

Fe-Atome (Fe^a : $\delta=0.30$, $\Delta E_q=0.69$ mm/s, Fe^b : $\delta=0.11$, $\Delta E_q=0.55$ mm/s, Isomerieverschiebung rel. Fe-Metall).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von **4** (Raumgruppe: $P2_1/c$, $a=1633.9(3)$, $b=1953.5(4)$, $c=2172.9(4)$ pm, $\beta=106.56(3)^\circ$, $Z=4$, Einkristall-Diffraktometerdaten, $R_1=0.060$) liegen im Kristall diskrete $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{4-}$ -Ionen vor (Fig. 1).

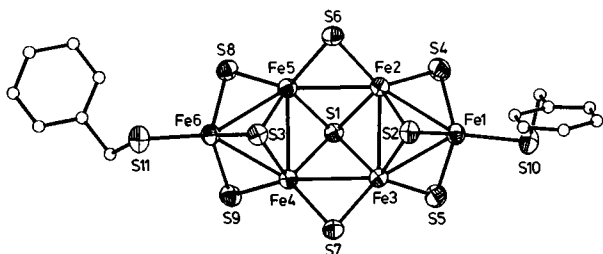


Fig. 1. Struktur von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{4-}$ in Kristallen von **4**; Schwingungsellipsoide für Fe- und S-Atome mit 50% Wahrscheinlichkeit.

In dem Anion von **4** sind sechs Fe-Atome annähernd planar angeordnet (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 5.8 pm), wobei zwei fast gleichseitige coplanare Dreiecke aus Fe-Atomen ($\angle \text{Fe-Fe-Fe}=59.28(5)$ bis $60.77(5)^\circ$, $d(\text{Fe-Fe})=269.4(2)$ bis $273.5(2)$ pm) über je eine Kante so verknüpft sind, daß zwischen benachbarten Atomen der Dreiecke kurze Abstände (280.4(2) und 274.8(2) pm) resultieren.

Ein weiteres neues Strukturprinzip liegt in der zentralen quadratisch-pyramidalen $[(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_4]$ -Einheit vor, in der S1 vier Fe-Atome fast symmetrisch verbrückt (mittlerer Fe-S-Abstand: 233.3 pm). Daneben enthält das Anion sulfidische S-Atome als drei- und zweifach verbrückende Liganden.

Aus dieser Anordnung resultiert für die vier zentralen Fe-Atome eine ausschließlich von sulfidischen S-Atomen gebildete, verzerrt tetraedrische Umgebung ($\angle \text{S-Fe-S}$: $100.32(9)$ bis $124.95(9)^\circ$), während Fe1 und Fe6 auch jeweils ein S-Atom der Phenylmethanthiolat-Liganden im Abstand von 228.4 pm (Mittelwert) binden ($\angle \text{S-Fe-S}$: $101.49(9)$ bis $116.36(9)^\circ$).

Die mittlere Oxidationsstufe von Fe beträgt formal +2.67; es erscheint nicht sinnvoll, den Fe-Atomen diskrete Oxidationsstufen zuzuordnen, da die Metallatome des Clusters in elektronischer Wechselwirkung stehen. Nach dem Mößbauer-Spektrum sollten allerdings die beiden äußeren Fe-Atome höher oxidiert sein.

Das Cyclovoltammogramm von **4** (0.10 M Tetraethylammoniumperchlorat in Acetonitril) weist einen Reduktionspeak bei -0.61 V und Oxidationspeaks bei -0.36 und $+0.40$ V auf (gegen Ag/AgCl, Spannungsvorschub 100 mV/s).

Das Elektronenspektrum einer Lösung von **4** in Acetonitril zeigt zwei etwa gleich intensive Banden bei 296 und 329 nm sowie eine Schulter bei ca. 425 nm^[11].

