

$\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{87.9}$: Strukturbestimmung von „ BaCuO_2 “ durch kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern**

Von Miguel A. G. Aranda* und J. Paul Attfield

„ BaCuO_2 “ bildet sich oft als unerwünschte Verunreinigung bei der Synthese von Oxocuprat-Hochtemperatur(HT)-Supraleitern. Seine fehlgeordnete Struktur konnte bisher nur unvollständig bestimmt werden. Wir haben nun das unterschiedliche Streuvermögen von Ba, Cu und O für Röntgen- und Neutronenstrahlung genutzt, um aus dem Vergleich dieser Baueinheiten ein Strukturmodell zu entwickeln. Dabei gelang es uns, ein bisher unentdecktes und auch unvermutetes Carbonat-Ion innerhalb des fehlgeordneten Bereichs der Struktur nachzuweisen. Wir konnten auch zeigen, daß die tatsächliche Zusammensetzung von „ BaCuO_2 “ bei $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{81+x}$ (unsere Probe: $x = 6.9(3)$) liegt und die Fehlordnung derjenigen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ähnelt. An dieser Struktur (Volumen der Elementarzelle 6135 \AA^3) erweist sich die Leistungsfähigkeit kombinierter Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen.

„ BaCuO_{2+x} “ ist als Halbleiter mit kubisch raumzentriertem Struktur ($a = 18.3 \text{ \AA}$)^{11, 21} und einem geringen Sauerstoffüberschuß bis $x = 0.12$ ¹³ bekannt. Die erste Strukturbestimmung erfolgte mit Röntgenbeugung am Einkristall¹⁴, daran schlossen sich neue Berechnungen mit diesen Meßdaten an¹⁵ sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen an einem anderen Kristall¹⁶ und Neutronenbeugungsuntersuchungen an zwei Pulverproben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt¹⁷. Alle Untersuchungen bestätigten das Vorliegen zweier ungewöhnlicher Clustertypen, nämlich $\text{Cu}_{18}\text{O}_{24}$ -Käfigen und Cu_6O_{12} -Ringen aus kantenverknüpften, von Ba-Atomen umgebenen CuO_4 -Quadraten. Jedoch blieb der fehlgeordnete Bereich zwischen diesen Baueinheiten und damit die genaue Zusammensetzung und Struktur unklar. Da das Streuvermögen von Ba, Cu und O für Röntgen- ($f(0) = 56, 29$ bzw. 8 Elektronen pro Atom) oder Neutronenstrahlung ($b = 5.25, 7.72$ bzw. 5.81 fm) sehr unterschiedlich ist, sollte eine Kombination beider Methoden helfen können, die Atome im fehlgeordneten Bereich der Struktur zu identifizieren. Wir haben also Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente (Abb. 1) an ein und derselben Pulverprobe durchgeführt, um die Kristallstruktur und die Zusammensetzung dieses Materials zu bestimmen (siehe Experimentelles).

Abbildung 2 gibt einen Überblick über die lokalen Geometrien im fehlgeordneten Bereich der Struktur von $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{81+x}$. Durch die statistische Fehlordnung, bei der vier Orientierungen für das CO_3^2- -Ion möglich sind, ist jedes C-Atom von acht O-Plätzen umgeben. Die Carbonatgruppe liegt zwischen zwei Cu_6O_{12} -Ringen, wobei sie zu einem davon einen, wenn auch verhältnismäßig langen, Cu-O-Kontakt aufweist. Die $\text{Cu}_{18}\text{O}_{24}$ -Cluster sind über O5-Cu4-O7-Cu4-O5-Brücken (siehe auch Tabellen 1 und 2) verknüpft. Von vier möglichen Orientierungen um [100] ist jede zu 25% besetzt. Die Abweichung x des Sauerstoffgehalts von der Idealzusammensetzung entsteht durch unterschiedliche Besetzung der O6-Plätze um die Cu4-Positionen. Dadurch erge-

