

werden, sondern nur Bicyclo[2.1.0]pentan. Das Absorptionsspektrum einer gealterten Lösung von **3** in Pentan (0.75 M) wies eine schwache Bande bei 410 nm auf. In Trifluoressigsäure als Solvens oder bei Verwendung von frisch sublimiertem **3** in Pentan zeigte das UV-Spektrum im langwelligen Bereich ($\lambda > 400$ nm) nur den Ausläufer des Hauptmaximums bei 349 nm.

Aufgrund dieser Ergebnisse folgern wir, daß die schwache Absorption von aliphatischen Azoverbindungen im sichtbaren Bereich ($\lambda > 400$ nm) Verunreinigungen zugeschrieben werden muß. Beim Azoalkan **1** handelt es sich bei der Verunreinigung zweifellos um die Diazoverbindung **7**, die durch photochemische Cycloversion bei der n, π^* -Singulettanregung entsteht^[3]. Experimentelle Beweise für direkte S_0, T_1 -Übergänge in Azoalkanen stehen somit noch aus^[1].

Eingegangen am 6. Mai,
veränderte Fassung am 27. Juni 1986 [Z 1763]

CAS-Registry-Nummern:

1: 16104-45-3 / 2: 34122-54-8 / 3: 2721-32-6.

[1] P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99.

[2] a) N. J. Turro, W. R. Cherry, M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, V. Ramamurthy, *Mol. Photochem.* **9** (1978) 111; b) N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7388.

[3] a) W. Adam, W. D. Gillaspay, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1699; b) W. Adam, M. Dörr, K. Hill, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 587; c) W. Adam, W. D. Gillaspay, E. M. Peters, K. Peters, R. J. Rosenthal, H. G. von Schnering, *ibid.* **50** (1985) 580.

[4] Synthese und Charakterisierung der neuen Verbindungen: W. Adam, M. Dörr, W. D. Gillaspay, A. Höhn, P. Hössel, T. Oppenländer, R. J. Rosenthal, H. Werner, noch unveröffentlicht.

[5] Eine Umlagerung zur entsprechenden Cyclobutenverbindung und eine Fragmentierung, die im analogen Dihydrosystem (W. Kirmse, K. H. Pook, *Chem. Ber.* **98** (1965) 4022) und bei Cyclopropylenmethyliden (P. B. Shevlin, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4735) auftraten, konnten hier nicht beobachtet werden. Wir führen dies darauf zurück, daß die Zersetzung der Diazoverbindung **7** hier photochemisch und nicht wie in den anderen Fällen thermisch erfolgt.

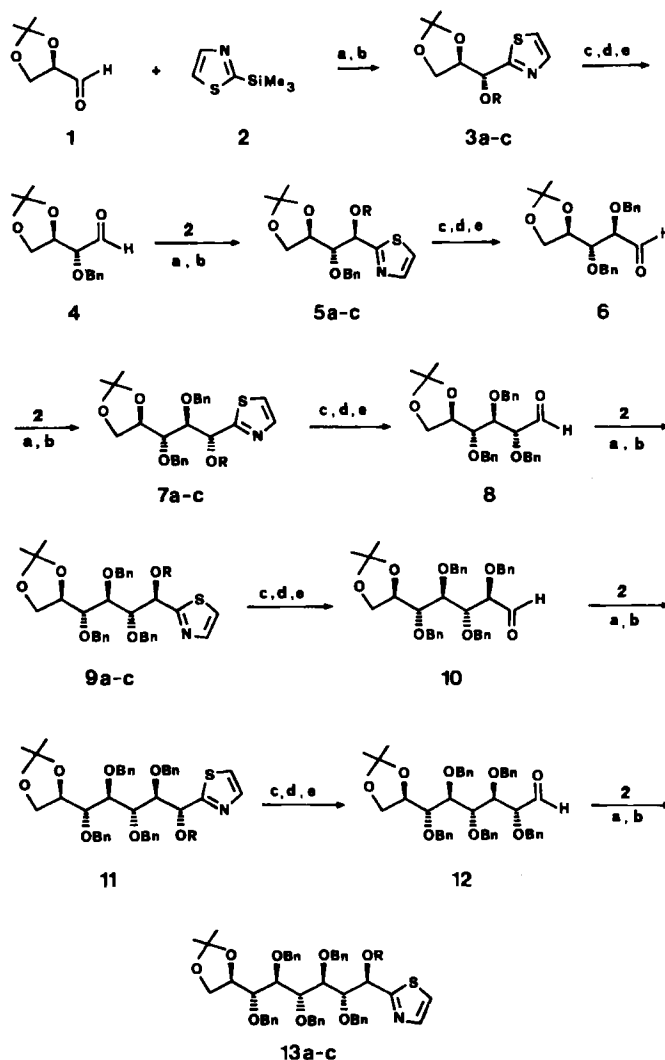
[6] W. Adam, K. Hannemann, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 929.

