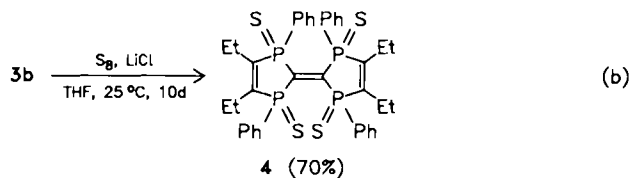


Tabelle 1 enthält die spektroskopischen Daten der Verbindungen **3a-c**. Um die neuen Verbindungen vollständiger zu charakterisieren, setzten wir **3b** gemäß Gleichung (b) zum Tetrasulfid **4** um, an dem eine Röntgenstruktur-



analyse durchgeführt wurde (Abb. 1)<sup>[7]</sup>. Die CC-Doppelbindungen sind vollständig lokalisiert. Die beiden fünfgliedrigen Ringe sind nahezu planar, doch leicht gegeneinander gedreht (Diederwinkel 4.22(7)°). Die Torsion der

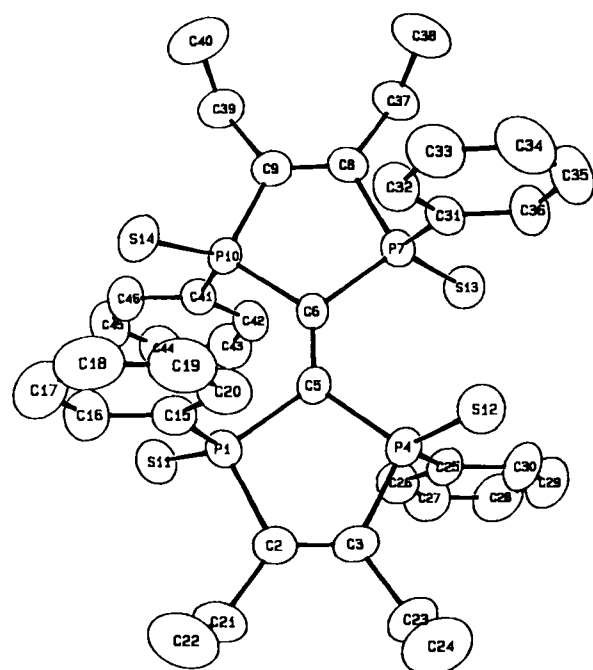


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [7]. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S11-P1 1.934(1), S12-P4 1.932(1), S13-P7 1.937(1), S14-P10 1.936(1), P1-C2 1.815(3), P1-C5 1.862(3), P1-C15 1.812(3), P4-C3 1.796(3), P4-C5 1.846(3), P4-C25 1.813(4), P7-C6 1.853(3), P7-C8 1.800(3), P7-C31 1.811(3), P10-C6 1.856(3), P10-C9 1.809(3), P10-C41 1.815(3), C2-C3 1.325(4), C2-C21 1.520(4), C3-C23 1.529(5), C5-C6 1.342(4), C8-C9 1.340(4), C8-C37 1.502(4), C9-C39 1.511(4), (C-H) 0.97(13); C2-P1-C5 98.7(1), C3-P4-C5 99.2(1), C6-P7-C8 99.4(1), C6-P10-C9 98.9(1), P1-C2-C3 116.8(2), P4-C3-C2 117.9(2), P1-C5-P4 107.2(1), P1-C5-C6 125.6(2), P4-C5-C6 127.2(2), P7-C6-P10 107.2(1), P7-C6-C5 126.3(2), P10-C6-C5 126.5(2), P7-C8-C9 117.0(2), P10-C9-C8 117.3(2).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **3a-c** und **4** (NMR-Spektren in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

