

- [3] W. Buckel: *Supraleitung. Grundlagen und Anwendung*. Physik Verlag, Weinheim 1977.
- [4] H. Steinfink, J. S. Swinnea, Z. T. Sui, H. M. Hsu, J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3348.
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
- [6] A. W. Sleight, J. L. Gilson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.

Supraleitung – eine neue Klassifizierung der chemischen Bindung im Festkörper läßt ihr Auftreten verstehen**

Von Werner Urland*

Bei der chemischen Bindung im Festkörper unterscheidet man zwischen Ionen-, Atom- und Metallbindung. Verbindungen werden nach diesen Bindungen und deren Übergänge eingeteilt^[1], wobei eine triangulare Auftragung entsprechend den Phasendiagrammen ternärer Systeme zweckmäßig ist^[2]. Hier wird eine neue Klassifizierung der chemischen Bindung im Festkörper vorgestellt, die das Auftreten von Supraleitung^[3] verstehen läßt. Die Überlegenheit der neuen Klassifizierung, die sich *nicht* an das Periodensystem anlehnt, drückt sich noch darin aus, daß auch zwischenmolekulare Bindungen und neben den elektrischen auch die magnetischen Eigenschaften der Festkörper berücksichtigt werden. Die vorgestellte Klassifizierung ist eine konsequente Weiterentwicklung der Vorstellungen von Anderson^[4] und Woolley^[5].

Die Bindungsenergie und damit die chemische Bindung im Festkörper wird im wesentlichen durch Delokalisation, Korrelation und Lokalisation von s-, p- und d-Elektronen mit den jeweiligen Energiebeiträgen E_{Del} , E_{Kor} und E_{Lok} bestimmt.

E_{Del} bedeutet die Summe der Energien der Elektronen, die sich mit einem bestimmten Impuls $(h/2\pi)k$ bewegen (itinerante Elektronen mit der Energie $E(k)$) und ergibt sich theoretisch als Einelektronen-Problem nach der Bändertheorie. Die Breite des zugehörigen nicht vollständig besetzten Bandes kann als Maß für die Größe von E_{Del} angesehen werden und nimmt mit der Stärke der Überlappung der Orbitale der einzelnen Atome zu. Bei freien Elektronen ist E_{Del} gleich der kinetischen Energie der Elektronen.

E_{Kor} ist die Energie für die spinabhängige Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Sie trägt der Tatsache Rechnung, daß sich die gleichgeladenen Elektronen aus dem Wege gehen und führt nach der ersten Hundschen Regel bei Atomen oder isolierten Ionen zur „high spin“-Anordnung und damit zu Paramagnetismus. Die theoretische Behandlung des Paramagnetismus erfolgt nach verschiedenen Versionen des Formalismus der Ligandenfeldtheorie, z. B. nach dem Angular-Overlap-Modell^[6,7]. E_{Kor} führt bei Festkörperverbindungen mit mehr oder minder starker Überlappung von Atomorbitalen – beginnende Delokalisation und damit Zunahme des Verhältnisses $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$ – zur magnetischen Wechselwirkung und dem Auftreten kooperativer magnetischer Phänomene, z. B. Antiferromagnetismus, Ferromagnetismus oder auch Spindichtewellen. Der Antiferromagnetismus läßt sich dabei nach dem Formalismus des Superaustauschs beschreiben, der mit $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$ anwächst^[4]. Eine starke Zunahme der Überlappung der Atomorbitale (starker Anstieg von $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$) ist schließlich

mit einem so großen Gewinn an kinetischer Energie der Elektronen verbunden, daß die Abstoßungsenergie der sich näher kommenden Elektronen überwunden wird und es zu einer völligen Delokalisation kommt.

