

Abb. 1. Auftragung der Diastereomererverhältnisse bei den Diels-Alder-Reaktionen zwischen 1 und Isopren gegen die entsprechenden Diastereomererverhältnisse der Alkylierungen von 2 mit Methyljodid (für a-j siehe Tabelle 1).

tuenten, die den Diels-Alder-Übergangszustand nicht π -solvatisieren können (Ph, Me, Et, *i*-C₃H₇, CH₂(*c*-C₆H₁₁)), resultiert eine Gerade, die den sterischen Beitrag zur diastereofacialen Differenzierung in beiden Reaktionen verdeutlicht. Die ausgezeichnete lineare Korrelation ($r=0.997$) bei dieser Substituentenreihe unterstreicht die Berechtigung des direkten Vergleichs. Die Meßwerte der vier benzylsubstituierten Verbindungen liegen deutlich abseits der genannten Geraden und sind in Richtung höherer Diels-Alder-Diastereoselektivität verschoben. Wie unter rein sterischen Gesichtspunkten zu erwarten, zeigen die cyclohexylmethyl- und benzylsubstituierten Oxazolidinone in den Alkylierungsreaktionen ähnliche Diastereoselektivitäten. Sie unterscheiden sich jedoch drastisch in den Diels-Alder-Diastereoselektivitäten. Dieser direkte Vergleich zwischen Alkylierung und Diels-Alder-Reaktion liefert den zwingenden Beweis für eine π -faciale Differenzierung in Diels-Alder-Übergangszuständen, die elektronischen Ursprungs ist. Veränderte π -Donoreigenschaften der Phenylgruppe beeinflussen die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion nur wenig und haben erwartungsgemäß auch keine wesentliche Auswirkung auf die entsprechende Alkylierung. Angesichts dieser Befunde meinen wir, daß der elektronische Beitrag der Benzylgruppe beim Cycloadditionsprozeß größtenteils von Dipol-Dipol- und van-der-Waals-Anziehungen, nicht aber von Charge-Transfer-Wechselwirkungen herrührt. Zu ähnlichen Schlüssen sind Rebek et al. bei der molekularen Erkennung arylsubstituierter Aminosäuren über π - π -Wechselwirkungen gelangt^[11].

Zusammenfassend bleibt festzustellen: Wir haben eindeutig bewiesen, daß geeignet orientierte aromatische Ringe die Diastereoselektivität bei Diels-Alder-Reaktionen mit α,β -ungesättigten *N*-Acyloxazolidinonen erhöhen, und zwar durch sterische *und* elektronische Faktoren. Der elektronische Beitrag zur diastereofacialen Abschirmung scheint keinen signifikanten Charge-Transfer-Charakter zu haben. Die Nachweismethode – Vergleich von Alkylierungs- und Diels-Alder-Reaktionen – liefert direkt Informationen über die Übergangszustände, ohne Argumente über die Grundzustandskonformationen heranziehen zu müssen.

Eingegangen am 22. Juni 1987 [Z 2305]

[1] E. J. Corey, K. B. Becker, R. K. Varma, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8616.

[2] a) H. E. Ensley, *Dissertation*, Harvard University, Cambridge, MA, USA 1976; b) E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908;

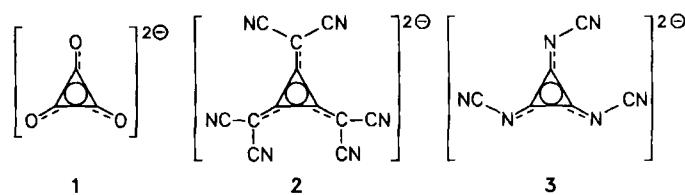
c) H. E. Ensley, C. A. Parnell, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1610; d) W. Oppolzer, M. Kurth, D. Reichlin, C. Chapuis, M. Mohnhaupt, F. Moffat, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2802; e) W. Oppolzer, C. Chapuis, G. M. Dao, D. Reichlin, T. Godel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4781; f) B. M. Trost, D. O'Kronly, J. L. Belletire, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7595; Widerlegungen: S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1 (Fußnote S. 12); J. L. Charlton, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3413; g) B. M. Trost, *Chem. Br.* 20 (1984) 315; h) K. De Jesus, *Dissertation*, University of Wisconsin, Madison, WI, USA 1986; i) W. G. Dabben, R. A. Bunce, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4875; j) A. B. Smith, N. J. Liverton, N. J. Hrib, H. Sivaramakrishnan, K. Winzenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3040; k) Y. Ito, Y. Amino, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *ibid.* 105 (1983) 1586; Widerlegung: J. L. Charlton, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 720; l) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4261; m) *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4071.

