

Cyclisierung zum Indengerüst und die damit verbundene 1,3-Wasserstoffverschiebung von der *ortho*-Position des Phenylrings zum ursprünglichen Carbenkohlenstoff müssen daher ausschließlich dem Einfluß des Chroms zugeschrieben werden, dessen Rolle als aktives Zentrum im Sinne einer Template-Reaktion anzusehen ist.

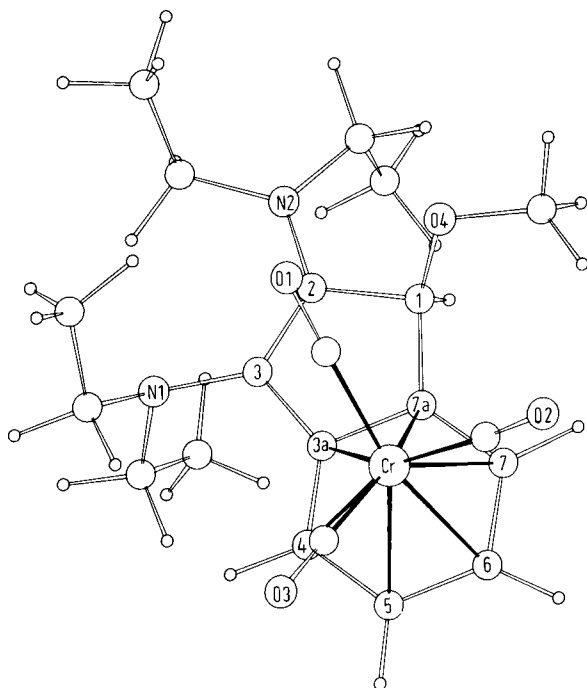


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3) im Kristall.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit getrockneten (Na), N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen. – 0,40 g (0,885 mmol) (2)^[2a] werden in 10 ml Decan 2 h auf 125°C erwärmt, wobei eine Farbaufhellung nach gelb eintritt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (Merck, Akt. 2–3) mit Benzol/Pentan (2:1) chromatographiert. Die Hauptzone liefert gelbe Kristalle; Ausbeute: 0,28 g (75 %) (3), Fp=64°C.

Eingegangen am 1. August 1978 [Z 73]

[1] Reaktionen von Komplexliganden, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 13. Mitteilung: K. H. Dötz, R. Dietz, J. Organomet. Chem. 157, C55 (1978).

[2] a) K. H. Dötz, C. G. Kreiter, Chem. Ber. 109, 2026 (1976); b) K. H. Dötz, ibid. 110, 78 (1977).

[3] 1318 Strukturdaten ($I \geq 5.2\sigma$, Syntex P2₁/XTL, $\sin \theta/\lambda = 0.5723$, $\lambda = 71.069$ pm, $R_1 = 0.067$; monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $Z = 4$, $a = 1843(2)$, $b = 1222(2)$, $c = 1944(2)$ pm, $\beta = 150.78(8)^\circ$, $V = 2138.0 \times 10^6$ pm³).

Optisch aktives Tricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan^[**]

Von Hartmuth Buding und Hans Musso^[*]

Professor Hans Brockmann zum 75. Geburtstag gewidmet

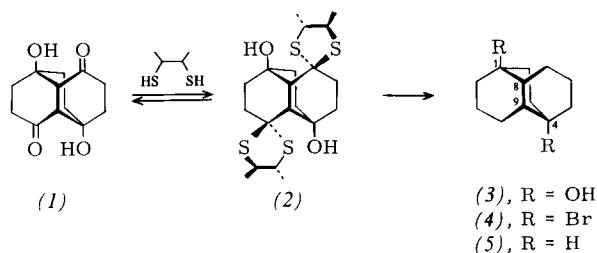
Chirale Moleküle ohne meßbare optische Drehung sind selten (Beispiele siehe^[1, 2]). Die reinen Enantiomere der Titelverbindung (5) – (5a) und (5b) – sollten nach den Brewsterschen

[*] Dipl.-Chem. H. Buding, Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[**] Prof. Dr. G. Snatzke, Bochum, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der CD-Spektren, Prof. Dr. G. Pfeleiderer und Dr. E. Pauly, Stuttgart, für die Messung der ORD-Spektren. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG unterstützt.