<b>3a</b> : <sup>31</sup> P-NMR: δ = 47.4; <sup>13</sup> C-NMR: δ = 15.03 (m, CH <sub>3</sub> ), 142.47 (s, MeC=CMe), 157.7 (s, P <sub>2</sub> C=CP <sub>2</sub> ); MS (EI, 70 eV): m/z 565 (M <sup>+</sup> + 1, 100%)
<b>3b</b> : <sup>31</sup> P-NMR: δ = 44.0; <sup>13</sup> C-NMR: δ = 14.23 (s, CH <sub>3</sub> ), 23.17 (m, CH <sub>2</sub> ), 149.45 (s, EtC=CEt), 157.7 (s, P <sub>2</sub> C=CP <sub>2</sub> ); MS (EI, 70 eV): m/z 620 (M <sup>+</sup> , 100%)
<b>3c</b> : <sup>31</sup> P-NMR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = 63.2; <sup>13</sup> C-NMR: δ = 148.30 (s, PhC=CPh), 156.76 (s, P <sub>2</sub> C=CP <sub>2</sub> ); MS (EI, 70 eV): m/z 812 (M <sup>+</sup> , 100%)
<b>4</b> : <sup>31</sup> P-NMR: δ = 48.9; MS (EI, 70 eV): m/z 748 (M <sup>+</sup> , 20%), 716 (M <sup>+</sup> - S, 15%), 684 (M <sup>+</sup> - 2S, 21%), 639 (M <sup>+</sup> - PhS, 60%), 607 (M <sup>+</sup> - PhS <sub>2</sub> , 55%), 576 (M <sup>+</sup> + H - PhS <sub>2</sub> , 51%), 431 (100%)

zentralen C=C-Bindung ist zweifellos auf die sterische Belastung zurückzuführen. Die Schwefelatome sind all-*trans* angeordnet.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in Schlenk-Rohren unter Argon durchgeführt.

**3a-c**: Eine Mischung von 8 mmol **1** und 17 mmol Lithium in THF wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Lithium vollständig auflöst. Die Lösung wird auf 50 °C erhitzt und tropfenweise mit 0.41 mL (4 mmol) C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> versetzt. Die Reaktion setzt unverzüglich ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Rückstand, der an Silicagel mit einem entgasten Hexan/Toluol-Gemisch (80/20) chromatographiert wird.

**4**: Eine Mischung aus 0.5 g (0.8 mmol) **3b**, 0.15 g S<sub>8</sub> und 0.1 g LiCl wird in 15 mL THF 10 d bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Silicagel mit Toluol chromatographiert. Ausbeute: 0.4 g (70%). Kristalle können aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten werden.

Eingegangen am 6. April 1988 [Z 2694]

- [1] Neuere Übersichten zu diesem Gebiet: D. O. Cowan, F. M. Wiygul, *Chem. Eng. News* 64 (1986) Nr. 29, S. 28; J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 261; R. L. Greene, G. B. Street, *Science (Washington D.C.)* 226 (1984) 651; M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature (London)* 309 (1984) 119. Erst kürzlich wurde mit κ-(ET)<sub>2</sub>[Cu(NCS)<sub>2</sub>] [ET = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen] eine supraleitende Substanz mit einer Sprungtemperatur von 10.4 K bei Atmosphärendruck entdeckt; siehe hierzu: H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1988, 55; K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, M. A. Beno, J. M. Williams, C. S. Cariss, G. W. Crabtree, M.-H. Whangbo, M. Evain, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 965.
- [2] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *Chem. Commun.* 1970, 1453; F. Wudl, D. Wobshall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 670; D. L. Coffen, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2633; D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2258; R. Zahradnik, P. Carsky, S. Hünig, G. Kiesslich, D. Scheutzw, *Int. J. Sulfur Chem.* 6 (1971) 109; S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast, D. Scheutzw, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 310.
- [3] E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7376; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 671; *J. Org. Chem.* 40 (1975) 387.
- [4] R. D. McCullough, G. B. Kok, K. A. Lerstrup, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4115.
- [5] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 548.
- [6] C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3; C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* 5 (1986) 623.
- [7] **4**: Geeignete Einkristalle wurden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten. Raumgruppe P1̄, a = 9.635(2), b = 11.391(2), c = 20.917(3) Å, α = 79.58(1), β = 87.61(1), γ = 65.48°. V = 2052.78(85) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber</sub> = 1.372 g cm<sup>-3</sup>, μ = 5.4 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 884. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßtemp. 18 ± 1 °C. MoKα-Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å). 5641 unabhängige Reflexe, Strukturlösung mit Direkten Methoden unter Verwendung des Enraf-Nonius-SDP-Programmpakets. Die Kristalle enthalten ein schlecht definiertes Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pro Formeleinheit. H-Atome verfeinert mit festen, 1.3mal so großen isotropen Temperaturfaktoren wie die der C-Atome, an die sie gebunden sind. R(R<sub>w</sub>) = 0.050 (0.075), GOF = 1.52. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 125, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Diisocyan\*\*