- [3] a) J. K. Whitesell, A. Bhattacharya, D. A. Aguilar, K. Henke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 989; b) J. K. Whitesell, D. Deyo, A. Bhattacharya, *ibid.* 1983, 802; c) J. K. Whitesell, J. N. Younathan, J. R. Hurst, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5499; d) J. K. Whitesell, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 280; e) J. K. Whitesell, R. M. Lawrence, H. H. Chen, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4779; f) W. Oppolzer, C. Robbiani, K. Battig, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2015; g) W. Oppolzer, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 1181.
- [4] a) G. L. Lange, M. Lee, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6163; b) H. Herzog, H. Koch, H.-D. Scharf, J. Rumsink, *Tetrahedron* 42 (1986) 3547.
- [5] J. d'Angelo, J. Maddaluno, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8112.
- [6] P. Binger, A. Brinkmann, J. Richter, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3599.
- [7] J. Kallmerton, T. J. Gould, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1152.
- [8] a) J. K. Whitesell, A. Bhattacharya, K. Henke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 988; b) Y. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Ishihara, N. Maeda, K. Maruyama, *Tetrahedron* 40 (1984) 2239; c) P. Grossen, P. Herold, P. Mohr, C. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1625.
- [9] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1737.
- [10] Die Diastereoselektivität der Cycloaddition mit If ($R = i$ Bu) war jenseits der Nachweismethoden unseres Kapillargaschromatographen. Sie konnte daher für diese Vergleiche nicht herangezogen werden.
- [11] J. Rebek, B. Askew, D. Nemeth, K. Parris, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2432.

Trithiodeltat, ein neues, aromatisches Thioxokohlenstoff-Dianion**

Von Gerhard Baum, Franz-Josef Kaiser, Werner Massa und Gunther Seitz*

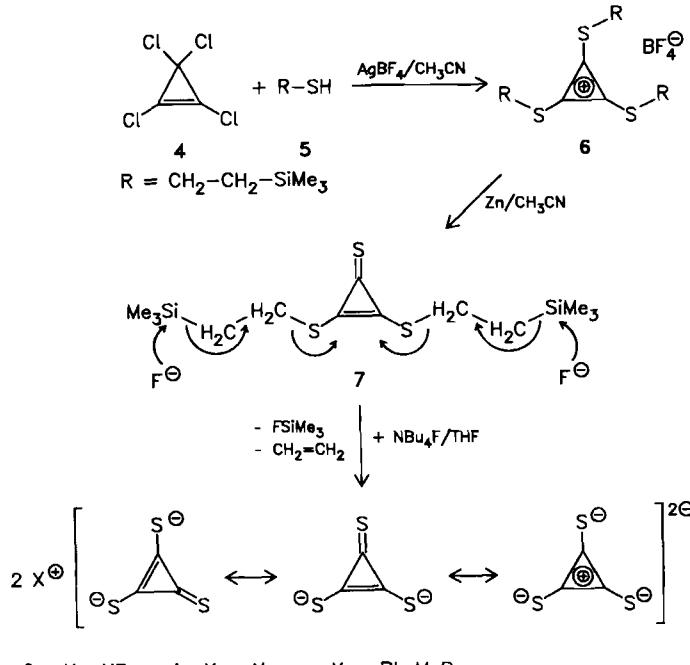
Ersetzt man im Dianion Deltat **1**^[1,2] die Sauerstoffatome durch andere funktionelle Gruppen, so erhält man Pseudo-oxokohlenstoff-Dianionen der C₃-Reihe^[3], z. B. **2**^[4] und **3**^[5]; sie sind neuartige, aromatische Systeme^[6] mit deloka-