Über **4** könnte Zugang zu einer neuen Klasse tetraedrisch koordinierter Fe-S-Clusterverbindungen geschaffen werden, deren geschlossenes Stammsystem der aus acht Fe-Atomen aufgebaute, vollständig gebundene Metallwürfel ist; über dessen Flächenmitten sind $\mu_4\text{-S}$ -Liganden angeordnet, und die Koordinationspolyeder der Fe-Atome werden durch Organo-S-Liganden zu Tetraedern ergänzt.

Die zentrale $[\text{Fe}_4\text{S}_9]$ -Einheit im Anion von **4** kann als Ausschnitt aus dieser $[\text{Fe}_8\text{S}_{14}]$ -Käfigstruktur aufgefaßt werden.

Der Ersatz eines Fe-Atoms im $[\text{Fe}_8\text{S}_{14}]$ -Käfig durch Molybdän ergibt die $[\text{Fe}_7\text{MoS}_6]$ -Einheit, die als Modell für das

aktive Zentrum des FeMo-Proteins der Nitrogenase und des isolierten FeMo-Cofactors^[6] von aktuellem Interesse ist. Fe_7MoS_6 weist ein Fe:Mo:S*-Verhältnis (S*: sulfidischer Schwefel) von 7:1:6 auf (FeMo-Cofaktor aus *Azotobacter vinelandii*: 7-8:1:6^[6,9]). Nach EXAFS-Untersuchungen^[10] ist Molybdän im aktiven Zentrum der Nitrogenase und im FeMo-Cofaktor von zwei bis drei Fe-Atomen ($d=272$ pm) und von drei bis vier S-Atomen ($d=236$ pm) umgeben. Diese Daten sind mit der Koordination von Molybdän in einer $[\text{Fe}_7\text{MoS}_6]$ -Würfleinheit zu vereinbaren.

Eingegangen am 10. November 1981 [Z 15]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489-498

[1] W. Lovenberg: *Iron-Sulfur Proteins*, Vol. 3, Academic Press, New York 1977.

[6] V. K. Shah, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 3249.

[9] B. K. Burgess, E. I. Stiefel, W. E. Newton, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 353.

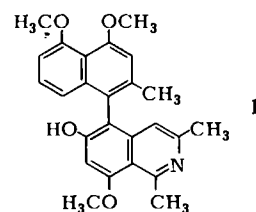
[10] S. P. Cramer, W. O. Gillum, K. O. Hodgson, L. E. Mortenson, E. I. Stiefel, J. R. Chisnell, W. J. Brill, V. K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3814.

[11] Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Mitteilung [G. Christou, R. H. Holm, M. Sabat, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6269] wird ein analoger, auf anderem Wege erhaltener Komplex beschrieben.

Isochinoline und Naphthaline aus β -Polyketonen: Modellreaktionen zu einer außergewöhnlichen Alkaloid-Biosynthese**

Von Gerhard Bringmann*

Bisher wurde angenommen, daß Isochinolin-Alkaloide in der Natur ausnahmslos durch Mannich-Reaktion von Phenylethylaminen mit Aldehyden oder α -Oxosäuren ent-



