

gabe von 0.50 mL (5.0 mmol) **1** färbt sich die Lösung sofort tiefrot; nach 1 h engt man auf 25 mL ein und fällt das orangefarbene Produkt **5** durch Zutropfen von 5 mL Wasser aus. Ausbeute 1.65 g (65%), Zers. 85°C.

6, **7**: Analog erhält man **6** in 80% Ausbeute, $T_c = 90^\circ\text{C}$ (Zers.), und **7** in 70% Ausbeute, $T_c = 103\text{--}105^\circ\text{C}$ (Zers.).

8: 0.46 g (1.30 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 100 mL THF bis zur Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt. Danach setzt man 0.64 g (1.20 mmol) **7** zu und engt im Vakuum langsam auf 5 mL ein. Nach Zugabe von 15 mL Hexan fällt **8** als orangegelbes Pulver aus. Ausbeute 0.68 g (66%), $T_c = 107\text{--}110^\circ\text{C}$ (Zers.).

9: Zu einer Lösung von 1.44 g (2.70 mmol) **7** in 20 mL Aceton gibt man bei 20°C 1.0 mL (16.0 mmol) Methyljodid. Nach 24 h filtriert man, engt die Lösung auf 2 mL ein und fällt **9** mit 10 mL Diethylether aus. Ausbeute 0.52 g (29%), gelbes Kristallpulver, $T_c = 115\text{--}120^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 14. Juni,
veränderte Fassung am 18. Juli 1985 [Z 1352]

- [1] W. A. Schenk, T. Schwietzke, H. Müller, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C41.
[2] W. A. Schenk, T. Schwietzke, *Organometallics* 2 (1983) 1905.
[3] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 377; W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056; M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 315; H. Werner, W. Paul, *ibid.* 96 (1984) 68 bzw. 23 (1984) 58; H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C55.
[4] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901; L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) C41; W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396.
[5] M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 841.
[6] Siehe als Beispiele F. A. Cotton, F. Zingales, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 145; S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. D. Pandey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 457; D. De Filippo, A. Lai, E. F. Trogu, G. Verani, G. Preti, *ibid.* 36 (1974) 73; E. Lindner, W. Nagel, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1116; H. tom Dieck, M. Form, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515 (1984) 19.
[7] Zweikernige Komplexe mit $\text{RC}(\text{S})\text{SR}'$ -Brücke: A. Benoit, J. Y. LeMarouille, C. Mahe, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) C67; D. Seyferth, G. B. Womack, L. C. Song, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics* 2 (1983) 928; G. J. Kruger, L. Linford, H. G. Raubenheimer, A. A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 69.
[8] G. Dauphin, A. Cuer, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 557.
[9] D. Touchard, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, B. E. Segmüller, *Organometallics* 3 (1984) 640; J. Amaudrut, A. Kadmiri, J. Sala-Pala, J. E. Guerschais, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 53.

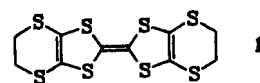
$\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$, ein organischer Volumensupraleiter mit $T_c = 3.2\text{ K}$ bei Normaldruck**

Von Eberhard Amberger*, Helmut Fuchs und Kurt Polborn

Seit 1971 werden anorganische Supraleiter technisch hergestellt^[1]. Die höchste Sprungtemperatur T_c (Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand) fand man beim metastabilen Nb_3Ge (23.2 K); sie ließ sich auch mit $\text{AlSi-Nb}_3\text{Si}$ nicht übertreffen^[2]. Aus theoretischen Gründen erscheinen heute organische Supraleiter für die Erzielung höherer Sprungtemperaturen aussichtsreicher^[3]. 1981 entdeckte man den ersten organischen Normaldruck-supraleiter, das Perchlorat des Radikalkation-Dimers von Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF) $_2\text{ClO}_4$ ($T_c = 1\text{ K}$)^[4].

Von dem Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen **1** („BEDT-TTF“ oder „ET“)^[5] fand man 1983 das erste, allerdings erst unter Druck supraleitende Radikalkationensalz $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$ ($T_c \approx 2\text{ K}$, $p > 4.5\text{ kbar}$)^[6]. In der Zwischen-

zeit^[7] gelang die Synthese von vier Normaldrucksupraleitern: $\beta\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ ($T_c = 1.2\text{--}1.6\text{ K}$)^[7,8], $\gamma\text{-(ET)}_3(\text{I}_3)_{2.5}$ ($T_c \approx 2.5\text{ K}$)^[7], $\epsilon\text{-(ET)}_2\text{I}_3(\text{I}_8)_{0.5}$ ($T_c \approx 2.5\text{ K}$)^[7] und $\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$ ($T_c = 1.7\text{--}2.8\text{ K}$)^[9,10].



