

die Intensitätsunterschiede der beiden Reaktionskanäle zur Entstehung von Cs^+ zu groß sind.

Aus der Fragmentierungsenergie kann man auf die Bindungsenergie des Moleküls schließen, wenn die Ionisierungspotentiale der Fragmentionen bekannt sind und wenn anzunehmen ist, daß die Spaltprodukte ohne zusätzliche kinetische Energie entstehen. So ergibt sich aus einem thermodynamischen Kreisprozeß für die Bindungsenergie

$$D(\text{CsAu}) = \Delta E^* - I(\text{Cs}) = 8.7 \text{ eV} - 4.0 \text{ eV} = 4.7 \text{ eV}$$

$$\approx 460 \pm 30 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Wert erscheint zunächst erstaunlich hoch, er ist jedoch in Einklang mit der Vorstellung, daß aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Gold und Caesium eine hauptsächlich ionische Bindung gebildet wird. Aus den Elektronegativitäten und den bekannten Dissoziationsenergien der Dimere Cs_2 und Au_2 berechnet man nach Pauling^[4] die Bindungsenergie zu 430 kJ/mol. Interessant ist auch der Vergleich mit dem im Festkörper isostrukturellen CsCl , für das $D(\text{CsCl}) = 444 \text{ kJ/mol}$ gefunden wurde^[5].

Unsere Befunde machen deutlich, daß die Stabilität des Caesiumaurid-Moleküls weitgehend durch einen ionischen Bindungsanteil bestimmt wird, wobei Caesium als Donor und Gold als Acceptor wirkt.

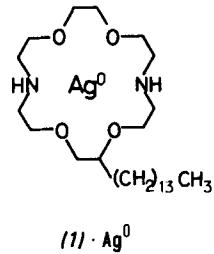
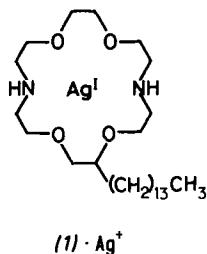
Eingegangen am 24. April 1979 [Z 269]

- [1] B. Meyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 24 (1978).
- [2] R. P. Elliot: Constitution of Binary Alloys. 1st Suppl. McGraw-Hill, New York 1965.
- [3] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Phys. Lett. 51 A, 7 (1975).
- [4] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [5] L. Brewer, E. Brackett, Chem. Rev. 61, 425 (1961).

Komplexe stickstoffhaltiger Kronenether-tenside mit stabilen Silber-Atomen^[**]

Von Robin Humphry-Baker, Michael Grätzel, Pietro Tundo und Ezio Pelizzetti^[†]

Stickstoffhaltige Kronenether mit langketten Alkylsubstituenten wie (1) sind oberflächenaktiv, bilden Micellen und komplexieren Kationen^[1,3]. Wir konnten jetzt den (1)· Ag^+ -Komplex photochemisch und thermisch zu (1)· Ag^0 reduzieren. Die derart komplexierten Silber-Atome aggregieren nicht zu Clustern oder kristallinem Silber.



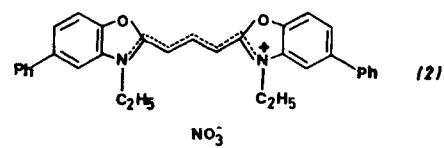
Der Komplex (1)· Ag^+ bildet sich spontan, wenn eine wäßrige Lösung von 2-Tetradecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-

[†] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. R. Humphry-Baker
Institut de chimie physique, École Polytechnique Fédérale
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Prof. Dr. P. Tundo
Istituto di Chimica Organica, Università di Torino (Italien)
Prof. Dr. E. Pelizzetti
Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4.061.76-04) sowie von der Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.

diazacyclooctadecan (1) (Synthese siehe^[2]) mit äquimolaren Mengen AgNO_3 versetzt wird. Für die Assoziationskonstante von Ag^+ mit dem unsubstituierten Kronenether wurde ein Wert von $\approx 7 \cdot 10^7$ angegeben^[5]. Da die Alkylsubstitution diesen Wert nicht sehr stark verändern dürfte, kann angenommen werden, daß Ag^+ praktisch vollständig komplexiert ist. Die Experimente wurden mit wäßrigen micellaren Lösungen der Konzentration $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ durchgeführt. Das Molekulargewicht der relativ großen Micellen ($6.3 \cdot 10^6$) wurde durch quasi-elastische Lichtstreuungsmessungen bestimmt.