E_{Lok} bedeutet die Elektron-Phonon-Wechselwirkungsenergie (vibronische Kopplungsenergie). Ist sie größer als E_{Del} , so kommt es zu einer Lokalisation der Elektronen, wobei aus den delokalisierten (itineranten) Elektronen Elektronenpaare mit antiparallelem Spin werden. Stellt man sich hypothetisches Wasserstoffmetall mit einem halbgefüllten 1s-Band vor, so kommt es bei starker Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer Peierls-Verzerrung unter Bildung von $\text{H}\uparrow\downarrow\text{H}$ -Molekülen, die durch zwischenmolekulare Bindung zusammengehalten werden^[8]. (Die Peierls-Verzerrung entspricht der bekannten Jahn-Teller-Verzerrung in der Komplexchemie.) Die aufgrund der Peierls-Verzerrung gebildeten Elektronenpaare sind die Elektronenpaare der kovalenten Bindung in der Molekülchemie. Bei Berücksichtigung der Peierls-Instabilität lassen sich Bindung und Struktur von Elementen und Verbindungen verstehen, wie beispielsweise P (schwarz), As, Sb, Bi, β -Sn, C (Diamant), NaCl und $(\text{SN})_x$ ^[8,9]. Neben der an H_2 gezeigten Lokalisierung eines Elektronenpaares infolge einer Dimerisierung aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung ist auch eine Lokalisierung infolge einer inneren Disproportionierung bei linearen Metall-Anion-Metall-Baugruppen möglich, die zu gemischtvalenten Verbindungen führt, wie beispielsweise $(\text{Ag}^+\text{Ag}^{III})\text{O}_2$ ^[10,11], $\text{Ba}_2(\text{Bi}^{III}\text{Bi}^V)\text{O}_6$ ^[12] oder $\text{Cs}_2(\text{Au}^+\text{Au}^{III})\text{Cl}_6$ ^[13].

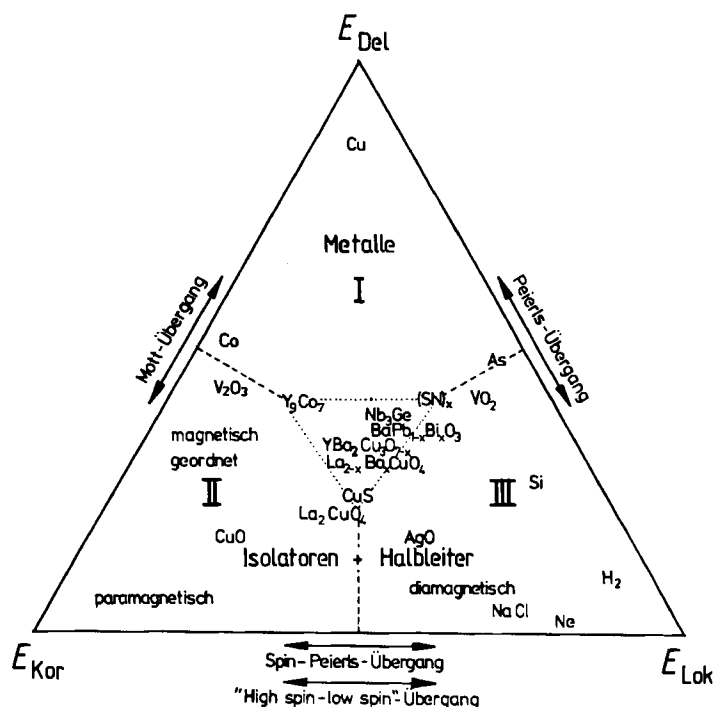


Abb. 1. „Phasendiagramm der chemischen Bindung im Festkörper“ zum Verständnis des Auftretens von Supraleitung. (Ungefähre Werte für x in den Formeln sind im Text angegeben.)

Die chemische Bindung im Festkörper wird nun neu nach den Energien E_{Del} , E_{Kor} und E_{Lok} und deren Übergängen klassifiziert. Die Einteilung läßt sich wieder in Form eines gleichseitigen Dreiecks darstellen, wobei die drei Energien die Ecken bilden (vgl. Abb. 1). In dieses „Phasendiagramm“ lassen sich nun feste Elemente und Verbindungen (bei Atmosphärendruck) entsprechend der

[*] Prof. Dr. W. Urland
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

jeweiligen Größe von E_{Del} , E_{Kor} und E_{Lok} einordnen. Man unterscheidet drei „Phasengebiete“:

- I $E_{\text{Del}} > E_{\text{Kor}}$, E_{Lok} : Metalle, z. B. Cu, Ag
- II $E_{\text{Kor}} > E_{\text{Del}}$, E_{Lok} : paramagnetische und magnetisch geordnete Isolatoren (und Halbleiter), z. B. Komplexverbindungen der Übergangsmetalle, CuO, NiO^[14]
- III $E_{\text{Lok}} > E_{\text{Kor}}$, E_{Del} : diamagnetische Isolatoren (und Halbleiter), z. B. Ionenkristalle (NaCl), feste Edelgase (Ne), Molekülkristalle (H₂), kovalente Kristalle (C_{Diamant}, Si) und gemischtvalente Verbindungen von Elementen der Klasse I^[15] (AgO)

Feststoffe mit besonders interessanten physikalischen Eigenschaften finden sich in der Nähe der gestrichelten Grenzlinien (vgl. Abb. 1), d. h. dort, wo die Übergänge zwischen den einzelnen „Phasengebieten“ liegen:

- Übergang I-II Verbindungen, die den Mott-Übergang zeigen, $E_{\text{Kor}} \approx E_{\text{Del}} > E_{\text{Lok}}$ z. B. V₂O₃^[14]; magnetisch geordnete Metalle, z. B. α -Fe, Co, Ni, Cr^[14]
- Übergang II-III Verbindungen, die „high-spin (paramagnetisch) – low-spin (diamagnetisch)“-Übergang zeigen, z. B. Komplexe von Fe²⁺^[16], oder Spin-Peierls-Übergang, z. B. Tetrathiafulvalen-Au[S₂C₂(CF₃)₂]₂^[17]
- Übergang I-III Peierls-Systeme, z. B. Halbmetalle: P (schwarz), As, Sb, Bi^[18]; VO₂^[14] sowie Substanzen, die die Phänomene Ladungsdichtewelle^[18] und Bipolaron^[19] zeigen

Feststoffe, die in der Nähe des „Tripelpunktes“ einzuordnen sind (vgl. punktiertes Dreieck in Abb. 1), sind bei tiefer Temperatur supraleitend (Sprungtemperatur T_c):

$E_{\text{Del}} \approx E_{\text{Kor}} \approx E_{\text{Lok}}$: Beispielsweise Y₉Co₇ ($T_c = 2.7$ K)^[20], Nb₃Ge ($T_c = 23.2$ K)^[3], CuS ($T_c = 1.35$ K)^[15], (SN)_x ($T_c = 0.26$ K)^[3], BaPb_{1-x}Bi_xO₃ mit $x \approx 0.3$ ($T_c = 13$ K)^[21], La_{2-x}Ba_xCuO₄ mit $x \approx 0.2$ ($T_c \approx 30$ K)^[22] und YBa₂Cu₃O_{7-x} mit $x \approx 0.2$ ($T_c \approx 90$ K)^[23].

Das Auftreten von Supraleitung im Festkörper scheint also an das Zusammenwirken von Elektronendelokalisation, -lokalisation und -korrelation mit vergleichbaren Energiebeiträgen gebunden zu sein. Man findet hohe Sprungtemperaturen, wenn dieses Zusammenwirken optimal ist. Die Energiebeiträge lassen sich grob aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften der jeweiligen oder analoger Verbindungen unter Berücksichtigung der Ergebnisse theoretischer Arbeiten abschätzen^[8, 14, 15, 20, 24-27]. Supraleitung läßt sich nach dem Gesagten in Einklang mit der Grundlage der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer – der Bildung von Cooper-Paaren^[3] – so verstehen: Lokalisation bewirkt die Paarung von Elektronen, Delokalisation die Leitung und Korrelation hält die Paarung der Elektronen im supraleitenden Zustand aufrecht.

Dies sei am Beispiel der Hochtemperatur-Supraleiter La_{2-x}Ba_xCuO₄ ($x \approx 0.2$)^[22] und YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x \approx 0.2$)^[23] näher erläutert. Elektronendelokalisation ist mit der Bildung eines fast halbbesetzten Cu-3d_{x²-y²}-O-2p-Bandes gegeben. Dieses Band hat die maximale Breite, da die Energien von Cu-3d- und O-2p-Orbital praktisch übereinstimmen^[28]. Elektronenkorrelation ist mit Hinweis auf die Verbindungen CuO und La₂CuO₄ anzunehmen, bei denen magnetische Suszeptibilitätsmessungen^[25, 26] auf Antiferromagnetismus (Cu-O-Cu-Superaustausch) hindeuten. Elektronenlokalisation ist einmal wie im Fall des oben behandelten Wasserstoffs als Peierls-Verzerrung eines nahezu halbgefüllten Bandes zu verstehen, zum anderen als innere Dis-