Supraleitung scheint bei ET-Verbindungen nur dann aufzutreten, wenn bestimmte Schichtanordnungen der nahezu ebenen ET-Moleküle vorliegen. Die ET-Radikalkationen bilden die für alle quasi-eindimensionalen „organischen Metalle“ typischen Stapel. Die locker gepackten ET-Stapel sind jedoch nicht entlang der kürzesten Kristallperiode angeordnet^[7b]. Das $(\text{ET})_2\text{X}$ -System gehört damit zu einer strukturell neuen Klasse organischer Leiter, bei denen die intermolekularen Schwefelabstände der „Seite an Seite“ liegenden ET-Moleküle kleiner als die intramolekularen Schwefelabstände im Stapel sind. Die Anionen liegen in Kanälen und Höhlungen zwischen den ET-Stapeln. Wir berichten hier über die Synthese von $(\text{ET})_2\text{X}$ -Verbindungen mit den Anionen IBr_2^- , I_2Br^- und AuI_2^- , die wie das isostrukturelle $(\text{ET})_2\text{I}_3$ zweidimensionale organische Leiter sind (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Kristalldaten und T_c von supraleitenden und nicht supraleitenden $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ -Kristallen und von Polyhalogenid-ET-Verbindungen.

	$\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ [10] [a]	$\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ [10] [b]	$\beta\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ [7]	$\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$ [9, 10]	$\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ [7]
<i>a</i> [Å]	6.600(3)	6.603(1)	6.609	6.593(1)	10.785
<i>b</i> [Å]	8.986(3)	9.062(2)	9.083	8.975(2)	9.172
<i>c</i> [Å]	15.364(3)	15.285(2)	15.267	15.093(4)	17.39
α [°]	95.07(2)	94.48(2)	85.63	93.79(2)	82.08
β [°]	96.18(3)	95.65(2)	95.62	94.97(2)	96.92
γ [°]	110.66(3)	109.93(2)	70.22	110.54(2)	89.13
<i>V</i> [Å ³]	839.79	849.53	852.2	828.7(3)	1690.3
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
<i>Z</i>	1	1	1	1	2
$\rho_{\text{ber.}}$	—	2.38	2.24	—	2.26
T_c [K]	3.2	< 1.2	1.2–1.6	1.7–2.8	(M–I) [c]

[a] Mit chemisch hergestelltem $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$. [b] Mit elektrochemisch hergestelltem $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$. [c] Metall-Isolator-Übergang.

Der Ersatz des linearen I_3^- durch das kleinere lineare IBr_2^- in $\beta\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ bewirkt eine T_c -Steigerung von 1.2–1.6 K auf 1.7–2.8 K. Der hier beschriebene Weg zu noch höheren Sprungtemperaturen besteht im Ersatz der Interhalogenid-Ionen durch lineare Metallhalogenid- oder -cyanid-Ionen (X-M-X)⁺, z. B. AuI_2^+ , AuBr_2^+ und $\text{Au}(\text{CN})_2^+$. Wir haben durch Elektrokristallisation, die wichtigste Methode zur Züchtung von Einkristallen organischer Supraleiter, $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ erhalten, das bei 3.2 K unter Normaldruck supraleitend wird. Dies ist bisher die höchste T_c , die ohne Druck, nachträgliches Dotieren (z. B. mit I_2 -Dampf) oder Tempern bei organischen Supraleitern gefunden wurde (siehe^[16]). $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$, das in 1,1,2-Trichlorethan (TCE) als schwarze, kantige Nadeln erhalten wurde, erwies sich als Volumensupraleiter. Neben der genauen Einhaltung der experimentellen Bedingungen bei der Elektrokristallisation ist besonders wichtig, daß AuI_2^+ chemisch und nicht elektrochemisch synthetisiert wird. Aus Tetrahydrofuran

[*] Prof. Dr. E. Amberger, Dipl.-Chem. H. Fuchs, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Für die T_c -Messungen danken wir Dipl.-Phys. C. P. Heidmann, H. Veth und Prof. Dr. K. Andres, Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung, D-8046 Garching.

[*] Anmerkung bei der Korrektur (11. Oktober 1985): Etwa zeitgleich mit der Einreichung dieser Zuschrift wurde auch von Williams et al. über $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ als Normaldrucksupraleiter berichtet, wobei für verschiedene Kristalle der Beginn der Supraleitung („onset temperature“) mit 3.98 bis 4.98 K angegeben wurde [16].

