnenlicht nutzen können, ist mit den Untersuchungen zur Singulett-Sauerstoff-Reaktion im SOLARIS-Reaktor eine realisierbare Technik demonstriert. Die vorgestellten solaren Photoreaktoren mit Parabolrinnen zur Sonnenlichtkonzentrierung zeichnen sich durch technisch einfache Konstruktionen aus. Während die solaren Verfahren durch den Tag-Nacht-Rhythmus zwangsläufig diskontinuierlich sind, ermöglichen Kunstlichtlampen einen kontinuierlichen Betrieb. Dem stehen aber neben der am Beispiel der Photooxygenierung von Furfural bereits aufgezeigten

schlechten Energiebilanz künstlichen Lichts einige weitere Nachteile gegenüber. Wegen der Photonenstärken der Lampen sind Maßstabsvergrößerungen deutlich engere Grenzen gesetzt als in der solaren Technik. Probleme der Lampenkühlung und der damit meist verbundenen kühlwasser- und lampenseitigen Belagbildung und die begrenzenden Lampenstandzeiten entfallen bei der Sonne. Zumindest für Singulett-Sauerstoff-Reaktionen macht die räumliche Nähe des explosionsfähigen Reaktionsansatzes und heißer Lampen einen hohen Sicherheitsstandard erforderlich.

7. Industrielle photochemische Prozesse

Die industriell durchgeführten photochemischen Prozesse sind in einer Reihe von Übersichten^[20, 75] dokumentiert, wobei in der Entwicklung seit gut zwei Jahrzehnten ein Stillstand festzustellen ist. Die Prozesse lassen sich unterteilen in Radikalkettenreaktionen (Photochlorierung, Sulfochlorierung und Sulfoxidation) mit Quantenausbeuten deutlich größer 1 und Photoreaktionen mit Quantenausbeuten kleiner 1 (Photonitrosylierung, Photooxidation und photoelektrocyclische Reaktionen). Als Folge der Zurückdrängung der Chlorchemie ist für die Photochlorierung, Sulfochlorierung und die Photonitrosylierung ein Rückgang der technischen Bedeutung zu erwarten. Von den photoelektrocyclischen Reaktionen ist die Vitamin-D-Synthese hoch wellenlängenselektiv und damit für das polychromatische Sonnenspektrum nicht geeignet. Unter den aktuellen photochemischen Prozessen sind die sensibilisierte *cis/trans*-Isomerisierung innerhalb der Vitamin-A-Acetat-Synthese und die Photooxygenierungen interessant. Die Photooxygenierung ihrerseits wird hauptsächlich in der Synthese von Geruchsstoffen (Rosenoxid, Neroxid, Desoxid, Terpinenol, Myrtenol) eingesetzt^[76]. Dioxetane (z.B. das Dinatriumsalz von Spiro[adamantan-2,3'-(4-methoxy-4-(3-phosphonoxyphenyl)-1,2-dioxetan]) = AMPPD für Chemilumineszenz-Assays^[77] in der klinischen Diagnostik sind zwar von wachsender Bedeutung, doch es werden nur Mengen benötigt, die mit Laborbestrahlungsapparaturen hergestellt werden können.

solar	
1c	
97% Umsatz, 97% Selektivität	
15% Gesamtphotonausbeute	
8.7 kWh Sonnenenergie/kg	
8 kWh Kühlenergie/kg	
Kunstlicht	
1c	
BASF [46]	Dragoco [76a]
16.5 mol Ansatz, 19.2 g 10	200 kg Ansatz, 70 kg Ausbeute
80% Ausbeute	2 kW × 6 × 48h
140 W × 48 h; Natriumdampflampe	dotierte Hg-Hochdrucklampe
5.1 kWh elektrische Energie/kg	8.2 kWh elektrische Energie/kg
5.1 kWh + 1.5 kWh Kühlenergie/kg	8.2 kWh Kühlenergie/kg

Abb. 21. Gegenüberstellung von Daten industrieller und solarer Singulett-Sauerstoff-Reaktionen. Die Daten der Herstellung von Rosenoxid aus Citronellol sind übertragbar und deshalb mit aufgeführt. Die Kühlleistung muß entweder über einen Prozeßkühler oder mit Kühlwasser aufgebracht werden.

Abschließend sind in Abbildung 21 für die Singulett-Sauerstoff-Reaktion verfügbare Daten aus industriellen Prozessen und aus den Versuchen im SOLARIS-Reaktor gegenübergestellt.

