

(THF) wurden nicht supraleitende, dünne, schwarze Plättchen erhalten. Bei  $(\text{MTSF})_2\text{FSO}_3$  sind weniger als 2% des Kristallvolumens supraleitend<sup>[8]</sup>. Die ebenfalls durch Elektrokristallisation synthetisierten ET-Radikalkationensalze mit dem zentrosymmetrischen  $(\text{Br}-\text{I}-\text{Br})^\ominus$ - und dem unsymmetrischen  $(\text{I}-\text{I}-\text{Br})^\ominus$ -Ion verhalten sich völlig verschieden: Nur  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}\text{Br}_2$  ist supraleitend<sup>[9b]</sup>, und an ihm konnten wir zum ersten Mal Volumensupraleitung nachweisen ( $T_c = 1.7 \text{ K}$ ).  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$  hingegen ist selbst unter Druck nicht supraleitend. Mit dem Dibromoaurat-Ion  $\text{AuBr}_2^\ominus$  konnten wir durch Elektrokristallisation ebenfalls  $\alpha$ - und  $\beta$ -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  $\text{I}_3^\ominus$ -Ions im  $\beta-(\text{ET})_2\text{X}$ -System durch das ca. 7% kürzere  $\text{IBr}_2^\ominus$ -Ion führt bei gleichem Kristallbau zu stärkeren S···S-Kontakten zwischen den ET-Stapeln. Inwiefern dies auch beim  $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$  mit seinem im Vergleich zum  $\text{IBr}_2$ -Salz um ca.  $11 \text{ \AA}^3$  größeren Elementarzellenvolumen zutrifft, muß die Röntgen-Strukturanalyse zeigen. Durch Elektrokristallisation von ET mit Halogenid-Ionen ( $\text{F}^\ominus, \text{Cl}^\ominus, \text{Br}^\ominus$ ) erhielten wir bisher nur Whisker oder dünne, schuppenartige Plättchen. Zu kleinen Anionen ergeben offensichtlich kaum brauchbare Einkristalle.

### Experimentelles

ET wurde wie beschrieben dargestellt [11] und zweimal aus Toluol umkristallisiert. Das Leitsalz  $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$  wurde aus  $\text{AuI}$  [12] und  $n\text{Bu}_4\text{NI}$  [13] oder aus  $n\text{Bu}_4\text{NAuBr}_2$  und  $n\text{Bu}_4\text{NI}$  [14] synthetisiert. Die Elektrokristallisation von  $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) wurde in Gegenwart von  $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$  ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) galvanostatisch mit  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  Stromdichte in 25 mL TCE an Platin-Elektroden 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  $3 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$  erhalten. Nach der Elektrokristallisation war die Kathode stets mit einem dünnen Goldfilm überzogen. Bei Stromdichten über  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  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  $(\text{ET})_2\text{AuI}_2$  gewinnen (Goldelektroden,  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2, 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  an ET und  $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  an  $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$ , Raumtemperatur). Kristallographische Untersuchungen weisen darauf hin, daß aus THF nur  $\alpha$ -Phasen erhalten werden. – Elektrochemische Synthese von  $(\text{ET})_2\text{AuI}_2$  und dessen Elektrokristallisation: Stöchiometrische Oxidation eines Golddrahts in einer Lösung von  $n\text{Bu}_4\text{NI}$  in TCE ergab  $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$ . Das neutrale ET wurde dann als TCE-Lösung zugegeben. Elektrokristallisation:  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  an ET,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  an  $n\text{Bu}_4\text{NAuI}_2$ ,  $23^\circ\text{C}$ ,  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Kristalle wiesen zwar ähnliche Daten auf – bemerkenswert ist nur die um  $10 \text{ \AA}^3$  größere Elementarzelle (Tabelle 1) – waren jedoch bis 1.2 K nicht supraleitend. –  $\alpha$ - und  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}\text{Br}_2$  und  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_2\text{Br}$  wurden bei 1–2 bzw.  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  aus THF kristallisiert. Die Leitsalze  $n\text{Bu}_4\text{NIBr}_2$  und  $\text{Et}_4\text{NI}_2\text{Br}$  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  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$  [8], geschlossen werden, daß es sich bei  $\beta-(\text{ET})_2\text{AuI}_2$  bzw.  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}\text{Br}_2$  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. Sieffken, *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]dithiolo[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. Copps, F. Behroozli, 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. Blitz, 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 ( $4.98 \text{ K}$ ) entspricht nach der üblichen Definition der Sprungtemperatur  $T_c$  – lineare Extrapolation der Tangente des Widerstandssprungs auf die Temperaturskala – einem  $T_c$ -Wert von etwa  $3.3 \text{ K}$ .