Synthese langkettiger Zucker durch iterative, diastereoselektive Homologisierung von 2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd mit 2-Trimethylsilylthiazol**

Von Alessandro Dondoni*, Giancarlo Fantin,
Marco Fogagnolo und Alessandro Medici

Kohlenhydrate fanden in den letzten Jahren bei präparativ arbeitenden Organikern als Edukte – chirale Vorstufen bei der Synthese komplizierter Naturstoffe^[1] – oder Produkte – Synthese aus einfachen Bausteinen^[2] – großes Interesse. Doch gibt es nur wenige effiziente, iterative Methoden, um aus kurzkettigen Vorläufern Kohlenhydrate aufzubauen^[2]. Wir berichten nun über ein neues Verfahren zur iterativen, diastereogenen Kettenverlängerung von 2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd **1**^[3] zu D-Aldosen mit bis zu neun C-Atomen in der Kette, die an C-2 und C-3 *anti*-konfiguriert sind (Schema 1). Für die beiden Schlüsselschritte jeder Etappe ist ein 2-substituiertes Thiazol essentiell^[4]: die diastereoselektive Addition von 2-Trimethyl-

silylthiazol **2** an einen chiralen α -Hydroxyaldehyd und die einfache Umwandlung des Thiazolrings in die Formylgruppe. Nachdem wir zeigen konnten, daß das Konzept für eine Etappe realisierbar ist^[4], beschreiben wir nun verbesserte Reaktionsbedingungen und eine Synthese mit sechs Etappen, um so die Eignung der Methode für die Totalsynthese langkettiger Zucker zu demonstrieren.



Schema 1. Iterative Kettenverlängerung von **1**. a, R = SiMe₃; b, R = H; c, R = CH₂Ph. a) CH₂Cl₂, Raumtemperatur, dann Tetrahydrofuran (THF)/F⁹. b) NaH, PhCH₂Br, *n*Bu₄NI, THF, Raumtemperatur. c) MeI, Acetonitril, Rückfluß. d) NaBH₄, MeOH, –10°C. e) HgCl₂, Acetonitril/H₂O, Raumtemperatur.

An der Verlängerung des geschützten D-Glycerinaldehyds **1** um ein C-Atom zum D-Erythrose-Derivat **4** seien Prinzip und Einzelheiten der Reaktionssequenz erläutert^[5]: Bei der Umsetzung von **1** mit **2** wird nach der Desilylierung des Primärprodukts **3a** das (*R,R*)-Thiazol **3b** als einziges Diastereomer erhalten (Tabelle 1)^[6], das durch Benzilylierung in **3c** überführt wird. Daraus läßt sich in guter Ausbeute (Tabelle 1) die Aldose **4** durch Thiazol-Formyl-Umwandlung erhalten. Hierfür wurde ein bekanntes Verfahren (siehe ^[4]) – *N*-Methylierung zum Thiazoliumhalogenid, Reduktion zum Thiazolidin, Hydrolyse zum Aldehyd – etwas modifiziert. Die mit hoher chemischer Ausbeute und großer *anti*-diastereofacialer Selektivität ablaufende Reaktion von **2** mit **1** ist der Schlüsselschritt dieser Synthese, die in fünf weiteren Etappen mit gleicher Effizienz

[*] Prof. Dr. A. Dondoni, Dr. G. Fantin, Dr. M. Fogagnolo, Dr. A. Medici
Dipartimento di Chimica, Laboratorio di Chimica Organica,
Università di Ferrara
I-44100 Ferrara (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero Pubblica Istruzione (Rom) gefördert. Wir danken Prof. Dr. S. Hanessian (Montreal) und Prof. Dr. V. Jäger (Würzburg) für nützliche Diskussionen sowie dem Hochfeld-NMR-Zentrum, CNR (Bologna), für die Aufnahme der 300MHz-NMR-Spektren.

