

Rückstand mit Dichlormethan/gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung aufgearbeitet. Kristallisation aus Toluol/Ether und Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) liefert 1.89 g (91%) **ent-9b**,  $R_F=0.15$ . – Ein zweites Diastereomer war nicht nachweisbar.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.25$  (s,  $2'\text{-CH}_3$ ), 2.25 (s, OH), 3.87 und 4.00 (ABX-Teil,  $J_{\text{gem}}=9.0$  Hz,  $J_{\text{cis}}=7.8$  Hz,  $J_{\text{trans}}=7.1$  Hz, 5-H<sub>2</sub>), 5.63 (d,  $J=8.5$  Hz, 2-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=29.5$  ( $2'\text{-CH}_3$ ), 21.4 (C-4'), 24.7 (C-5'), 25.2 (C-6'), 40.8 (C-3'), 47.4 (C-1'), 62.0 (C-4), 70.77 (C-2'), 70.84 (C-5), 90.4 (C-2).

**ent-11b**: Eine Lösung von 208 mg (0.50 mmol) **ent-9b**, 0.080 mL (0.80 mmol) 1,3-Propandithiol und 15 mg Methansulfonsäure werden in 2.5 mL Dichlormethan unter Argon 3 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit 40 mg Kaliumcarbonat neutralisiert. Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:5) ergibt 98 mg (85%) **ent-11b**,  $\text{Fp}=68^\circ\text{C}$  (Pentan),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}+63.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c=1.5$ ). **ent-11h**: Ausb. 80%,  $\text{Fp}=99^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}+1.96$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{36}-91.5$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c=1$ ).

Eingegangen am 8. August 1988 [Z 2912]

