

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 auserthieren 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 $^\circ\text{C}$: 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**

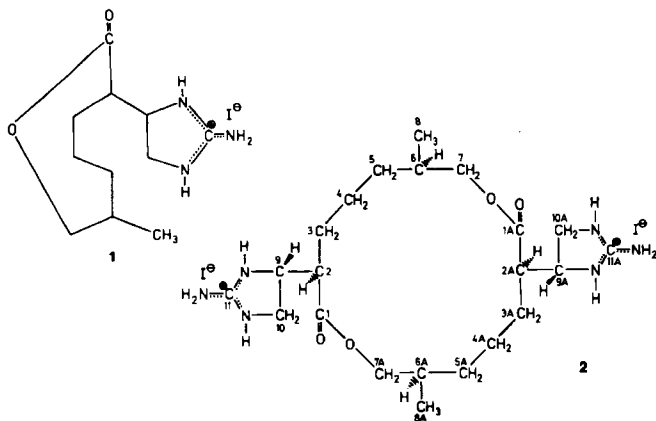
Von Wolfgang Voelter*, Werner Winter, Viquar Uddin Ahmad und Mohammad Usmanghani
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

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 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. Usmanghani
H. E. J. Research Institute of Chemistry
Karachi University, Karachi-32 (Pakistan)

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



acetat extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Kaliumiodid versetzt und auf +4°C abgekühlt. Dabei fällt Chaksiniiodid als dicker, weißlicher, kristalliner Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit 5proz. Kaliumiodidlösung, Ethanol und Aceton gewaschen wird. Umkristallisiert wird aus Ethanol/Wasser (1 : 1)^[4].

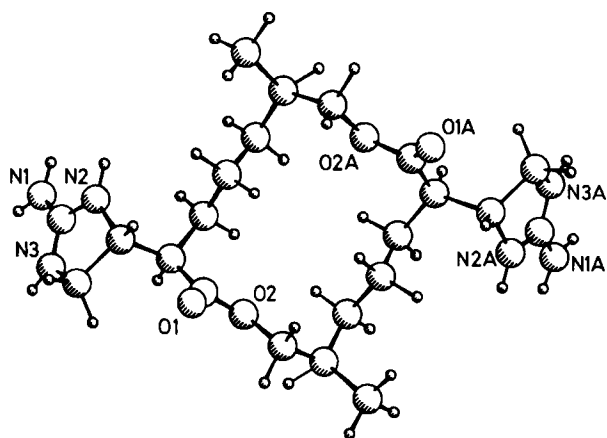


Abb. 1. Perspektivische Ansicht des Chaksindikations in 2 [5].

Während die Elementaranalyse und die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten mit der von Wiesner et al.^[2] vorgeschlagenen Struktur in Einklang stehen, weist der Molekulationenpeak (*m/z* 579) im Felddesorptionsmassenspektrum auf das Vorliegen des Ions (M²⁺I⁻)⁺ hin. Dieser Widerspruch veranlaßte uns, Chaksiniiodid durch Röntgen-Strukturanalyse zu untersuchen. Wir fanden nun^[5], daß die Struktur dieses Alkaloids zugunsten von 2 revidiert werden muß. Chaksiniiodid besteht aus einem sechzehngliedrigen Bislactonring mit zwei Imino-imidazolidinyl-Gruppen an C-2 und C-2A, die über Wasserstoffbrücken mit den Iodid-Ionen verknüpft sind. Das Molekül hat eine kristallographisch bedingte C₂-Symmetrie mit *R,R,R*-Konfiguration an C-2, C-6, C-9 sowie C-2A, C-6A und C-9A.

Eingegangen am 9. August 1984,
veränderte Fassung am 26. August 1985 [Z 962]

CAS-Registry-Nummern:

Chaksin: 486-53-3 / Chaksiniiodid: 11038-01-0.

[1] S. Siddiqui, Z. Ahmad, *Indian Acad. Sci.* 2 (1935) 421.

[2] K. Wiesner, Z. Valenta, B. S. Hurlbert, F. Bickelhaupt, L. R. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1521, 6701; L. R. Fowler, Z. Valenta, K. Wiesner, *Chem. Ind. (London)* 1962, 95.

