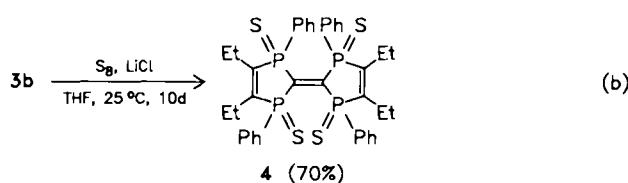


Tabelle 1 enthält die spektroskopischen Daten der Verbindungen **3a-c**. Um die neuen Verbindungen vollständiger zu charakterisieren, setzen wir **3b** gemäß Gleichung (b) zum Tetrasulfid **4** um, an dem eine Röntgenstruktur-



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

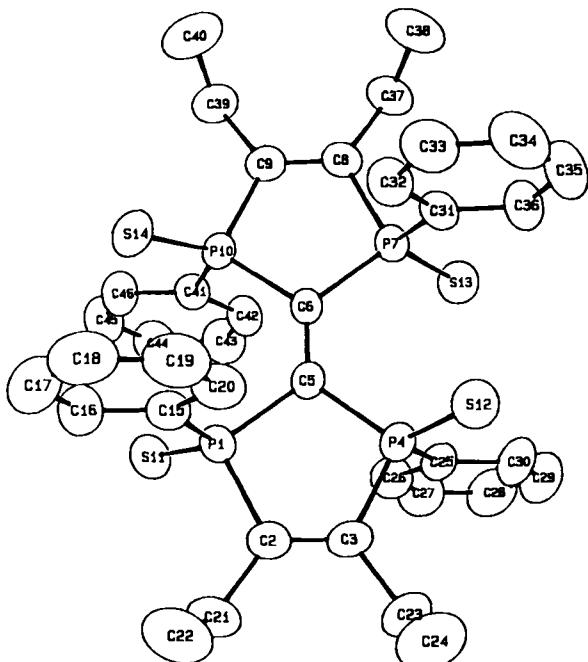


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [7]. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: S11-P1 1.934(1), S12-P4 1.932(1), S13-P7 1.937(1), S14-P10 1.936(1), P1-C2 1.815(3), 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_2Cl_2).

3a: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 47.4$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.03$ (m, CH_3), 142.47 (s, $\text{MeC}=\text{CMe}$), 157.7 (s, $\text{P}_2\text{C}=\text{CP}_2$); MS (EI, 70 eV): m/z 565 (M^+ , 1, 100%)
3b: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 44.0$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.23$ (s, CH_3), 23.17 (m, CH_3), 149.45 (s, $\text{EtC}=\text{CEt}$), 157.7 (s, $\text{P}_2\text{C}=\text{CP}_2$); MS (EI, 70 eV): m/z 620 (M^+ , 100%)
3c: $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 63.2$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 148.30$ (s, $\text{PhC}=\text{CPh}$), 156.76 (s, $\text{P}_2\text{C}=\text{CP}_2$); MS (EI, 70 eV): m/z 812 (M^+ , 100%)
4: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 48.9$; MS (EI, 70 eV): m/z 748 (M^+ , 20%), 716 ($M^+ - \text{S}$, 15%), 684 ($M^+ - 2\text{S}$, 21%), 639 ($M^+ - \text{PhS}$, 60%), 607 ($M^+ - \text{PhS}_2$, 55%), 576 ($M^+ + \text{H} - \text{PhS}_3$, 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_2Cl_4 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_8 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_2Cl_2 erhalten werden.

Eingegangen am 6. April 1988 [Z 2694]

- [1] Neuere Übersichten zu diesem Gebiet: D. O. Cowan, F. M. Wiegul, *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 $\kappa(\text{ET})_2[\text{Cu}(\text{NCS})_2]$ [$\text{ET} = \text{Bis}(\text{ethylendithio})\text{tetraethiafulvalen}$] 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. Zahradník, P. Carsky, S. Hüning, G. Kiesslich, D. Scheutzwolf, *J. Sulfur Chem.* 6 (1971) 109; S. Hüning, G. Kiesslich, H. Quast, D. Scheutzwolf, *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] Geeeignete Einkristalle wurden aus CH_2Cl_2 durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten. Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 9.635(2)$, $b = 11.391(2)$, $c = 20.917(3)$ \AA , $\alpha = 79.58(1)$, $\beta = 87.61(1)$, $\gamma = 65.48^\circ$, $V = 2052.78(85)$ \AA^3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{er}} = 1.372 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.4 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 884$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßtemp. $18 \pm 1^\circ\text{C}$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ \AA). 5641 unabhängige Reflexe, Strukturlösung mit Direkten Methoden unter Verwendung des Enraf-Nonius-SDP-Programmpakets. Die Kristalle enthalten ein schlecht definiertes Molekül CH_2Cl_2 pro Formeleinheit. H-Atome verfeinert mit festen, 1.3 mal so großen isotropen Temperaturfaktoren wie die der C-Atome, an die sie gebunden sind. $R(R_s) = 0.050$ (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-53125, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diisocyan**