Regeln^[3] praktisch keine meßbare Drehung besitzen. Deshalb war es reizvoll, die Enantiomere herzustellen und ihre Chiralität zu beweisen.

Das inzwischen aus Furanophan leicht zugängliche Dihydroxydiketon (1)^[4] besitzt das gewünschte Grundgerüst und liefert mit (–)-(R)-2,3-Butandithiol^[5] ein Gemisch der diastereomeren Dithioacetale (2), das an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (6:1) getrennt werden konnte. Das zuerst eluierte (2a) (Fp=99–101°C) ist vom polareren (2b) (Fp=146–147°C) im ¹H-NMR-Spektrum deutlich verschieden; in Gegenwart von Eu(DPM)₃ kann an den Signalen der Methylgruppen eine gegenseitige Verunreinigung von >0.5% ausgeschlossen werden. Kochen von (2a) und (2b) mit Raney-Nickel in Methanol ergibt in 60% Ausbeute die Alkohole (3) (Fp=219–220°C), die sich nach Olah^[6] in 64% Ausbeute in die Bromide (4) (Fp=149–150°C) überführen lassen. Die Enthalogenierung gelingt sowohl mit LiAlH₄ in Dioxan als auch mit Tributylzinnhydrid ohne Lösungsmittel und liefert die enantiomeren Kohlenwasserstoffe (5a) und (5b) in 64% Ausbeute (Fp=47.5–49°C) mit gut meßbaren $[\alpha]_D$ -Werten. Eine partielle Racemisierung war nur beim Übergang (3) → (4) zu befürchten; die bei 0°C und +25°C erhaltenen Dibromide (4) ergaben praktisch gleiche $[\alpha]$ -Werte. (5) zeigte weder im ¹H-NMR- noch im Massenspektrum olefinische Verunreinigungen und erwies sich im Gaschromatogramm als >99.6 rein. Das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) ist mit der Konstitution (5) vereinbar [δ =21.1 (t), 27.8 (t), 32.3 (t), 34.2 (d; C-1, C-4), 36.3 (t), 36.7 (d; C-8, C-9)]^[7].



	$[\alpha]_D^{20}$		
	(a)	(b)	
(1)	—	–103.0°	± 5.0° (c=0.12, Dioxan)
(2)	–69.9°	+ 84.4°	± 0.4° (c=0.52, CHCl ₃)
(3)	–49.6°	+ 49.0°	± 0.4° (c=2.02, CH ₃ OH)
(4)	–38.8°	+ 38.0°	± 0.4° (c=2.04, CHCl ₃)
(5)	–30.0°	+ 27.0°	± 2.0° (c=0.23, Cyclohexan)

Aus dem Dithioacetal (2b) wurde auch etwas optisch aktives Diketon (1b) hergestellt (Zers. ab 237°C). Die Wechselwirkung der Chromophore läßt eine Anwendung der Oktantenregel fraglich erscheinen. Die Röntgen-Strukturanalyse an (1)^[4] hatte ergeben, daß alle drei Cyclohexanringe etwas vertwistete Sesselkonformationen einnehmen. Nach EFF-Rechnungen^[8] trifft das auch für die energieärmste Konformation des Kohlenwasserstoffs (5) zu, und das mag die Ursache für den unerwartet hohen Drehwert sein. – Die Bestimmung der absoluten Konfiguration wird angestrebt.

Eingegangen am 8. September 1978 [Z 76]

[1] H. Wynberg, G. L. Hekkert, J. P. M. Houbiers, H. W. Bosch, J. Am. Chem. Soc. 87, 2635 (1965).

[2] M. Bloch, N. Lau, H. Musso, U. I. Záhorszky, Chem. Ber. 105, 1790 (1972).

[3] J. H. Brewster, Tetrahedron 13, 106 (1961); J. Am. Chem. Soc. 81, 5475, 5483, 5493 (1959).