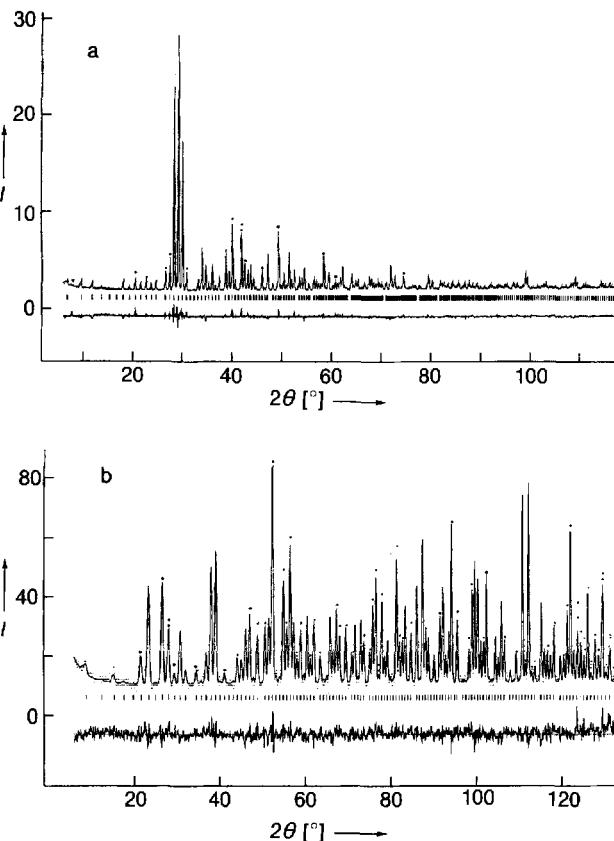


Abb. 1. Experimentelle Diffraktogramme (gepunktet), berechnete (durchgezogene Linien) und Differenzprofile von $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{87.9}$. a) Röntgenbeugung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$); b) Neutronenbeugung ($\lambda = 1.98 \text{ \AA}$). Lagen der Reflexe markiert. I = Intensität (Zählrate, bei a) sind die Werte mit 10^3 zu multiplizieren.

ben sich ähnliche Variationen der lokalen Struktur wie in der Umgebung der Cu-„Ketten“ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ($0 < y < 1$)¹⁸. Unbesetzte O6-Plätze ($x = 0$) führen zu einer typischen Zweierkoordination von Cu^+ auf Cu4-Plätzen und einer durchschnittlichen Formalladung der anderen Cu-Plätze von +1.90. Also ähnelt auch die Ladungsverteilung der in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Eine Besetzung von zwei O6-Plätzen um einen Cu4-Platz in jeder Brücke ($x = 6$) führt zu einer verzerrt quadratisch planaren Cu-Koordination (rechter Teil der Brücke in Abb. 2) mit kurzen Cu-O-Bindungen, entsprechend einer Oxidation zu Cu^{3+} . Die mittlere Oxidationszahl der Cu-Atome in den Clustern ist jetzt +2.12. Somit dienen sie wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ als Ladungsreservoir bei der Oxidation der Cu4-Plätze. Die Besetzung eines dritten O6-Platzes ergäbe $x = 9$; sie ist auch sterisch möglich und führt zu einer

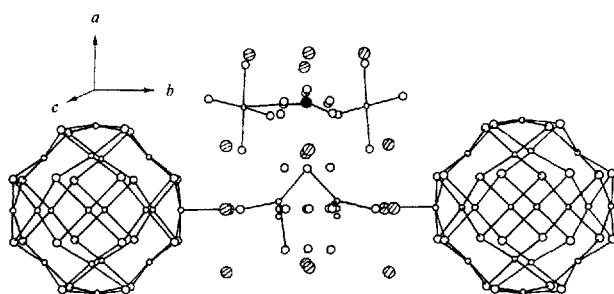


Abb. 2. Der fehlgeordnete Bereich in der Struktur von $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{87.9}$. Kleine Kreise: Cu, mittlere Kreise: O, ausgefüllte Kreise: C, schraffierte Kreise: Ba. Es sind alle möglichen Kupfer- und Sauerstofflagen gezeichnet; die Bindungen repräsentieren eine ausgewählte Konfiguration der Brücke zwischen zwei $\text{Cu}_{18}\text{O}_{24}$ -Clustern. Das Carbonat-Ion liegt zwischen zwei CuO_4 -Gruppen verschiedener Cu_6O_{12} -Ringe.