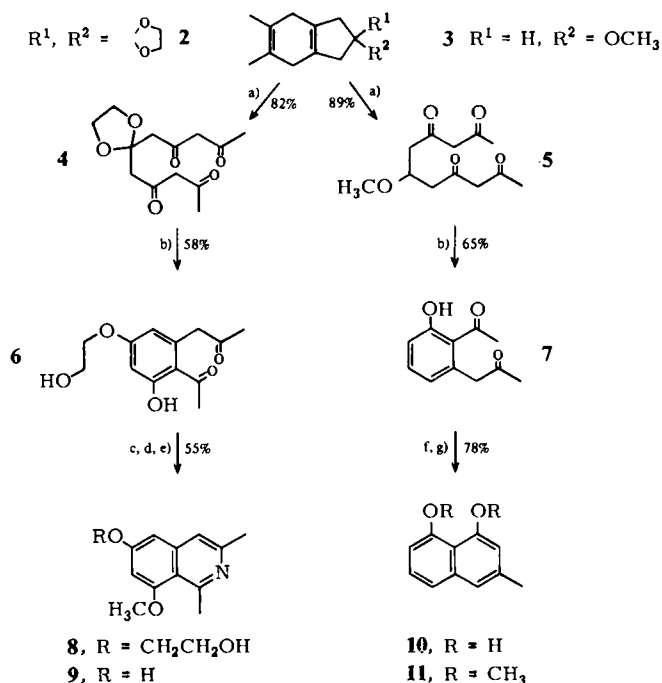
stehen. Ancistrocladein **1** aus der spasmolytisch wirksamen tropischen Liane^[1] *Ancistrocladus heyneanus* scheint aufgrund seines ungewöhnlichen Substitutionsmusters einen anderen Biosyntheseweg zu erfordern. Wir berichten über den synthetischen Zugang zu beiden Molekülteilen (**9** und **11**) von **1** durch sukzessive Cyclisierung von β -Polyketonen, die als Modellreaktion für die Bildung eines Isochinolin-Alkaloids aus Acetateinheiten angesehen werden kann.

Schema 1 zeigt die Synthese von **9** und **11**. Aus **2** läßt sich durch schonende Ozonolyse in Abwesenheit von Sauerstoff das ketalisierte Pentaketon **4** als Öl freisetzen [¹H-NMR (CDCl_3): $\delta=5.42$, s, olefin. CH der Enolform]. Diese Methode zur Gewinnung von **4** geht auf Birch et al.^[2] zurück, denen aber nicht die Cyclisierung zu Phenolen gelang. Wie wir fanden, kann der Ringschluß von **4** zu **6** ($\text{Fp}=139^\circ\text{C}$) jedoch problemlos durch Filtration des Ozonolyseproduktes über eine kurze Silicagelsäule bewirkt

[*] Dr. G. Bringmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

werden. Ebenso glatt erfolgt nach Methylierung der zweite Ringschluß zum Isochinolin **8** (Fp = 187 °C), aus dem sich durch selektive Abspaltung der Hydroxyethylgruppe **9** gewinnen läßt (Fp = 229–231 °C).



Schema 1. a) O_3 , -78°C (siehe Arbeitsvorschrift). b) SiO_2 , Et_2O , 25°C . c) Me_2SO_4 , K_2CO_3 , Aceton, 25°C . d) Conc. NH_3 , CH_3OH , 25°C . e) KH , Tetrahydrofuran, 25°C . f) KOH , CH_3OH , 25°C . g) Me_2SO_4 , 10proz. wäßr. KOH , CH_3OH , 12 h Rückfluß.

11, das auch frei in tropischen Ebenhölzern vorkommt^[3], wird aus **3** synthetisiert, welches sich ähnlich wie **2** leicht aus 5,6-Dimethyl-2-indanon herstellen läßt. Milde Ozonolyse liefert **5**, das sogleich an Silicagel zu **7** cyclisiert wird (Fp = 125°C). Dieses kondensiert regiospezifisch zum oxidationsempfindlichen **10**, das sich auch in den anthelmintisch wirkenden Beeren von *Diospyros mollis* findet^[4] (Fp = 141°C). Methylierung führt zum Naphthalin-Derivat **11** (Fp = 87°C).

Diese Synthese der beiden Molekülteile von **1**, die sich an biogenetischen Überlegungen orientiert, eröffnet auch einen effektiven Weg zu sonst schwer zugänglichen 8-Hydroxyisochinolininen.

