

Sonnenenergie in der Organischen Chemie: Photokatalytische Elektrosynthese eines Pheromons**

Beat Steiger, Lorenz Walder* und Rolf Scheffold*

Professor Ernst Schumacher zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: A completely sun-powered photocatalytic electrosynthesis of the pheromone ($\pm$)-4-methyl-3-heptanone (**1**) from ethyl bromide (**2**) and 2-methyl-1-penten-3-one (**3**) is described. Solar energy is used simultaneously 1. for homogeneous photochemistry using vitamin B₁₂ as photo- and electrocatalyst, 2. for biasing the cell voltage with Si solar cells, and 3. for solvent convection. The sun-reactor produced **1** at an average rate of ca. 170 mmol per m² of total sun-exposed surface area and per day (24 h, August in Bern). This corresponds to an efficiency of ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mol/J at an average solar radiation input of ca. 200 W/m². Selective C–C-bond formation in the sun-reactor is supposed to be of general applicability.

Steigende Energienachfrage, limitierte Vorräte an fossilen Energieträgern und Schadstoffemissionen bei deren Umwandlung in andere Energieformen haben bewirkt, dass neue Technologien der Energieumwandlung und -speicherung intensiv erforscht werden und die Nutzung sogenannter alternativer Energiequellen an Bedeutung gewonnen hat. Die direkte, pho-

tovoltaische Wandlung des Sonnenlichts in elektrische Leistung hat heute einen hohen technischen Stand erreicht (so sind mit modernen Photoelementen Wirkungsgrade von ca. 20% realisierbar^[3]). Vielfältig sind die Konzepte zur direkten Umwandlung von Sonnenenergie in lagerfähige, chemisch gespeicherte Formen. Sie sind von prinzipiellem Interesse, da es sich um kombinierte Systeme mit Leistungswandlung und photochemisch oder photoelektrochemisch gekoppelter Energiespeicherung handelt^[4,5]. Zwar bleibt ihr Wirkungsgrad deutlich hinter demjenigen einer Solarzelle zurück, dem (rein energetischen) Vergleich mit photosynthetisierenden Pflanzen halten sie aber durchaus stand (die für «energy farming» in Frage kommenden Bio-Spitzenreiter wie Zuckerrübe oder Mais erreichen kurzfristig Speicherwirkungsgrade von ca. 3–4% und übers Jahr gemittelt 0.5–2.5%^[6]). Pflanzen sind aber

* Korrespondenz: Dr. L. Walder oder Prof. Dr. R. Scheffold
Institut für Organische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** 20. Mitteilung über Synthese und Reaktionen porphyrinoider Metallkomplexe. Teil der von L. W. geleiteten Lizentiatsarbeit von B. S. Wir danken Dr. Jaques Bersier, Ciba-Geigy AG, Basel, für Beratung im Bereich der Konstruktionsmaterialien und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung. – 18. und 19. Mitteilung:^[1,2]

nicht nur mässige Energiewandler/-speicher, sondern auch – und aus der Sicht des Chemikers vor allem – Produzenten von strukturell komplizierten Verbindungen, deren Energieinhalt, gemessen z. B. als Verbrennungswärme, unwichtig ist. Es ist vielmehr die in ihrer Struktur enthaltene «chemische Information» von biologischer Relevanz, die ihre Wertschätzung ausmacht und die letztlich mittels Sonnenenergie in die Moleküle verpackt wird.

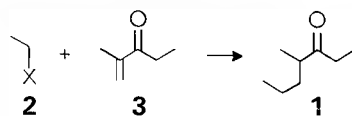
Sonnenenergiewandlung, unter diesem Aspekt betrachtet, müsste eigentlich den Chemiker interessieren. Die konkrete Fragestellung würde heissen: Lassen sich mittels Sonnenenergie *in vitro* komplexe organische Verbindungen durch C–C-Bindungsknüpfung aus einfacheren Vorläufern aufbauen? Es erstaunt nicht, dass Photochemiker diese Anwendungsmöglichkeit diskutieren. So erwähnt *Calzaferri* in seinem Bericht zuhanden der Eidgenössischen Kommission zur Nutzung von Sonnenenergie unter anderem auch die Möglichkeit der «Verwendung von Sonnenenergie zur Herstellung wichtiger Chemikalien»^[7]. Gemeint sind dabei die abiotischen, sonnenenergie-betriebenen Synthesen. Die künstliche molekulare Photosynthese und Photoelektrochemie (eventuell mit biochemischen Reaktionen gekoppelt) werden als mögliche Methoden angesehen. Nach *Scharf* et al.^[8] eignen sich mehrere in der organisch-chemischen Synthese bekannte Photoreaktionen als Kandidaten für den Solarbetrieb; die Autoren definieren den Wirkungsgrad (η) für Wandler von Sonnenenergie in chemische Struktur als den Quotienten: produzierte Substanzmenge/eingestrahlte Sonnenenergie [mol/J] und $\eta \cdot I$ [mol/m²s] als Ausbeute, wobei I = Intensität [J/m²s]^[8].