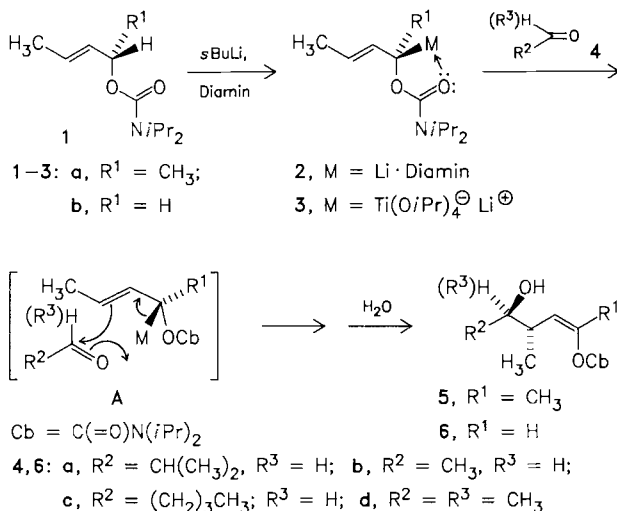
- [1] A. I. Meyers, B. A. Lefker, *Tetrahedron* 43 (1987) 5663, zit. Lit.
- [2] D. Seebach, J. D. Aebi, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2545.
- [3] A. Bernardi, S. Cardani, G. Poli, C. Scolastico, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 5041.
- [4] Vgl. auch: M. E. Jung, L. J. Street, *Heterocycles* 27 (1988) 45.
- [5] a) U. Ries, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen 1985; b) H. Hoffmann, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1987.
- [6] W. Ando, Y. Igarashi, L. Huang, *Chem. Lett.* 1987, 1361.
- [7] Wird die Umsetzung von 4 und 5 in siedendem Benzol ausgeführt, entsteht zu 50% ein zweites Diastereomer von 7 mit (1'R)-Konfiguration im Sechsring.  $\text{Fp}=53\text{--}55^\circ\text{C}$  (Ether),  $R_F=0.20$  (Ether/Petrolether 1:1),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}-92.7$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c=0.4$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.64$  und 4.09 (ABX-Teil,  $J_{\text{gem}}=9.1$  Hz,  $J_{\text{cis}}=6.7$  Hz,  $J_{\text{trans}}=3.3$  Hz, 5-H<sub>2</sub>), 4.63 (dd, 4-H), 5.54 (d,  $J=2.1$  Hz, 2-H).
- [8] a) L. Neelakantan, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2256; b) A. H. Beckett, G. R. Jones, *Tetrahedron* 33 (1977) 3313; c) G. Just, P. Potvin, P. Uggowitzer, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2923; d) M. Huche, J. Aubouet, G. Pourcelot, J. Berlan, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 585; e) H. Abdallah, R. Grée, R. Carrière, *ibid.* 23 (1982) 503; f) P. Mangeney, A. Alexakis, J. F. Normant, *ibid.* 24 (1983) 373; g) C. Agami, F. Couty, *ibid.* 28 (1987) 5659, zit. Lit.; h) H. Takahashi, Y. Chida, K. Higashiyama, H. Onishi, *Chem. Pharm. Bull.* 33 (1985) 4662, zit. Lit.
- [9] U. Schöllkopf, P. Hänßle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 763 (1972) 208; J. E. Baldwin, G. A. Höfle, O. W. Lever, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7125.
- [10] S. Hünig, M. Öller, *Chem. Ber.* 114 (1981) 959.
- [11] Li-Reagens: D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, E. van Hülsen, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2822; Ti-Reagens analog zu: R. Hanko, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 372.
- [12] Kristallstrukturanalyse von 9b ( $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$ ): Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a=1027.9(1)$ ,  $b=1307.2(1)$ ,  $c=1612.6(2)$  pm,  $V=2.167$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ; Kristalldimensionen:  $0.7 \times 0.8 \times 1.0$  mm<sup>3</sup>, 4360 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ), empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), 3684 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $|F| > 3\sigma(F)$  zur anisotropen Verfeinerung (272 Parameter) verwendet, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell bzw. „restraints“ verfeinert,  $R=0.033$  [ $R_w=0.043$ ,  $w^{-1}=\sigma(F)^2+2 \cdot 10^{-4} F^2$ ]; absolute Konfiguration durch  $\eta$ -Verfeinerung bestätigt [ $\eta=1.0(1)$ ]; Kristallpackung durch intermolekulare Wasserstoffbrücke O—H...O(S) stabilisiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53267, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Asymmetrische Homoaldol-Reaktion durch enantioselektive Lithiierung eines prochiralen 2-Butenylcarbamats\*\*

Von Dieter Hoppe\* und Oliver Zschage

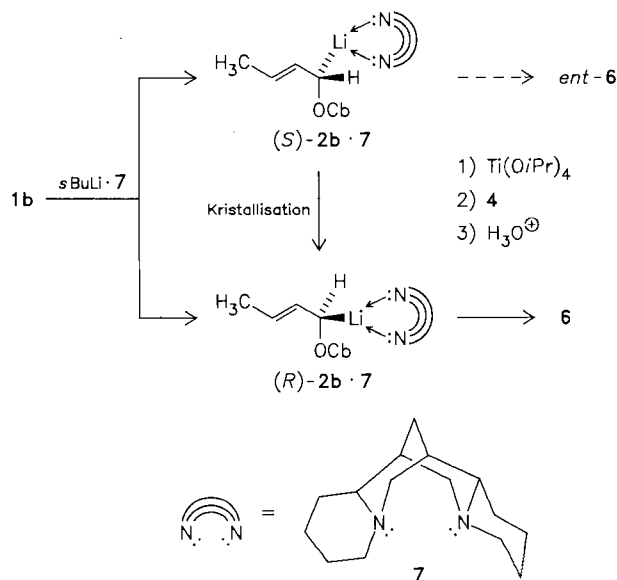
Enantiomerenreine sekundäre 2-Alkenylcarbamate wie **1a** werden durch Alkylolithium-TMEDA unter Retention der Konfiguration zu den entsprechenden chiralen Lithium-Derivaten **2a**·TMEDA deprotoniert<sup>[1]</sup>. Diese sind un-