[*] Dr. M. A. G. Aranda, Dr. J. P. Attfield
IRC in Superconductivity, University of Cambridge
Madingley Road, Cambridge CB30HE
und
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB21EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/336-362

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Regierung und der Europäischen Gemeinschaft (Human Capital and Mobility Fellowship) gefördert (M. A. G. A.). Wir danken Dr. J. Rodriguez-Carvajal (Laboratoire Leon Brillouin, Saclay), Dr. A. Hewat (Institut Laue-Langevin, Grenoble) sowie Prof. Dr. S. Bruque (Universität Malaga) für ihre Unterstützung.

Tabelle 1. Atomparameter von $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{87.9}$.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$	Besetzung
Ba1	48j	0.0000	0.1507(1)	0.3093(1)	0.0008(2)	1.00
Ba2	24h	0.0000	0.3649(1)	0.3649(1)	0.0008	1.00
Ba3	16f	0.1766(1)	0.1766(1)	0.1766(1)	0.0008	1.00
Cu1	48i	0.1498(1)	0.3502(1)	0.2500	0.0057(7)	1.00
Cu2	48k	0.0093(5)	0.1261(2)	0.1261(2)	0.0057	0.50
Cu3	12e	0.0000	0.0000	0.2009(3)	0.0057	1.00
Cu4	48j	0.0000	0.0171(17)	0.4314(5)	0.052(7)	0.25
C	12d	0.2500	0.0000	0.5000	0.016(3)	1.00
O1	48k	0.0747(2)	0.0747(2)	0.1892(3)	0.005(2)	1.00
O2	48k	0.1457(2)	0.1457(2)	0.3443(3)	0.004(1)	1.00
O3	48k	0.2670(2)	0.2670(2)	0.0846(3)	0.005(1)	1.00
O5	12e	0.0000	0.0000	0.3408(7)	0.020(4)	1.00
O6	48j	0.0000	0.0974(10)	0.4461(9)	0.004(7)	0.286(14)
O7	24g	0.0949(22)	0.0000	0.5000	0.04(1)	0.25
O8	48j	0.2236(7)	0.0000	0.4388(7)	0.036(4)	0.50
O9	48i	0.2500	0.0532(8)	0.4468(8)	0.004(6)	0.25

ungewöhnlichen trigonalen Umgebung der Cu-Atome (linker Teil der Brücke in Abb. 2). Da wir jedoch *x* zu 6.9(3) verfeinert haben, schließt dies eine signifikante Besetzung dieses Platzes aus.

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und ausgewählte -winkel [°] von $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{87.9}$.

Abstände					
Ba1-O1 × 2	2.940(5)	Ba2-O7 × 0.5	2.58(1)	Cu2-O1 × 2	1.911(7)
Ba1-O2 × 2	2.745(4)	Ba2-O8 × 1	2.92(1)	Cu2-O1 × 2	2.141(8)
Ba1-O3 × 2	2.744(4)	Ba2-O8 × 2	3.161(8)	Cu3-O1 × 4	1.947(6)
Ba1-O5 × 1	2.819(3)	Ba2-O9 × 1	2.761(3)	Cu3-O5 × 1	2.56(1)
Ba1-O6 × 0.3	2.69(2)	Ba3-O1 × 3	2.647(6)	Cu4-O5 × 1	1.69(2)
Ba1-O8 × 0.5	2.72(1)	Ba3-O2 × 3	3.174(6)	Cu4-O7 × 1	1.89(4)
Ba1-O9 × 0.5	3.253(7)	Ba3-O3 × 3	2.884(5)	Cu4-O6 × 1.2	1.83(2)
Ba2-O2 × 2	2.863(6)	Cu1-O2 × 2	1.914(4)	C-O8 × 2	1.22(1)
Ba2-O3 × 2	2.970(6)	Cu1-O3 × 2	1.960(4)	C-O9 × 1	1.38(2)
Ba2-O6 × 1.1	2.751(8)	Cu1-O9 × 0.3	2.50(2)		
Winkel					
O8-C-O8 × 1	99.1(4)	O8-C-O9 × 2	130.5(2)	Cu1-O9-C × 1	180