(THF) wurden nicht supraleitende, dünne, schwarze Plättchen erhalten. Bei (TMTSF)₂FSO₃ sind weniger als 2% des Kristallvolumens supraleitend^[8]. Die ebenfalls durch Elektrokristallisation synthetisierten ET-Radikalkationsalze mit dem zentrosymmetrischen (Br–I–Br)⁺- und dem unsymmetrischen (I–I–Br)⁺-Ion verhalten sich völlig verschieden: Nur β-(ET)₂I₂Br₂ ist supraleitend^[9b], und an ihm konnten wir zum ersten Mal Volumensupraleitung nachweisen ($T_c = 1.7$ K). β-(ET)₂I₂Br hingegen ist selbst unter Druck nicht supraleitend. Mit dem Dibromoaurat-Ion AuBr₂⁺ konnten wir durch Elektrokristallisation ebenfalls α- und β-ähnliche ET-Salze gewinnen, die jedoch bis 1.2 K keine Supraleitung aufweisen. Ob supraleitende Kristalle erhalten werden oder nicht, hängt häufig stark von den Versuchsbedingungen ab.

Der Ersatz des I₃⁺-Ions im β-(ET)₂X-System durch das ca. 7% kürzere IBr₂⁺-Ion führt bei gleichem Kristallbau zu stärkeren S...S-Kontakten zwischen den ET-Stapeln. Inwiefern dies auch beim β-(ET)₂AuI₂ mit seinem im Vergleich zum IBr₂-Salz um ca. 11 Å³ größeren Elementarzellvolumen zutrifft, muß die Röntgen-Strukturanalyse zeigen. Durch Elektrokristallisation von ET mit Halogenid-Ionen (F⁺, Cl⁺, Br⁺) erhielten wir bisher nur Whisker oder dünne, schuppenartige Plättchen. Zu kleine Anionen ergeben offensichtlich kaum brauchbare Einkristalle.

Experimentelles

ET wurde wie beschrieben dargestellt [11] und zweimal aus Toluol umkristallisiert. Das Leitsalz *n*Bu₄NAuI₂ wurde aus AuI₂ [12] und *n*Bu₄NI [13] oder aus *n*Bu₄NAuBr₂ und *n*Bu₄NI [14] synthetisiert. Die Elektrokristallisation von β-(ET)₂AuI₂ (2·10⁻³ M) wurde in Gegenwart von *n*Bu₄NAuI₂ (3·10⁻³ M) galvanostatisch mit 0.5 µA/cm² Stromdichte in 25 mL TCE an Platinelektroden durchgeführt, wobei eine H-förmige Zelle mit zwei engporigen Fritten zwischen Kathoden- und Anodenraum verwendet wurde. Nach sechs Tagen wurden schwarze, kantige Nadeln mit typischen Dimensionen von maximal 3 × 1 × 1 mm³ erhalten. Nach der Elektrokristallisation war die Kathode stets mit einem dünnen Goldfilm überzogen. Bei Stromdichten über 1 µA/cm² schied sich an der Anode in sehr dichter Form und verstreut auch auf den Kristallen elementares Gold ab. – Auch aus Tetrahydrofuran (THF) lassen sich durch Elektrokristallisation dünne, schwarze Plättchen von (ET)₂AuI₂ gewinnen (Goldelektroden, 0.5 µA/cm², 2·10⁻³ M an ET und 3.6·10⁻³ M an *n*Bu₄NAuI₂, Raumtemperatur). Kristallographische Untersuchungen weisen darauf hin, daß aus THF nur α-Phasen erhalten werden. – Elektrochemische Synthese von (ET)₂AuI₂ und dessen Elektrokristallisation: Stöchiometrische Oxidation eines Golddrahts in einer Lösung von *n*Bu₄NI in TCE ergab *n*Bu₄NAuI₂. Das neutrale ET wurde dann als TCE-Lösung zugegeben. Elektrokristallisation: 2·10⁻³ M an ET, 5·10⁻³ M an *n*Bu₄NAuI₂, 23°C, 2 µA/cm². Die Kristalle wiesen zwar ähnliche Daten auf – bemerkenswert ist nur die um 10 Å³ größere Elementarzelle (Tabelle 1) – waren jedoch bis 1.2 K nicht supraleitend. – α- und β-(ET)₂I₂Br₂ und β-(ET)₂I₂Br wurden bei 1–2 bzw. 1 µA/cm² aus THF kristallisiert. Die Leitsalze *n*Bu₄NI₂Br₂ und Et₄NI₂Br wurden nach Literaturvorschriften [15] dargestellt. – Die Supraleitung wurde an zwei aus je drei Kristallen bestehenden Meßproben aus verschiedenen Versuchsansätzen in einem supraleitenden Quantenmagnetometer (SQUID-Magnetometer) nachgewiesen. Aus dem Verhältnis der Meißner- zur Abschirmmagnetisierung von 38% bzw. 67% kann, wie bei den entsprechenden Messungen an β-(ET)₂I₂ [8], geschlossen werden, daß es sich bei β-(ET)₂AuI₂ bzw. β-(ET)₂I₂Br um Volumensupraleiter handelt.