terhalb von  $-70^\circ\text{C}$  (präparativ nutzbar) konfigurationsstabil. Nach dem Metallaustausch mit Tetra(isopropoxy)titan, der ebenfalls unter Retention erfolgt, addiert der Titan-komplex **3a** Aldehyde **4** unter 1,3-Chiralitätsübertragung im Allylteil – gekoppelt mit enantiofacialer Differenzierung an der Carbonylgruppe (Übergangszustand A) – und liefert nach der wäßrigen Aufarbeitung die optisch aktiven Homoaldol-Addukte **5**<sup>[1–3]</sup>.



Nicht-racemische 1-unsubstituierte Enolcarbamate wie **6**, wertvolle Bausteine für die Synthese diastereomerenreiner  $\gamma$ -Lactolether und  $\gamma$ -Lactone<sup>[4,5]</sup>, sind auf diese Weise nicht zugänglich, da sie als Ausgangsstoff (prochirale) primäre Alkenylcarbamate wie **1b** erfordern. Wir fanden nun einen überraschend einfachen Weg zur Erzeugung von (*R*)-**2b** durch Deprotonierung von **1b** in Gegenwart eines enantiomerenreinen Diamins als Komplexbildner. Dazu wird aus der Lösung der konfigurationslabilen racemischen Lithiumverbindung *rac*-**2b** durch asymmetrische Induktion zweiter Ordnung<sup>[6]</sup> ein Enantiomer als Diamin-Komplex auskristallisiert und der Feststoff zum nun konfigurationsstabilen Titanderivat **3b** ummetalliert; dieses addiert sich enantioselektiv an Aldehyde und Ketone.

Läßt man das (*E*)-2-Butenylcarbamate **1b** mit einer Lösung von äquimolaren Mengen *sec*-Butyllithium und (–)-Sparteine<sup>[7]</sup> **7** unterhalb von  $-70^\circ\text{C}$  in Pentan/Cyclo-



[\*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. O. Zschage  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel 1

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

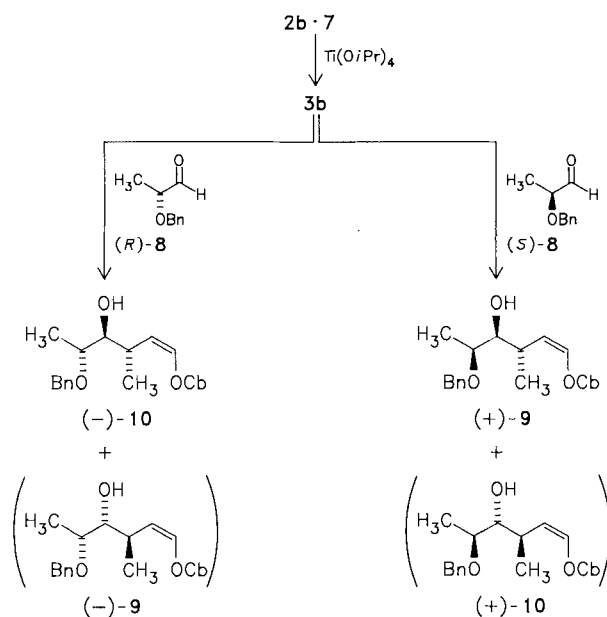
hexan reagieren, so kristallisiert nach wenigen Minuten ein Lithiumkomplex aus. Nach Zugabe von vier Äquiv. Tetra(isopropoxy)titan<sup>[8]</sup> geht er in Lösung; anschließende Umsetzung mit den achiralen Aldehyden **4a-c** oder Aceton **4d** ergibt die diastereomerenreinen Addukte **6a-d** mit 90–95% Ausbeute und 80–84% Enantiomerenüberschuß<sup>[9]</sup> (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten, Enantiomerenüberschüsse und Drehwerte der Homoaldol-Addukte **6**, **9** und **10**.