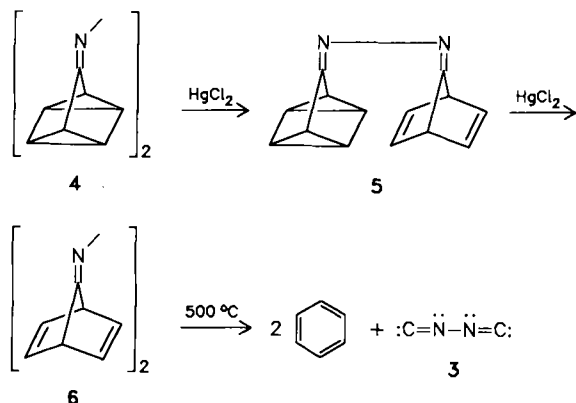
Von Thomas van der Does und Friedrich Bickelhaupt\*

Das Cyanradikal CN<sup>•</sup> kann sich mit anderen Radikalen R<sup>•</sup> sowohl über C als auch über N vereinigen; dabei ent-

[\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. T. van der Does  
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

[\*\*] Wir danken Herrn R. F. Schmitz, Amsterdam, für die schwierige Aufnahme des Massenspektrums.

stehen entweder die Nitrile RCN oder die Isocyanide RNC<sup>[1,2]</sup>. Mit sich selbst dagegen dimerisiert es nur über C zu Dicyan NCCN **1**, das bereits seit 1815 bekannt ist<sup>[3]</sup>; seine Isomere Cyanisocyan NCNC **2** und Diisocyan CNNC **3** sind unseres Wissens weder durch CN<sup>•</sup>-Dimerisierung noch auf anderen Wegen hergestellt worden. Nach theoretischen Berechnungen<sup>[4]</sup> könnte dies thermodynamisch begründet sein: **2** und **3** sind um 17 bzw. 65 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil als **1**. Unsere Arbeiten über Phosphaalkene<sup>[5a]</sup>, und zwar insbesondere über 7-Norbornadienylidenphosphane<sup>[5b]</sup>, haben auch zur Untersuchung der entsprechenden Stickstoffanaloga geführt; dabei fanden wir die erste Möglichkeit zur Synthese von **3**, dem mit Abstand instabilsten der drei Isomere, durch cheletrope Eliminierung aus dem Azin **6**.



Cheletrope Eliminierungen aus Norbornadienen verlaufen besonders leicht, wenn hierbei neben Benzol ein zweites stabiles Fragment entsteht<sup>[6]</sup>. Bei Norbornadienonen ist dies das äußerst stabile Kohlenmonoxid, und die Fragmentierung tritt hier schon unterhalb von -70°C auf. Dagegen werden Arylisocyanide aus *N*-Arylnorbornadien-7-ylidenaminen (bei 20–80°C<sup>[5b,6d]</sup>) sowie aus entsprechenden Benzonorbornadienderivaten (ca. 120°C<sup>[7]</sup>) erst bei wesentlich höherer Temperatur abgespalten. Nach diesem Prinzip kann **6** als Ausgangsmaterial für **3** dienen. Wir erhielten **6** durch katalytische Isomerisierung von **4**<sup>[6d,8]</sup> in 65% Ausbeute; als Katalysator diente Sublimat, das nach Rood und Klumpp für die Umlagerung von Quadricyclanen in Norbornadiene besonders geeignet ist<sup>[9]</sup>. Erwartungsgemäß verläuft die Isomerisierung von **4** zu **6** stufenweise über **5**, das im Reaktionsgemisch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

