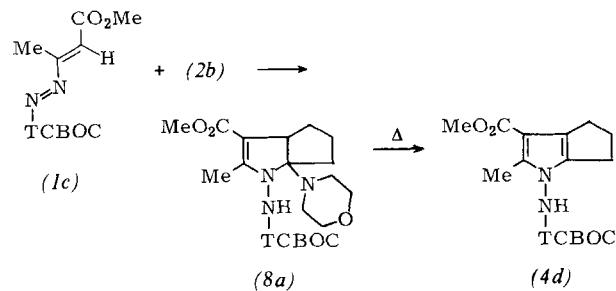


Tabelle 2. „criss-cross“-Cycloaddukte (6) aus Azomethiniminen (3) und Acetylencarbonsäureestern (5).

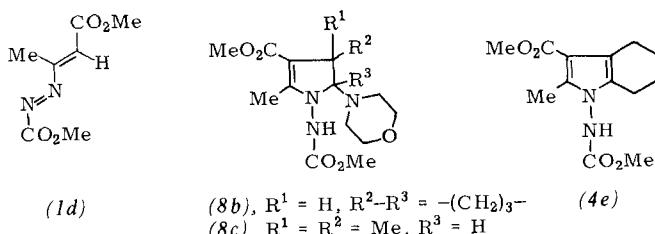
(3), X	Edukte	(5), R ²	Bedingungen	Ausb. [%]	Produkt (6)	Fp [°C]
(3a), CH ₃		(5a), H	Überschuß an (5a), CH ₂ Cl ₂ , 1 h	(6a) 75		152–153
(3c), O		(5a), H	Überschuß an (5a), CH ₂ Cl ₂ , 1 h	(6b) [a] 85		179–180
(3c), O		(5b), CO ₂ Me		(6c) 71		139–140

[a] ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ(C-4a, C-8a)=75.9, 99.0; IR (KBr): ν(C—O) 1705, 1760 cm⁻¹; ν(C=C) 1620 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ(CH)=7.53.

Zum N-Amino-2-pyrrolin (8a) [95%, Fp=123–124 °C, IR (KBr): ν(NH)=3220 cm⁻¹] führt die Reaktion von (1c)^[3] mit (2b). Es ist plausibel, Verbindungen vom Typ (8) als Zwischenstufe auf dem Weg von (3) nach (4) anzunehmen. Wie (3) bildet (8a) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein N-Aminopyrrol (4d) (Tabelle 1).



Aufgrund dieser Ergebnisse müssen die früher erhaltenen Enamin-Addukte von (1d), die als Pyridazin-Derivate beschrieben wurden^[2], als N-Amino-2-pyrrolin-Derivate (8b) [86%, Fp=127 °C] und (8c) [70%, Fp=140 °C] sowie als N-Aminopyrrol-Derivat (4e) angesehen werden [32% bezogen auf N-(1-Cyclohexenyl)morpholin (2d) bei 2:1-Ansatz (1d):(2d), Fp=125 °C].



Die Verbindungen (3), (4), (6) und (8) ergaben korrekte CHN-Analysenwerte sowie passende IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren^[7].

Eingegangen am 17. April 1979 [Z 288a]