Im folgenden berichten wir über eine einstufige photokatalytische Elektrosynthese des Alarm-Pheromons der Ameise *Atta Texana* aus zwei Bausteinen^[9]. Als Energiequelle diente das Sonnenlicht, welches vom 14. bis 16. August 1985 auf die in Bern aufgestellte, neuentwickelte Syntheseapparatur einstrahlte. Bei einem intensitätsabhängigen durchschnittlichen Wirkungsgrad von ca. $9.6 \cdot 10^{-9}$ mol/J wurde eine Ausbeute von 6.8 mmol/m²h erreicht.

Selektivität durch Katalyse

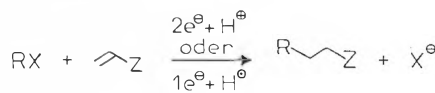
(S)-(+)-4-Methyl-3-heptanon (**1**) wurde von *Silverstein* et al. als Alarm-Pheromon der Ameise *Atta Texana* identifiziert^[10] und aus einem optisch aktiven Vorläufer synthetisiert^[11]. Die hier beschriebene Synthese von (**±**)-**1** ist ein einfaches Beispiel für unser allgemeines Verfahren zur C–C-Bindungsknüpfung via katalysierte reduktive Hydroaddition von RX **2** an Michael-Olefin **3** (RX = Ethylbromid, Olefin = 2-Methyl-1-penten-3-on^[12]).

Üblicherweise werden für konjugate Additionen von Alkylgruppen an aktivierte Olefine Organokupfer-Reagentien verwendet, die aus einem Alkylhalogenid RX in der Regel über zwei oder mehr Stufen hergestellt werden^[13].



Die direkte elektrochemische Reduktion eines Gemisches der beiden elektrophilen Substrate RX und aktiviertes Olefin kann in einer Eintopf-Reaktion zur gewünschten C–C-Bindungsknüpfung führen (Gl. (2), A)^[14]. Da sich jedoch die Elektroaktivitätsbereiche von RX und Michael-Olefin überlappen (ca. –1.6 bis –2.5 V vs. SCE in aprotischen Lösungsmitteln), kann Reduktion und damit Umpolung am Alkylhalogenid oder am aktivierten Olefin stattfinden. Häufig sind die Reaktionen denn auch begleitet von Di- und Polymerisierungen des Michael-Acceptor.

In Gegenwart katalytischer Mengen von Vitamin B₁₂ gelingt die C–C-Bindungsknüpfung zwischen den zwei elektrophilen Substraten unter viel milderen Bedingungen. Bereits bei einem Elektrodenpotential von –1.5 V (weder RX noch das aktivierte Olefin sind dort elektroaktiv) wird ausschliesslich RX umgepolt, unabhängig von der relativen Lage der Reduktionspotentiale von Alkylhalogenid und aktiviertem Olefin (Gl. (2), B)^[15]. Wird das Reaktionsgemisch zusätzlich mit sichtbarem Licht bestrahlt, so benötigt die Katalyse ein Elektrodenpotential von ca. –1.0 V (Gl. (2), C). Die äusserst milden Reaktionsbedingungen verhindern im allgemeinen Polymerisierung und führen – da nicht nur die Umpolung, sondern auch der eigentliche Michael-Angriff spezifisch abläuft – zu guten Ausbeuten an Michael-Additionsprodukt^[11,16].



Typ	Potential [V vs. SCE]	B ₁₂	Licht
A	–1.6 ... –2.5	–	–
B	–1.5	x	–
C	–1.0	x	x

Mechanismus und Kinetik

Der Mechanismus der Katalyse-Typen B und C (Gl. (2)) ist noch nicht in allen Details geklärt. Der in Fig. 1 dargestellte Zyklus wurde für den lichtinduzierten Fall (C) mit Essigsäureanhydrid (= RX) und einer Serie von Michael-Acceptoren aus kinetischen und analytischen Daten abgeleitet^[16]. Er enthält die hierbei wesentlichen Reaktionsschritte (für andere RX könnten zusätzliche Schritte wichtig sein).