proportionierung, wenn man Cu^{II}O mit homologem (Ag^IAg^{III})O₂ vergleicht (Disproportionierung in einer linearen Metall-O-Metall-Baugruppe). Dies alles trifft praktisch auch auf La₂CuO₄ zu, ein ternäres Kupfer(II)-oxid, das nicht supraleitend bis 4 K ist^[26]. Offensichtlich ist hier die Korrelation zu groß und die Delokalisation zu klein. Erst die Erhöhung des Verhältnisses $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$ durch die Bildung von gemischtvalenten Systemen mit Kupfer in der Oxidationsstufe $\approx +2.2$ bringt die Verbindungen in die Nähe des „Tripelpunktes“ (vgl. Abb. 1)^[29]. Warum hat nun YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x \approx 0.2$) einen höheren Sprungpunkt als La_{2-x}Ba_xCuO₄ ($x \approx 0.2$)? Eine Antwort ist in der unterschiedlichen Struktur der beiden Verbindungen zu suchen. YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x \approx 0.2$) hat orthorhombische Struktur, die durch übereinander gestapelte Schichtpakete mit dazwischenliegenden Y³⁺-Ionen charakterisiert ist. In den Schichtpaketen wechseln sich, vereinfacht beschrieben, Cu-O- und Ba-O-Schichten ab, wobei die Cu-O-Schichten ca. 4.2 Å voneinander entfernt sind^[30]. La_{2-x}Ba_xCuO₄ ($x \approx 0.2$) hat K₂NiF₄-Struktur, wobei Cu-O-Schichten durch zwei dazwischenliegende La/Ba-O-Schichten einen Abstand von etwa 6.6 Å haben^[31]. Im Falle der Yttriumverbindung sollten daher antiferromagnetische Korrelationen (Anstieg von $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$ durch Superaustausch) zwischen den Cu-O-Schichten deutlich größer sein als bei der Lanthanverbindung, was eine weitere Annäherung an den „Tripelpunkt“ (Abb. 1) und damit eine höhere Sprungtemperatur bedeutet. Ein Austausch von Barium durch das kleinere Strontium sollte hiernach bei der Yttriumverbindung wie bei der Lanthanverbindung^[32], falls keine Strukturveränderung eintritt, eine weitere Erhöhung der Sprungtemperatur bewirken.

Die hier entwickelten Vorstellungen schließen die anderen Autoren^[33] ein, z. B. das „resonating valence bond“-Modell (Zusammenwirken von Korrelation und Delokalisation)^[34], das Bipolaronen-Modell (Lokalisation und Delokalisation)^[35] und das „chemische Modell“ (Lokalisation und Delokalisation)^[36]. Die Betrachtungen gestatten zwar keine Berechnung von Sprungtemperaturen, stecken aber den Rahmen für eine umfassende Theorie der Supraleitung ab.

Eingegangen am 30. September 1987 [Z 2451]

- [1] Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin 1985, S. 116ff.
- [2] W. L. Jolly: *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1984, S. 264ff.
- [3] W. Buckel: *Supraleitung, Grundlagen und Anwendung*, Physik-Verlag, Weinheim 1984.
- [4] P. W. Anderson in G. T. Rado, H. Suhl (Hrsg.): *Magnetism, Vol. 1*, Academic Press, New York 1963.
- [5] R. G. Woolley, *Int. Symp. Molecules in Physics, Chemistry and Biology dedicated to Prof. R. Daudel*, Paris 1986.
- [6] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* 46 (1977) 457.
- [7] W. Urland, S. R. Niketić, *Chem. Phys. Lett.* 129 (1986) 592.
- [8] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- [9] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1984) 173.
- [10] V. Scatturin, P. L. Bellon, A. J. Salikind, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 819.
- [11] H. P. Fischer, *Diplomarbeit*, Universität Hannover 1987.
- [12] D. E. Cox, A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1.
- [13] J. C. M. Tindemans-van Eijndhoven, G. C. Verschoor, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1667.
- [14] J. B. Goodenough: *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York 1963.
- [15] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [16] P. Gütlisch, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 83.
- [17] L. J. de Jongh, H. B. Brom, H. J. M. de Groot, T. W. Hijmans, W. H. Korving, *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 (1986) 1447.
- [18] R. L. Withers, J. A. Wilson, *J. Phys. C Solid State Phys.* 19 (1986) 4809.