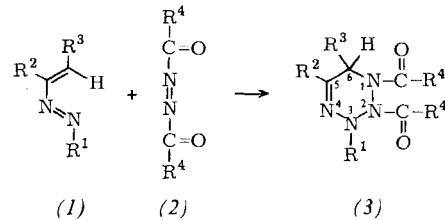
- [1] a) Übersicht: T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1976, 349; b) K. Burger, F. Hein, Chem.-Ztg. 102, 152 (1978), zit. Lit.
- [2] Neben den [3+2]-wurden auch [4+2]-Cycloadditionen beobachtet: S. Sommer, Chem. Lett. 1977, 583, und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] Synthese von (1a) [89%, Fp=74–75 °C (Zers.)] und (1c) [60%, Fp=77–78 °C (Zers.)] durch 1,4-Eliminierung von HCl aus den entsprechenden α-Chlorhydrazenen mit wäßriger 1*N* Na₂CO₃-Lösung in Ether; S. Sommer, noch unveröffentlicht.
- [4] Vgl. H.-J. Timpe, Z. Chem. 12, 250 (1972), dort S. 254.
- [5] Reaktionen von Azomethiniminen mit acetylenischen Dipolarophilen siehe A. Eckell, R. Huisgen, Chem. Ber. 110, 559 (1977).
- [6] a) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder, A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975); b) K. Burger, H. Schickaneder, W. Thenn, G. Ebner, C. Zettl, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 2156; c) K. Burger, F. Hein, ibid. 1979, 133; formale „criss-cross“-Cycloaddition von Schwefeltrioxid an Dicyan siehe H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann, B. Dederer, Angew. Chem. 91, 243 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 223 (1979).
- [7] S. Sommer, noch unveröffentlicht.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: Ein weiteres Beispiel für 1,3- und „criss-cross“-Cycloadditionen an Hetero-1,3-diene ist die Addition von Ketenen an das —N=N—C=O-System von Azodicarbonylverbindungen: J. Markert, E. Fahr, Tetrahedron Lett. 1970, 769; E. Büttner, Dissertation, Universität Würzburg 1976.

[4+2]-Cycloadditionen von Azoalkenen an Azodicarbonylverbindungen, ein neuer einfacher Weg zum 1,2,3,4-Tetrazin-System^[**]

Von Sven Sommer und Ulrich Schubert^[*]

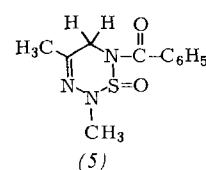
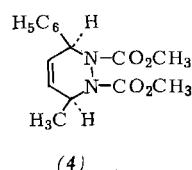
Aromatische 1,2,3,4-Tetrazine sind noch nicht synthetisiert worden. Dies gilt auch für neun der insgesamt zehn möglichen (teilweise) hydrierten Formen^[1]. Alle bisher bekannten Wege zu diesem System führen ausschließlich zu Derivaten des 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazins^[1c,2]. Die Ausbeuten erreichen nur in wenigen Fällen 50%.

Die Fähigkeit von Azoalkenen (1,2-Diaza-1,3-butadienen) (1), mit elektronenarmen Doppelbindungssystemen [4+2]-Cycloaddukte zu bilden^[3], eröffnete jetzt einen neuen einfachen Zugang zum 1,2,3,4-Tetrazin-System. Azoalkene (1)



reagieren mit den Azodicarbonylverbindungen (2)^[4] (1:1 in Benzol oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur) in guten Ausbeuten zu Derivaten des 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazins (3) (Tabelle 1 und 2). Die Reaktionszeiten liegen zwischen ca. drei Stunden und vier Tagen; Acceptor-substituenten an (1) vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Strukturbeweis der Addukte (3) beruht auf korrekten CHN-Analysen (innerhalb 0.3%), spektroskopischen Daten und einer Röntgen-Strukturanalyse. In den IR-Spektren treten nur bei (3f) und (3g) (CO—NHPh) NH-Banden auf. Die schwache C—N-Bande ist mit der C—N-Bande von 1,4,5,6-Tetrahydro-pyridazinen^[5] zu vergleichen. Das ¹³C-NMR-Signal, das zwischen δ=147 und 157 – im Bereich der ¹³C—N-Signale von Hydrazonen^[6] – neben den Signalen der beiden CO-Gruppen beobachtet wird, bestätigt das Vorhandensein einer C—N-Gruppe. Da bei (3h) die C—O-Signale bei tiefem Feld auftreten, lässt sich hier δ(¹³C—N)=152.9 eindeutig zuordnen. Die Lage dieser Signale schließt zugleich [3+2]-Cycloaddukte aus^[7].



[*] Dr. S. Sommer

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. U. Schubert

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Reaktionen mit Azoverbindungen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [7].