Der langsamste Reaktionsschritt (oder eine Kombination langsamer Schritte) wird die Geschwindigkeit der Katalyse bestimmen. Der Stationärsatz für das Katalysemodell C bei –1.0 V ergibt die Ab-

hängigkeit des katalytischen Stromes und damit der Produktionsrate gemäss^[16]

$$\frac{1}{i_{\text{cat}}} = \frac{1}{n_e F n B_{12}} \left(\frac{1}{k_1 [RX]} + \frac{n B_{12}}{I \Phi} + \frac{k_4 n B_{12} / I \Phi + k_4 / k_3 + 1}{k_5 [AO]} + \frac{1}{k_3 + \frac{v_c \delta}{AD}} \right) \quad (3)$$

Dabei bedeuten: i_{cat} = katalytischer Strom [A], $n_e = 1.4$ [F/mol], F = Farad, AO = aktiviertes Olefin, I = Intensität absorbierter Photonen [Einstein/s], $n B_{12}$ = Menge des eingesetzten Katalysators, v_c = kathodisches Zellvolumen [mL], A = Kathodenoberfläche [cm²], D = Diffusionskoeffizient von Co^{II} [cm²/s], δ = Diffusionsschichtdicke [cm] und $\Phi = n \text{ Co}^{\text{III}}\text{--R}^*_{(\text{gebildet})} / n \text{ Photonen}_{(\text{absorbiert})} = 0.35$ ^[16].

Dreimal Sonnenenergie für Photochemie, Zellspannung und Konvektion

Die Photoanregung des bei der Pheromonsynthese auftretenden Ethylcobalamins kann effizient mit Sonnenlicht erfolgen. Seine langwellige Absorptionsbande erlaubt unter Katalysebedingungen ($c \approx 2 \cdot 10^{-3}$ M, Schichtdicke = 0.6 cm) > 99% Absorption bis 550 nm (Fig. 2).

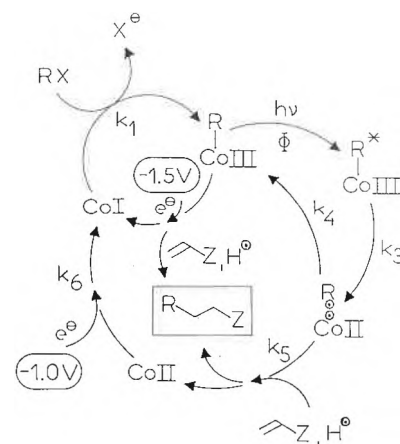


Fig. 1. B₁₂-Katalysemodell. – Ohne Licht bei –1.5 V (vs. SCE): Co^I reagiert in der ersten Reaktionsschicht mit RX zu Co^{III}–R (k_1), das zur Elektrode diffundiert und dort reduziert sowie gespalten wird. Das Alkylfragment reagiert sodann mit dem aktivierten Olefin zum Produkt. – Mit Licht bei –1.0 V (vs. SCE): Co^{III}–R wird nicht reduziert, diffundiert in die zweite Reaktionsschicht (Photochemie), wird angeregt zu Co^{III}–R*, homolytisch zum (relativ) stabilen Radikalpaar Co^{II}••R gespalten (k_3), das mit dem aktivierten Olefin zum Produkt reagiert (k_4) oder rekombiniert zu Co^{III}–R (k_5). Co^{II} diffundiert an die Elektrode, wird zu Co^I reduziert (k_6), das sich in der ersten Reaktionsschicht zu Co^{III}–R umsetzt (k_1).