Zur photochemischen Reduktion von Ag^+ im Komplex (1)· Ag^+ wurde der Cyaninfarbstoff (2) als Sensibilisator benutzt. (2) absorbiert im sichtbaren Bereich^[4] ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$); aufgrund seiner hydrophoben Natur ist eine quantitative Assoziation mit Micellen von (1)· Ag^+ zu erwarten. In Lösungen einfacher Micellen, z. B. von Natriumlaurylsulfat, fluoresziert (2) stark ($\phi_F = 0.45$). Diese Emission ist in micellaren Lösungen von (1)· Ag^+ vollständig gelöscht ($\phi_F < 10^{-6}$). Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht beobachtet man eine augenblickliche Bleichung des Cyaninfarbstoffs (2) und gleichzeitige Bildung einer neuen stabilen Absorptionsbande mit einem Maximum bei 415 nm (Abb. 1). Die entstandene hydrophobe Spezies läßt sich leicht mit Chloroform extrahieren ($\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$; Abb. 1).

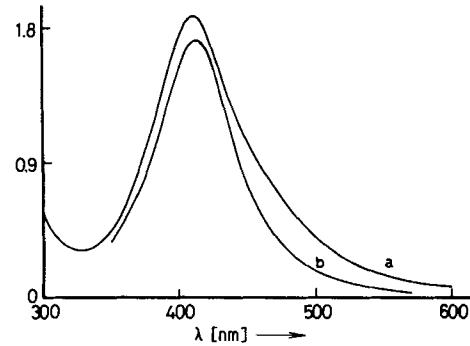


Abb. 1. Absorptionsspektrum von (1)· Ag^+ a) $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in CHCl_3 und b) $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in H_2O .

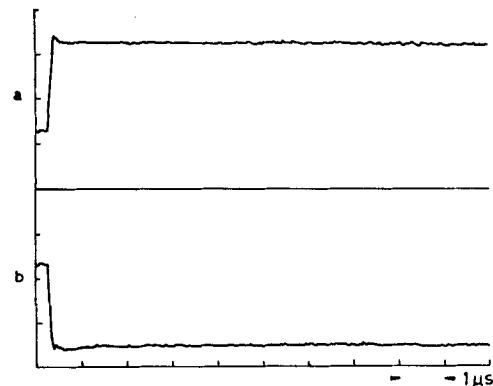


Abb. 2. Bei der Laser-Anregung (532 nm) einer Lösung von $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ (2) in (1)· Ag^+ -Micellen erhaltenen Kurven. a) Absorption von (1)· Ag^0 (415 nm) und b) Bleichung der Grundzustandsabsorption von (2) (500 nm).

Der zeitliche Verlauf der Photoreaktion von (2) mit $(1) \cdot \text{Ag}^+$ wurde mit der Laser-Photolysetechnik untersucht. Das Cyanin (2) wurde mit einem 15 ns-Lichtpuls eines Nd-Lasers angeregt; dadurch bewirkte Änderungen im Absorptionsverhalten der Lösung wurden durch kinetische Spektroskopie registriert (Abb. 2). Bei 500 nm zeigt sich eine irreversible Ausbleichung, während bei 415 nm eine stabile Absorption produziert wird. Beide Vorgänge finden noch während des Laserblitzes statt. Das Spektrum nach 15 ns stimmt mit dem durch Stationärphotolyse erhaltenen überein.

Diese Beobachtungen können mit der Einelektronenreduktion der komplexierten Silber-Ionen erklärt werden:



wobei $(2)^*$ den angeregten Zustand des Cyanins bedeutet. Das Absorptionsspektrum in Abbildung 1 wird Silber-Atomen zugeschrieben, die durch den makrocyclischen Liganden (1) stabilisiert sind. Das Spektrum kann mit dem Spektrum einzelner Silber-Atome verglichen werden (Matrixisolationsspektroskopie)^[5]. Anscheinend wird Ag^0 in unserem System durch Einlagerung in den Kronenether (1) an der Aggregation gehindert.