Da eine von der Zusammensetzung her passende Zahl von Carbonat-Ionen in $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{81+x}$ vorliegt und auch alle früheren Strukturbestimmungen ein Atom auf dem C-Platz ergaben, folgern wir, daß die Carbonat-Ionen zur Stabilisierung der Struktur notwendig sind. Es wird berichtet^[9], daß in der analogen Nickelverbindung, dem kubischen „ BaNiO_2 “, ebenfalls Carbonat-Ionen enthalten sind, obwohl die in dieser Arbeit vorgeschlagene Zusammensetzung $\text{Ba}_{42}\text{Ni}_{36}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{72}$ etwas von unserer abweicht. Die Verbindung „ $\text{BaCuO}_{2.5}$ “^[11], die sich oberhalb von 800 °C zum kubischen „ BaCuO_{2+x} “ zersetzt^[10, 11], ist wahrscheinlich auch ein Oxocarbonat. Daß $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{81+x}$ als Gleichgewichtsphase oberhalb von 850 °C an Luft entsteht, macht sehr deutlich, welch stabile Oxocarbonate Barium und verwandte Elemente bilden. In letzter Zeit gab es sogar Berichte über supraleitende Phasen wie $(\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45})\text{Cu}_{1.1}(\text{CO}_3)_{0.1}\text{O}_{2.2}$ ($T_c = 40$ K)^[12] und $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_4\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_7$, einen 70-K-Supraleiter mit Carbonatschichten^[13]. Ein strenger Ausschluß von Kohlenstoff bei der Synthese von supraleitenden Oxocupraten sollte also die Bildung von „ BaCuO_2 “ verhindern und außerdem die Erschließung neuer supraleitender Materialien vom $(\text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}\text{CuO}_2$ -Typ mit Schichtstruktur und einem minimalen Strontiumgehalt ermöglichen^[14].

Die Lösung einer Struktur mit komplexer Fehlordnung in einer so großen Elementarzelle (6135 Å³) macht die Mög-

lichkeiten der simultanen Verfeinerung zweier Datensätze deutlich. Die kombinierte Auswertung von Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktogrammen mittlerer Qualität hat sich als weit nützlicher erwiesen als die früheren Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen.

Experimentelles

„ BaCuO_2 “ wurde durch 24stündiges Erhitzen einer innigen, äquimolaren Mischung (Ba:Cu = 1:1) von BaCO_3 (Aldrich, 99.98%) und CuO (Aldrich, 99.99 + %) auf 850 °C an Luft dargestellt. Die Probe wurde dann nochmals verrieben und weitere 24 h auf die gleiche Temperatur erhitzt.

Strukturbestimmung: Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Siemens-D501-Diffraktometer, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung) wurde im Bereich von $6^\circ < 2\theta < 117^\circ$ mit einer Meßzeit von 20 s pro 0.03°-Schritt aufgenommen. Das Neutronenpulverdiffraktogramm (D1A am Laboratoire Leon Brillouin, Saclay (Frankreich), Wellenlänge 1.9841(2) Å) wurde im Bereich von $5^\circ < 2\theta < 132.5^\circ$ in 0.05°-Schritten aufgenommen. Durch Rietveld-Analyse^[15] mit dem GSAS-Programmpaket^[16] konnte das Strukturmodell wahlweise mit einem oder beiden Datensätzen verfeinert werden. Wir fanden keine Fremdphasen.