8. Ausblick

Die grundsätzlichen Wege und Lösungsansätze, mit denen die solare photochemische Feinchemikaliensynthese einen Beitrag zu einer „Chemietechnik der Zukunft“ zu leisten im Stande sein sollte, sind aufgezeigt worden. Wegen des allgemein geringen Interesses der chemischen Industrie an der präparativen Photochemie bleibt bis dahin immer noch ein weiter Weg, insbesondere auch, um das photochemische Synthesepotential der solaren Anwendung im einzelnen zu erschließen und anzupassen. Dies eröffnet aber gleichzeitig die Möglichkeit, die industrielle Nutzung der Photochemie in ökonomisch und ökologisch sinnvoller Weise, d.h. angepaßt an solare Reaktions- und Standortbedingungen (Abb. 1), zu entwickeln. Hier ist neben dem „know-how“ auch und insbesondere das „know where“ gefragt:

„Photochemical syntheses utilizing sunlight are not in general, and especially on an industrial scale, suitable for use in Europe or in the northern part of America, were sunlight is unreliable and often unavailable...“^[9c]

Ein vielversprechender Erfolg ist jüngst in der solarthermischen Chemie mit der Herstellung von Fullerenen^[78] gelungen. Der hohe UV-Lichtanteil im bisher üblichen Verfahren im Lichtbogen führt zu einer teilweisen Zerstörung des Fulleren^[78a]. Hochkonzentrierte Solarstrahlung, bis über 20 000 Sonnen^[78d], macht hohe Temperaturen bei deutlich geringerem UV-Anteil zugänglich, so daß eine deutliche Verbesserung der Fullerenausbeute ein technisch attraktives Verfahren erwarten läßt.

Ein entscheidender technischer Unterschied zwischen thermischer und photonischer Solarchemie ist der Grad der Konzentrierung der Sonnenstrahlung. Ist bei ersterer die extrem hohe Konzentrierung die besondere Stärke, so sind in der Photochemie bereits bei etwa zwei Zehnerpotenzen geringerer Konzentrierung hohe Raum-Zeit-Ausbeuten und die Grenzen der thermischen Kontrolle des Reaktionssystems erreicht. Hier zeigt die Photochemie Parallelen zu ihrem Vorbild, der Photosynthese, bei der von den Chlorophyll-Antennenkomplexen die Lichtenergie zum Reaktionszentrum-Chlorophyll übertragen und letztendlich vergleichbare Konzentrierungsgrade erreicht werden.

Der von uns verwendete SOLARIS-Reaktor und die gesamte Anlage sind durch die DLR Köln auf der PSA, Almeria, unmittelbar nach Beendigung des letzten Versuches am 18. November 1992 abgebaut worden. Sie sollen in Köln-Porz wieder aufgebaut werden.

Den Herren Dipl.-Chem. P. Esser und Dipl.-Chem. I. Wöhrle sei für die Unterstützung bei der Durchführung der solaren Versuche, Herrn Esser zusätzlich für die Beiträge zur Klärung der Kinetik der Photooxygenierung von Furfural im Rahmen seiner Diplomarbeit und Frau D. Gilliam für zahlreiche Versuche zur Vorbereitung der solaren Experimente gedankt. Den Herren Dr.

N. Hoffmann (heute CNRS, VRA 459, Reims), Dr. H. Buschmann (heute Grünenthal GmbH, Aachen) und Dr. P. Jütten (heute Hans-Knöll-Institut, Jena) sei für zahlreiche Diskussionen gedankt. Herrn Dipl.-Ing. G. Schneider (heute EVT Stuttgart), Herrn Dr. M. Becker und Herrn Dr. K.-H. Funken, MD-ET DLR Köln, gilt Dank für die technische Realisierung und insbesondere Herrn Schneider für den technischen Aufbau des SOLARIS-Reaktors. Das SOLARIS-Experiment hat auf der PSA, Almeria, breite Unterstützung gefunden. Stellvertretend für viele sei den Herren W. Grasse und M. Sánchez (Direktoren der PSA), den Herren J. A. Rodriguez und J. Hansen (Chefingenieure) sowie den Herren J. Blanco und S. Malato (Detoxifizierungsloop; verantwortlicher Ingenieur bzw. Chemiker) gedankt. Herrn Prof. Dr. H. Leismann (EHICS, Strasbourg) danken wir für die Bestimmung der Reflektivität der Aluminiumfolie und von Quantenausbeuten. Der Aufbau der SOLARIS-Loops und die erste Experimentalphase (17. Oktober 1991–15. Februar 1992) ist durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des SOTA(Solare Testzentrum Almeria)-Programms über die DLR Köln finanziert worden. Für Unterstützung durch Sachmittel und Chemikalien in der zweiten Experimentalphase danken wir Herrn Dr. R. Hopp, Herrn Dr. W. Kuhn und Herrn Dr. R. Pelzer (Haarmann & Reimer). Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck sei für die Bereitstellung von Abbildung 2 und Herrn Prof. Dr. M. Demuth für die Aktualisierung von Abschnitt 5.1 und die Bereitstellung von Abbildung 7 gedankt. Weiterhin sind wir dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Land Nordrhein-Westfalen (AG Solar NRW) sowie den Herren Prof. Dr. K.-H. Büchel und Dr. W. Dräger (Bayer AG) zu Dank verpflichtet. Frau I. Voss danken wir für die Hilfe bei der Erstellung des Manuskripts.