Produkt	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]	ee [%]	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> [a]
<b>6a</b> [5a]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	95	83	+15.2
<b>6b</b> [5a]	CH <sub>3</sub>	H	95	80	+22.0
<b>6c</b> [4a]	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	92	82	+5.1
<b>6d</b> [4b]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	93	84	+48.0
(+)- <b>9</b> [5b]	(S)-CH <sub>3</sub> CH(OBn)	H	90 [b]	>95	+33.0
(-)- <b>10</b> [5b]	(R)-CH <sub>3</sub> CH(OBn)	H	79 [c]	>95	-9.8

[a] Methanol, c = 2.0–2.5. [b] Neben 4% (+)-**10**. [c] Neben 14% (-)-**9**.

Die gleiche Umsetzung mit (S)-2-Benzoyloxypropanal (S)-**8** führt zu den Diastereomeren<sup>[5b]</sup> (+)-**9** und (-)-**10** (95:5, Ausb. 94%), während mit (R)-**8** die Enantiomere (-)-**9** und (-)-**10** im annähernd umgekehrten Verhältnis (15:85, Ausb. 93%)<sup>[1b,10]</sup> erhalten werden. Aus der Konfiguration an C-3 und C-4 der Überschuß-Diastereomere (+)-**9** und (-)-**10**, die durch den Übergangszustand **A** mit der von **3** verknüpft ist<sup>[1]</sup>, ergibt sich für die reagierende Titanspezies **3b** die (R)-Konfiguration. In einem Kontroll-experiment wurde sichergestellt, daß der Metallaustausch unter Retention erfolgte<sup>[11]</sup>; somit hat auch der Komplex **2b·7** (1R)-Konfiguration. Das erzielte mittlere Enantiomerenverhältnis **6/ent-6** (91:9) spiegelt das minimale Diastereomerenverhältnis der Spartein-Komplexe (R)-**2b·7**:(S)-**2b·7** in der Reaktionsmischung wider.

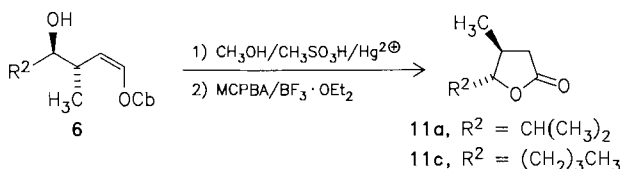


Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn zunächst das Racemat *rac-2b·DME* (DME = Dimethoxyethan) erzeugt und erst nachträglich (-)-Sparteinein **7** zugesetzt wird (92% **6a** mit 82% ee). In Experimenten hingegen, in denen eine Kristallisation ausblieb, isolierte man **6a** mit gleicher Ausbeute, aber mit maximal 20% ee.

Damit ist folgende Deutung zwingend: Die Anreicherung von (R)-**2b·7** ist das Ergebnis einer asymmetrischen

Induktion zweiter Ordnung<sup>[6]</sup>, d.h. die diastereomeren Komplexe (R)- und (S)-**2b·7** sind in Lösung konfigurationsstabil und stehen miteinander durch Epimerisierung im Gleichgewicht; (R)-**2b·7** wird dem Gleichgewicht durch Kristallisation entzogen und ist als Feststoff konfigurationsstabil. Die Ummetallierung mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  geschieht offenbar unmittelbar mit dem Feststoff. Ob – wie ursprünglich konzipiert – **1b** durch *s*BuLi·**7** unter Enantio-seitendifferenzierung deprotoniert wird, ist daher hier nicht überprüfbar.

Methanolyse und Grieco-Oxidation<sup>[4a]</sup> von **6** liefern die optisch aktiven Lactone **11**. Man gewann (+)-**11a**<sup>[12]</sup> mit 87% und (+)-**11c**<sup>[12]</sup> (Quercus-Lacton A)<sup>[13]</sup> mit 90% Ausbeute.