In Lösung ([D<sub>8</sub>]Toluol) zersetzte sich **6** unter Polymerisation oberhalb von 80°C, wobei weder Benzol noch andere lösliche Stoffe gebildet wurden. Daher wurde **6** der Blitzvakuumthermolyse unterworfen; die Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Bei 300–450°C wurde nahezu quantitativ ein Gemisch aus **6**, Benzol und **3** erhalten; das Monofragmentierungsprodukt *N*-Isocyanonorbornadien-7-ylidenamin wurde nicht gefunden. Ab 500°C war die Umsetzung von **6** vollständig. Da sich **3** oberhalb von -30°C unter Bildung eines braunen Polymers zersetzte<sup>[10]</sup>, wurden die flüchtigen Produkte bei niedriger Temperatur zusammen mit [D<sub>8</sub>]Toluol in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes NMR-Probenrohr kondensiert. Bei -65°C wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur die Resonanz von Benzol (δ=7.07) beobachtet, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum neben der von Benzol (δ=128.5) nur eine Resonanz bei δ=172, die bei -30°C verschwand. Wir ordnen dieses Signal den C-Atomen von

**3** zu, da es in dem für Isocyanide typischen Gebiet liegt<sup>[11]</sup>; die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanz von **1**, die unseres Wissens noch nicht gemessen wurde, fanden wir bei δ=93. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal von **3** ist scharf (Δν<sub>1/2</sub>=1.2 Hz) und zeigt nicht die bei Isocyaniden übliche <sup>14</sup>N-Kopplung<sup>[14]</sup>. Auch im <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum<sup>[14]</sup> unterscheidet sich **3** (δ=-239, Standard externes MeNO<sub>2</sub> (δ=0)) charakteristisch von **1** (δ=-118)<sup>[15]</sup>; auch hier verschwindet das Signal von **3** oberhalb von -30°C. **3** wurde darüber hinaus massenspektrometrisch nachgewiesen (siehe Experimentelles). Das Molekülion C<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>•+</sup> ist der Basispeak, und die Intensität der Fragment-Ionen unterscheidet sich deutlich von der der Fragment-Ionen von **1**<sup>•+</sup><sup>[16]</sup>.

Wegen ihrer großen Flüchtigkeit, ihrer Zersetzlichkeit in Lösung und ihrer spektralen Daten kann die neue Verbindung eindeutig als Diisocyan **3** identifiziert werden. Die Reaktivität dieser neuen Spezies wird derzeit untersucht. Wir möchten aber bereits jetzt auf die hohe thermische Stabilität von **3** in der Gasphase hinweisen. Normalerweise lagern Isocyanide teilweise schon ab 200°C in die entsprechenden Nitrile um<sup>[17]</sup>; dagegen liefert **3** selbst bei 500°C kein **1**. Diese überraschende Stabilität der N–N-Bindung von **3** könnte durch ihren theoretisch vorhergesagten Doppelbindungscharakter<sup>[4]</sup> erklärt werden.