- [19] B. K. Chakraverty, *J. Phys. (Paris)* 42 (1981) 1351.
 [20] B. V. B. Sarkissian, J. L. Tholence, *J. Magn. Magn. Mater.* 54–57 (1986) 1525.
 [21] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.
 [22] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
 [23] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
 [24] T. M. Rice, L. Sneddon, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 689.
 [25] B. N. Figgis, J. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.* 6 (1964) 37.
 [26] R. L. Greene, H. Maletta, T. S. Plaskett, J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Solid State Commun.* 63 (1987) 379.
 [27] D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Satinya, H. E. King, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2802.
 [28] C. M. Varma, S. Schmitt-Rinck, E. Abrahams, *Solid State Commun.* 62 (1987) 681.
 [29] K. Sreedhar, T. V. Ramakrishnan, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* 63 (1987) 835.
 [30] W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, A. K. Soper, P. Day, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Nature (London)* 327 (1987) 310.
 [31] H. H. Wang, U. Geiser, R. J. Thorn, K. D. Carlson, M. A. Beno, M. R. Monaghan, T. J. Allen, R. B. Proksch, D. L. Stupka, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1190.
 [32] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 408.
 [33] T. M. Rice, *Z. Phys. B* 67 (1987) 141.
 [34] P. W. Anderson, *Science (Washington)* 235 (1987) 1196.
 [35] N. Mott, *Nature (London)* 327 (1987) 185.
 [36] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579. Siehe auch M. J. S. Dewar, *ibid.* 99 (1987) 1313 bzw. 26 (1987) Nr. 12.

Beweis der (S,S)-Konfiguration von (–)-Biseton durch Synthese aus D-Glucose**

Von Manfred Brehm, William G. Dauben, Peter Köhler und Frieder W. Lichtenhaler*

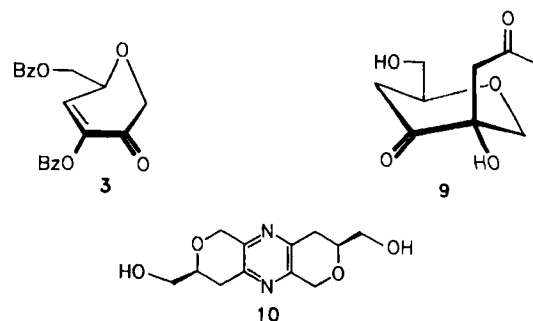
Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese enantiomerenreiner Nicht-Kohlenhydrat-Naturstoffe aus wohlfeilen Zuckern ist nur dann von *praktischem* Wert, wenn die Reaktionen und die Gesamtstufenzahl sinnvolle Gesamtausbeuten zulassen, wenn man mit einfachen Reagentien und ohne aufwendige Trennoperationen auskommt und wenn die Reaktionsfolge problemlos in einen 10–100 g-Maßstab transponierbar ist. Derartige Praktikabilitätskriterien erfordern gewöhnlich die Überführung eines mit OH-Gruppen überfunktionalisierten Zuckers mit unnötig vielen Chiralitätszentren in einen enantiomerenreinen Synthesebaustein, der ein oder zwei Chiralitätszentren und vielseitig umsetzbare funktionelle Gruppen enthält, wobei die Effizienz dieses Einstiegs über die präparative Brauchbarkeit der beabsichtigten Totalsynthese entscheidet.

Ein diesen Kriterien genügender Synthesebaustein ist das Dihydropyranon **3**, das aus D-Glucose in sechs Stufen zugänglich ist^[1] und für das wir hier eine stark verbesserte, im 100 g-Maßstab durchführbare Darstellung beschreiben^[2], bei der die sechsstufige Reaktionssequenz in zwei Eintopfreaktionen zusammengefaßt wird (Schema 1): D-

Glucose → Hydroxyglucosester **1** (80%)^[3] und Hydroxylaminolyse → Entoximierung → Eliminierung (84% für **1** → **2a** → **2b** → **3**).