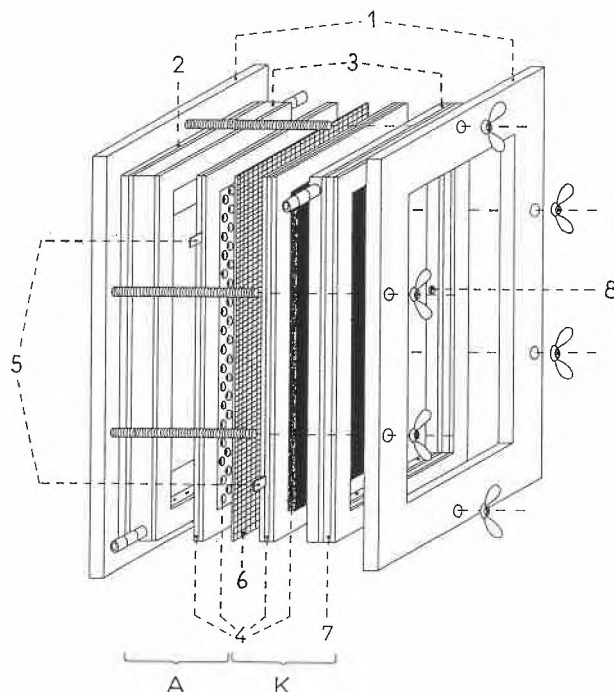


Fig. 2. Photo-elektropräparative Sandwich-Zelle für Durchflussbetrieb (angefertigt durch die zentrale Apparatewerkstatt des Theodor-Kocher-Instituts der Universität Bern). – A: Anodenraum (ca. 120 mL), K: Kathodenraum (ca. 220 mL, davon Belichtungsraum $17 \times 9 \times 0.6$ cm); 1: Aluminium-Endplatte und -Rahmen; 2: Polypropylen-Platte; 3: Polypropylen-Rahmen mit Elektrolytein- und -auslass; 4: Auf Teflongitter montierte Elektroden aus Kohlenstoff-Filz ($17 \times 9 \times 0.5$ cm, GFA 5, Sigri Elektrodengraphit GmbH, D-8901 Meitingen); 5: Elektrodenanschlüsse; 6: Kationenaustauschermembran (Nafion 425, Du Pont); 7: 3-mm-Glasplatte; 8: Referenzelektrodenzugang. – Zwischen den Schichten befinden sich 2-mm-Silicondichtungen. Verschraubte Zelle: $23 \times 14 \times 7$ cm. Kohlenstoff-Filz hat sich wegen seiner grossen spezifischen Oberfläche besonders für katalytische elektrochemische Reaktionen bewährt.

Aus Gl. (3) folgt der katalytische Strom als Funktion fluktuierender, absorbierbarer Lichtintensität (Φ ist wellenlängenunabhängig^[16]) gemäss

$$1/i_{\text{cat}} = 1/I \cdot n_e \cdot F \Phi + K \quad (4)$$

Die anzustrebende lineare Abhängigkeit von i_{cat} (und somit der Produktionsrate) von der Lichtintensität im absorbierbaren Wellenlängenbereich ist zu erwarten, falls $1/I \cdot n_e \cdot F \Phi \gg K$. Andernfalls wird sich ein von der Lichtintensität unabhängiges Plateau der Produktionsrate einstellen und der Wirkungsgrad entsprechend fallen. K ist durch experimentelle Parameter beeinflussbar, da der Summand der nicht-photochemischen reziproken Reaktionsgeschwindigkeiten darin enthalten ist. Grosse Substratkonzentrationen und Elektrodenoberfläche oder eine kleine Diffusionsschichtdicke haben kleine Werte für K zur Folge (für kleine Zeitintervalle ist K praktisch konstant, über die Dauer der gesamten Katalyse betrachtet wächst K kontinuierlich an, weil die Substrate für $i_{\text{cat}} = \text{const.}$ mit einem Zeitgesetz nullter Ordnung verschwinden).

Im Laboratoriumsbetrieb hat sich für die Katalyse die potentiostatisch kontrollierte Methode in einer Zelle mit geteiltem Anoden- und Kathodenraum bewährt. Die experimentelle Anordnung mit zwei Kompartimenten schien uns – obwohl energetisch ungünstiger – auch für den Solarbetrieb unerlässlich^[17]. Der dazu ent-