### Experimentelles

**6**: Eine Lösung von 340 mg (1.63 mmol) **4** [6d, 8] und 200 mg (0.74 mmol) HgCl<sub>2</sub> in 25 mL Chloroform wird 24 h gerührt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand mit Toluol extrahiert, filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird sublimiert (50–60°C, 10<sup>-5</sup> mbar) und liefert 222 mg (1.07 mmol, 65%) **6** als farblose Kristalle (Fp=140–142°C (Zers.)). MS (70 eV): *m/z* 208 (5%); Hochauflösung: gef. 208.1005, ber. 208.1000, 130 (8%), 104 (30%), 78 (100%), 77 (32%). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ=6.88 (m, 4H), 6.79 (m, 4H), 4.47 (m, 2H), 4.01 (m, 2H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.89 MHz): δ=180.1 (s), 139.7 (d, <sup>1</sup>J(CH)=178.5 Hz), 138.5 (d, <sup>1</sup>J(CH)=178.5 Hz), 51.6 (d, <sup>1</sup>J(CH)=153 Hz), 47.6 (d, <sup>1</sup>J(CH)=156 Hz). <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Doppelresonanzexperimente bestätigten die erwarteten Kopplungen. - Korrekte C,H,N-Analyse. - Wenn man das Reaktionsgemisch nach etwa 3 h eindampft und in CDCl<sub>3</sub> löst, beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Signalen von **4** und **6** die von **5**: δ=6.95 (m, 2H), 6.89 (m, 2H), 4.76 (m, 1H), 4.09 (m, 1H), 2.05 (br. s, 5H), 1.57 (m, 1H).

**3**: In einem Blitzvakuumthermolyseapparat [18] werden 100 mg (0.48 mmol) **6** bei 10<sup>-5</sup> mbar auf 50–60°C erwärmt und in ca. 30 h durch eine heiße Röhre sublimiert (Aluminiumoxid, 25 cm Länge, 1.5 cm Durchmesser, 500°C). Die Produkte werden in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) aufgefangen. Danach wird die Kühlfalle aus dem Bad entfernt, und die flüchtigen Produkte (**3**, Benzol) werden in eine zweite, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Dann wird *n*-Pentan aufdestilliert und das Gemisch langsam erwärmt. Bei -30°C beginnt die Abscheidung brauner Flocken, die nach einigen Stunden bei 0°C beendet ist. Nach Abdampfen von Pentan und Benzol bleiben 14 mg eines braunen Pulvers zurück (berechnet als (CN)<sub>2</sub> [10]: 60% Ausbeute). Zum Messen der NMR-Spektren werden wie oben beschrieben die flüchtigen Produkte und danach [D<sub>8</sub>]Toluol in ein angeschmolzenes NMR-Probenrohr destilliert; dieses wird anschließend abgeschmolzen. - Zur massenspektrometrischen Untersuchung wird das Pyrolysat nach der Destillation in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Röhre (siehe oben) durch eine Kapillare mit dem direkten Einlaßsystem eines Varian-MAT-CH-5-DF-Massenspektrometers verbunden und im Kryostaten erwärmt. Ab -140°C werden die Signale von **3** (ohne Benzolsignale) gemessen; ab -100°C kommt das Benzolspektrum hinzu. MS (70 eV): *m/z* 52 (100%); Hochauflösung: gef. 52.0059, ber. 52.0061, 53 (2.7%), 38 (2.7%), 26 (14%), 24 (23%).

Eingegangen am 8. Februar,  
ergänzte Fassung am 21. März 1988 [Z 2610]

- [1] Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyano Group*. Wiley, London 1970.
- [2] G. Tennant, *Compr. Org. Chem.* 1979, Nr. 2, S. 385.
- [3] L. J. Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)* 95 (1815) 175.
- [4] M. Sana, G. Leroy, *J. Mol. Struct.* 76 (1981) 259.
- [5] a) T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 515; b) T. van der Does, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781, zit. Lit.; b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 83 (1971) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 529; C. W.