Die photoinduzierte Reduktion von Ag^+ gelang uns auch mit anderen Donoren als (2), z. B. Porphyrinen, Ru(bpy)₃²⁺ und Pyren^[6]. In allen diesen Fällen wurde keine Rückreaktion zwischen oxidiertem Donor und Ag^0 beobachtet. Offenbar wird der Donor aus der Micelle durch elektrostatische Wechselwirkung ausgestoßen, bevor die Rückübertragung des Elektrons stattfinden kann^[7]. Der Wiedereintritt des Donor-Kations aus der wäßrigen Phase in die Micelle wird durch die abstoßende Oberflächenladung verhindert. Wir schließen daraus, daß der makrocyclische Ligand (1) bei der photoinduzierten Reduktion von Ag^+ zu Silber-Atomen einen dreifachen Zweck erfüllt: (1) ermöglicht eine hohe lokale Konzentration des Acceptors Ag^+ und damit eine drastische Beschleunigung der Vorwärtsreaktion und Erhöhung der Ausbeute. (1) stabilisiert die Silber-Atome und verhindert schließlich durch die mikroskopische elektrostatische Barriere (Lipid/Wasser-Grenzfläche) den Rücktransfer der Elektronen.

Die quantitative Umwandlung von $(1) \cdot \text{Ag}^+$ in $(1) \cdot \text{Ag}^0$ gelingt z. B. auch mit NaBH_4 als Reduktionsmittel. Das Spektrum des erhaltenen Produktes stimmt mit dem in Abbildung 1 überein. Der Komplex $(1) \cdot \text{Ag}^0$ hat reduzierende Eigenschaften; Acceptoren wie Cu^{2+} und $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reoxidieren ihn quantitativ zu $(1) \cdot \text{Ag}^+$.

Der Redoxprozeß kann auch elektrochemisch durchgeführt werden. An Quecksilber wird eine reversible Kathodenwelle mit einem Halbwellenpotential von etwa 0.1 V (NHE) beobachtet^[8]. Die Elektrolyse bei einem Potential von -0.5 V ergibt eine Spezies mit dem gleichen Absorptionsspektrum wie in Abbildung 1.

Es ist interessant, daß das Standardpotential des Redoxpaars Ag^+/Ag^0 , berechnet aus dem Elektrodenpotential und der Sublimationsenergie von Ag, -1.25 V beträgt. Daraus ergibt sich eine Komplexierungskonstante von 10^{21} für Ag-Atome mit dem makrocyclischen Liganden (1). Wahrscheinlich beruht die drastische Zunahme der Stabilität des Komplexes auf der beträchtlichen Größenzunahme von Ag⁺ bei der Reduktion zu Ag⁰.

Eingegangen am 30. Mai 1979 [Z 270]

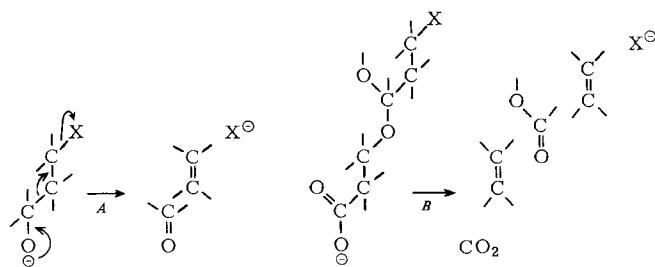
- [1] M. Cinquini, F. Montanari, P. Tundo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 393; J. Le Moigne, P. Gramain, J. Simon, J. Colloid Interface Sci. 60, 565 (1977); Y. Moroi, E. Promauro, M. Grätzel, E. Pelizzetti, P. Tundo, ibid. 64, 341 (1974).
- [2] M. Cinquini, P. Tundo, Synthesis 1976, 516.
- [3] Bindung von Metall-Ionen an stickstoffhaltige Kronenether siehe z. B. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. 92, 2916 (1970); H. K. Frensdorf, ibid. 93, 600 (1971).