Die Ausgangskoordinaten einer früheren Strukturbestimmung aus Neutronenbeugungsdaten von „ $\text{BaCuO}_{2.07}$ “-Pulver ergaben für unsere Neutronenbeugungsdaten keine gute Anpassung. Ein anomales Atom in (1/4, 0, 1/2), das in allen früheren Studien als O [4, 5, 7] oder als nicht voll besetzte Cu-Lage [6] angesehen wurde, war der Störfaktor. Wir verfeinerten den Streufaktor dieses Atoms getrennt für die Röntgen- und die Neutronenbeugungsuntersuchung und erhielten $f(0) \approx 9$ Elektronen pro Atom und $b \approx 7$ fm. Diese Werte schließen eine teilweise Besetzung der Lage mit Ba oder Cu aus, passen jedoch zu O. Allerdings lassen die großen Abstände (> 3.2 Å) zu den nächstgelegenen Kationen auch diese Besetzung chemisch unrealistisch erscheinen. Daher vermuteten wir eine kationische Verunreinigung. Vom Streuvermögen her bot sich Kohlenstoff an ($f(0) = 6$ Elektronen pro Atom, $b = 6.65$ fm): auch die Tendenz von Barium, thermisch stabile Carbonate zu bilden, war ein Hinweis.

Eine vollständige Besetzung der kristallographischen Lage (1/4, 0, 1/2) durch Kohlenstoff konnte sowohl mit dem Datensatz aus der Röntgen- als auch mit dem aus der Neutronenbeugung gut verfeinert werden. Bei einer Neutronen-Differenz-Fourier-Synthese fanden wir zwei teilbesetzte Sauerstofflagen (O8 und O9) im Abstand von ca. 1.3 Å, die vier möglichen Orientierungen einer CO_3^{2-} -Gruppe um ein zentrales C-Atom entsprechen. Deren Einbeziehung verbesserte die Profilanpassung, so daß weitere simultane Verfeinerung mit den Röntgen- und den Neutronenbeugungsdaten auch die anderen Fehlordnungen klarer erscheinen ließen. Die Fehlordnung der Cu2-Lage (0, x, x) beschrieben wir durch eine geringe Verschiebung des Atoms entlang *x*, was einer minimalen Fehlordnung des fast kugelförmigen $\text{Cu}_{18}\text{O}_{24}$ -Käfigs um die Symmetricachse entspricht. Tabelle 1 zeigt die Atomkoordinaten des endgültigen Modells in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ mit $a = 18.3069(2)$ Å, $Z = 2$ und der Zusammensetzung $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{81+x}$ ($x = 6.9(3)$).

Die Verfeinerung ergab eine gute Anpassung sowohl für die Röntgenbeugungsdaten ($R_{wp} = 0.040$, $R_p = 0.066$) als auch für die Neutronenbeugungsdaten ($R_{wp} = 0.081$, $R_p = 0.057$), Definition der *R*-Werte in Lit. [15] und [16]. Damit erhielten wir für alle Atome vernünftige Bindungslängen und -winkel (Tabelle 2).

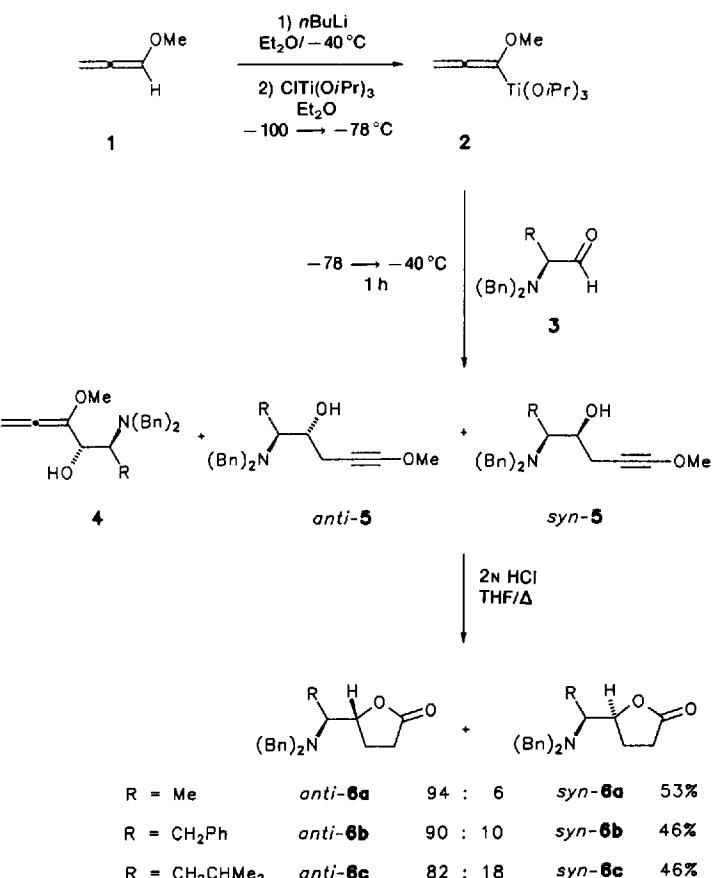
Eine Berechnung der Valenzen aus den Bindungen^[17] ergibt die Werte 4.1 für C und 1.8 bis 2.3 für alle Ba, Cu und O außer Cu2 und O6, bei denen der niedrigere Wert (1.6) auf weitere leichte Fehlordnung hindeutet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57708, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