- L. Mock in A. P. Marchand, R. E. Lehr (Hrsg.): *Pericyclic Reactions*, Vol. 2, Academic Press, New York 1977, S. 141; d) A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2544; e) R. W. Hoffmann, W. Barth, R. Schüttler, B. Mayer, *ibid.* 119 (1986) 3297.
- [7] R. S. Atkinson, M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 2619, zit. Lit.
- [8] H. Sauter, H.-G. Hörster, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 991.
- [9] I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 103 (1984) 303.
- [10] Aus der Elementaranalyse (gef. C 50.16, H 2.12, N 41.37; (CN)<sub>x</sub>, ber. C 46.14, N 53.86) kann man lediglich schließen, daß das Verhältnis C:N (1.4:1) ungefähr dem erwarteten entspricht; möglicherweise sind noch andere Stoffe eingebaut oder eingeschlossen. Das aus 1 bei höherer Temperatur gebildete braune Paracyan (CN)<sub>x</sub> [11] ist ebenfalls schwierig zu analysieren [11b]. Es sei hier darauf hingewiesen, daß Diisocyanmethan CH<sub>2</sub>(NC)<sub>2</sub>, genau wie 3, bei -30°C polymerisiert [12].
- [11] a) T. K. Brotherton, J. W. Lynn, *Chem. Rev.* 59 (1959) 841; b) L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* 1954, 931.
- [12] R. Neidlein, *Angew. Chem.* 76 (1964) 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 382.
- [13] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Res.* 6 (1974) 45.
- [14] B. E. Mann in R. K. Harris, B. E. Mann (Hrsg.): *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1983, S. 96, zit. Lit.
- [15] D. Herbison-Evans, R. E. Richards, *Mol. Phys.* 8 (1964) 19.
- [16] *NBS Library Compilation*, disk library number 55, Finnigan Corporation, San José, CA, USA 1984.
- [17] a) Siehe [1], S. 859; b) W. Reichen, C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2618; c) C. Wentrup, U. Stutz, H. J. Wollweber, *Angew. Chem.* 90 (1978) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 688, zit. Lit.
- [18] P. A. Kraakman, E. T. J. Nibbering, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 43 (1987) 5109, zit. Lit.

## Photochemische Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> in wäßriger Lösung in Gegenwart von CdS/Pt/RuO<sub>2</sub>-Partikeln sowie des Anions [Ru(Hedta)N<sub>2</sub>]<sup>o</sup> als Katalysator

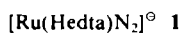
Von Mirza M. Taqui Khan\*, Ramesh C. Bhardwaj und C. Bhardwaj

Die Reduktion von koordiniertem Distickstoff zu Ammoniak bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist in den letzten Jahren häufig untersucht worden<sup>[1-3]</sup>. In allen Fällen verlief die Reduktion zu NH<sub>3</sub> oder N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> jedoch entweder stöchiometrisch oder erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln wie Natriumdihydronaphthylid<sup>[4]</sup>, Aluminium<sup>[5]</sup>, Ti(OH)<sub>2</sub>, V<sup>II</sup>, Mo<sup>III</sup>, Nb<sup>III</sup> und Ta<sup>III</sup><sup>[6,7]</sup> oder mußte elektrochemisch<sup>[8]</sup> bewerkstelligt werden. Geringe Ausbeuten an Ammoniak und Hydrazin wurden kürzlich durch einen Protonierungs/Elektrolyse-Cyclus unter Anwendung von [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] gewonnen<sup>[9,10]</sup>. Außerdem wurde über die Umsetzung von N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> in Gegenwart von Ruthenium auf Aktivkohle mit 32 Gew.-% Kalium bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur berichtet<sup>[11]</sup>. Auf diese Weise wurden 0.011 mmol NH<sub>3</sub> pro Gramm Katalysator und Tag gewonnen<sup>[11]</sup>. Die Photoreduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> gelang auch mit TiO<sub>2</sub> oder Fe-dotiertem TiO<sub>2</sub><sup>[12]</sup> oder mit einer Galliumphosphid-Photokathode<sup>[13]</sup> und einer oxidierbaren Anode. Alle diese Photoreduktionen verlaufen über einen komplizierten, nur wenig verstandenen Mechanismus und verbrauchen große Mengen Anodenmaterial.

Eine wirklich katalytische Reduktion von Distickstoff bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur gelang jedoch bisher nicht. Ein offensichtliches Hindernis bestand in der mangelnden Verfügbarkeit von Redox-Elektronen,

deren Potential zur Reduktion von koordiniertem Distickstoff ausreicht. Solche Elektronen ließen sich bisher nur mit großem Energieaufwand in Form von elektrischem Strom oder aber mit großem Aufwand an teuren Reduktionsmitteln erzeugen<sup>[2]</sup>. Das Problem könnte möglicherweise durch ein photokatalytisch wirksames System gelöst werden, das Photoelektronen zur Reduktion von koordiniertem Distickstoff zur Verfügung stellt.