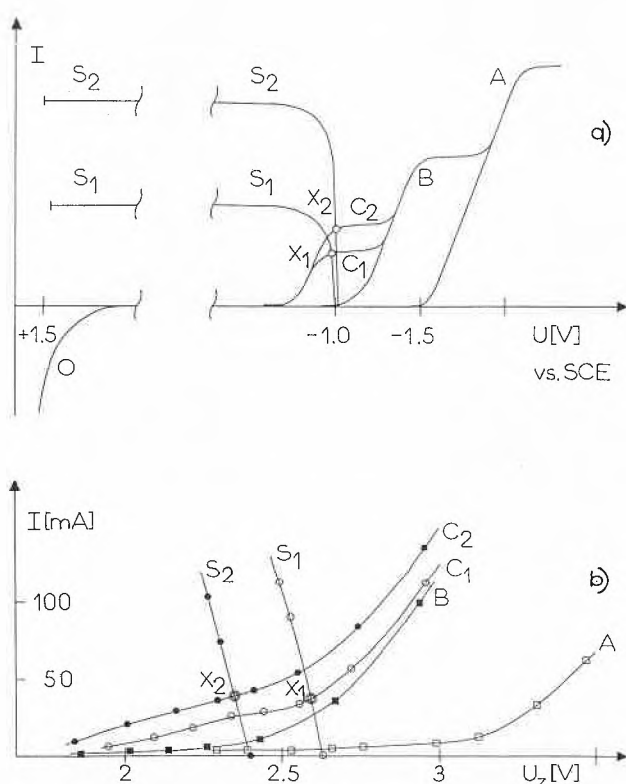


Fig. 3. Lichtintensitätsabhängige Kennlinien. – a) Theoretische, stationäre Strom-Spannungs-Kurven für direkte (A) und katalytische Reduktion (Gl. (2)) ohne (B) und mit Licht ($C_{1,2}$) der Intensität I und $2 \cdot I$ (i_{cat} nicht-linear von I abhängig (Gl. (4)) sowie für das Si-Solarmodul ($S_{1,2}$) (i linear von I abhängig). O: anodische Depolarisator-Kennlinie. Bei Laboratoriumsbetrieb kann der Reaktionstyp C potentiostatisch von A und B abgetrennt werden (konstantes Arbeitselektrodenpotential bezüglich der SCE-Referenzelektrode bei Dreielektrodenbetrieb). Bei Solarbetrieb und einfachem Zweielektrodenaufbau bestimmen die Kennlinien S und C zusammen mit O das Potential der Arbeitselektrode. Die Schnittpunkte X_1 und X_2 stellen die Arbeitspunkte für die entsprechenden Lichtintensitäten dar. – b) Experimentelle Strom-Spannungs-Kurven der Syntheseparatur unter solarbetriebsähnlichen Bedingungen (Substrate: Butylbromid und Acrylonitril). Maximaler Drift des Arbeitspunktes auf U_z -Skala gegen Referenz gemessen ca. 150 mV (wegen hitzebedingtem Leistungsabfall im Solarmodul, Potentialverschiebung auf O und Ohmschem Widerstand).

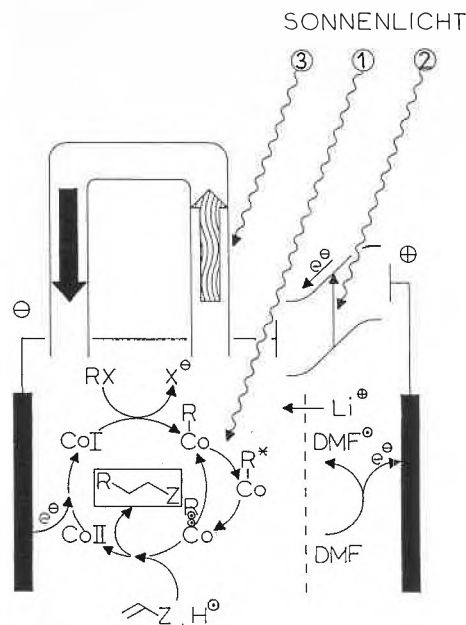


Fig. 4. Dreifache Nutzung von Sonnenenergie: ① Photokatalytische Elektrosynthese, ② photovoltaische Stromerzeugung, ③ Thermosyphon-Umwälzung.

