

(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-Radikalkationensalze 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.

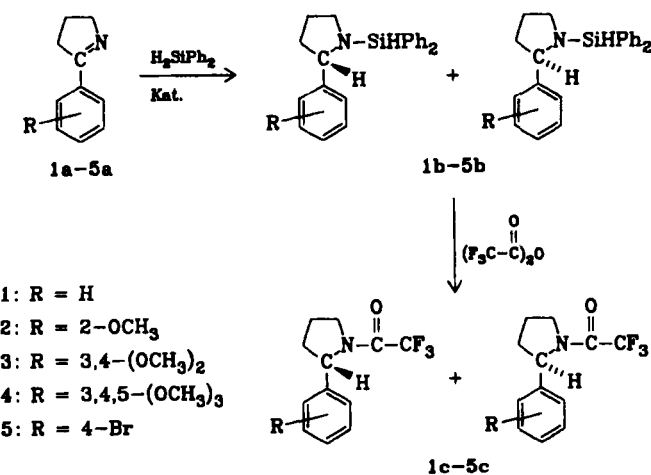
Enantioselective Hydrosilylierung von prochiralen 3,4-Dihydro-2H-pyrrol-Derivaten**

Von Richard Becker, Henri Brunner*, Siavosh Mahboobi und Wolfgang Wiegrebe*

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. Wiegrebe, 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. Ruffinska, *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 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(-)\text{-Diop}$.

Nr.	Imin	Rh: Substrat	Rh: (-)-Diop	Substrat: Ph_2SiH_2	t [h]	T [°C]	Ausb. [%]	ee [%] [d]
1	1a	1:50	1:1.1	1:2	32	0→20	85	59 (R)
2	1a	1:50	1:1.3	1:2	32	0→20	83	59 (R)
3	1a	1:50	1:1.1	1:2	69	–6	84	61 (R)
4 [a]	1a	1:100	1:1.1	1:2	30	0→20	84	64 (R)
5 [a]	2a	1:50	1:1.0	1:2	48	0→20	85	31 (R)
6	3a	1:50	1:1.12	1:2	48	0→20	87	33 (R)
7 [b]	3a	1:50	1:1.12	1:2	20	0→20	89	33 (S)
8 [c]	4a	1:50	1:1.0	1:2	72	0→20	81	31 (R)
9 [c]	5a	1:50	1:1.0	1:2	24	0→20	82	60 (R)

[a] Ohne Lösungsmittel. [b] Katalysator: $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(+)\text{-Diop}$. [c] 1 mmol Imin eingesetzt. [d] Reproduzierbarkeit $\pm 1.5\%$ ee .

tion mit Formaldehyd/Dimethylamin hergestellt^[2]. Die Mannich-Base wurde mit KCN umgesetzt und das entstandene Nitril^[3] mit Raney-Nickel hydriert; dabei tritt die Cyclisierung ein^[4,5]. Die Substrate **1a–5a** wurden mit den in-situ-Katalysatoren aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(-)\text{-Diop}$ ^[6] 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 Trifluoressigsäure entstehenden Trifluoressigsäureamide **1c–5c** dagegen lassen sich nach Neutralisation mit NaHCO_3 auserthern und durch Destillation abtrennen^[7].

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

Die optische Induktion des am Phenylrest unsubstituier-ten 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 $(+)\text{-Diop}$ als Co-katalysator ergeben bevorzugt das *S*-Enantiomer mit der gleichen optischen Reinheit wie $(-)\text{-Diop}$ 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 α -(4-Morpholinyl)-phenylacetoneitrilen 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] $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$; $(-)\text{-Diop} = (R,R)\text{-}(+)\text{-}P,P'\text{-}[2,2\text{-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl-bis(methylen)}]\text{bis(diphenylphosphan)}$.
- [7] Zur Aufarbeitung wurde nach Abkühlung im Eisbad Tetrahydrofuran (2 mL) zugegeben, 5 min gerührt und anschließend mit 0.6 mL Trifluoressigsäure versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wurde mit gesättigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung auf pH 8–9 eingestellt. Die Mischung wurde dreimal mit je 15 mL Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 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 25m-Chirasil-L-Val®-Glaskapillarsäule gaschromatographisch vermessen; Injektortemperatur: 250°C ; Säulentemperatur $[\text{°C}]$: 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 Usmanghani
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Chaksin wurde 1935 von Siddiqui und Ahmad^[1] aus den Samen der Pflanze *Cassia absus* (varn. Chaksa) isoliert. In der Zwischenzeit sind mehrere Arbeiten über Strukturuntersuchungen^[2] und die pharmakologische Wirkung von Chaksin^[3] erschienen. Wiesner et al. schlugen 1958^[2] für Chaksiniodid die Struktur eines monoterpenoiden Alkaloids **1** mit achgliedrigem 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. Usmanghani
H. E. J. Research Institute of Chemistry
Karachi University, Karachi-32 (Pakistan)

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