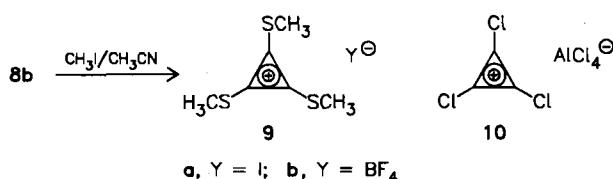
lisierten π -Elektronen und interessanten Eigenschaften. In Fortsetzung unserer Untersuchungen gelang uns nun die erste Synthese des Schwefelanalogons Trithiodeltat C₃S₃²⁻ **8**, das zusammen mit Tetrathioquadratrat C₄S₄²⁻ die Anfangsglieder der Serie C_nS_n²⁻ bildet^[7].

[*] Prof. Dr. G. Seitz, Apotheker F.-J. Kaiser
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg
Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Zur Einführung von drei Schwefelfunktionen in das Dreiecksäuresystem^[8] lässt man Tetrachlorcyclopropen **4** in Gegenwart von Silber-Ionen mit 2-Trimethylsilylethanthiol **5**^[9] reagieren. Dabei entsteht das dreifach thioalkylsubstituierte Cyclopropeniumsalz **6** (Ausbeute 20%, $\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$) mit zur Synthese des Dianions Trithiodeltat geeigneten „Sollbruchstellen“ an den Schwefelfunktionen. Bevor man von den „Sollbruchstellen“ Gebrauch macht, muß **6** zum Thion **7** reduziert werden, was mit Zinkpulver in Acetonitril gelingt^[10] (Ausbeute 54%, $\text{Fp} = 60^\circ\text{C}$). Anschließende fluoridinduzierte Fragmentierung von **7** führt unter Eliminierung von Fluorotrimethylsilan und Ethylen zum Tetrabutylammoniumsalz **8a**, das durch Zugabe von Natriumperchloratlösung zum besser isolierbaren Natriumsalz **8b** umgesetzt wird (Ausbeute 62%). **8b** lässt sich nach Auflösen in Wasser mit wäßriger Methyltrifenyphosphoniumbromidlösung in das gut kristallisierbare Salz **8c** umwandeln. Zum chemischen Strukturbeweis wurde **8b** mit Methyljodid in Acetonitril an allen drei Schwefelfunktionen alkyliert. Das primär entstehende Iodid **9a** setzt sich mit Natriumtetrafluorborat zum bekannten Salz **9b**^[8] um.



Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **8b** in D_2O ist durch ein einziges Signal bei $\delta = 176.5$ charakterisiert, das Elektronenspektrum, in Wasser registriert, zeigt ein längstwelliges Maximum bei 268 nm ($\lg \epsilon = 4.32$).

Raman- und IR-Daten^[11] des Dianions von **8b** sind vergleichbar mit denen des isoelektronischen Kations Trichlorcyclopropenium **10**^[12] und in Einklang mit einer planaren Struktur sowie der zu erwartenden D_{3h} -Symmetrie^[13]. Dies bestätigt auch die Röntgenstrukturanalyse^[14] von **8c** (Abb. 1), das mit drei Molekülen Wasser kristallisiert. In den Bindungslängen und -winkeln differiert das

kristallographisch symmetrieloze Dianion Trithiodeltat nur minimal von der D_{3h} -Symmetrie. Die Abweichungen von einer „besten“ Ebene durch die sechs Atome des Dianions sind alle kleiner als 0.015(8) Å.