[4] H.-G. Fritz, H. Henke, H. Musso, Chem. Ber. 107, 3164 (1974).

[5] (+)-(S)-2,3-Butandiol, das nach J. J. Plattner und H. Rapoport, J. Am. Chem. Soc. 93, 1758 (1971), aus (+)-(R)-Weinsäure erhältlich ist, wurde analog den Arbeiten von E. J. Corey und R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc. 84, 2938 (1962), in (–)-(R)-2,3-Butandithiol überführt.

- [6] G. Olah, J. Welch, *Synthesis* 1974, 653.
 [7] Alle neuen Verbindungen lieferten passende Analysen und Spektren.
 [8] Empirical-Force-Field- oder Molekül-Mechanische Rechnungen von E. Ōsawa, K. Aigami, Y. Inamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1978), im Druck.

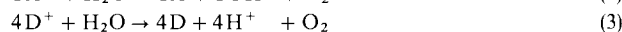
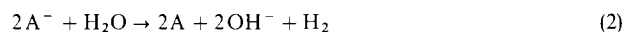
Sauerstoffentwicklung aus Wasser durch Redoxkatalyse^[**]

Von John Kiwi und Michael Grätzel^[*]

Die lichtinduzierte Erzeugung chemischer Brennstoffe über die Photoredoxreaktion



wird u. a. dadurch erschwert, daß Reaktion (1) reversibel ist und die Lichtenergie dabei als Wärme verlorengeht. Dieses Problem kann gelöst werden, indem man die Reaktion in Micellen oder unter Verwendung von Membranen durchführt^[1,2], so daß die Rückreaktion unterbunden oder stark verlangsamt wird. Nachdem A^- und D^+ auf diese Weise stabilisiert sind, läßt sich ihr chemisches Potential zur Gewinnung nützlicher Produkte verwenden. Mit geeignet gewählten Reaktionspartnern A und D wird z. B. die Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff aus wäßrigen Lösungen thermodynamisch möglich.



Die Reaktionen (2) und (3), die normalerweise nicht spontan ablaufen, werden durch Redoxkatalysatoren beschleunigt. Die Katalysatoren blockieren außerdem andere Wege der Desaktivierung von A^- und D^+ . Kürzlich^[3-5] wurde dieses Prinzip erfolgreich zur Wasserstoffentwicklung nach Reaktion (2) angewendet.

Wir fanden jetzt, daß Redoxkatalysatoren wie PtO_2 und IrO_2 auch die Sauerstoffentwicklung nach Reaktion (3) bewirken können. Als D^+/D -System wurde Ce^{4+}/Ce^{3+} verwendet. Ce^{4+} ist in wäßriger H_2SO_4 relativ stabil, obwohl es aufgrund seines Redoxpotentials ($E^0 = 1,44$ V) spontan aus Wasser Sauerstoff entwickeln sollte. Das bei der Wasseroxidation entstandene Ce^{3+} kann photochemisch wieder in Ce^{4+} überführt werden, wobei sich gleichzeitig Wasserstoff^[6] bildet. So schließt sich der Kreis der lichtinduzierten Wasserzersetzung.

$Ce(IV)$ -sulfat (Merck p. a.), PtO_2 (Adams-Katalysator, Fluka puriss.) und IrO_2 (Sigma) wurden ohne Vorbehandlung verwendet. Entionisiertes Wasser wurde aus einer MnO_4^- -haltigen Lösung abdestilliert und dann noch zweimal aus einem Quarzgefäß destilliert. Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-219-Spektrophotometer aufgenommen. Zur Messung der Sauerstoffentwicklung diente eine Sauerstoffelektrode (O_2 -Meter Portomatic Modell 376, Instrumentation Laboratory).

Die Experimente wurden in einem Dreihalskolben mit flachem Boden ausgeführt. Zwei Hälse nahmen die Sauerstoffelektrode und das Ableitungsrohr für den Sauerstoff auf, der dritte war mit einem gasundurchlässigen Verschluß versehen, der es ermöglichte, Proben der Lösung für die optische Analyse zu entnehmen. Auf diese Weise konnte die Ce^{4+} -Konzentration während des Rührens mit dem Katalysator durch Absorp-

tionsmessungen verfolgt werden; den Berechnungen wurde ein Extinktionskoeffizient von $5,92 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[7] zugrundegelegt.