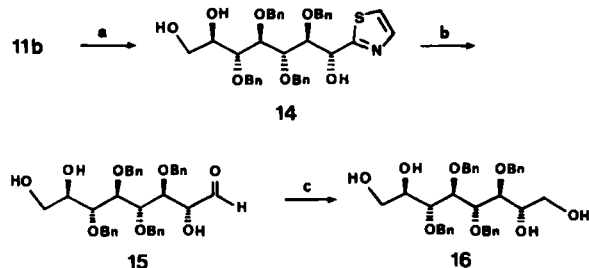
wiederholt werden konnte (Schema 1, Tabelle 1)^[7]. Auf diese Art konnten die – teilweise maskierten – geschützten Zucker 5 und 6 (D-Ribosen), 7 und 8 (D-Allosen), 9 und 10 (Heptosen), 11 und 12 (Octosen) sowie 13 (Nonose) erhalten werden. Wegen der Bedeutung langkettiger Zucker in der Naturstoffchemie ist vor allem die Synthese der Aldosen 9–13 mit mehr als sechs C-Atomen von Interesse; dies um so mehr als hierfür kaum stereoselektive Methoden existieren, die nicht von kleinen Zuckern ausgehen^[8,9].

Tabelle 1. Kettenverlängerung chiraler α -Hydroxyaldehyde gemäß Schema 1 [a].

Aldehyd \longrightarrow	Addukt \longrightarrow (Ausb. [%])	Aldehyd (Ausb. [%])	$[\alpha]_D^{20}$ [b] (Konz. [g/100 mL])
1	3b (96)	4 (60)	29.5 (1.70)
4	5b (90) [c]	6 (89)	45.1 (1.20)
6	7b (92)	8 (73)	38.7 (1.45)
8	9b (90)	10 (85)	32.2 (1.13)
10	11b (83)	12 (72)	28.5 (2.79)
12	13b (75) [d]		

[a] Die Diastereomerenreinheit der Produkte wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (80 MHz, C_6D_6 oder CDCl_3) bestimmt. [b] In CHCl_3 . [c] Gelegentlich wurden nur 70–75% Ausbeute erreicht, da ein zweites, als Benzyl-Derivat isoliertes Produkt gebildet wurde. [d] $[\alpha]_D^{20} = 17.3$ ($c = 0.99$, CHCl_3).

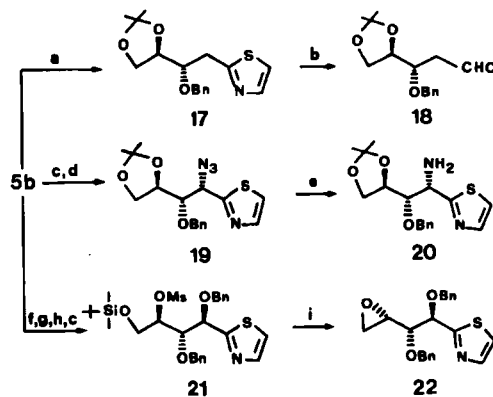
Die wiederholte *anti*-Diastereoselektivität bei der Addition von 2 konnte zum einen durch eine Röntgen-Strukturanalyse des D-Ribose-Vorläufers 5b^[10] und zum anderen durch die Umwandlung von 11b in das teilgeschützte *meso*-Octitol 16 (Schema 2)^[11] bestätigt werden. Daher wird auch bei der Kettenverlängerung von 12 die Bildung des *anti*-Addukts 13 angenommen.



Schema 2. Umwandlung von 11b in 16. a) $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (98%), 0°C . b) Siehe c), d), e) von Schema 1. c) NaBH_4 , MeOH , 0°C .