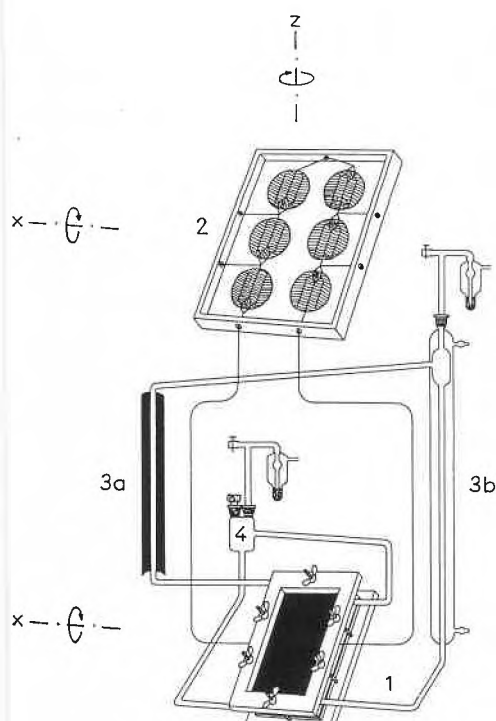


Fig. 5. Syntheseapparatur. – 1: Photoelektropräparative Sandwich-Zelle, Absorberfläche 153 cm²; 2: Solarmodul aus sechs in Serie geschalteten Si-Solarzellen (Atec Elektronik GmbH, D-8913 Schondorf, Ø = 7.3 cm, 1.2 A/0.45 V bei 1000 W/m²), montiert in einem glasabgedeckten Aluminium-Kasten, wahlweiser Spannungsabgriff 1–6 × 0.45 V, Absorberfläche 251 cm²; 3: Thermosyphon-Umwälzpumpe für Katholyt (45 mL DMF/min bei T_{DMF, Kühlereinlass} = 40°C und T_{DMF, Kühlerauslass} = 30°C), a) sonnenbeheiztes Steigrohr, montiert auf schwarzem Metallblech (38 × 4 cm), b) wassergekühlte Rückführung, Absorberfläche 143 cm²; 4: Anolyt-Reservoir. – Syntheseapparatur drehbar um z-Achse, Sandwich-Zelle und Solarmodul um x-Achse.

wickelte photoelektrochemische Reaktor mit Elektrolytdurchfluss ist für möglichst geringe Ohmsche Verlustleistung (kleine Distanz zwischen Anode und Kathode, grossflächige Ionenaustauschermembran), Katalysebetrieb (Elektrode mit grosser spezifischer Oberfläche) und effiziente Photochemie (vollständige Absorption des Sonnenlichts von ca. 320 bis 550 nm durch den Photokatalysator) ausgelegt (Fig. 2).

Im Solarbetrieb wird die benötigte Zellspannung photovoltaisch aufbereitet. Um die Syntheseapparatur möglichst einfach zu gestalten, haben wir auf ein elektronisch geregeltes Dreielektroden-system verzichtet. Es hat sich gezeigt, dass trotz der einfachen Schaltung aufgrund der Strom-Spannung-Lichtintensitäts-Charakteristik der Siliciumzellen das Arbeitselektrodenpotential nur ca. 100 mV variiert und deshalb Katalysatormechanismus C (Gl. (2)) wirksam ist. Qualitativ wird dieser Effekt aus Fig. 3 ersichtlich.

Die Zelle wird dabei als ein lichtintensitätsabhängiger Widerstand, das Solarmodul als eine lichtintensitätsabhängige Strom/Spannungsquelle betrachtet. Werden sie zusammengeschaltet, so zeigen die Schnittpunkte der korrespondierenden Kennlinien für eine bestimmte Beleuchtungssituation die sich einstellenden Strom/Spannungsverhältnisse. Bewegen sich diese Arbeitspunkte als Funktion der Lichtintensität auf einer zur Stromachse parallelen Geraden, so sind ideale Verhältnisse gegeben (konstantes Arbeitselektrodenpotential). Von grosser Bedeutung für Stabilität und Grösse der Zellspannung ist die anodische Reaktion (bei U_Z = 2.5 V wird anodisch Dimethylformamid (DMF) und das darin enthaltene Dimethylamin zersetzt). Durch Zugabe eines leichter oxidierbaren Depolarisators wird U_Z verringert^[18]. So erfordert die Reaktion nach Zugabe von Vitamin C ins anodische Kompartiment nur noch 1.5 V.

Während der Reaktion bilden sich in der Zelle zwei Reaktionsschichten: Direkt hinter der Glasplatte läuft vor allem die photochemische Reaktion (inklusive Michael-Addition) ab, nahe der Elektrode die Alkylierung von Co^I. Um einen katalytischen Zyklus vollständig zu durchlaufen, muss ein B₁₂-Molekül zwischen den Reaktionsschichten hin und her pendeln. Die gewählte Distanz zwischen Elektrode und parallel angeordnetem Belichtungsfenster von 0.6 cm entspricht einem Kompromiss zwischen effizienter Lichtabsorption (bei gegebener Konzentration) und möglichst schnellem Austausch des Katalysators zwischen den Reaktionsschichten. Durch Konvektion wird dieser Transport beschleunigt und zugleich die Diffusionsschichtdicke an der Elektrode verringert. Die sonnenlichtbetriebene Thermosyphon-Umwälzpumpe erreicht bei einer Lösungsmittel-Säulenhöhe von 70 cm und einer Temperaturdifferenz von ca. 10°C zwischen den zwei Säulen eine Leistung von ca. 45 mL/min (vgl. Fig. 4 und Fig. 5).

