

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 eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt der fast reine Aldehyd zurück.

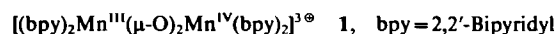
- [6] Hier wie bei den anderen Syntheseschritten von Schema 1 wurde die Produktverteilung in der Reaktionsmischung und die Diastereomerenreinheit des chromatographisch isolierten Addukts durch 80MHz-NMR-Spektroskopie bestimmt. Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer Massen- und NMR-Spektren (bei 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): $\nu=1735\text{ cm}^{-1}$; ^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): $\nu=2120\text{ cm}^{-1}$; **20**: 82%; IR (Film): $\nu=3320, 3390\text{ cm}^{-1}$ (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.

O_2 -Erzeugung durch Oxidation von Wasser mit Mangankomplexen als Heterogenkatalysatoren

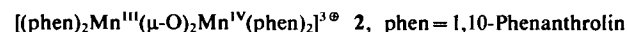
Von Ramasamy Ramaraj, Akira Kira und Masao Kaneko*

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 O_2 -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 H_2O -Liganden über die Stufe eines verbrückenden Peroxy-Liganden letztlich zu O_2 oxidiert werden.



Wir stellten nun fest, daß di- μ -oxo-verbrückte, zweikernige Mangankomplexe in Wasser suspendiert (heterogene Katalyse) in Gegenwart von Oxidationsmitteln wie $\text{Ce}(\text{IV})$ -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 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}$ -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 O_2 gebildet wird. Eine wäßrige Mischung, die das Perchlorat von **1** oder **2** zum Teil gelöst, zum Teil als Feststoff suspendiert enthält, wird von gelöstem O_2 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 O_2 identifiziert. Die Menge an freigesetztem O_2 wurde als Differenz der Gesamtmenge an O_2 und der Menge an in der restlichen Luft im Reaktionsgefäß enthaltenem O_2 bestimmt. Das verwendete Wasser enthielt 1.9% H_2^{18}O . Im freigesetzten Gas betrug das Verhältnis $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^\oplus / ^{16}\text{O}_2^\oplus$ 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)

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 Rühren	mit Rühren
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 $1 \cdot (\text{ClO}_4)_3$ bzw. $2 \cdot (\text{ClO}_4)_3$, $3.6 \cdot 10^{-3}$ mol **3**, Volumen der Lösung 10 mL.

Tabelle 1 gibt die Menge an O_2 an, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen jeweils in 4 h freigesetzt wurden. Die mit einer Warburg-Apparatur gemessene Zeitabhängigkeit der O_2 -Entwicklung ist in Abbildung 1 dargestellt. Wiederholte Messungen ergaben, daß die Ergebnisse reproduzierbar sind. Es zeigte sich, daß in einer gerührten Reaktionsmischung mehr O_2 gebildet wird und daß der pH-Wert der Lösung praktisch keinen Einfluß auf die Bildung von O_2 hat. Daraus läßt sich folgern, daß nicht OH^\ominus -Ionen, sondern H_2O -Moleküle oxidiert werden. Ce^{IV} wird während der Oxidation verbraucht, so daß die Geschwindigkeit der O_2 -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 Paares $Mn^{III}Mn^{IV}/Mn^{IV}Mn^{IV}$, ist für die Oxidation von 1 und 2 ein großer Überschuß an 3 notwendig.

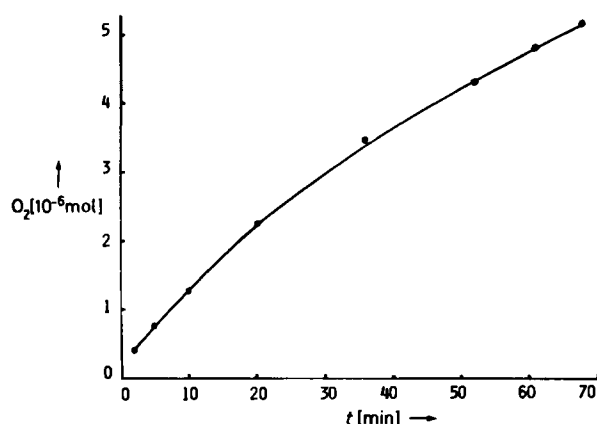


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der O_2 -Entwicklung bei 25°C unter Rühren.
 $4.5 \cdot 10^{-6}$ mol $1 \cdot (ClO_4)_3$, $1.82 \cdot 10^{-4}$ mol 3, 0.1 N HNO_3 , Volumen der Lösung
 1 mL.

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 Wasseroxidation 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 O_2 -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.

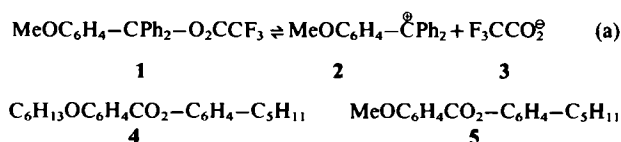
Stabilisierung von Carbenium-Ionen in Flüssigkristallen**

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 Ph_3C^+ aus dem tetraedrischen Ph_3CX in nematischen Flüssigkristallen untersuchen lassen. Der Einfluß gerichteter Phasen als Lösungsmittel auf chemische Reaktionen beschränkt sich meist auf Viskositätseffekte^[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.