[3] M. Haque, *Medicus* 3 (1952) 195; A. Qayum, K. Khanum, M. Ahmad, S. Babar, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 12 (1970) 378.

[4] DC (Fertigplatten 60 F 254, Merck, 1-Butanol/Eisessig/Wasser, 3 : 1 : 1) *R_f* = 0.4; *F_p* = 168°C; [*α*]_D = 38.05 (*c* = 1.5, MeOH); IR (KBr): *ν* = 3340

(NH, NH₂), 2960, 2930, 2920, 2840, 1720 (C=O), 1670, 1600, 1570, 1385, 1275, 1140, 980, 780, 760 cm⁻¹.

[5] *a* = 18.406(7), *b* = 5.194(3), *c* = 17.239(3) Å, *β* = 118.19(2)°; C₂, Z = 2. Die Struktur wurde mit Tieftemperatur-Diffraktometerdaten (-60°C) nach der Schweratommethode gelöst (2349 Reflexe *I* > 1σ(*I*), Nonius CAD4, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator) und bis *R* = 0.057 verfeinert. Die absolute Konfiguration wurde mit dem Hamilton-Test auf einem Signifikanz-Niveau > 99.5% bestimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51556, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Herstellung und Struktur einer Diphosphorverbindung mit positiven Ladungen an den beiden aneinander gebundenen P-Atomen**

Von Dietmar Schomburg, Gerhard Bettermann, Ludger Ernst und Reinhard Schmutzler*

Die Länge von P-P-Einfachbindungen ändert sich in Abhängigkeit von Oxidationsstufe und/oder Koordinationszahl der beteiligten Phosphoratome nur geringfügig und liegt in der Regel um 220 pm^[1-4]. Es war daher von besonderem Interesse, ob diese Konstanz der P-P-Bindungslänge auch dann beobachtet wird, wenn beide Phosphoratome eine positive Formalladung tragen. Dabei sollten zwei entgegengerichtete Effekte wirksam werden: Zum einen sollte die elektrostatische Abstoßung der positiven Ladungen zu einer Verlängerung, zum anderen könnte die durch die Nachbarschaft der positiven Ladungen verursachte Orbitalkontraktion zu einer Verkürzung des P-P-Abstandes führen.

Unseres Wissens ist die doppelte Quaternisierung aneinander gebundener Phosphoratome, etwa durch Alkylierung einer λ³Pλ⁴P⁺-Spezies, bisher nicht realisiert worden^[1]. Vermutlich wird die Nucleophilie des λ³-Phosphoratoms durch die Nachbarschaft der positiven Ladung stark erniedrigt^[1,5]. Aus Arbeiten von Nöth et al.^[6] und von Seidel^[7] ist bekannt, daß beim Versuch der Alkylierung einiger Diphosphane mit Alkyljodiden Spaltung der P-P-Bindung und Disproportionierung und nicht Quaternisierung der aneinander gebundenen Phosphoratome eintritt. Im Falle von 3 wirkt die Verklammerung der beiden Phosphoratome durch die *N,N'*-Dimethylharnstoffgruppe einer Spaltung der P-P-Bindung entgegen.

Wir haben eine einfache Synthese der Verbindung 1 (und ihres durch Chloridverbrückung resultierenden Dimers) entwickelt^[8]. Die positive Ladung in 1, als Teil des angenommenen zwitterionischen Systems, kann dabei über drei unmittelbar benachbarte Stickstoffatome vermutlich optimal delokalisiert werden. Damit könnten die nucleophilen Eigenschaften des niedervalenten Phosphoratoms in 1 stärker ausgeprägt sein als in λ³Pλ⁴P⁺-Verbindungen.

Durch Umsetzung von 1 mit dem starken Methylierungsmittel Trifluormethansulfonsäuremethylester^[9] wurde die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt: Die Reaktion läuft in zwei Schritten ab, deren erster die bereits bei 30°C

[*] Prof. Dr. R. Schmutzler, Dipl.-Chem. G. Bettermann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig
Priv.-Doz. Dr. D. Schomburg (*), Priv.-Doz. Dr. L. Ernst
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.