Die Kohlenhydrat-Vorstufen können dank der unterschiedlich geschützten Hydroxygruppen selektiv weiter umgesetzt werden, wie in Schema 3 am Beispiel von 5b dargestellt ist. Reaktionen an der Hydroxygruppe von C-2 sind die Desoxygenierung nach Barton et al.^[12] zu 17, das leicht in die geschützte 2-Desoxy-D-ribose 18^[13] überführbar ist, und die Azidodesoxygenierung zu 19^[14], einem Vorläufer des maskierten Aminozuckers 20. Dagegen werden bei einer weiteren Umsetzung die Hydroxygruppen an C-4 und C-5 benutzt: In einer Fünfstufenreaktion wird der 1,3-Dioxolanring in eine Epoxidgruppe mit umgekehrter Konfiguration an C-4 überführt. Über den Silylether 21 entsteht dabei stereospezifisch die L-Lyxose-Vorstufe 22^[15].

Die iterative Verlängerung chiraler α -Hydroxyaldehyde um je ein C-Atom mit 2-Trimethylsilylthiazol 2^[16] sollte sich vor allem bei der Synthese seltener L-Zucker sowie Desoxy- und Aminozucker bewähren^[17].



Schema 3. Synthesen mit der Pentose-Vorstufe 5b. a) Thiocarbonyldiimidazol, THF, Rückfluß; $n\text{Bu}_3\text{SnH}$, Toluol, Rückfluß. b) Siehe c), d), e) von Schema 1. c) $\text{MeSO}_2\text{Cl}(\text{MsCl})/\text{NEt}_3$, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur. d) NaN_3 , Dimethylformamid, 80°C . e) LiAlH_4 , THF, Raumtemperatur. f) Siehe b) von Schema 1. g) Siehe a) von Schema 2. h) $\text{Me}_2(t\text{Bu})\text{SiCl}/\text{Imidazol}$, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur. i) $n\text{Bu}_4\text{NF}$, THF, Raumtemperatur.

Eingegangen am 28. April,
ergänzte Fassung am 19. Juni 1986 [Z 1748]

CAS-Registry-Nummern:

1: 15186-48-8 / 2: 79265-30-8 / 3b: 103795-10-4 / 4: 103795-12-6 / 5b: 103795-14-8 / 6: 103795-16-0 / 7b: 103795-18-2 / 8: 103795-20-6 / 9b: 103795-22-8 / 10: 103795-24-0 / 11b: 103795-26-2 / 12: 103795-28-4 / 13b: 103795-30-8 / 14: 103795-32-0 / 15: 103795-33-1 / 16: 103795-34-2 / 17: 103795-35-3 / 18: 103795-36-4 / 19: 103795-37-5 / 20: 103795-38-6 / 21: 103795-39-7 / 22: 103795-40-0.