Eingegangen am 30. September 1993,
veränderte Fassung am 4. Januar 1994 [A 29]

- [1] I. Dostrovsky, *Spektrum der Wissenschaft*, **1992**, (2), 30.
- [2] a) *Solar Power Plants* (Hrsg.: C.-J. Winter, R. Sizmann, L. L. Vant-Hull), Springer, Berlin, **1991**; b) W. Meinecke, M. Becker, H. Klaß, *Brennst. Wärme Kraft* **1991**, 43, 469.
- [3] D. Wöhrl, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 1256.
- [4] V. N. Parmon, K. I. Zamareav in *Photocatalysis Fundamentals and Applications* (Hrsg.: N. Serpone, E. Pelizzetti), Wiley, New York, **1989**, S. 565.
- [5] W. Bloos, H. P. Hertlein, W. Knaupp, S. Nann, F. Pfisterer in Lit. [2a], S. 283.
- [6] a) D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone in *Photocatalysis Fundamentals and Applications* (Hrsg.: N. Serpone, E. Pelizzetti), Wiley, New York, **1989**, S. 603; b) O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671; c) J. V. Anderson, H. Link, M. Bohn, B. P. Gupta, *Solar. Energy Mater.* **1991**, 24, 538; d) D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, *ibid.* **1991**, 24, 564; e) D. M. Blache, J. Webb, C. Turchi, K. Margini, *ibid.* **1991**, 24, 584; f) D. L. Alpert, J. L. Sprung, J. E. Pacheco, M. R. Preire, H. E. Reilly, T. A. Milne, M. R. Nimlos, *ibid.* **1991**, 24, 594; g) D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff, D. Bahnemann in *Solar Thermal Energy Conversion*, Vol. 7 (Hrsg.: M. Becker, K.-H. Funken, G. Schneider), Springer, Berlin, **1992**, S. 113; h) *Proc. 6th Symp. Sol. Therm. concentrating Technol.*, Editorial CIEMAT 1993; i) D. Bahnemann, D. Bockelmann, M. Hilgendorff, G. Goslich, K. Wolff in *Solares Testzentrum Almeria* (Hrsg.: M. Becker, M. Böhmer, K.-H. Funken), C. F. Müller, Karlsruhe, **1993**, S. 309; j) C. Minerio, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, *Chemosphere* **1993**, 26, 2103; k) J. Blanco, S. Malato, *Int. Sol. Energy Conf.*, San Francisco, **1994**; l) *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (Hrsg.: D. F. Ollis, A. L-Ekabe), Elsevier, Amsterdam, **1993**; m) *Aquatic and Surface Photochemistry* (Hrsg.: G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, **1994**.
- [7] H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1193.
- [8] G. Ciamician, *Science* **1912**, 36, 385.
- [9] a) A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie*, Springer, Berlin, **1958**; b) A. Schönberg, G. O. Schenck, O.-A. Neumüller, *Preparative Organic Photochemistry*, Springer, Berlin, **1968**; c) A. Schönberg, A. Mustafa, *Chem. Rev.* **1947**, 40, 181.
- [10] G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften* **1944**, 32, 157.
- [11] a) G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 12; b) G. O. Schenck, *The Spectrum* **1990**, 3 (3), 1–8, 19; *ibid.* **1990**, 3 (4), 1–8.
- [12] a) A. Schönberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 518, 299; b) G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 579; c) K. Gollnick, G. O. Schenck in *1,4 Cycloaddition Reactions* (Hrsg.: J. Hamer), Academic Press, New York, **1967**, S. 255; d) K. Gollnick, G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 507; e) E. J. Bowen, *Adv. Photochem.* **1963**, 1, 23; f) R. Livingston, V. Subba Rao, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 794.
- [13] a) H. Kautsky, H. de Bruijn, *Naturwissenschaften* **1931**, 19, 1043; b) H. Kautsky, *Biochem. Z.* **1937**, 291, 271.
- [14] a) C. S. Foote, W. C. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3879; b) C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 104.
- [15] a) R. G. W. Norrish, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 868; b) G. Porter, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 882.
- [16] a) E. Schumacher, *Chimia* **1978**, 32, 193; b) G. Calzaferri, *ibid.* **1978**, 32, 241; c) G. Jones, S.-H. Chiang, P.-T. Xuan, *J. Photochem.* **1979**, 10, 1.
- [17] a) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 376; b) *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis* (Hrsg.: M. Grätzel), Academic Press, New York, **1983**; c) J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater.* **1982**, 49, 37.
- [18] H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 652.