Die Methode bietet einen prinzipiell neuen, sehr einfachen Zugang zu nicht-racemischen Allyllithium-Derivaten. Daher dürfte (R)-**2b** nicht nur als chirales Homo-enolat-Reagens, sondern auch (nach Ozonolyse<sup>[14]</sup> von **6**) als *anti*-selektives, mit guter reagenskontrollierter Stereoselektivität addierendes Propanalenolat-Äquivalent von Interesse sein<sup>[15]</sup>.

### Experimentelles

Zur Lösung von 2.2 mmol (-)-Sparteinein **7** in 7 mL Pentan und 1 mL Cyclohexan [16] gibt man unter Kühlung im Trockeneis/Aceton-Bad 2.2 mmol einer ca. 1.4 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan/Isopentan. Unter Rühren tropft man 2.0 mmol **1b** [4b] in 2 mL Pentan hinzu. Der an der Kolbenwand abgeschiedene Niederschlag wird nach 10 min durch kurzzeitiges Herausnehmen aus dem Kältebad (Innentemp. max. -60°C!) in Suspension gebracht und der Kolben erneut auf -70°C gekühlt. Nach jeweils 30 min fügt man 8.8 mmol Tetra(isopropoxy)titan und 2.5 mmol der Carbonylverbindung **4** bzw. **8** hinzu. Nach 4 h Rühren wird das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt und auf 2 N Salzsäure und Ether (je 40 mL) gegeben und wie üblich aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:8 bis 4).

Eingegangen am 8. August 1988 [Z 2913]

- [1] a) D. Hoppe, T. Krämer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 160; b) T. Krämer, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5149.
- [2] Übersichten: a) D. Hoppe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 932; b) D. Hoppe in M. P. Schneider (Hrsg.): *Enzymes as Catalysts in Organic Synthesis*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 176.
- [3] Weitere Methoden zur asymmetrischen Homoaldol-Reaktion: a) H. Roder, G. Helmchen, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 898; b) V. J. Jephcote, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 800; c) R. W. Hoffmann, S. Dresely, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5303.
- [4] a) D. Hoppe, A. Brönneke, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1687; b) D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, E. van Hülzen, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2822.
- [5] a) J. Lüßmann, D. Hoppe, P. G. Jones, C. Fittschen, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3595; b) D. Hoppe, G. Tarara, M. Wilckens, P. G. Jones, D. Schmidt, J. J. Stezowski, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1034.
- [6] J. D. Morrison in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1983, S. 1.
- [7] (-)-Sparteinein wurde bereits zur chiralen Modifizierung der „Kationen“ von Organometall-Verbindungen mit achiralem „Carbanionen“-Teil eingesetzt: siehe beispielsweise: N. Guetté, J. Capillon, J.-P. Guetté, *Tetrahedron* 29 (1973) 3659. Man beachte, daß dort die asymmetrische Induktion durch die Orientierung der Edukte am Kation ausgelöst wird und somit in Richtung und Ausmaß nicht vorhersagbar ist. Die Anwendung auf eine chirale Grignard-Verbindung erbrachte nur einen geringfügigen Enantiomerenüberschuß (7% ee), vgl. S. Harvey, P. C. Junk, C. L. Raston, G. Salem, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3134.