- [1] S. Hanessian: *Total Synthesis of Natural Products. The Chiron Approach*, Pergamon Press, Oxford 1983; B. Fraser-Reid, T. F. Tam, K. M. Sun in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis, Today and Tomorrow*, Pergamon Press, Oxford 1981, S. 319; S. Hanessian, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 159; B. Fraser-Reid, *ibid.* 8 (1975) 195; T. D. Inch, *Tetrahedron* 40 (1984) 3161.
- [2] Übersichten: a) S. Y. Ko, A. W. M. Lee, S. Masamune, L. A. Reed III, K. B. Sharpless, F. J. Walker, *Science* 220 (1983) 949; b) G. J. McGarvey, M. Kimura, T. Oh, J. M. Williams, *J. Carbohydr. Chem.* 3 (1984) 125; c) neue Arbeiten: G. Fronza, C. Fuganti, P. Grasselli, S. Servi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4961; Y. Kita, Y. Yasuda, O. Tamura, F. Itoh, *ibid.* 26 (1985) 5777; P. DeShong, J. M. Leginus, *ibid.* 25 (1984) 5355; S. Hanessian, P. J. Murray, S. P. Sahoo, *ibid.* 26 (1985) 5623, 5627, 5631; T. Mukaiyama, T. Yamada, K. Suzuki, *Chem. Lett.* 1983, 5; P. DeShong, C. M. Dicken, J. M. Leginus, R. R. White, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5598; S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, D. F. Harvey, C. J. Maring, J. P. Springer, *ibid.* 107 (1985) 1256; S. J. Danishefsky, C. J. Maring, *ibid.* 107 (1985) 1269; S. J. Danishefsky, M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3411; A. K. Forest, R. R. Schmidt, *ibid.* 25 (1984) 1769; R. R. Schmidt, M. Maier, *ibid.* 26 (1985) 2065; V. Jäger, I. Müller, *ibid.* 26 (1985) 2997; A. P. Kozikowski, C.-S. Li, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 778; C. Papageorgiou, C. Benzeira, *ibid.* 50 (1985) 157; M. S. Manhas, V. R. Hegde, D. R. Wagle, A. K. Bose, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 2045; S. Hanessian, J. Kloss, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1261; F. Freeman, K. D. Robarge, *ibid.* 26 (1985) 1943; T. M. Williams, H. S. Mosher, *ibid.* 26 (1985) 6269.
- [3] Zum Einsatz von 1 in der stereoselektiven Synthese: J. Jurczak, S. Pikul, T. Bauer, *Tetrahedron* 42 (1986) 447.
- [4] A. Dondoni, M. Fogagnolo, A. Medici, P. Pedrini, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5477; A. Dondoni, *Lect. Heterocycl. Chem.* 8 (1985) 13, zit. Lit.
- [5] *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: a) Additionsreaktion: Eine Lösung von 0.5 g Aldehyd und 1.5 Moläquivalenten 2 in 20 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit einer Lösung von 1.5 Moläquivalenten $n\text{Bu}_4\text{NF}$ in 30 mL THF versetzt. Nach 2 h Rühren wird wäßrig aufgearbeitet und chromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat) das desilylierte Addukt isoliert. Es wird in 30 mL THF gelöst und zu einer Suspension von 1.2 Moläquivalenten NaH in 50 mL THF gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur werden zunächst 0.1 Moläquivalente $n\text{Bu}_4\text{NI}$ und dann 1.1 Moläquivalente PhCH_2Br zugesetzt. Nach 3 h Rühren liefert die übliche Aufarbeitung quantitativ die O-benzilylierte Verbindung. b) Freisetzung der Formylgruppe: Eine Lösung von 1 g der O-benzilylierten Verbindung und 10 Moläquivalenten MeI in 20 mL Acetonitril wird unter Rückfluß erhitzt, bis die O-benzilylierte Verbindung verbraucht ist (dünnschichtchromatographische Kontrolle). Lösungsmittel und überschüssiges MeI werden im Vakuum abdestilliert, das rohe Thiazoliumiodid wird in wasserfreiem MeOH gelöst und mit 1.5 Moläquivalenten NaBH_4 bei -10°C versetzt; nach 30 min werden 2 mL Aceton zugegeben. Das Lösungsmittel wird

abdestilliert und der Rückstand mit einer konzentrierten wäßrigen NaCl-Lösung behandelt. Nach Extraktion mit Ethylacetat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das rohe Thiazolidin in 3 mL Acetonitril gelöst und langsam zu einer Lösung von 1.2 Moläquivalenten HgCl_2 in 30 mL Acetonitril/ H_2O (4:1) gegeben. Nach 30 min Rühren wird die Mischung filtriert, das Filtrat zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt der fast reine Aldehyd zurück.

