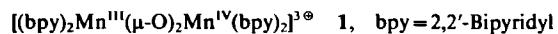
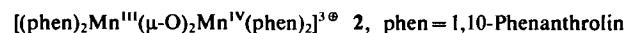


- abdestilliert und der Rückstand mit einer konzentrierten wäßrigen NaCl-Lösung behandelt. Nach Extraktion mit Ethylacetat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das rohe Thiazolidin in 3 mL Acetonitril gelöst und langsam zu einer Lösung von 1.2 Moläquivalenten $HgCl_2$ in 30 mL Acetonitril/H₂O (4:1) gegeben. Nach 30 min Röhren wird die Mischung filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeengt, 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 Diastereomereneinheit des chromatographisch isolierten Addukts durch 80 MHz-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. Segmuller, *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** ($R=SiMe_3$), sondern auf **5b** ($R=H$).
- [11] 16: 40% Gesamtausbeute, opt. inaktiv ($c=0.95$, MeOH oder $CHCl_3$); ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta=2.29$ (br., 2H; 2OH), 3.27 (br., 2H; 2OH), 3.61 (m, 4H; 2CH₂OH), 3.84 (s, 4H; 4CH-OBn), 4.05 (s, 2H; 2CH-OH), 4.57 (AB-System, $J=11.4$ Hz, 4H; 2CH₂Ph), 4.64 (AB-System, $J=10.8$ Hz, 4H; 2CH₂Ph), 7.26 (s, 20H; 4Ph); ¹³C-NMR (20.115 MHz, C_6D_6): $\delta=64.41$ (t; CH₂OH), 72.56 (d; CH-O), 73.70 (d; CH-O), 74.01 (d; CH-O), 80.01 (t; CH₂Ph), 80.27 (t; CH₂Ph), 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; CH₂CHO), 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 S_N2 -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 (NH₂).
- [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 CH₂-O), 2.66 (dd, $J=4.0$ Hz, $J=4.2$ Hz, 1H; 1H von CH₂-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; CH₂Ph), 4.68 (AB-System, $J=12.0$ Hz, 2H; CH₂Ph), 4.98 (d, $J=5.0$ Hz; CH-OBn), 7.27 (m, 11H; Aryl-H), 7.78 (d, $J=3.2$ Hz, 1H; 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.

den, konnte bisher keine O₂-Entwicklung beobachtet werden^[9-12]. *Calvin* berichtete zwar, daß Wasser in Gegenwart des di- μ -oxo-überbrückten zweikernigen Mangankomplex-Ions **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 Kalomelelektrode (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 $(NH_4)_2[(Ce(NO_3)_6]$ **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 5 Å gefüllten 1.5 m-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 ¹⁸O¹⁶O⁺/¹⁶O₂ laut Massenspektrum 2.16%, während sich

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 wurden

[*] 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)

für den Luftsauerstoff ein Wert von 0.3% ergab. Daß der theoretische Wert von 3.87% nicht erreicht wurde, dürfte auf die im Spektrometer mitgemessene Umgebungsluft zurückzuführen sein.

Tabelle 1. O₂-Bildung mit Hilfe zweikerniger Mangankomplexe in Argon-Atmosphäre bei 20°C. Die Ausbeuten wurden jeweils nach 4 h bestimmt [a].

Komplex	Lösungsmittel	Ausbeute an O ₂ [µL] ohne Röhren	Ausbeute an O ₂ [µL] mit Röhren
1 · (ClO ₄) ₃	Wasser	94	148
	0.1 N HNO ₃	101	171
	0.1 N NaOH	113	144
2 · (ClO ₄) ₃	Wasser	26	32
	0.1 N HNO ₃	29	39
	0.1 N NaOH	14	32

[a] $1.81 \cdot 10^{-4}$ mol 1 · (ClO₄)₃ bzw. 2 · (ClO₄)₃, $3.6 \cdot 10^{-3}$ mol 3, Volumen der Lösung 10 mL.

Tabelle 1 gibt die Menge an O₂ an, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen jeweils in 4 h freigesetzt wurden. Die mit einer Warburg-Apparatur gemessene Zeitabhängigkeit der O₂-Entwicklung ist in Abbildung 1 dargestellt. Wiederholte Messungen ergaben, daß die Ergebnisse reproduzierbar sind. Es zeigte sich, daß in einer gerührten Reaktionsmischung mehr O₂ gebildet wird und daß der pH-Wert der Lösung praktisch keinen Einfluß auf die Bildung von O₂ hat. Daraus läßt sich folgern, daß nicht OH⁻-Ionen, sondern H₂O-Moleküle oxidiert werden. Ce^{IV} wird während der Oxidation verbraucht, so daß die Geschwindigkeit der O₂-Bildung mit der Zeit abnimmt (Abb. 1). Der Befund, daß 1 ein wirksamerer Katalysator ist als 2 (Tabelle 1), ist in Einklang mit der leichteren Oxidierbarkeit von 1. Da das Standardpotential von Ce^{III}/Ce^{IV} nicht deutlich positiver ist als das des Paars Mn^{III}Mn^{IV}/Mn^{IV}Mn^{IV}, ist für die Oxidation von 1 und 2 ein großer Überschuß an 3 notwendig.