IR-Spektroskopie: Die Carbonatgruppen wurden auch im IR-Spektrum (Perkin-Elmer-1710-FT-Spektrometer, CsI) von „ BaCuO_2 “ durch ihre Absorptionsbanden bei 1410 und 865 cm⁻¹ nachgewiesen; BaCO_3 : 1440 und 875 cm⁻¹.

Eingegangen am 30. April 1993 [Z 6047]

- [1] M. Arjomand, D. J. Machin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1061–1066.
- [2] H. N. Migeon, F. Jeannot, M. Zanne, J. Aubry, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, 13, 440–445.
- [3] H. N. Migeon, M. Zanne, F. Jeannot, C. Gleitzer, *Rev. Chim. Miner.* **1977**, 14, 498–502.
- [4] R. Kipka, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 121–123.
- [5] W. Gutau, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Less Common Met.* **1989**, 152, L11–L13.
- [6] E. F. Paulus, G. Miehe, H. Fuess, I. Yehia, U. Lochner, *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 17–26.

- [7] M. T. Weller, D. R. Lines, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 484–485.
[8] D. W. Murphy, S. A. Sunshine, P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, S. M. Zaharka, *Chemistry of High-Temperature Superconductors* (Hrsg.: D. L. Nelson, M. S. Whittingham, T. F. George) (*ACS Symp. Ser.* **1987**, 351, 181–191).
[9] R. Gottschall, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics* **1993**, 59, 93–98.
[10] M. Machida, K. Yasuoka, K. Eguchi, H. Arai, *J. Solid State Chem.* **1991**, 91, 176–179.
[11] S. Petricek, N. Bukovec, P. Bukovec, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 58–62.
[12] K. Kinoshita, T. Yamada, *Nature* **1992**, 357, 313–315.
[13] M. Huve, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, *Physica C (Amsterdam)* **1993**, 205, 214–224.
[14] M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Y. Bando, Y. Takeda, *Physica C (Amsterdam)* **1991**, 176, 441–444.
[15] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
[16] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos Laboratory Rep. No. LA-UR-86-748, 1987.
[17] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192–197.



Schema 1.

Titaniertes Methoxyallen als neuartiges Homoaldoläquivalent in diastereoselektiven Additionen an chirale Aminoaldehyde**