- [8] Übersichten: M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986; D. Seebach, B. Weidmann in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods 1983*, Salle, Frankfurt 1983, S. 217.
- [9]  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt in ca. 0.2 M  $\text{CDCl}_3$ -Lösung mit 10–40 mol-%  $\text{Tris}[(3\text{-heptafluorpropylhydroxymethyl})\text{-}d\text{-campherato}] \text{europium(III)} [\text{Eu}(\text{hfpc})_3]$ . Das 1-H-Signal von **6** wird um 0.2–0.5 ppm stärker tieffeldverschoben als das von *ent*-**6**.
- [10] Zum Problem der doppelten Stereodifferenzierung bei der Addition chiraler Organometall-Verbindungen: R. W. Hoffmann, J. Lanz, R. Metternich, G. Tarara, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1145, zit. Lit.
- [11] Im Kontrollversuch ergab der Lithiumkomplex **2b**·7 ebenfalls **6a** (62% ee) im Überschuß neben  $\alpha$ -Addukten und dem  $\gamma$ -syn-Diastereomer. Damit ist nachgewiesen, daß der Metallaustausch mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  unter Retention erfolgte.
- [12] **11c**:  $[\alpha]_D^{20} + 52.1$  (Methanol,  $c = 1$ ). Die aus dem Drehwert-Vergleich mit dem Naturstoff [13a] ermittelte optische Reinheit von 66% muß unzutreffend sein, da die Überführung von **6c** (83% ee) nicht von Racemisierung begleitet sein kann. **11a** (83% ee):  $[\alpha]_D^{20} + 31.8$  (Methanol,  $c = 2.5$ ).
- [13] a) M. Masuda, K. Nisimimura, *Chem. Lett.* 1981, 1333; b) enantioselektive Synthese: R. M. Ortúño, R. Merce, J. Font, *Tetrahedron* 43 (1987) 4497.
- [14] D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 372; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 961.
- [15] Übersichten zur Nutzung von Crotylmetall-Verbindungen als Propanal-enolat-Äquivalente: a) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 489; b) R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 123; c) Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 243.
- [16] Die Kristallisation von (*R*)-**2b**·7 wird durch Cyclohexan induziert. Ob es in das Gitter eingebaut wird oder nur die Kristallisationskeime bildet, ist noch ungeklärt. Wie wir für **6a** prüften, kann nach Zugabe von Cyclohexan zur Deprotonierung auch *n*-Butyllithium in Hexan mit gleichem Ergebnis verwendet werden.

## Die Thermokraft fester Lösungen von $\text{Nb}_2\text{O}_5$ in $\text{Bi}_2\text{O}_3$ als Grundlage für einen neuen Sauerstoffsensor\*\*

Von A. V. Chadwick, W. Zhou und John M. Thomas\*

Der Bedarf an empfindlichen Sensoren, besonders an solchen, die wie einige der kommerziell genutzten Biosensoren bei relativ niedrigen Temperaturen arbeiten, nimmt ständig zu. Im Hinblick auf seine möglicherweise immense praktische Bedeutung ist dabei ein neues, widerstandsfähiges Material zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks von besonderem Interesse.

Die zur Zeit bevorzugten anorganischen Sauerstoffsensoren basieren oft auf festen Elektrolyten, z. B. Erdalkalimetall/ $\text{ZrO}_2$ -Systemen ( $\text{ZrO}_2(\text{Ca})$ ) mit Anionenleerstellen, und werden in elektrochemischen Konzentrationszellen verwendet<sup>[1]</sup>, so daß ein Sauerstoffreferenzdruck erforderlich ist. Viele andere nichtstöchiometrische gemischte Oxide sind möglicherweise als Sauerstoffsensoren geeignet, wie etwa durch Zusatz anderer Oxide stabilisiertes  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , das ein „thermogalvanischer“ Sauerstoff-Fühler sein soll<sup>[2]</sup>. Es gibt aber auch anorganische Sauerstoffsensoren, darunter halbleitende Materialien, die ohne Referenzsystem auskommen.

Bei Untersuchungen<sup>[3–6]</sup> zu Struktur und katalytischen Eigenschaften fester Lösungen in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  haben wir einen

vermutlich sehr leistungsfähigen neuen Sauerstoffsensor entdeckt; da dieser auf der Grundlage von Thermokraftmessungen arbeitet, entfällt die Notwendigkeit eines Sauerstoffreferenzdrucks. Es handelt sich um eine verdünnte feste Lösung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1:60), die die schon länger bekannte Struktur der  $\beta$ -Phase von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[7]</sup> hat (Abb. 1).