Tabelle 1. 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazine (3) aus Azoalkenen (1) [a] und Azodicarbonylverbindungen (2) [a]. Die Ausbeuten beziehen sich auf reine isolierte Verbindungen.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	Fp [°C]
(a)	Ph		(CH ₂) ₄	OMe	77	132 [b]
(b)	4-Br C ₆ H ₄		(CH ₂) ₄	OMe	79	162–163 [c]
(c)	Ph		(CH ₂) ₄	OPh	90	161–162 [d, h]
(d)	Me		(CH ₂) ₄	OCH ₂ CCl ₃	81	95–96 [e]
(e)	Me	Me	H	OCH ₂ CCl ₃	80	68–69 [e]
(f)	Me	Me	PhNHCO	OMe	79	131–133 [f, h]
(g)	Me	Me	PhNHCO	OC(CH ₃) ₂ CCl ₃	72	176–177 [g, h]
(h)	Me	Me	H	Ph	34	133–134 [e]

[a] Mit Ausnahme von (1f) sind die verwendeten Azoalkene in der Literatur beschrieben. Synthese von (1f) [Fp = 131–133 °C (Zers.)]. Ausb. 44%: S. Sommer et al., noch unveröffentlicht. – Mit Ausnahme von (2g) sind die verwendeten Verbindungen (2) in der Literatur beschrieben. (2g) [Fp = 173–174 °C (Petrolether 60–90 °C). Ausb. 85%] wurde aus dem entsprechenden N,N'-Hydrazin-dicarbonsäurediester [Fp = 145–146 °C (Ethanol/H₂O), Ausb. 96%] durch Oxidation mit HOCl in Anlehnung an die Methode von N. Rabjohn (Org. Synth. Coll. Vol. III, 1955, 375) gewonnen. (2g): ¹H-NMR (CDCl₃): 2.13 (s, C(CH₃)₂CCl₃); IR (KBr): ν(C=O) = 1784 cm⁻¹. [b] Essigester/Petrolether 40–80 °C. [c] CHCl₃/Petrolether 40–80 °C. [d] Benzol/Petrolether 40–80 °C. [e] CH₃OH. [f] Tetrahydrofuran (THF). [g] THF/Ether. [h] Zersetzung.

Tabelle 2. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen (3). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ mit TMS als internem Standard, δ-Werte, Kopplungskonstanten [Hz], IR-Spektren in KBr, ν [cm⁻¹].