Mehrere Reaktionen verliefen unter

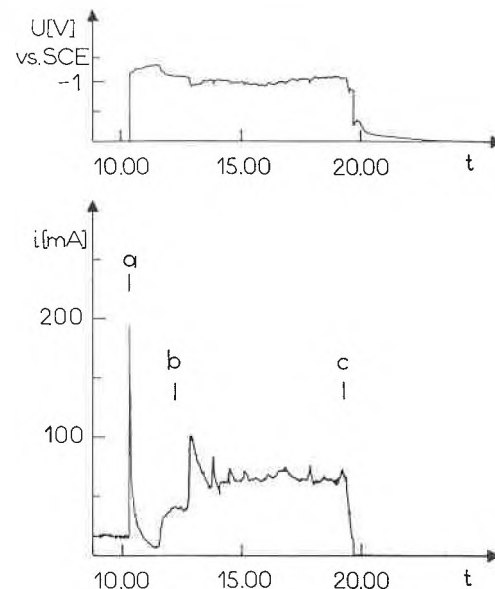


Fig. 6. Experimenteller Strom- und Spannungsverlauf bei Solarbetrieb (Pheromonsynthese). Schreiberdiagramm vom 14.08.1985 (Strom und Spannung sind gegen die Uhrzeit aufgetragen). – a: Zugabe des Katalysators, b: Zugabe der Edukte 2 und 3, c: Sonnenuntergang.

Nutzung von Sonnenenergie in der neuentwickelten Syntheseapparatur ebenso effizient wie unter Laboratoriumsbedingungen mit künstlichem Licht, potentiostatisch kontrolliertem Potential und mechanischer Umwälzpumpe. Im allgemeinen wurden bei direkter Sonnenbestrahlung im August 1985 (tägliche Sonnenscheindauer ca. 14 h 20 min, mittlere Strahlungsleistung über den ganzen Monat, Tag und Nacht gemittelt 197 W/m²^[19]) katalytische Ströme von 50 bis 100 mA beobachtet, die wenig intensitätsabhängig waren (Fig. 6, Gl. (4))^[20]. Der (differentielle) Wirkungsgrad wird dadurch stark intensitätsabhängig, der über Tag und Nacht gemittelte entsprechend klein. Aus der Coulometrie ($n_e = 1.4$ F/mol), dem katalytischen Strom (0.05–0.1 A), der gesamten Absorberfläche (547 cm², Fig. 5), der Sonnenscheindauer und der mittleren Strahlungsleistung resultieren der durchschnittliche Wirkungsgrad 2–4 · 10⁻⁸ mol/J und die Ausbeute 15–30 mmol/m² · h^[20] (unter der Annahme, dass sich das Produkt zu 100% bildet). Bei der Photoelektrosynthese des Pheromons 1 wurde das Produkt mit einer chemischen Ausbeute von 45% gebildet. Entsprechend kleiner fallen daher die auf 1 bezogenen Werte für «solaren» Wirkungsgrad (9.6 · 10⁻⁹ mol/J) und «solare» Ausbeute (6.8 mmol/m² · h) aus.

Photokatalytische Elektrosynthese von (±)-4-Methyl-3-heptanon 1: Mit 450 mL einer sauerstoff-freien 0.2 M Lösung von LiClO₄ in DMF wurde der kathodische (300 mL) und anodische (150 mL) Kreislauf der Syntheseapparatur (Fig. 4) bis zu den entsprechenden Reservoirs aufgefüllt. Nach Zugabe von 770 mg (0.57 mmol, c = 1.9 × 10⁻³ M) Hydroxocobalamin-hydro-