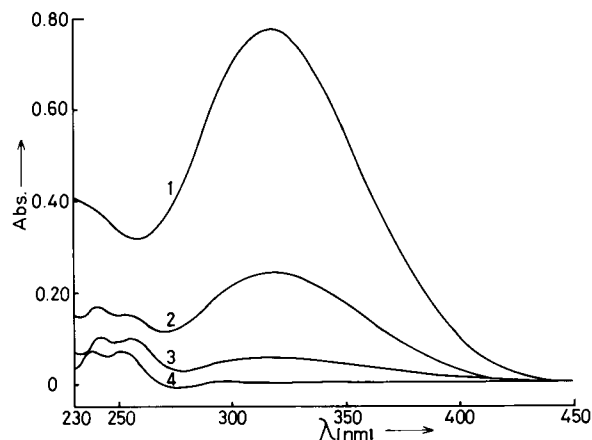


Abb. 1. Absorptionsspektren einer $2,7 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von $Ce(SO_4)_2$ in 1 N H_2SO_4 in Gegenwart von 32 mg PtO_2 /100 ml H_2O als Funktion der Zeit. 1: nach 0 h; 2: nach 2 h; 3: nach 8 h; 4: nach 16 h.

Abbildung 1 zeigt die Änderungen des Spektrums einer $Ce(SO_4)_2$ -Lösung beim Rühren mit Adams-Katalysator. Das Ce^{4+} -Spektrum verschwindet innerhalb einiger Stunden, während eine neue Absorptionsbande bei 250 nm auftritt, die für Ce^{3+} ^[8] charakteristisch ist. Aus Abbildung 2 geht hervor,

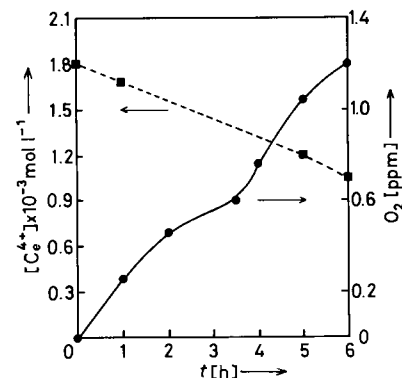
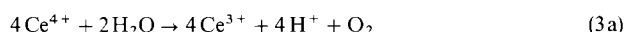


Abb. 2. Sauerstoffentwicklung und Abnahme der Ce^{4+} -Konzentration in 1 N H_2SO_4 in Gegenwart von 32 mg PtO_2 /100 ml H_2O .

daß die Umwandlung von Ce^{4+} in Ce^{3+} mit der Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser verbunden ist. Unter Berücksichtigung des aus der Lösung in die Gasphase entwichenen Sauerstoffs ergibt sich, daß für jedes Molekül Sauerstoff vier Ce^{4+} -Ionen zu Ce^{3+} reduziert werden. In einem typischen Experiment (Abb. 2) betrug die Bildungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, während die Geschwindigkeit der Ce^{4+} -Reduktion $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ betrug. Demnach verläuft die Wasseroxidation



in Gegenwart des Redoxkatalysators quantitativ. In Blindversuchen ohne Redoxkatalysator nahm die Ce^{4+} -Konzentration in 24 h nur um 10 % ab, und es konnte keine Sauerstoffentwicklung beobachtet werden.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Ce^{4+} -Reduktion oder der Sauerstoffentwicklung nimmt linear mit der Ce^{4+} -Konzentration zu. Die Geschwindigkeit hängt ebenfalls von der Menge des Katalysators und von der Rührgeschwindigkeit ab, d. h. vom Ausmaß des Kontakts zwischen Katalysator und Lösung.

[*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. J. Kiwi
 Institut de chimie physique, École Polytechnique Fédérale
 CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (4.061.0.76.04) unterstützt. Herrn E. Tobler danken wir für die Herstellung der Glasapparaturen.