- (3a). ¹H-NMR: 3.72 (s, OCH₃), 3.79 (s, OCH₃), 4.35 (br. dd, J ≈ 5 und 11, CHN); ¹³C-NMR: 53.4, 54.5 (2 OCH₃), 54.9 (CHN), 153.8, 154.6, 156.1 (2 C=O, C=N); IR: 1630 (C=N), 1725, 1755 (C=O)
(3b). ¹H-NMR: 3.79 (s, OCH₃), 3.85 (s, OCH₃), 4.4 (br. dd, J = 5.0 und 11.0 CHN); ¹³C-NMR: 53.6, 54.8 (2 OCH₃), 54.8 (CHN), 154.1, 154.6, 155.9 (2 C=O, C=N); IR: 1630 (C=N), 1742, 1760 (C=O)
(3c). ¹H-NMR: 4.53 (br. dd, J = 5.0 und 11.5, CHN); ¹³C-NMR: 55.2 (CHN), 152.5, 153.7 (2 C=O, C=N); IR: 1630 (C=N), 1750 (C=O)
(3d). ¹H-NMR: 3.01 (s, NCH₃), 4.41 (m, CHN), 4.58, 5.09 (AB-Spektrum, J_{AB} = 12.0, CH₂CCl₃), 4.75, 4.98 (AB-Spektrum, J_{AB} = 12.0, CH₂CCl₃); ¹³C-NMR: 43.6 (NCH₃), 54.1 (CHN), 75.4, 75.8 (2 CH₂CCl₃), 94.8 (2 CCl₃), 152.3, 156.8 (2 C=O, C=N); 1628 (C=N), 1720, 1750 (C=O)
(3e). ¹H-NMR: 1.99 (s, CH₃C≡N), 3.07 (s, NCH₃), 3.99, 4.40 (AB-Spektrum, J_{AB} = 18.5, CH₂N), 4.65, 5.05 (AB-Spektrum br., J_{AB} = 12.0, CH₂CCl₃), 4.73, 5.02 (AB-Spektrum, J_{AB} = 12.0, CH₂CCl₃); ¹³C-NMR: 21.3 (CH₃C≡N), 43.2 (CH₂N), 44.5 (NCH₃), 75.5, 75.9 (2 CH₂CCl₃), 94.6 (2 CCl₃), 148.6, 152.5, 153.2 (2 C=O, C≡N); IR: 1635 (C≡N), 1740 (C=O)
(3f). ¹H-NMR: 2.29 (s, CH₃C≡N), 3.03 (s, NCH₃), 3.88 (s, 2 OCH₃); 5.22 (s, CHN), 9.82 (s, NH); ¹³C-NMR: 23.1 (CH₃C≡N), 44.1 (NCH₃), 54.7, 54.9 (2 OCH₃), 59.2 (CHN), 147.0, 155.2 (2 C=O, C=N); 163.3 (CONH); IR: 1620 (C≡N), 1689 (O=C NHPH), 1719, 1735 (sh) (C=O), 3320 (NH)
(3g). ¹H-NMR: 1.91 (s, 1 CH₃ Ester), 2.02 (s, 3 CH₃ Ester), 2.32 (s, CH₃C≡N), 3.11 (s, NCH₃), 5.25 (s, CHN), 9.83 (s, NH); ¹³C-NMR: 21.3 (1 CH₃ Ester), 21.6 (3 CH₃ Ester), 23.3 (CH₃C≡N), 44.7 (NCH₃), 58.5 (CHN), 91.4 (2 C(CH₃)₂CCl₃), 105.3 (2 CCl₃), 144.7, 151.8 (2 C=O, C≡N), 163.0 (CONH); IR: 1620 (C≡N), 1690 (O=C NHPH), 1722, 1740 (sh) (C=O), 3340 (NH)
(3h). ¹H-NMR: 1.90 (s, CH₃C≡N), 2.79 (s, NCH₃), 4.20, 4.80 (AB-Spektrum, J_{AB} = 18.5, CH₂N); ¹³C-NMR: 22.0 (CH₃C≡N), 42.0 (CH₃N), 43.9 (NCH₃), 152.9 (C≡N); 172.1, 173.6 (2 C=O); IR: 1637 (C≡N), 1665, 1685 (C=O)

Die starken IR-Banden zwischen ν = 1720 und 1760 cm⁻¹ für die Ester-CO-Gruppen von (3a–g) liegen im C=O-Absorptionsbereich cyclischer N,N'-Hydrazin-dicarbonsäure-diester [ν(C=O) = 1710–1760 cm⁻¹]^[8a]; ein Beispiel ist (4) [ν(KBr) = 1718 und 1739 cm⁻¹]. Auch die Lage der ¹H-NMR-Signale der Methoxycarbonyl-Protonen von (3a, b, f) (δ = 3.7–3.9) stimmt gut mit den entsprechenden δ-Werten von Dimethylestern^[8b] wie (4) überein. Ein wesentliches Argument für die Sechsring- und 1,2,3,4-Tetrazin-Struktur ist die gleiche Größe der geminalen Kopplungskonstanten der Ringprotonen in (3h) und (5)^[3c].

Zum endgültigen Strukturbeweis wurde eine Röntgen-Strukturanalyse von (3a) durchgeführt (Abb. 1). Diese bestätigte den Strukturvorschlag und ergab, daß der 1,2,3,4-Tetrazin-Ring im Kristall eine etwas verzerrte Halbsesselkonformation einnimmt: N(3) liegt 41 pm unter, N(4) 17 pm über

der C(2)–C(1)–N(1)–N(2)-Ebene. 1,4-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,3,4-tetrazin-2-oxid^[21] hat dagegen eine ver-