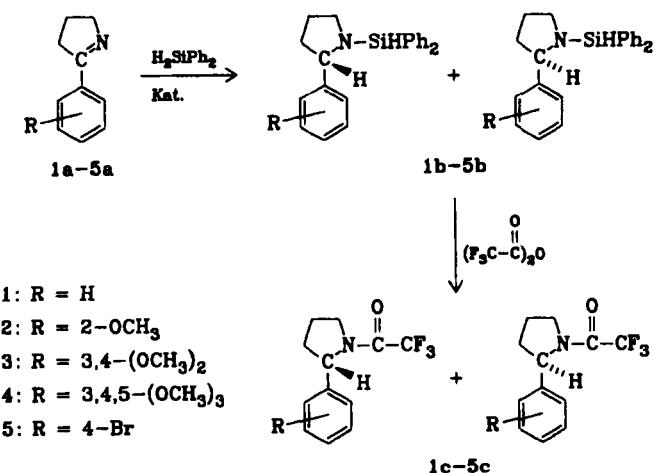
### Enantioselektive Hydrosilylierung von prochiralen 3,4-Dihydro-2H-pyrrol-Derivaten\*\*

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 enantioselektive 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<sup>[11]</sup>.

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. Rusinska, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Tabelle 1. Hydrosilylierung von 2 mmol Imin **1a–5a** in 2 mL Toluol mit 0.8 mL (4 mmol) Diphenylsilan und dem in-situ-Katalysator [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>/(-)-Diop.

Nr.	Imin	Rh : Substrat	Rh : (-)-Diop	Substrat : Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	t [h]	T [°C]	Ausb. [%]	ee [%] [d]
1	<b>1a</b>	1:50	1:1.1	1:2	32	0→20	85	59 (R)
2	<b>1a</b>	1:50	1:1.3	1:2	32	0→20	83	59 (R)
3	<b>1a</b>	1:50	1:1.1	1:2	69	-6	84	61 (R)
4 [a]	<b>1a</b>	1:100	1:1.1	1:2	30	0→20	84	64 (R)
5 [a]	<b>2a</b>	1:50	1:1.0	1:2	48	0→20	85	31 (R)
6	<b>3a</b>	1:50	1:1.12	1:2	48	0→20	87	33 (R)
7 [b]	<b>3a</b>	1:50	1:1.12	1:2	20	0→20	89	33 (S)
8 [c]	<b>4a</b>	1:50	1:1.0	1:2	72	0→20	81	31 (R)
9 [c]	<b>5a</b>	1:50	1:1.0	1:2	24	0→20	82	60 (R)

[a] Ohne Lösungsmittel. [b] Katalysator: [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>/(+)-Diop. [c] 1 mmol Imin eingesetzt. [d] Reproduzierbarkeit ± 1.5% ee.