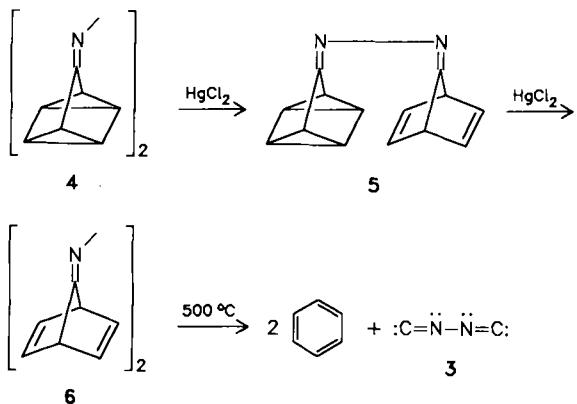
Von Thomas van der Does und Friedrich Bickelhaupt*

Das Cyanradikal CN^\bullet kann sich mit anderen Radikalen R^\bullet 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^[1,2]. Mit sich selbst dagegen dimerisiert es nur über C zu Dicyan NCCN 1, das bereits seit 1815 bekannt ist^[3]; seine Isomere Cyanisocyan NCNC 2 und Diisocyan CNNC 3 sind unseres Wissens weder durch CN⁰-Dimerisierung noch auf anderen Wegen hergestellt worden. Nach theoretischen Berechnungen^[4] könnte dies thermodynamisch begründet sein: 2 und 3 sind um 17 bzw. 65 kcal mol⁻¹ weniger stabil als 1. Unsere Arbeiten über Phosphaalkene^[5a], und zwar insbesondere über 7-Norbornadienylidenphosphane^[5b], 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^[6]. 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)^[5b,6d] sowie aus entsprechenden Benzonorbornadienderivaten (ca. 120°C)^[7] erst bei wesentlich höherer Temperatur abgespalten. Nach diesem Prinzip kann 6 als Ausgangsmaterial für 3 dienen. Wir erhielten 6 durch katalytische Isomerisierung von 4^[6d,8] in 65% Ausbeute; als Katalysator diente Sublimat, das nach *Rood* und *Klumpp* für die Umlagerung von Quadricyclanen in Norbornadiene besonders geeignet ist^[9]. Erwartungsgemäß verläuft die Isomerisierung von 4 zu 6 stufenweise über 5, das im Reaktionsgemisch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen wurde.

In Lösung ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$) zersetzt 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*-Isocyanornbornadien-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 zersetzt^[10], wurden die flüchtigen Produkte bei niedriger Temperatur zusammen mit $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes NMR-Probenrohr kondensiert. Bei -65°C wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Resonanz von Benzol ($\delta = 7.07$) beobachtet, im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum neben der von Benzol ($\delta = 128.5$) nur eine Resonanz bei $\delta = 172$, die bei -30°C verschwand. Wir ordnen dieses Signal den C-Atomen von

3 zu, da es in dem für Isocyanide typischen Gebiet liegt^[13]; die $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanz von 1, die unseres Wissens noch nicht gemessen wurde, fanden wir bei $\delta = 93$. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal von 3 ist scharf ($\Delta\nu_{1/2} = 1.2$ Hz) und zeigt nicht die bei Isocyaniden übliche ^{14}N -Kopplung^[14]. Auch im $^{14}\text{N-NMR}$ -Spektrum^[14] unterscheidet sich 3 ($\delta = -239$, Standard externes MeNO_2 ($\delta = 0$)) charakteristisch von 1 ($\delta = -118$)^[15]; auch hier verschwindet das Signal von 3 oberhalb von -30°C . 3 wurde darüber hinaus massenspektrometrisch nachgewiesen (siehe Experimentelles). Das Molekülion C_2N_2^{+} ist der Basispeak, und die Intensität der Fragment-Ionen unterscheidet sich deutlich von der der Fragment-Ionen von 1^{+} ^[16].

Wegen ihrer großen Flüchtigkeit, ihrer Zersetzung 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^[17]; dagegen liefert 3 selbst bei 500°C kein 1. Diese überraschende Stabilität der N–N-Bindung von 3 könnte durch ihren theoretisch vorhergesagten Doppelbindungscharakter^[4] erklärt werden.