Von Stephan Hormuth, Hans-Ulrich Reißig* und Dieter Dorsch*

Professor Reinhard W. Hoffmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Methoxyallen 1 ist ein vielfältig einsetzbarer Synthesebaustein^[1]. So kann lithiiertes Methoxyallen als synthetisches Äquivalent für das α -Acrolein-Anion eingesetzt werden^[2], jüngst auch in diastereoselektiven Reaktionen mit α -Aminoaldehyden^[3]. Wir haben nun untersucht, ob durch Änderung des Metalls auch γ -Additionen zu Methoxyalkinderivaten erreicht werden können; mehrere Arbeitsgruppen^[4] haben bereits für andere metallierte Allenderivate über entsprechende Reaktionen berichtet. Insbesondere für Allenyltitanverbindungen war in Analogie zu Allyltitanverbindungen eine sehr gute γ -Selektivität zu erhoffen; für hetero-substituierte Allenyltitanverbindungen lagen noch keine Befunde vor^[5]. Eine derartige Addition an α -Aminoaldehyde ergäbe einen neuen, möglicherweise diastereoselektiven Zugang zu Vorstufen von Homostatinderivaten^[6], die große Bedeutung als Bestandteile einiger Inhibitoren von Aspartyl-Proteasen wie Renin^[7], einem blutdruckregulierenden Enzym, und HIV-1-Protease, einem an der Bildung von infektiösen HIV-Partikeln beteiligten Enzym^[8], haben. Wir berichten hier über diastereoselektive Additionen von titaniertem Methoxyallen 2 an α -N,N-Dibenzylaminoaldehyde 3 zu Methoxyalkinderivaten 5 und deren weitere Umsetzungen.

Methoxyallen 1 wurde mit *n*-Butyllithium lithiiert^[2], die Lithiumverbindung bei -50°C mit einem Moläquivalent Chlor(triisopropoxy)titan^[9] zur Titanverbindung 2^[10] ummetalliert und diese mit *N,N*-Dibenzylalaninal 3a^[11] umgesetzt (Schema 1). Für eine befriedigende Ausbeute zusammen mit hoher γ -Selektivität erwies es sich als nützlich, die

Ummetallierung mit Chlor(triisopropoxy)titan bei -100°C bis -78°C über 14 h durchzuführen. Man erhielt so ein Verhältnis von α -Additionsprodukt 4a (überwiegend *anti*-Diastereomer) zu den beiden γ -Additionsprodukten *anti*-5a und *syn*-5a von 9:91 (ermittelt aus dem Vergleich der Methoxysignale im ¹H-NMR-Spektrum)^[12]. Die *anti*-Konfiguration des Hauptproduktes wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse des Folgeproduktes *anti*-6a zweifelsfrei bestimmt^[13]. Ganz analog zu den Verhältnissen bei der Addition von lithiertem Methoxyallen an α -N,N-Dibenzylaminoaldehyde^[3] kann der stereochemische Verlauf der Reaktion nach dem Felkin-Anh-Modell ohne die Annahme der Bildung eines Chelats erklärt werden.

Methoxyalkine wie 5 haben als reaktive Carbonsäurederivate ein hohes Synthesepotential. So können sie nach Arens et al.^[14] leicht sauer hydrolysiert werden, wobei sich in diesem Fall die Lactone 6 bilden. Zweckmäßigerweise führt man Addition und Hydrolyse als Eintopfreaktion durch. Man erhält so in einem Schritt aus den *N*-geschützten α -Aminoaldehyden 3 die *N*-geschützten Homostatinlactone 6 in Ausbeuten um 50% (Schema 1)^[15].

Die Lactone 6 können nach Weinreb et al.^[16] mit sekundären Aminen wie Pyrrolidin und Piperidin in Gegenwart von Trimethylaluminium zu Homostatinderivaten 7 geöffnet werden. Nach Chromatographie werden die Hydroxycarbonsäureamide (4*R,5S*)-7 diastereomerenrein in 70 bis 90% Ausbeute isoliert (Schema 2).

Deprotonierung der Lactone 6 und Alkylierung mit Benzyljodid^[17] liefert mit hoher Stereoselektivität *trans*-substituierte Benzylactone 8 (Schema 2), deren *trans*-Konfiguration anhand eines 500 MHz-2D-ROESY-NMR-Spektrums von 8a ermittelt wurde. Diese Lactone sind Zwischenstufen für die Synthese von Stereoisomeren von HIV-Proteasehemmern.

[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig^[1,2], Dipl.-Ing. S. Hormuth
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt

Dr. D. Dorsch
E. Merck, Praktinische Pharmaforschung
D-64271 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/71-0757

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Farbenchemie
der Technischen Universität
Mommsenstraße 13, D-01062 Dresden
Telefax: Int. + 351/463-7030

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