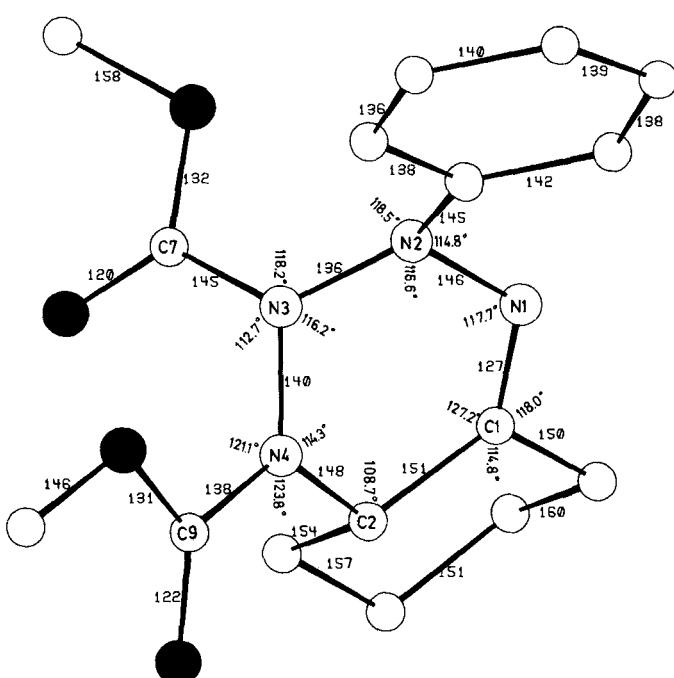


Abb. 1. Molekülstruktur von (3a). Die Standardabweichungen betragen 1 pm für Bindungsängen und 0.7° für -winkel. 1487 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 5.0\sigma(F_0)$). Syntex P2₁/XTL Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm), $2^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$; $R = 0.109$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 837(1)$, $b = 1092(1)$, $c = 1234(1)$, $\alpha = 100.29(8)$, $\beta = 91.04(7)$, $\gamma = 80.43(8)$, $Z = 2$, $V = 1095 \times 10^6$ pm³, $\rho(\text{ber.}) = 1.37$ g/cm³. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle CDCl₃ (nicht eingezeichnet), die stark fehlgeordnet sind. – Eine Liste der Atomkoordinaten und Strukturfaktoren kann angefordert werden (U. Sch.).

zerrte Wannenkonformation. Während N(2) und N(3) pyramidal konfiguriert sind, ist N(4) koplanar mit den Atomen, an die es gebunden ist. Die sich dadurch andeutende Konjugation von N(4) mit der Methoxycarbonylgruppe wird bestätigt durch die gegenüber N(3) C(7) signifikant verkürzte N(4)–C(9)-Bindung sowie durch den Befund, daß die Ebene der Atome um C(9) gegen die Ebene der Atome um N(4) nur um 9.4° gedreht ist (bei N(3): 33.9°). Die NN-Bindungsängen liegen im üblichen Bereich, wenn man die Natur der Substituenten und den Hybridisierungszustand der Stickstoffatome berücksichtigt^[9].

Eingegangen am 7. Juni 1979 [Z 288b]

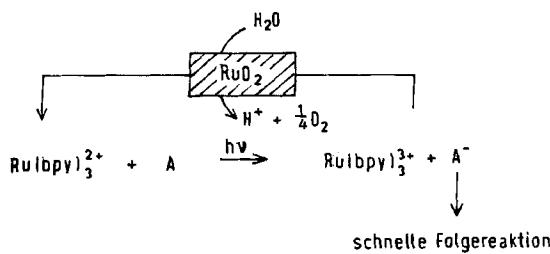
- [1] Übersichten: a) V. P. Wystrach, Chem. Heterocycl. Compds. 10, 138 (1956); b) Heterocycl. Compds. 8, 107 (1967); c) P. F. Wiley, Chem. Heterocycl. Compds. 33, 1287 (1978).
- [2] a) S. F. Nelsen, R. Fibiger, J. Am. Chem. Soc. 94, 8497 (1972); b) S. Mataka, J.-P. Anselme, Chem. Lett. 1973, 51; c) D. Seebach, D. Enders, B. Renger, W. Brügel, Angew. Chem. 85, 504 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 495 (1973); d) R. Kreher, H. Wissmann, Chem. Ber. 106, 3097 (1973); e) D. Seebach, D. Enders, Angew. Chem. 87, 1 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 15 (1975); f) D. Seebach, R. Dach, D. Enders, B. Renger, M. Jansen, G. Brachtel, Helv. Chim. Acta 61, 1622 (1978).
- [3] a) L. Caglioti, G. Rosini, P. Tundo, A. Vigevani, Tetrahedron Lett. 1970, 2349; b) K. N. Zelenin, V. A. Nikitin, N. M. Anodina, Z. M. Matveeva, Zh. Org. Kim. 8, 1438 (1972); c) S. Sommer, Synthesis 1977, 305.
- [4] Übersicht: H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion. Thieme, Stuttgart 1972, S. 191.
- [5] a) K. N. Zelenin, L. M. Korzhikova, O. V. Sverdlova, Zh. Prikl. Spektrosk. 11, 1080 (1969); b) S. Sommer, Tetrahedron Lett. 1977, 117; c) Chem. Lett. 1977, 583.
- [6] N. Naulet, M. L. Filleux, G. J. Martin, J. Pernet, Org. Magn. Reson. 7, 326 (1975).
- [7] Vgl. S. Sommer, Angew. Chem. 91, 756 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 9 (1979).
- [8] a) J. Firl, unveröffentlicht; S. Sommer, Dissertation, Technische Universität München 1971; b) J. Firl, Chem. Ber. 102, 2169, 2177 (1969).
- [9] M. Veith, Acta Crystallogr. B 31, 678 (1975).