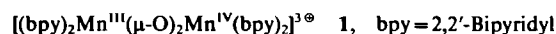
- [6] Hier wie bei den anderen Syntheseschritten von Schema 1 wurde die Produktverteilung in der Reaktionsmischung und die Diastereomerenreinheit des chromatographisch isolierten Addukts durch 80MHz-NMR-Spektroskopie bestimmt. Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer Massen- und NMR-Spektren (bei 80 oder 300 MHz) sowie durch Elementaranalyse identifiziert.
- [7] Bei der Benzylierung der neuen Hydroxygruppe können 5–10% des Epimers entstehen.
- [8] O. Achmatowicz in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis, Today and Tomorrow*, Pergamon Press, Oxford 1981, S. 307.
- [9] S. J. Danishefsky, E. Larson, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1274; S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, B. E. Segmüller, *ibid.* 107 (1985) 1280; S. J. Danishefsky, M. Barbachyn, *ibid.* 107 (1985) 7761; S. J. Danishefsky, C. J. Maring, *ibid.* 107 (1985) 7762.
- [10] Die in [4] beschriebene Röntgen-Strukturanalyse und die ^1H -NMR-Spektren beziehen sich nicht, wie fälschlich angegeben, auf **5a** ($\text{R}=\text{SiMe}_3$), sondern auf **5b** ($\text{R}=\text{H}$).
- [11] **16**: 40% Gesamtausbeute, opt. inaktiv ($c=0.95$, MeOH oder CHCl_3); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=2.29$ (br., 2H; 2 OH), 3.27 (br., 2H; 2 OH), 3.61 (m, 4H; 2 CH_2OH), 3.84 (s, 4H; 4 CH-OBn), 4.05 (s, 2H; 2 CH-OH), 4.57 (AB-System, $J=11.4$ Hz, 4H; 2 CH_2Ph), 4.64 (AB-System, $J=10.8$ Hz, 4H; 2 CH_2Ph), 7.26 (s, 20H; 4 Ph); ^{13}C -NMR (20.115 MHz, C_6D_6): $\delta=64.41$ (t; CH_2OH), 72.56 (d; CH-O), 73.70 (d; CH-O), 74.01 (d; CH-O), 80.01 (t; CH_2Ph), 80.27 (t; CH_2Ph), 138.36 (s), 138.93 (s).
- [12] D. H. R. Barton, W. B. Motherwell in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis, Today and Tomorrow*, Pergamon Press, Oxford 1981, S. 1.
- [13] **18**: 45% Gesamtausbeute, $[\alpha]_D^{20}=4.5$ ($c=2.75$, CHCl_3); ausgewählte Daten: IR (Film): $\nu=1735$ cm^{-1} ; ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta=2.72$ (dd, $J=0.22$ Hz, 2H; CH_2CHO), 9.76 (t, $J=0.22$ Hz, 1H; CHO). Synthesen von 2-Desoxy-D-ribose aus Nicht-Zucker-Vorläufern: T. Harada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1981, 1109; M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2119; Y. Kita, H. Yasuda, O. Tamura, F. Itoh, *ibid.* 26 (1985) 5777.
- [14] Die Inversion der Konfiguration an C-2 wird aus der plausiblen Annahme eines $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus für die Substitution abgeleitet. **19**: 60% Gesamtausbeute, $[\alpha]_D^{20}=39.7$ ($c=1.75$, CHCl_3); ausgewählte Daten: IR (Film): $\nu=2120$ cm^{-1} ; **20**: 82%; IR (Film): $\nu=3320$, 3390 cm^{-1} (NH_2).
- [15] **22**: 40% Gesamtausbeute, $[\alpha]_D^{20}=27.6$ ($c=1.0$, CHCl_3); ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta=2.33$ (dd, $J=4.2$ Hz, $J=4.8$ Hz, 1H; 1H von $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.66 (dd, $J=4.0$ Hz, $J=4.2$ Hz, 1H; 1H von $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.17 (m, 1H; CH-O), 3.56 (dd, $J=5.0$ Hz, $J=6.6$ Hz, 1H; CH-OBn), 4.67 (AB-System, $J=11.0$ Hz, 2H; CH_2Ph), 4.68 (AB-System, $J=12.0$ Hz, 2H; CH_2Ph), 4.98 (d, $J=5.0$ Hz; CH-OBn), 7.27 (m, 11H; Aryl-H), 7.78 (d, $J=3.2$ Hz, 1H; 4-H des Thiazolrings).
- [16] **2** dürfte aufgrund der hervorragenden diastereofacialen Selektivität bei der Addition an chirale Aldehyde anderen metallierten Heterocyclen vorzuziehen sein (siehe [4], zit. Lit.).
- [17] Siehe [1, 2b] und S. Umezawa, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 30 (1974) 213; V. Jäger, I. Müller, R. Schohe, M. Frey, R. Ehrler, B. Häfele, D. Schröter, *Lect. Heterocycl. Chem.* 8 (1985) 79.

O₂-Erzeugung durch Oxidation von Wasser mit Mangankomplexen als Heterogenkatalysatoren

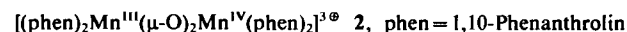
Von Ramasamy Ramaraj, Akira Kira und Masao Kaneko*