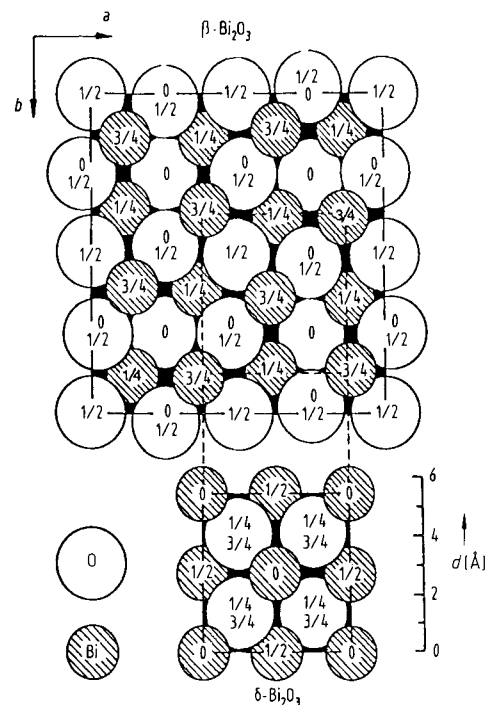
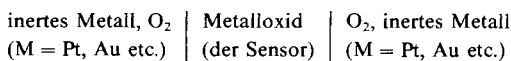


Abb. 1. Schematische Darstellungen der Kristallstrukturen von  $\beta$ - (oben) und  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (unten). Die  $\beta$ -Phase kann als verzerrte Form der  $\delta$ -Phase betrachtet werden, die ihrerseits als eine Fluoritstruktur angesehen werden kann, bei der ein Viertel aller  $\text{O}^{2-}$ -Plätze unbesetzt ist.

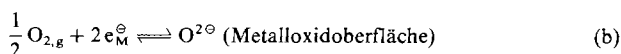
Bei einem im wesentlichen ionischen Feststoff setzt sich die Thermokraft  $\Theta$ , die als das Verhältnis von Thermospannung  $\Delta V$  zu Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen zwei Kontaktstellen eines Probenkörpers definiert ist, aus zwei Anteilen zusammen<sup>[8,9]</sup>: Der homogenen Thermokraft aufgrund der thermischen Wanderung von Ionen, die eine Ladungstrennung verursacht, und einer heterogenen Komponente, die von der Temperaturabhängigkeit des Kontaktpotentials Kristall/Elektrode herrührt. Schema 1 zeigt die übliche Meßanordnung zur Bestimmung von  $\Theta$ .



Schema 1.

Die vollständige Beziehung zwischen  $\Theta$  und den verschiedenen Transportgrößen sowie der Fehlstellenkonzentration ist recht kompliziert<sup>[6]</sup>. Aber für einen reinen Anionenleiter gibt es einen einfachen Zusammenhang zwischen  $\Theta$  und dem Sauerstoffdruck  $p_{\text{O}_2}$  [Gl. (a)], wobei  $R$  die Gas- und  $F$  die Faraday-Konstante ist. Der Faktor  $1/4$  wird durch Gleichung (b) begründet, aus der ersichtlich ist, daß ein Elektron einem Viertel eines  $\text{O}_2$ -Moleküls entspricht.

$$\Theta \sim \frac{1}{4} \frac{R}{F} \ln p_{\text{O}_2} \quad (\text{a})$$



[\*] Prof. J. M. Thomas  
Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution  
21, Albemarle Street, GB-London W1X 4BS (Großbritannien)

A. V. Chadwick  
University Chemical Laboratory, University of Kent  
Canterbury, GB-Kent CT2 7NH (Großbritannien)

W. Zhou  
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken Dr. D. A. Jefferson für hilfreiche Diskussionen, Dr. E.-S. Hammam für die Mitarbeit bei den thermoelektrischen Messungen sowie der Universität Fudan für die Förderung von W. Z.