Wir berichten hier über die photochemische Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> bei 1 atm N<sub>2</sub> und 30°C in wäßriger Lösung. Diese Reaktion gelingt in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems CdS/Pt/RuO<sub>2</sub> (Anregung durch sichtbares Licht; λ = 505 nm) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-ruthenium(II)-Komplex 1



Hedta = Trianion der Ethylendiamintetraessigsäure

Die Ausbeute an Ammoniak betrug etwa 6.8 mol pro mol Katalysator 1 und Stunde. In Abwesenheit von 1 bewirkten die CdS/Pt/RuO<sub>2</sub>-Teilchen die Photolyse des Wassers<sup>[14]</sup>. In Abwesenheit von CdS/Pt/RuO<sub>2</sub> fand keine Reduktion von Distickstoff statt. 1 wurde nach 24 h unverändert zurückgewonnen; das wurde durch Elementaranalyse, Elektronen- und Schwingungsspektren des Komplexes sowie durch Cyclovoltammogramme vor und nach den N<sub>2</sub>-Reduktionsexperimenten belegt.

Die Experimente zur photokatalytischen Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> wurden in einer wasserummantelten Glaszelle in wäßriger Lösung bei 30°C durchgeführt. Zunächst wurden 100 mg CdS/Pt/RuO<sub>2</sub>-Pulver in einer 100-mL-Glaszelle in 25 mL einer wäßrigen Lösung von 1 suspendiert. Anschließend wurde das System mit 505-nm-Licht, entsprechend der Bandlücke des Photokatalysators von 2.2 eV, bestrahlt. Dazu diente eine 250-W-Xenonlampe mit 505-nm-Filter. CO<sub>2</sub>-freier Stickstoff wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 150 mL min<sup>-1</sup> eingeleitet; das reichte aus, um während der gesamten Versuchsdauer eine vollständige Sättigung der Lösung mit N<sub>2</sub> zu gewährleisten. Während der Reaktion wurde das N<sub>2</sub>-Gas durch Rühren gleichmäßig in der Lösung verteilt. Der größte Teil des gebildeten Ammoniaks ging in Lösung, bevor es in die mit Salzsäure beschickten Fallen entwich. Die Gesamtmenge an produziertem Ammoniak – in der Reaktionszelle und in den Fallen – wurde spektrophotometrisch nach Nessler bestimmt. In Abbildung 1 ist die Geschwindigkeit der Ammoniakbildung gegen die Reaktionsdauer – für verschiedene Konzentrationen des N<sub>2</sub>-Komplexes 1 – aufgetragen. Die Ammoniakausbeute erreicht nach etwa 12 h ein Maximum; die Reaktion dauert mit leichten Abnahmen der Ausbeute bis zu 24 h. Nach Absorption des Ammoniaks besteht das Gas in den Fallen aus O<sub>2</sub> neben N<sub>2</sub> im Überschuß. Die Gase wurden bei maximaler NH<sub>3</sub>-Produktion (nach ca. 7 h) eine Stunde lang aufgefangen. Der O<sub>2</sub>-Gehalt der Mischung wurde durch Absorption in einer bekannten Menge von alkalischem Pyrogallol bestimmt; er beträgt etwa 0.7 mol pro mol NH<sub>3</sub>. Dieser Befund bestätigt die Stöchiometrie der Reaktion:

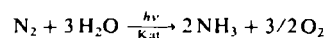


Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks von der Konzentration des N<sub>2</sub>-Komplexes 1. Man erkennt, daß für kleine Katalysatorkonzentrationen die NH<sub>3</sub>-Bildung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich des Katalysa-

[\*] Prof. Dr. M. M. Taqui Khan, R. C. Bhardwaj, C. Bhardwaj  
Coordination Chemistry and Catalysis Group  
Central Salt & Marine Chemicals Research Institute  
Bhavnagar-364 002 (Indien)