- [4] R. Humphry-Baker, M. Grätzel, R. Steiger, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [5] W. Schulze, H. N. Becker, H. Abe, Chem. Phys. 35, 177 (1978).
- [6] R. Humphry-Baker, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [7] Ch. Wolff, M. Grätzel, Chem. Phys. Lett. 52, 542 (1977).
- [8] A. Delay, unveröffentlicht.

Ein fragmentativer Zugang zu Makroliden: (5-E, 8-Z)-6-Methyl-5,8-undecadien-11-olid^[**]

Von Daniel Sternbach, Masayuki Shibuya, Fritz Jaisli, Marco Bonetti und Albert Eschenmoser^[*]

Die Spaltung von Kohlenstoff-Einfachbindungen nach dem allgemeinen Schema A^[1] hat sich als leistungsfähiges Prinzip des Umbaus von Kohlenstoffgerüsten erwiesen und ist heute in der Gruppe der heterolytischen Fragmentierungen^[2] die Reaktion mit dem wohl größten präparativen Potential. Spezifische Anwendungen hat der Reaktionstyp insbesondere bei der Synthese cyclischer Verbindungen mittlerer Ringgröße gefunden^[3]. Hier beschreiben wir am Beispiel der Titelverbindung das Prinzip eines Zugangs zu ungesättigten Makroliden^[4] mit einer decarboxylativen Doppelfragmentierung des Typs B als Schlüsselschritt.



Erhitzt man die kristallinen diastereomeren Amidiniumsalze (1) und (2) je 3 min unter Argon auf ihren Schmelzpunkt, so bilden sich unter stürmischer CO_2 -Entwicklung in einheitlicher Reaktion das gleiche Lacton (3) und das Amidinium-tosylat (4) (Schema 1). Die Edukte sind – wie das Formelbild (5a) für das Anion des trans-Isomers (1) verdeutlicht – für eine Doppelfragmentierung prädestiniert: In (5a) ist die zentrale C–C-Brücke antiperiplanar^[5,3c] sowohl zur äquatorialen Tosylatgruppe als auch zu zwei „äquatorialen“ Elektronenpaar-sp³-Achsen der Acetalgruppe^[6], und die äquatoriale Carboxylatgruppe ist antiperiplanar zu einer der beiden Acetalbindungen. Daß der Gesamtprozeß zumindest zweistufig, d. h. über das entsprechende bicyclische Dioxoniumion als Zwischenprodukt verläuft, ist sehr wahrscheinlich: Die Reaktionsebenen der beiden Fragmentierungsschritte liegen ohnehin schief zueinander.

(1) und (2) wurden nach Schema 2 erhalten: Aus β -Trityloxypropionaldehyd^[7] ist durch Kondensation mit α -Lithioacroleindiethylacetat^[8] 2-(1-Hydroxy-3-trityloxypropyl)acrolein (6) leicht zugänglich. (6) läßt sich in guter Ausbeute an 2-Methyl-1,3-cyclohexandion anlagern, wobei das Michael-Addukt als Gemisch diastereomerer Halbacetale des Typs (7) (mit obligater Bootkonformation des einen Ringes!) entsteht. Oxidation von (7) mit Natriumperiodat und katalytischer Menge Rutheniumdioxid erzeugt ein Gemisch diastereomerer Lactone, das 86% des (kristallisierbaren) Lactons (8) enthält^[9]. (8) läßt sich durch säurekatalysierte Methano-

[*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. D. Sternbach, dipl. Ing.-Chem. F. Jaisli, dipl. sc. nat. M. Bonetti
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. M. Shibuya
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University
Tokushima (Japan)

[**] 14. Mitteilung über Synthetische Methoden. Diese Arbeit wurde aus dem Jubiläumsfond der ETH Zürich unterstützt. D. S. dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für ein Postdoktoratsstipendium. Orientierende Vorversuche hat Dr. M. Jung durchgeführt – 13. Mitteilung: [13].