tion mit Formaldehyd/Dimethylamin hergestellt<sup>[2]</sup>. Die Mannich-Base wurde mit KCN umgesetzt und das entstandene Nitril<sup>[3]</sup> mit Raney-Nickel hydriert; dabei tritt die Cyclisierung ein<sup>[4,5]</sup>. Die Substrate **1a–5a** wurden mit den in-situ-Katalysatoren aus [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>/(-)-Diop<sup>[6]</sup> in Toluol gelöst. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wurde abgekühlt (Tabelle 1), die Reaktion durch Zugabe von Diphenylsilan gestartet und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei addiert sich eine der Si—H-Bindungen von Diphenylsilan an die C=N-Bindung der Imine **1a–5a** unter Bildung der Silylamine **1b–5b**. Durch Hydrolyse mit wäßriger Salzsäure gelang es nicht, die sekundären Amine zu isolieren. Die durch Umsetzung der Silylamine **1b–5b** mit Trifluoracetanhydrid entstehenden Trifluoracetamide **1c–5c** dagegen lassen sich nach Neutralisation mit NaHCO<sub>3</sub> ausethern und durch Destillation abtrennen<sup>[7]</sup>.

Die optische Reinheit der Trifluoracetamide **1c–5c** wurde durch Kapillar-Gaschromatographie an Chirasil-L-Val® bestimmt<sup>[8]</sup>. Die Konfiguration wurde aus dem Retentionsverhalten abgeleitet, nach dem die *R*-Enantiomere kürzere Retentionszeiten aufweisen<sup>[9]</sup>. Bei Verwendung von (-)-Diop ist die bevorzugte Konfiguration für **1c–5c** einheitlich *R*.

Die optische Induktion des am Phenylrest unsubstituierten Imins **1a** lässt sich von 59 auf 61% ee steigern, wenn die Reaktion statt bei Raumtemperatur bei -6°C durchgeführt wird (Tabelle 1, Nr. 1–3). Das beste Ergebnis mit 64% ee wird beim Arbeiten ohne Lösungsmittel erreicht; das feste Imin **1a** und der Katalysator lösen sich dabei langsam in dem bei 0°C zugegebenen Diphenylsilan (Nr. 4). Bei der Hydrosilylierung von **2a**, dessen *o*-Methoxygruppe intramolekular an Rh koordinieren könnte, nimmt die Induktion auf 31% ee ab (Nr. 5). Da die optischen Induktionen für die Imine **3a** und **4a**, deren *m*- und *p*-ständige Methoxygruppen nicht intramolekular mit dem Rhodium wechselwirken können, ebenfalls nur 33 bzw. 31% ee betragen (Nr. 6–8), muß ein intermolekularer Effekt, begünstigt durch den 50- bis 100fachen Überschuß des Substrats, dafür verantwortlich sein; dies umso mehr, als bei Hydrosilylierung des *p*-Br-Derivats **5a** mit 60% ee die gleiche Enantiomerenausbeute wie beim unsubstituierten Imin **1a** erreicht wird (Nr. 1, 2, 9) und elektronische Effekte damit keine große Rolle spielen. Katalysen mit (+)-Diop als Co-katalysator ergeben bevorzugt das *S*-Enantiomer mit der gleichen optischen Reinheit wie (-)-Diop das (*R*)-Isomer (Nr. 6, 7).

Eingegangen am 13. Juni 1985 [Z 1250]

CAS-Registry-Nummern:

**1a:** 700-91-4 / (*R*)-**1b:** 98421-38-6 / (*S*)-**1b:** 98421-39-7 / (*R*)-**1c:** 98421-40-0 / (*S*)-**1c:** 98421-41-1 / **2a:** 98464-65-4 / (*R*)-**2b:** 98421-42-2 / (*S*)-**2b:** 98421-43-3 / (*R*)-**2c:** 98421-44-4 / (*S*)-**2c:** 98421-45-5 / **3a:** 91640-98-1 / (*R*)-**3b:** 98421-46-6 / (*S*)-**3b:** 98421-47-7 / (*R*)-**3c:** 98421-48-8 / (*S*)-**3c:** 98421-49-9 / **4a:** 98421-50-2 / (*R*)-**4b:** 98421-51-3 / (*S*)-**4b:** 98421-52-4 / (*R*)-**4c:** 98421-53-5 / (*S*)-**4c:** 98421-54-6 / **5a:** 22217-79-4 / (*R*)-**5b:** 98421-55-7 / (*S*)-**5b:** 98421-56-8 / (*R*)-**5c:** 98421-57-9 / (*S*)-**5c:** 98421-58-0.