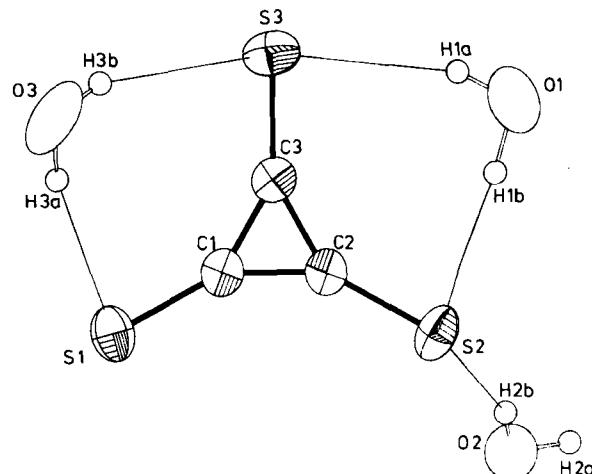


Abb. 1. ORTEP [19] des Dianions von **8c** im Kristall mit umgebenden Kristallwassermolekülen. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] in eckigen Klammern mit Schwingungskorrektur: C1-C2 1.402(3) [1.406], C1-C3 1.408(3) [1.413], C2-C3 1.406(4) [1.406], C1-S1 1.678(2) [1.684], C2-S2 1.680(3) [1.685], C3-S3 1.669(3) [1.674]; C2-C1-C3 60.0(5), C1-C2-C3 60.2(5), C1-C3-C2 59.8(5), S1-C1-C2 151.3(6), S1-C1-C3 148.7(6), C1-C2-S2 151.3(7), S2-C2-C3 148.5(7), C2-C3-S3 150.7(6), C1-C3-S3 149.6(6). H-Brücken: S2...O1 3.26, S2-H1b-O1 174; S3...O1 3.34, S3-H1a-O1 157; S3...O3 3.35, S3-H3b-O3 156; S1...O3 3.29, S1-H3a-O3 156; S2...O2 3.40, S2-H2b-O2 161.

Deswegen kann man Trithiodeltat als praktisch planar ansehen mit folgenden mittleren Abständen und Winkeln (in Klammern mit Schwingungskorrektur): C-C 1.405 (1.408), C-S 1.676 (1.681) Å, C-C-C 60.0°, C-C-S 150.0°.

Die C-C-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenze gleich und vergleichbar mit denen in Triphenylcyclopropeniumperchlorat^[15] (1.373 Å) oder 1,2,3-Tris(dimethylamino)cyclopropeniumperchlorat^[16] (1.363 Å). Der C-S-Abstand differiert kaum von dem im nächsthöheren Homologen Tetrathioquadrat (1.664 Å)^[17] und entspricht einer partiellen Doppelbindung, wie sie z. B. in Thiocarbonsäuren und deren Derivaten beobachtet wird^[18]. Es erscheint deswegen sinnvoll, den Grundzustand des Dianions Trithiodeltat durch Resonanzformeln mit Cyclopropenium- und mit C=S-Charakter zu beschreiben.

Arbeitsvorschrift

8b: Zur Lösung von 335 mg (1 mmol) **7** in 1.5 mL CHCl_3 gibt man bei 0°C unter Röhren und N_2 -Begasung tropfenweise 6 mL einer 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung entfernt man das Eisbad und röhrt 10 h unter N_2 -Begasung, danach weitere 12 h unter Luftausschluß. Die dunkle Lösung wird im Rotavapor eingegengt, der Rückstand in 7 mL CHCl_3 aufgenommen und sechsmal mit 4 mL Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird filtriert; das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in 5 mL Acetonitril aufgenommen. Nach Zugabe einer Lösung von 420 mg (3 mmol) $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 2 mL Acetonitril fällt das Natriumsalz **8b** als beiger bis grauer Feststoff aus. Er wird durch Lösen in Wasser, Filtern und Entfernen des Lösungsmittels von grauschwarzen Verunreinigungen befreit. Ausbeute: 110 mg (62%) Rohprodukt; $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 24. Juni 1987 [Z 2309]

[1] D. Eggerding, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3641; vgl. auch M. A. Pericas, F. Serratos, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4430, 4437; R. West, D. Eggerding, J. Perkins, D. Handy, E. C. Tuazon, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1710.