Experimentelles

6: Eine Lösung von 340 mg (1.63 mmol) 4 [6d, 8] und 200 mg (0.74 mmol) HgCl_2 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^{-5} mbar) und liefert 222 mg (1.07 mmol, 65%) 6 als farblose Kristalle ($\text{Fp} = 140$ – 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%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 6.88$ (m, 4H), 6.79 (m, 4H), 4.47 (m, 2H), 4.01 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.89 MHz): $\delta = 180.1$ (s), 139.7 (d, $^1\text{J}(\text{CH}) = 178.5$ Hz), 138.5 (d, $^1\text{J}(\text{CH}) = 178.5$ Hz), 51.6 (d, $^1\text{J}(\text{CH}) = 153$ Hz), 47.6 (d, $^1\text{J}(\text{CH}) = 156$ Hz). ^1H – ^{13}C -Doppelresonanzexperimente bestätigten die erwarteten Kopplungen. – Korrekte $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Analyse. – Wenn man das Reaktionsgemisch nach etwa 3 h eindampft und in CDCl_3 löst, beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen von 4 und 6 die von 5: $\delta = 6.95$ (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^{-5} 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 Kühlzelle (flüssiger Stickstoff) aufgefangen. Danach wird die Kühlzelle 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), [10]: 60% Ausbeute). Zum Messen der NMR-Spektren werden wie oben beschrieben die flüchtigen Produkte und danach $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ 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. Tenant, *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), 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), [11] ist ebenfalls schwierig zu analysieren [11b]. Es sei hier darauf hingewiesen, daß Diisocyanmethan $\text{CH}_2(\text{NC})_2$, 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. Drent, *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. Herison-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_2 zu NH_3 in wässriger Lösung in Gegenwart von CdS/Pt/RuO₂-Partikeln sowie des Anions $[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{N}_2]^{1-}$ als Katalysator

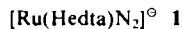
Von Mirza M. Taqui Khan*, Ramesh C. Bhardwaj und C. Bhardwaj

Die Reduktion von koordiniertem Distickstoff zu Ammoniak bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist in den letzten Jahren häufig untersucht worden^[1-3]. In allen Fällen verlief die Reduktion zu NH_3 oder N_2H_4 jedoch entweder stöchiometrisch oder erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln wie Natriumdihydropaphthylid^[4], Aluminium^[5], Ti(OH)_2 , V^{II} , Mo^{III} , Nb^{IV} und Ta^{IV} ^[6,7] oder mußte elektrochemisch^[8] bewerkstelligt werden. Geringe Ausbeuten an Ammoniak und Hydrazin wurden kürzlich durch einen Protonierungs/Elektrolyse-Cyclus unter Anwendung von $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ gewonnen^[9,10]. Außerdem wurde über die Umsetzung von N_2 und H_2 zu NH_3 in Gegenwart von Ruthenium auf Aktivkohle mit 32 Gew.-% Kalium bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur berichtet^[11]. Auf diese Weise wurden 0.011 mmol NH_3 pro Gramm Katalysator und Tag gewonnen^[11]. Die Photoreduktion von N_2 zu NH_3 gelang auch mit TiO_2 oder Fe-dotiertem TiO_2 ^[12] oder mit einer Galliumphosphid-Photokathode^[13] 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^[2]. 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_2 zu NH_3 bei 1 atm N_2 und 30°C in wässriger Lösung. Diese Reaktion gelingt in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems CdS/Pt/RuO₂ (Anregung durch sichtbares Licht; $\lambda = 505 \text{ nm}$) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-ruthenium(II)-Komplex 1



Hedta = Trianion der Ethylenediamintetraessigsäure

Die Ausbeute an Ammoniak betrug etwa 6.8 mol pro mol Katalysator 1 und Stunde. In Abwesenheit von 1 bewirkten die CdS/Pt/RuO₂-Teilchen die Photolyse des Wassers^[14]. In Abwesenheit von CdS/Pt/RuO₂ 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_2 -Reduktionsexperimenten belegt.

Die Experimente zur photokatalytischen Reduktion von N_2 zu NH_3 wurden in einer wasserummantelten Glaszelle in wässriger Lösung bei 30°C durchgeführt. Zunächst wurden 100 mg CdS/Pt/RuO₂-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_2 -freier Stickstoff wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 150 mL min^{-1} eingeleitet; das reichte aus, um während der gesamten Versuchsdauer eine vollständige Sättigung der Lösung mit N_2 zu gewährleisten. Während der Reaktion wurde das N_2 -Gas durch Röhren 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 Ammoniakkonzentration des N_2 -Komplexes 1 – aufgetragen. Die Ammoniakkonzentration 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_2 neben N_2 im Überschuß. Die Gase wurden bei maximaler NH_3 -Produktion (nach ca. 7 h) eine Stunde lang aufgefangen. Der O_2 -Gehalt der Mischung wurde durch Absorption in einer bekannten Menge von alkalischem Pyrogallol bestimmt; er beträgt etwa 0.7 mol pro mol NH_3 . Dieser Befund bestätigt die Stöchiometrie der Reaktion:

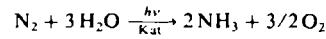


Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks von der Konzentration des N_2 -Komplexes 1. Man erkennt, daß für kleine Katalysatorkonzentrationen die NH_3 -Bildung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich des Katalysa-

* 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)