- [19] B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spleithoff, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 223.
- [20] A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, **1991**, S. 195.
- [21] a) M. Iqbal, *An Introduction to Solar Radiation*, Academic Press, New York, **1983**; für kompaktere Darstellungen siehe b) A. Goetzberger, V. Wittwer, *Sonnenenergie Thermische Nutzung*, Teubner, Stuttgart, **1989**; c) G. von Bünnau, T. Wolff, *Photochemie*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [22] P. Esser, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1994**.
- [23] Der Konzentrierungsgrad ist definiert als die Erhöhung der Flussdichte eines Energieflusses, hier der direkte Strahlung der Sonne, durch eine Aperturläche (Lit. [2a]). Für Parabolrinnen liefert das Verhältnis der Parabolspiegelbreite zum Absorberrohr-Innendurchmesser multipliziert mit der Photoreaktoreffektivität eine gute Beschreibung des Konzentrierungsgrades.
- [24] *The IEA/SSPS Solar Thermal Power Plants* (Hrsg.: P. Kesselring, C. S. Selvage) Springer, Berlin, **1986**.
- [25] R. Sizmann, P. Köpke, R. Busen in Lit. [2a], S. 17.
- [26] Neuester Stand laut Mitteilung von M. Demuth von Dezember 1993.
- [27] a) A. Hülsdünker, A. Ritter, M. Demuth, *EPA Newslet.* **1992**, 45, 23; b) A. Hülsdünker, A. Ritter, M. Demuth in *Solar Thermal Energy Conversion*, Vol. 6 (Hrsg.: M. Becker, K.-H. Funken, G. Schneider), Springer, Berlin, **1992**; c) A. Hülsdünker, A. Ritter, M. Demuth in *Solar Thermal Energy Conversion*, Vol. 7 (Hrsg.: M. Becker, K.-H. Funken, G. Schneider), Springer, Berlin, **1992**, S. 81; d) A. Hülsdünker, A. Ritter, M. Demuth in *Solares Testzentrum Almeria* (Hrsg.: M. Becker, M. Böhmer, K.-H. Funken), Müller, Karlsruhe, **1993**, S. 269.
- [28] Für neuere Übersichten zur Di- π - und Oxadi- π -Methanumlagerung siehe: a) *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**; b) O. De Lucchi, W. Adam in Lit. [28a], S. 193; c) M. Demuth in Lit. [28a], S. 215; d) M. Demuth in *Organic Photochemistry*, Vol. 11 (Hrsg.: A. Padwa), Dekker, New York, **1991**, S. 37.
- [29] *Final Configuration of PSA Solar Detoxification Loop, Technical Report* (Hrsg.: J. Blanco), 20. Dezember **1991**.
- [30] Als Reflektorfolie ist eine Aluminiumfolie (Aluminiumbedampftes Hostafon, rückseitig mit Polyesterfolie versiegelt) auf eine Trägerstruktur aufgeklebt verwendet worden. Die Reflektivität der Folie bei einem Halböffnungswinkel von 43.6 mrad und einer Wellenlänge von 600 nm liegt bei 79 %. Der Halböffnungswinkel ergibt sich aus den geometrischen Parametern der Anordnung von Spiegel und Absorberrohr. Streulicht innerhalb dieses Halböffnungswinkels trifft noch auf den Innendurchmesser des Absorberrohrs und damit auf die Reaktionslösung.
- [31] Für neuere Übersichten zur [2 + 2]-Photocycloadditionsreaktion von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen siehe: a) D. I. Schuster in *The Chemistry of the Enones, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 623; b) D. Becker, N. Haddad, *Org. Photochem.* **1989**, 10, 1; c) M. T. Crimmins, in Lit. [28a], S. 123; d) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1435.
- [32] a) N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1273; b) N. Hoffmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1992**.
- [33] N. Hoffmann, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2639.
- [34] a) J. A. Porco, S. L. Schreiber in Lit. [28a], S. 151; b) H. Buschmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1992**, S. 101.
- [35] a) S. L. Schreiber, K. Satake, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6723; b) *ibid.* **1984**, 106, 4186; c) *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2575.
- [36] S. L. Schreiber, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7200.
- [37] S. L. Schreiber, D. Desmaele, J. A. Porco, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6689.
- [38] S. L. Schreiber, *Science* **1985**, 227, 857.
- [39] T. Kozluk, A. Zamojski, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1983**, 48, 1659.
- [40] R. Hamblek, G. Just, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4693.
- [41] T. R. Hoye, W. S. Richardson, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 688.
- [42] A. Nehring, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 877.