[1] H. B. Kagan, N. Langlois, T. P. Dang, *J. Organomet. Chem.* 90 (1975) 353.

[2] Statt Formaldehyd/Dimethylamin kann *N,N*-Dimethylmethylenammoniumchlorid verwendet werden: H. Böhme, E. Mundlos, O.-E. Herboth, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2003.

[3] Die 3-Oxo-3-phenylbutyronitrile lassen sich auch analog Leete et al. aus  $\alpha$ -(4-Morpholinyl)-phenylacetonitrilen und Acrylnitril herstellen: E. Leete, M. R. Chedekel, G. B. Bodem, *J. Org. Chem.* 26 (1972) 4465.

[4] E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* 1948, 186.

[5] J. H. Burckhalter, J. H. Short, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1281.

[6] cod = 1,5-Cyclooctadien; (-)-Diop = (*R,R*)-(-)-P,P'[2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diy]-bis(methylphosphane).

[7] Zur Aufarbeitung wurde nach Abkühlung in Eisbad Tetrahydrofuran (2 mL) zugegeben, 5 min gerührt und anschließend mit 0.6 mL Trifluoracetahydrid versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wurde mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung auf pH 8–9 eingestellt. Die Mischung wurde dreimal mit je 15 mL Ether ausgeschüttet. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum im Kugelrohr destilliert.

[8] Etwa 30 mg der Produkte **1c–5c** wurden in 0.5 mL Dichlormethan gelöst und an einer 25 m-Chirasil-L-Val®-Glaskapillarsäule gaschromatographisch vermessen; Injektortemperatur: 250°C; Säulentemperatur [°C]: 100 (**1c**), 125 (**2c**), 135 (**3c**, **5c**), 170 (**4c**).

[9] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 146 (1978) 197.

## Strukturrevision und absolute Konfiguration von Chaksin\*\*

Von Wolfgang Voelter\*, Werner Winter,  
Viquar Uddin Ahmad und Mohammad Usmanhani  
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Chaksin wurde 1935 von Siddiqui und Ahmad<sup>[1]</sup> aus den Samen der Pflanze *Cassia absus* (varn. Chaksia) isoliert. In der Zwischenzeit sind mehrere Arbeiten über Strukturuntersuchungen<sup>[2]</sup> und die pharmakologische Wirkung von Chaksin<sup>[3]</sup> erschienen. Wiesner et al. schlugen 1958<sup>[2]</sup> für Chaksiniodid die Struktur eines monoterpenoiden Alkaloids **1** mit achtgliedrigem Lactonring vor, die auch in die Lehrbücher der Alkaloidchemie Eingang gefunden hat.

Zur Isolierung von Chaksin wird ein ethanolischer Extrakt der Samen von *Cassia absus* mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und eingedampft. Der sirupartige Rückstand wird in destilliertem Wasser suspendiert und nacheinander mit *n*-Hexan, Benzol und Ethyl-

[\*] Prof. Dr. W. Voelter

Abteilung für Physikalische Biochemie des  
Physiologisch-chemischen Instituts der Universität  
Hoppe-Seyler-Straße 1, D-7400 Tübingen

Prof. Dr. W. Winter

Forschungszentrum der Grünenthal GmbH  
Zieglerstraße 6, D-5100 Aachen

Prof. Dr. V. U. Ahmad, M. Usmanhani  
H. E. J. Research Institute of Chemistry  
Karachi University, Karachi-32 (Pakistan)

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