- [2] Zusammenfassungen: a) R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980; b) F. Serratosa, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 170; c) A. H. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* 16 (1982) 57.
- [3] G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 804.
- [4] T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 610.
- [5] B. Gerecht, G. Offermann, G. Seitz, *Synthesis* 1982, 727.
- [6] Zur Aromatizität von Oxokohlenstoff-Dianionen siehe J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 103; K. Jug, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1344.
- [7] Zusammenfassung: G. Seitz in [2a], S. 15.
- [8] Z. Yoshida, *Top. Curr. Chem.* 40 (1973) 48; R. Gompper, U. Jersak, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3409; Z. Yoshida, S. Miki, S. Yoneda, *ibid.* 1973, 4731.
- [9] T. I. Ito, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1694.
- [10] Anwendung des Reaktionsprinzips: Z. Yoshida, Jap. Kokai 75 62,954 (29. Mai 1975), Mitsubishi Chemical Industries; *Chem. Abstr.* 83 (1975) 113 752 d.
- [11] 8b, Ramanpektrum: $\bar{\nu} = 1678$ w, 1212 w, 354 s cm^{-1} ; IR (Nujol): $\bar{\nu} = 1223$ vs, 694 s, 220 m, 198 m, 157 s, 139 w, 115 w cm^{-1} .
- [12] R. West, A. Sado, S. W. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2488.
- [13] Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke, Marburg, danken wir für die IR- und Ramanpektraten von 8b und für anregende Diskussionen.
- [14] 8c, $(\text{Ph}_3\text{MeP})_2\text{C}_6\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $Z=2$, $a=10.106(5)$, $b=11.845(5)$, $c=18.478(4)$ Å, $\alpha=72.03(3)$, $\beta=101.93(3)$, $\gamma=115.27(3)$ °; 6616 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma$ auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung bei -70°C vermessen; numerische Absorptionskorrektur ($\mu=27.5$ cm^{-1}), H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert, 608 Parameter, $R_w=0.049$ (Gewichte $w=1/\sigma^2(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52 696, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] M. Sundaralingam, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3302; 88 (1966) 198.
- [16] A. T. Ku, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1688.
- [17] R. Allmann, T. Debaerdemaecker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel, G. Seitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2208.
- [18] Beispiele: G. Adiwidjaja, H. Gunther, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1116, zit. Lit.; H. Lund, E. Hoyer, R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand.* B 36 (1982) 207; R. Mattes, F. Waldmann, *Z. Naturforsch.* B 38 (1983) 335.
- [19] C. K. Johnson: *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations*, Oak Ridge 1965.

Steuerung der supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ über topotaktische Redoxreaktionen

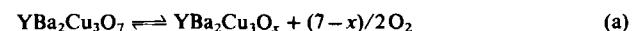
Von Heinz Eickenbusch, Werner Paulus, Elmar Gocke, Joachim Friedrich March, Hans Koch und Robert Schöllhorn*

Professor Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem wurde über eine Reihe von ternären Kupferoxiden mit perowskitartigen Strukturen berichtet, die ungewöhnliche Supraleitungseigenschaften aufweisen mit Sprungtemperaturen, die wesentlich höher liegen als die der bisher bekannten Supraleiter^[1,2]. Im Falle des Defektorowskites $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, der die bisher höchste (bestätigte) Übergangstemperatur aufweist, konnte nachgewiesen werden, daß der Sauerstoffgehalt eine wichtige Rolle für das elektronische Verhalten spielt^[3-5]. Wir berichten hier über die Änderung der Supraleitungseigenschaften dieser Verbindung durch topotaktische Ein- und Auslagerung von Sauerstoff; auf diese Weise kann die Sprungtemperatur reversibel und kontinuierlich zwischen 93 K und 30 K verändert werden. Da Festkörper, die durch elektronische Leit-

fähigkeit, leere Gitterplätze und redoxaktive Übergangselemente charakterisiert sind, in der Regel Elektronen/Kationen-Transferreaktionen eingehen^[6], haben wir weiterhin Untersuchungen zur Einlagerung kleiner Kationen in das Gitter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durchgeführt, die ergaben, daß sowohl Wasserstoff als auch Lithium aufgenommen werden können.