- [43] a) H. Buschmann, N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1429; b) P. Esser, H. Buschmann, M. Meyer-Stork, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1190.
- [44] a) G. O. Schenck, DE-B 881193, **1953**; *Chem. Abstr.* **1956**, *50*, 5035; b) *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *584*, 156.
- [45] F. Perez, F. Ramos, M. Victoria, ES-B 431794, **1972**; *Chem. Abstr.* **1972**, *87*, 22418.
- [46] G. Bolz, W.-W. Wiersdorff (BASF), DE-B 2111119, **1972**; *Chem. Abstr.* **1972**, *77*, 151883.
- [47] J. Martel, J. Tessier, J. P. Demoute (Roussel Uclaf), EP-B 23454, **1981**; *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 24788; zur katalytischen kinetischen Trennung von 5-Alkoxy-5H-furan-2-onen siehe W. S. Faber, J. Kok, B. de Lange, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4775.
- [48] B. L. Feringa, J. C. de Jong, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, *101*, 627.
- [49] F. Fariña, M. D. Parellada, *An. Quim. Ser. C* **1983**, *79*, 165.
- [50] a) P. Magnus, P. M. Cairns, C. S. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1963; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 217.
- [51] a) Y. Toyo, O. Iwao, JP-B 3218, **1955**; *Chem. Abstr.* **1957**, *51*, 16525; b) A. S. Marcus (du Pont), US-A 2859218, **1958**; *Chem. Abstr.* **1959**, *53*, 10061.
- [52] F. Yuste, R. Sanchez-Obregon, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3665.
- [53] a) A. I. Meyers, R. L. Nolen, E. W. Collington, T. A. Narwid, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1974; b) H. G. M. Walraven, U. K. Pandit, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 321.
- [54] S. R. Landor, P. D. Landor, M. Kalli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1983**, 2921.
- [55] a) H. U. Starcke, E. Schlenzka, G. Schenck (Henkel), DE-B 2538771, **1977**; *Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 195234; b) H. Tomaschek, P. Berlinghof (Teroson), DE-B 3006017, **1981**; *Chem. Abstr.* **1982**, *95*, 134087; c) M. Kaeriyama, S. Takehiro, I. Kumita, K. Okuma, M. Ando, S. Hashimoto, H. Yoneda (Nippon Soda), JP-B 76146457, **1975**; *Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 39528.
- [56] A. J. Daggan, R. L. Webb, US-A 4272440, **1981**; *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 132936.
- [57] a) W. R. Roush, T. Blizzard, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1772; b) W. C. Still, H. Ohmizu, *ibid.* **1981**, *46*, 5241.
- [58] a) H.-D. Scharf, J. Janus, F. Dallacker, R. Moranek, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 573; b) H.-D. Scharf, J. Janus, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 385.
- [59] a) F. M. Hauser, S. Prasanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6378; b) *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2596.
- [60] a) R. Jones, N. H. Wilson, EP-B 13608, **1980**; *Chem. Abstr.* **1981**, *94*, 46854; EP-B 43292, **1982**; *ibid.* **1982**, *96*, 217558; EP-B 13607, **1980**; *ibid.* **1981**, *94*, 191781.
- [61] a) A. Fariña, M. V. Martin, M. C. Paredes, *Synthesis* **1973**, 167; b) J. A. Gratz, C. E. Cook, M. E. Wall, *Org. Prep. Proced.* **1970**, *2*, 51.
- [62] a) B. L. Feringa, B. de Lange, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1303; b) B. de Lange, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6799.
- [63] a) J. F. G. A. Jansen, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5481; b) B. L. Feringa, B. de Lange, J. C. de Jong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2471; c) J. F. G. A. Jansen, Dissertation, Universität Groningen, **1991**; d) J. F. G. A. Jansen, B. L. Feringa, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1367.
- [64] B. L. Feringa, B. de Lange, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7213.