Cyclische Wasserspaltung in H_2 und O_2 durch sichtbares Licht mit gekoppelten Redoxkatalysatoren^[**]

Von Kuppuswamy Kalyanasundaram und Michael Grätzel^[*]

Die Wasserstoffentwicklung aus Wasser kann durch Dispersionen geeigneter Edelmetall(oxide) katalysiert werden^[1]. Kürzlich entwickelten wir Redoxkatalysatoren, die zur Sauerstoffherstellung aus Wasser geeignet sind^[2]. RuO₂ erwies sich als optimal für diesen Zweck, da die O_2 -Entwicklung bei geringer Überspannung abläuft^[3]. Wir beschreiben hier ein System mit zwei gekoppelten Redoxkatalysatoren, mit dem sich Wasser cyclisch durch Licht zerlegen läßt.

Das Wasser enthält als Sensibilisator Ru(bpy)₃²⁺, das nach Lichtanregung einen Acceptor (A) reduziert. Zunächst wurde der Lösung nur RuO₂ zugesetzt und der Acceptor so gewählt, daß er nach Reduktion durch eine schnelle Folgereaktion verschwindet. Mit einem solchen System kann die lichtinduzierte Sauerstoffentwicklung aus Wasser getrennt untersucht werden (Schema 1).



Schema 1

Tabelle 1 zeigt die Resultate. Mit allen verwendeten Aczeptoren wird Sauerstoff erhalten. Die Zersetzung der Cobalt(III)-Komplexe nach Reduktion^[4] und die irreversible Photooxidation von Ru(bpy)₃²⁺ durch Tl³⁺^[5] sind bekannt. Ein Vorteil des Tl³⁺-Systems ist die hohe Quantenausbeute ($\phi = 2$) der Ru(bpy)₃²⁺-Oxidation; der pH-Wert muß jedoch relativ niedrig gehalten werden, um die Bildung schwerlöslicher Hydroxid-Komplexe zu verhindern. Für die Sauerstoff-

[*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. K. Kalyanasundaram

Institut de chimie physique, Ecole Polytechnique Fédérale
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt No. 4.061.76.04) sowie von der Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.

entwicklung sind pH-Werte zwischen 4 und 5 erfahrungsgemäßig günstiger. Erstaunlich ist, daß sich Ru(bpy)₃²⁺ auch bei längerer Bestrahlung nicht nennenswert verbraucht. (Die Turnover-Zahl des Sensibilisators ist mindestens 100.) Dies zeigt, daß die Rückreaktion von Ru(bpy)₃³⁺ zu Ru(bpy)₃²⁺ (Schema 2) beträchtlich schneller als die thermische Zersetzung^[6] sein muß. Aus Tabelle 1 geht auch hervor, daß kolloidales RuO₂ wesentlich aktiver ist als die Makrodispersion:

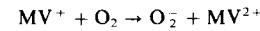
Tabelle 1. Lichtinduzierte O_2 -Entwicklung aus Wasser mit Ru(bpy)₃²⁺ als Sensibilisator und RuO₂ als Katalysator. t = Bestrahlungszeit. Variante A: 50 ml Lösung mit 20 mg RuO₂-Pulver oder 0.3 mg RuO₂-Kolloid; Variante B: 150 ml Lösung mit 50 mg RuO₂-Pulver oder 1.0 mg RuO₂-Kolloid.