Die Ausgangsverbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7 \pm 0.05}$ 1 wurde wie beschrieben^[5,7] dargestellt. Polykristalline, gepreßte Proben von 1 wurden unter Gleichgewichtsbedingungen bei definierten Temperaturen zwischen 25°C und 900°C 24 h in einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) getempert und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Analytische Untersuchungen (Gravimetrie, Differentialthermogravimetrie, Reduktion in H_2 -Atmosphäre) zeigen eine kontinuierliche Änderung [Gl. (a)] des Sauerstoffgehaltes mit



zunehmender Temperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei 25°C auf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ bei 750°C (Abb. 1), wobei die Gleichgewichtseinstellung ab 350°C in wenigen Stunden erreicht wird. Die kritischen Umwandlungstemperaturen zur Supraleitung T_c wurden durch Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen bestimmt, wobei Bleiproben von gleichem Volumen zur Ermittlung der Volumensuszeptibilität dienten. Zusätzliche Messungen des Restwiderstandsverhältnisses nach der Vierpunktmetode von *van der Pauw* wurden zu Vergleichszwecken herangezogen. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß die Übergangstemperatur tatsächlich kontinuierlich zwischen 93 K und 30 K verändert werden kann.

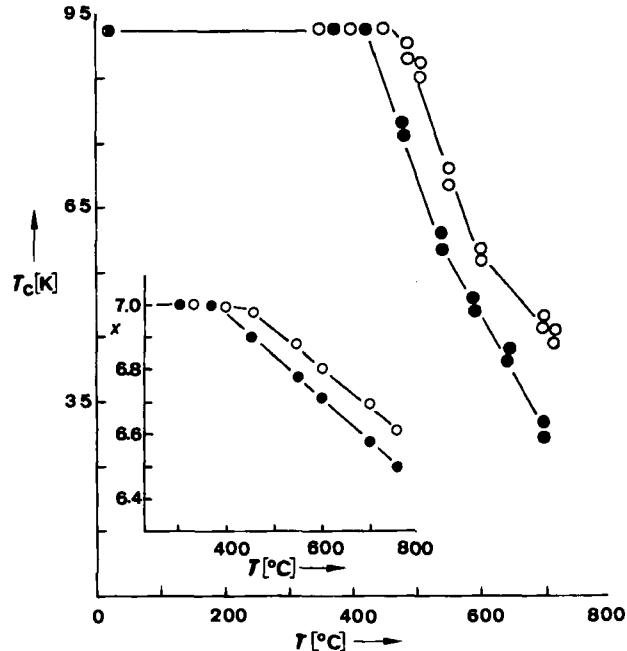


Abb. 1. Groß: Einsatztemperaturen T_c (Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen) der Phasenumwandlung Normalleitung/Supraleitung für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Phasen in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T unter Sauerstoffatmosphäre (O) und Luft (●). Klein: Änderung des Sauerstoffgehaltes x mit T . Bei den bei 760°C getemperten Proben wurde bis 4.2 K keine Phasenumwandlung gefunden.

Dieser Effekt ist vollständig reversibel; die Behandlung der Proben mit niedrigerer T_c in Sauerstoffatmosphäre bei 400°C führt wieder zu dem ursprünglichen Wert von 93 K

[*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, H. Eickenbusch, Dipl.-Chem. W. Paulus, E. Gocke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Dr. J. F. March, Dr. H. Koch
Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Institut Berlin
Abbestraße 2-12, D-1000 Berlin 10