Die Wasseroxidation interessiert nicht nur im Zusammenhang mit der Erforschung der Photosynthese, sondern auch für die Umwandlung von Sonnenenergie in chemisch gespeicherte Energie^[1–5]. Bei der Photosynthese spielen Mangan-Ionen als Oxidationszentren eine bedeutende Rolle^[1, 6–8]. Obwohl schon einige Manganverbindungen als Modellkomplexe für die Wasseroxidation vorgeschlagen wur-

den, konnte bisher keine O₂-Entwicklung beobachtet werden^[9–12]. Calvin berichtete zwar, daß Wasser in Gegenwart des di- μ -oxo-überbrückten zweikernigen Mangankomplexions **1** photolytisch gespalten wird^[9], mußte diese Erfolgsmeldung aber bald wieder zurückziehen^[13]. Renger schlug ein Modell für den wasserspaltenden Komplex vor, das besser mit den verfügbaren experimentellen Befunden in Einklang ist^[14]. Darin wird ein zweikerniger Mangankomplex postuliert, an dem H₂O-Liganden über die Stufe eines verbrückenden Peroxy-Liganden letztlich zu O₂ oxidiert werden.



Wir stellten nun fest, daß di- μ -oxo-verbrückte, zweikernige Mangankomplexe in Wasser suspendiert (heterogene Katalyse) in Gegenwart von Oxidationsmitteln wie Cer(IV)-Ionen Wasser oxidieren, obwohl dieselben Komplexe in homogener Lösung nicht oxidierend wirken. Die zweikernigen, kationischen Mangankomplexe **1** und **2** wurden als Perchlorate hergestellt^[15] und elektronen- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert.



Cyclovoltammetrie in wäßriger Lösung mit einer Dreielektrodenanordnung (Scheibenelektrode aus pyrolytischem Graphit als Arbeits-, Platindraht als Hilfs- und gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode) ergibt für **1** zwei elektrochemisch reversible Redoxreaktionen. Bei einer Spannungsänderung von 50 mV s⁻¹ werden Peaks bei 1.14 und 0.98 V beobachtet. Der zweite entspricht vermutlich der Reduktion zum Mn^{III}Mn^{III}-Komplex. Für **2** beobachtet man die beiden reversiblen Redoxvorgänge bei 1.23 und 1.09 V. Bisher wurden die elektrochemischen Eigenschaften von **1** und **2** vorwiegend in Acetonitril untersucht^[15, 16]. Dabei wurde bei 1.45 V gegen SCE eine Zersetzung unter Verfärbung der ursprünglich grünen in eine rotbraune Lösung beobachtet. Bei unseren Untersuchungen in Wasser veränderte weder die anodische Elektrolyse bei 1.45 V gegen SCE noch das wiederholte Überstreichen des Potentialbereichs von 0.4 bis 1.5 V gegen SCE die Voltammogramme. Auch die nach der Cyclovoltammetrie aufgenommenen Elektronenspektren der Lösungen zeigen, daß **1** und **2** in Wasser anders als in Acetonitril sehr stabil sind.

Für die Versuche zur Wasseroxidation wurde $(\text{NH}_4)_2[(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)]$ **3** als Oxidationsmittel zugesetzt. Löst man **1** oder **2** in Wasser, das **3** im Überschuß enthält, so beobachtet man keine Gasentwicklung, und die Analyse der Gasphase bestätigt, daß kein O₂ gebildet wird. Eine wäßrige Mischung, die das Perchlorat von **1** oder **2** zum Teil gelöst, zum Teil als Feststoff suspendiert enthält, wird von gelöstem O₂ befreit, indem 2 h Argon durch sie geleitet wird. Anschließend wird ein Überschuß an **3** zugesetzt. Bereits 1 min später bilden sich Gasblasen auf der Oberfläche der ungelösten Manganverbindung. Das Gas wurde gaschromatographisch an einer mit Molekularsieb 5Å gefüllten 1.5m-Säule mit Argon als Trägergas über seine Retentionszeit als O₂ identifiziert. Die Menge an freigesetztem O₂ wurde als Differenz der Gesamtmenge an O₂ und der Menge an in der restlichen Luft im Reaktionsgefäß enthaltenem O₂ bestimmt. Das verwendete Wasser enthielt 1.9% H₂¹⁸O. Im freigesetzten Gas betrug das Verhältnis $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^\circ / ^{16}\text{O}_2^\circ$ laut Massenspektrum 2.16%, während sich

[*] Prof. Dr. M. Kaneko, Dr. R. Ramaraj, Prof. Dr. A. Kira
Solar Energy Science Research Group
The Institute of Physical and Chemical Research
Wako, Saitama, 351-01 (Japan)