Acceptor Formel	c [mol/l]	pH	RuO ₂ - Form	Vari- ante	t [h]	O_2 [ml]
TlCl ₃	$8 \cdot 10^{-3}$	1.6	Pulver	A	0.5	0.3
			Kolloid	A	0.33	0.4
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	10^{-2}	4.8 [a]	Pulver	A	1.5	1.2
			Kolloid	B	3	12.0
[Co(NH ₃) ₅ Br] ²⁺	10^{-2}	4.8	Pulver	B	9	3
			Kolloid	B	9	3.2
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	10^{-2}	4.8	Pulver	A	1.5	0.3
			Kolloid	A	1.5	0.4

[a] Der pH-Wert der Lösungen mit Cobaltkomplexen nimmt während der Bestrahlung zu, was zur Bildung eines braunen Niederschlags führt. Durch Abpuffern mit Acetat kann die Niederschlagsbildung vermieden werden; vgl. auch [9].

mit hundertfach kleinerer Menge wird fast die gleiche Wirkung erreicht. Die kolloidale Dispersion hat auch den Vorteil, daß sie völlig transparent ist.

Bei den Versuchen zur gleichzeitigen lichtinduzierten Wasserstoff- und Sauerstoffherzeugung diente Methylviologen (*N,N'*-Dimethylbipyridin-Dikation, MV²⁺) als Acceptor. MV²⁺ wird durch angeregtes Ru(bpy)₃²⁺ in diffusionskontrollierter Reaktion reduziert^[1e, 7]. Die Reaktionsprodukte (MV⁺, Ru(bpy)₃³⁺) sind thermodynamisch befähigt, Wasser in H_2 und O_2 zu spalten, doch müssen äußerst aktive Redoxkatalysatoren zur Einleitung dieser Prozesse verwendet werden, da die Rückreaktion mit $k = 2.4 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erfolgen kann^[1e]. Wie kürzlich gefunden wurde, reagiert zentrifugiertes kolloidales Pt (10^{-3} mol/l) innerhalb von Mikrosekunden mit MV⁺^[8]; deshalb wurde dieser Katalysator zur H_2 -Entwicklung benutzt. Zur Katalyse der O_2 -Entwicklung durch Ru(bpy)₃³⁺ verwendeten wir RuO₂. Bei Belichtung einer wässrigen Lösung von 10^{-4} mol/l Ru(bpy)₃²⁺ und $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ MV²⁺ bei pH = 4.7 in Gegenwart von RuO₂ (50 mg/150 ml wenn makrodispers, 1 mg/150 ml wenn kolloidal) und kolloidalem Pt (4.5 mg/150 ml) wird nun tatsächlich die simultane Entwicklung von H_2 und O_2 beobachtet. Durch 3 h Belichtung von 150 ml Lösung mit einer 250 W-Projektionslampe entstehen 0.3 ml O_2 und 0.6 ml H_2 . Blindversuche zeigten, daß hierfür beide Redoxkatalysatoren erforderlich sind. Während dieser Zeit werden weniger als 5% des Ru(bpy)₃²⁺ verbraucht, was den cyclischen Charakter der Wasserspaltung belegt. Offenbar sind die beiden Katalysatoren spezifisch genug, um einen Kurzschluß der Rückreaktion an einer oder der anderen Partikel sorte zu verhindern. Auch scheint die Ladungsübertragung von MV⁺ auf Pt erfolgreich mit der O_2 -Reduktion nach



zu konkurrieren. Aus diesem Befund leiten wir die in Schema 2 wiedergegebene Reaktionsfolge ab.

Die Wasserzersetzung in einem Vier-Quanten-Prozeß durch sichtbares Licht ist demnach zweifellos möglich. In