chlorid in den Kathodenraum wurde die Apparatur am 14.08.1985 um 10.00 Uhr an die Sonne gestellt. Das Potential der Arbeitselektrode gegen die SCE-Referenzelektrode und der Strom wurden aufgezeichnet (Fig. 6). Der Strom fiel während 75 min exponentiell von anfänglich 200 mA auf 4 mA ab, parallel dazu vollzog sich eine für die Reduktion $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ typische Farbänderung von rot nach grün. In den Katholyt wurden 584 mg (5.36 mmol) **2** (Farbumschlag nach hellrot) und 4.33 g (44.18 mmol) **3** zugegeben^[12]. Es stellte sich ein katalytischer Strom von ca. 65 mA ein. Während der Synthese wurde noch 4mal je 1.46 g (13.4 mmol), insgesamt 6.42 g (58.96 mmol) **2** zugegeben. Die Versuchsanordnung wurde stündlich der Sonne nachgerichtet. Nach einer Versuchsdauer von 3 Tagen (31 Sonnenstunden) wurde der Katholyt 4mal mit je 300 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet: 2.88 g Rohprodukt (NMR-Analyse: 45% Rohausbeute bezogen auf **3**); der «solare» Wirkungsgrad^[8] (bezogen auf **1** im Rohprodukt) beträgt $9.6 \cdot 10^{-9}$ mol/J, die «solare» Ausbeute 6.8 mmol/m²h^[8]. Davon wurden 500 mg an 20 g Silicagel mit Et_2O chromatographiert, was 380 mg **1** (39% bezogen auf **3**) ergab. – IR (CHCl_3): 2960(s), 2940(s), 2880(m), 1705(s), 1460(m), 1410(w), 1380(m), 1105(m), 1025(w), 975(w) cm^{-1} . – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 0.70–1.20 (m, mit Linien bei 0.90, 0.96, 1.00, 1.03, 1.08, 1.10, 1.15; 9H), 1.20–1.90 (m; 4H), 2.20–2.70 (m, mit Linien bei 2.26, 2.38, 2.50, 2.61; 3H). – MS (70 eV): m/z 128 (**1**), 43(79), 114(2), 99(3), 86(22), 85(6), 71(38), 57(100%), 43(79), 41(22), 29(54).

Eingegangen am 20. Februar 1986 [FC 58]

- [1] R. Scheffold, *Chimia* 39 (1985) 203.
- [2] S. Abrecht, R. Scheffold, *Chimia* 39 (1985) 211.
- [3] S. Wagner, «Photovoltaic Solar Cells», in A. M. Braun (Ed.): *Photochemical Conversions*, Presses Polytechniques Romande, Lausanne (1983), S. 235–268.
- [4] E. Schumacher, *Chimia* 32 (1978) 193.
- [5] J. S. Connolly, J. A. Turner, «Status and Prospects for Solar Photochemistry», in^[3], S. 73–131.
- [6] D. O. Hall, «Biological and Agricultural Systems: an Overview», in A. S. Pietro (Ed.): *Biochemical and Photosynthetic Aspects of Energy Production*, Academic Press, New York (1980).
- [7] G. Calzaferri: *Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie*, Bericht zuhanden der Eidgenössischen Kommission zur Nutzung von Sonnenenergie, Bern (1984).
- [8] H.-D. Scharf, H. Leismann, H. Koch, «The Use of Visible Light Photoreactions in Chemical Synthesis and Application», in^[3], S. 133–167.
- [9] Da Pheromone Paradebeispiele für niedermolekulare Verbindungen mit sehr spezifischem, biologischem Informationsgehalt sind, halten wir sie – obwohl in vivo nicht photosynthetisch erzeugt – für besonders reizvolle Synthesziele mittels Sonnenenergie-Struktur-Wandlung.
- [10] R. G. Riley, R. M. Silverstein, J. C. Moser, *Science* 183 (1974) 760; R. M. Silverstein, «Chiral Semiochemicals», in: *Semiochemistry, Flavors and Pheromones*, de Gruyter, Berlin (1985), S. 121–140.
- [11] R. G. Riley, R. M. Silverstein, *Tetrahedron* 30 (1974) 1171.
- [12] W. E. Gore, G. T. Pearce, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1705.
- [13] G. H. Posner: *An Introduction to Synthesis using Organo Copper Reagents*, Wiley, New York (1980).
- [14] T. Shono: *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [15] R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3642.
- [16] L. Walder, R. Orlinski, unveröffentlicht.
- [17] Oxidation von $\text{X}^{\ominus}$ -Ionen und anschliessende Reaktionen mit Substrat- oder Produktmolekülen wären nur durch Zugabe eines noch leichter zu oxidierenden Depolarisators zu unterbinden.
- [18] Im Extremfall ($E_{\text{v}} < -1.0$ V vs. SCE) könnte die Spannungserzeugung entfallen, und es wäre eventuell photogalvanischer Betrieb möglich.
- [19] S. Kunz, R. Volz: *Sonnenenergie-Nutzungszonen Schweiz*, Bericht zuhanden der Eidgenössischen Kommission zur Nutzung von Sonnenenergie, Bern (1984).
- [20] Die Fläche des Solarmoduls, welches unter den gleichen Bedingungen 1.2 A liefert, ist 10- bis 20mal überdimensioniert.