Das Dihydropyranon **3** läßt sich selektiv monooximieren, wodurch die als Enolester blockierte zweite Carbonylgruppe ohne Nebenreaktionen freigesetzt werden kann, was die Synthese von (S,S)-Palythazin **10** ermöglichte^[4,5], einem aus dem Salzwasserinvertebrat *Palythoa tuberculosa* isolierten^[6] Produkt. Detailliertes Studium der an **3** mit C-Nucleophilen erzielbaren Regio- und Stereoselektivitäten^[7] führte jetzt – auf zwei Wegen – zum (S,S)-Biseton **9**, einem Inhaltsstoff der gorgonischen Weichkoralle *Briareum polyanthes*^[8].



Während die bei Additionsreaktionen an **3** erzielbaren Regioselektivitäten naturgemäß von der Art der Reagentien und den gewählten Bedingungen abhängen, wird der sterische Verlauf dieser Additionen eindeutig durch die Briefumschlag-Konformation °E von **3** – fünf weitgehend coplanare C-Atome mit aus dieser Ebene herausstehendem Ring-O-Atom^[9] – determiniert. So verläuft die durch Hochstdruck (15 kbar) auslösbare Cycloaddition von Cyclopentadien an **3** bevorzugt (4:1-Selektivität) von der dem Ring-O-Atom entgegengesetzten α-Seite, d. h. zum α-endo-Produkt **6** (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -103$ ($c=1$, CHCl_3)^[10]), dem im Hinblick auf die leicht realisierbare Spaltung der olefinischen Doppelbindung und der Öffnung des pyranoiden Ringes Bedeutung zur Synthese cyclopentanoider Naturstoffe zukommt^[7b].

Mit Organocupraten erfolgt erwartungsgemäß 1,4-Addition, jedoch ist das Reaktionsbild nicht einheitlich; daß mit $\text{Li}_2\text{Cu}_3\text{Me}_5$ jedoch 40% des C-Methyl-verzweigten Tetrahydropyranons **7** als Monohydrat ($\text{Fp} = 118\text{--}120^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -38$, CHCl_3) erhalten werden können, weist auf eine gewisse α-Stereoselektivität hin. Mit Methyllithium oder Grignard-Verbindungen dominiert eindeutig die Addition an die Carbonylgruppe des Enolon-Systems, wobei das Primäraddukt durch $\text{O}^4 \rightarrow \text{O}^3$ -Benzoylwanderung – gewöhnlich baseninduziert bei der Aufarbeitung erfolgend^[12] – in ein 4-Tetrahydropyranon übergeht, z. B. **3** → **4a** ($\text{Fp} = 125\text{--}127^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -89$, CHCl_3). Die hierbei beobachtete (¹H-NMR) 4:1-Präferenz des nucleophilen Angriffs von der β-Seite weist auf eine Komplexierung des Mg in MeMgI durch Ring- und Carbonyl-O-Atom von **3** in der °E-Vorzugskonformation hin. Das Lithiumenolat von Aceton – ein zur Synthese von **9** geeignetes C_3 -Reagens – addiert mit gleicher Stereoselektivität, wobei nach wäßriger Aufarbeitung das 2-Oxopropyl-verzweigte Tetrahydropyranon **8**^[11] in 60% Ausbeute kristallin isolierbar ist, neben 12% des 5-Epimers (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -24$, CHCl_3). Deutlich höhere Selektivitäten von 10:1 zugunsten der β-Addukte **4b** und **4c** liefern dagegen – nicht unerwartet^[13] – Allyltitan- und Methylallyltitan-triisopropoxid, entsprechend einer noch eindeutigeren Komplexierung des Organotitanats mit Ring- und Carbonyl-O-Atom in **3**. Hierbei

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenhaler, Dipl.-Ing. M. Brehm
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Prof. Dr. W. G. Dauben, Dr. P. Köhler
 Department of Chemistry, University of California
 Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Enantiomerenreine Bausteine aus Zuckern, 5. Mitteilung. Auszugsweise präsentiert auf dem 4th Eur. Carbohydr. Symp. in Darmstadt, 13.–17. Juli 1987 (Abstr. A-67). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (THD) und dem National Institute of General Medicine (UCB) gefördert. – 4. Mitteilung: F. W. Lichtenhaler, K. Lorenz, W. Y. Ma, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 47.