- [65] a) B. de Lange, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5317; b) Lit. [63b].
- [66] J. F. G. A. Jansen, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3239.
- [67] N. Hoffmann, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 879.
- [68] a) R. van Speybroeck, H. Guo, J. van der Eycken, M. Vanderwalle, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4675; b) R. S. Ward, *Synthesis* **1991**, *719*; c) E. J. Bush, D. W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1200; d) A. Pelter, R. S. Ward, L. Qianrong, J. Pis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 909; e) A. Pelter, R. S. Ward, D. M. Jones, P. Madocks, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1993**, 2621; f) *ibid.* **1993**, 2631; g) A. Pelter, R. S. Ward, A. Abd-el-Ghani, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 329.
- [69] A. Krief, P. Lecomoto, J. P. Demoute, W. Dumont, *Synthesis* **1990**, 275.
- [70] J. F. G. A. Jansen, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 719.
- [71] a) G. O. Schenck, K. Gollnick, *Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1256*, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1963; b) J. Paczkowski, J. J. M. Lamberts, B. Paczkowska, D. C. Neckers, *J. Free Radicals Biol. Med.* **1985**, 341; c) D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *47*, 1.
- [72] K. Gollnick, G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 507; E. Gandin, Y. Lion, A. Van de Vorst, *J. Photochem.* **1983**, *37*, 271; für eine Zusammenstellung von Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten verschiedener Sensibilisatoren siehe F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22*, 113.
- [73] a) R. Bonneau, R. Pottier, O. Bagno, J. Joussot-Dubien, *J. Photochem.* **1975**, *21*, 159; b) R. W. Denny, A. Nickson, *Org. React.* **1973**, *20*, 177.
- [74] a) I. Schopov, A. Obreschkov, I. M. Panayotov, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *33*, 309; b) L. Cottier, G. Descotes, H. Nigay, J.-C. Parron, V. Gregoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, *5*, 844.
- [75] a) A. M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 515; b) H.-D. Scharf, H. Leismann, H. Koch, *Photochem. Convers. Symp.* **1983**, 133; c) K. H. Pfoertner, *J. Photochem.* **1984**, *25*, 91; d) *Photochem. Photobiol. A* **1990**, *51*, 81; e) M. Fischer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 17; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 16; f) A. Roloff, K. Meier, M. Riediker, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1267; g) H. Böttcher, J. Bendig, M. A. Fox, G. Hopf, H.-J. Timpe, *Technical Applications of Photochemistry*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1991**.
- [76] a) K. Gollnick, *Chim. Ind. Milan* **1982**, *64*, 156; b) W. Rojahn, H. U. Warnecke, *Dragoco Rep. Engl. Ed.* **1980**, *6/7*, 158.
- [77] Zu Chemilumineszenz-Assays siehe die Übersichtsartikel a) S. Albrecht, H. Brandl, W. Adam, *Chem. Unserer Zeit* **1990**, *24*, 227; b) S. Albrecht, H. Brandl, C. Schönfels, W. Adam, *ibid.* **1992**, *26*, 63; c) S. Albrecht, H. Brandl, W. Adam, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 547, zit. Lit.; d) A. Mayer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem.* **1994**, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1044.
- [78] a) L. P. F. Chibante, A. Thess, J. M. Alford, M. D. Diener, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8696; b) der Reaktor ist abgebildet in R. Baum, *Chem. Engl. News* **1993**, *71* (35) 21; c) C. L. Fields, J. R. Pitts, M. J. Hale, C. Bingham, A. Lewandowski, D. E. King, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8701; d) der Hochfluß-dichte-Sonnenofen in Colorado ist Vorbild für die Anlage der AG Solar in Köln-Porz: A. Lewandowski, C. Bingham, J. O'Gallagher, R. Winston, D. Sagie, *Sol. Energy Mater.* **1991**, *24*, 550.