Eingegangen am 13. August,
veränderte Fassung am 12. September 1985 [Z 1426]

- [1] T. H. Geballe, J. K. Hulm, *Spektrum Wiss.* 1981, Nr. 1, S. 53.
- [2] E. Amberger, U. Siefken, *J. Less-Common Met.* 75 (1980) 273.
- [3] K. Bechgaard, D. Jérôme, *Spektrum Wiss.* 1982, Nr. 9, S. 38.
- [4] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 852.
- [5] Der IUPAC-Name von BEDT-TTF oder ET lautet: 2,2'-Bis(5,6-dihydro-[1,3]dithiolol[4,5-b][1,4]dithiinyliden).
- [6] S. S. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 270.
- [7] a) E. B. Yagubskii, J. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, L. J. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 39 (1984) 12; b) R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 361.
- [8] H. Schwenk, C. P. Heidmann, F. Gross, E. Hess, K. Andres, D. Schweitzer, H. J. Keller, *Phys. Rev.* 31 (1985) 3138.

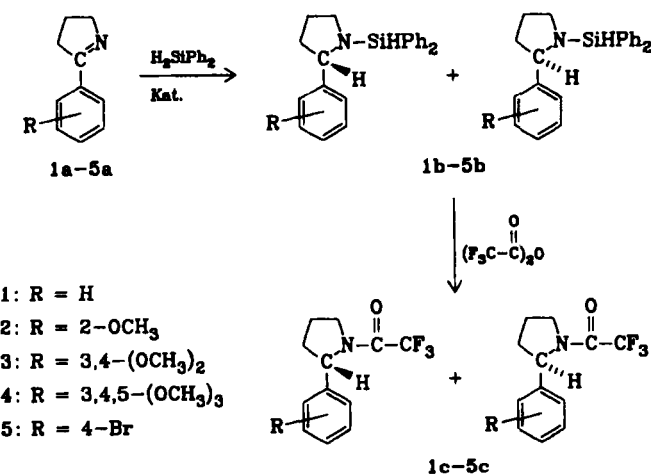
- [9] a) J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Coppes, F. Behrooz, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3839; b) T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. C. W. Leung, M. A. Firestone, H. C. Jenkins, J. D. Cook, K. D. Carlson, J. M. Williams, E. L. Venturini, L. J. Azevedo, J. E. Schirber, *ibid.* 24 (1985) 1736.
- [10] C. P. Heidmann, H. Veith, K. Andres, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger, *Solid State Commun.*, im Druck.
- [11] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 18.
- [12] W. Biltz, W. Wein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 148 (1925) 192.
- [13] R. J. Puddephatt: *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [14] P. Braunstein, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1845.
- [15] F. D. Chattaway, G. Hoyle, *J. Chem. Soc.* 123 (1923) 654.
- [16] H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nuñez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak, J. E. Schirber, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2465. Der Unterschied in der Sprungtemperatur dürfte vor allem in den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen der Kristallgewinnung zu suchen sein. Die höchste Einsatztemperatur (4.98 K) entspricht nach der üblichen Definition der Sprungtemperatur T_c – lineare Extrapolation der Tangente des Widerstandssprungs auf die Temperaturskala – einem T_c -Wert von etwa 3.3 K.

Enantioselective Hydrosilylierung von prochiralen 3,4-Dihydro-2H-pyrrol-Derivaten**

Von Richard Becker, Henri Brunner*, Siavosh Mahboobi und Wolfgang Wiegreb*
Professor Hellmut Hartmann
zum 90. Geburtstag gewidmet

Pyrrolidin-Alkaloide, zu denen auch Nicotin zählt, enthalten ein Asymmetriezentrum (C-2 des Fünfrings). Wir berichten über die Rh-katalysierte enantioselective Hydrosilylierung der Fünfring-Imine **1a–5a** mit bis zu 64% optischer Induktion, wobei die neue acylierende Aufarbeitung die Isolierung der Produkte **1c–5c** in Ausbeuten zwischen 80 und 90% ermöglicht. Bei der katalytischen Hydrosilylierung des Sechsring-Imins 3,4-Dihydropapaverin wurden nach hydrolytischer Aufarbeitung 39% ee bei nur geringen chemischen Ausbeuten erreicht^[1].

Die 3,4-Dihydro-2H-pyrrol-Derivate **1a–5a** wurden aus Acetophenon und seinen Derivaten über Mannich-Reak-



* Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. R. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. W. Wiegreb, Apotheker S. Mahboobi
Institut für Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

** Asymmetrische Katalysen, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 27. Mitteilung: H. Brunner, A. Knott, R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.