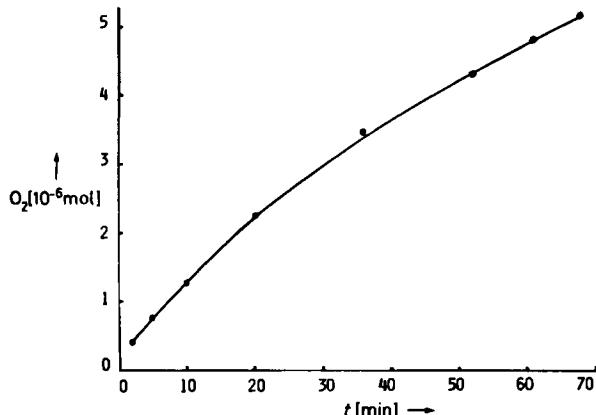


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der O₂-Entwicklung bei 25°C unter Röhren. $4.5 \cdot 10^{-6}$ mol 1 · (ClO₄)₃, $1.82 \cdot 10^{-4}$ mol 3, 0.1 N HNO₃, Volumen der Lösung 1 mL.

Aus den Redoxpotentialen der Komplexe 1 und 2 folgt, daß sie bei der Oxidation von Wasser nur als 1e-Überträger wirken können. Da für die Bildung eines O₂-Moleküls vier Elektronen benötigt werden, ist eine erfolgreiche Wasser-oxidation nur möglich, wenn die 1e-Prozesse effizient gekoppelt werden können. Dies ist offensichtlich nicht in homogener, wohl aber in heterogener Phase der Fall.

Das hier beschriebene heterogene System zur Wasser-oxidation interessiert im Zusammenhang mit der O₂-Darstellung bei der Photosynthese, für die bereits vorgeschla-

gen wurde^[1,6-8], daß die mikroheterogene Umgebung der Manganzentren und deren große räumliche Nähe für die Wasserspaltung essentiell sind. Es ist vorstellbar, daß durch die Oxidation von vier benachbarten Ionen 1 oder 2 auf der Oberfläche ein Zentrum mit 4e-Mangel gebildet wird, das zur Oxidation zweier schwach gebundener Wassermoleküle führt.

Eingegangen am 12. Mai,
ergänzte Fassung am 16. Juni 1986 [Z 1767]

- [1] M. Kaneko, A. Yamada, *Adv. Polym. Sci.* 55 (1984) 1.
- [2] J. Kiwi, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 860; *ibid.* 91 (1979) 659 bzw. 18 (1979) 624.
- [3] J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3855.
- [4] M. Kaneko, N. Takabayashi, A. Yamada, *Chem. Lett.* 1982, 1647.
- [5] R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1986, im Druck.
- [6] L. G. Lawrence, D. T. Sawyer, *Coord. Chem. Rev.* 27 (1978) 173.
- [7] K. Sauer, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 249.
- [8] Govindjee, T. Kambara, W. Coleman, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 187.
- [9] M. Calvin, *Science* 184 (1974) 375.
- [10] D. T. Sawyer, M. E. Bodini, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6588.
- [11] G. Porter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 362 (1978) 281.
- [12] A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 147.
- [13] S. R. Cooper, M. Calvin, *Science* 185 (1974) 376.
- [14] G. Renger (Hrsg.): *Photosynthetic Water Oxidation*, Academic Press, London 1978, S. 229.
- [15] S. R. Cooper, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6623.
- [16] M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 257.

Stabilisierung von Carbenium-Ionen in Flüssigkristallen**

Von Gerhard R. Bauer, Franz Dickert* und Albert Hammerschmidt

Professor Walther Jaenicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Üblicherweise werden Carbenium-Ionen in nicht nucleophilen Lösungsmitteln hergestellt^[1-3]. Ob auch gerichtete Phasen stabilisierend wirken können, sollte sich besonders vorteilhaft an der Bildung des nahezu planaren Trityl-Ions Ph₃C⁺ aus dem tetraedrischen Ph₃CX in nematischen Flüssigkristallen untersuchen lassen. Der Einfluß gerichteter Phasen als Lösungsmittel auf chemische Reaktionen beschränkt sich meist auf Viskositäteffekte^[4,5]. Andere Phänomene werden nur selten beobachtet^[6,7].

Es wurde das Dissoziationsgleichgewicht (a) von 4-Methoxytriphenylmethyltrifluoracetat 1 in einer nematischen Phase (Licristal 1052 Merck = eutektisches Gemisch von 4 und 5) untersucht.



Das Gleichgewicht (a) läßt sich über die charakteristische Absorption des Carbenium-Ions 2 bei 481 nm verfol-

[*] Prof. Dr. F. Dickert, Dipl.-Chem. G. R. Bauer, Dr. A. Hammerschmidt
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Ermöglichung der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen danken wir Prof. Dr. H. Hoffmann, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bayreuth.