Arbeitsvorschrift

6: 2.82 g (13.7 mmol) **2** in 1 L Ethanol wurden bei -78°C mit sauerstofffreiem Ozon umgesetzt. Nach Spülen der Apparatur mit Argon wurde sofort bei Raumtemperatur unter Normaldruck in Gegenwart von Pd/C hydriert. Das rohe **4** wurde in wenig Ether auf eine kurze Säule aufgebracht (Silicagel Merck, Korngröße 0.05–0.2 mm). Nach 3 h wurde mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (95:5) eluiert. Kristallisation aus Ether ergab 1.65 g (48%) **6** als farblose Nadelchen.

Eingegangen am 13. August 1981 [Z 12]

[1] Übersicht: T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, *Heterocycles* 7 (1977) 661.

[2] A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere, A. R. Stelfox, *J. Chem. Soc.* 1963, 2209.

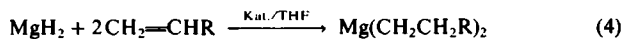
[3] G. S. Sidhu, A. V. B. Sankaram, S. Mahmood Ali, *Indian J. Chem.* 6 (1968) 681.

[4] S. Mongkolsuk, C. Sdarwonvivat, *J. Chem. Soc.* 1965, 1533.

Dialkylmagnesium-Verbindungen aus Magnesium, Wasserstoff und 1-Alkenen

Von Borislav Bogdanović*, Manfred Schwickardi und Peter Sikorsky

Wir berichten über eine Zweistufensynthese von Dialkylmagnesium-Verbindungen aus Mg, H_2 und 1-Alkenen, die von der kürzlich beschriebenen MgH_2 -Herstellung^[9] ausgeht.



$R = \text{H}$, Alkyl

Die Katalysatoren für die Herstellung von MgH_2 (Mg-Anthracen- CrCl_3 oder $-\text{TiCl}_4$)^[9] sind auch für die Addition von MgH_2 an Ethylen oder Propen zu Diethyl- bzw. Diisopropylmagnesium geeignet.

Wesentlich aktiver beim Additionsschritt (4) sind Katalysatoren aus Zirkoniumtetrahalogeniden und Magnesiumhydrid ($\text{MgH}_2\text{-ZrX}_4$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). MgH_2 läßt sich mit ihnen auch an höhere 1-Alkene glatt addieren. Als Verfahrensmodifikation hat sich folgende Prozedur bewährt: Mg wird zunächst in Gegenwart des Chromkatalysators bei Raumtemperatur zu besonders reaktionsfähigem MgH_2 hydriert; nach Zugabe von 1 Mol-% Zirkoniumtetrahalogenid bei $70\text{--}90^\circ\text{C}$ addiert es sich an 1-Alkene zu Dialkylmagnesium-Verbindungen. Die „Hydromagnesiumierung“ von höhersiedenden 1-Alkenen ($K_p > 70^\circ\text{C}$) läßt sich bei Normaldruck unter Rückfluß durchführen (Fig. 1)^[12]. Die besten Ergebnisse werden mit ZrX_4 -, speziell ZrI_4 -haltigen Katalysatoren erzielt (80–85% Umsatz nach 1–2 h).

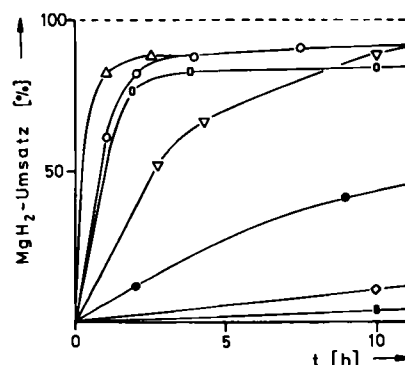


Fig. 1. Zeitverlauf der MgH_2 -Addition an 1-Octen für verschiedene Katalysatoren in siedendem Medium; MgH_2 in situ bei 25°C in Gegenwart des Cr-Katalysators hergestellt. MgH_2 : 1-Octen: Kat. = 100:230:1; [Kat] = 0.012 mol/L; (— Δ —), ZrI_4 ; (— \circ —), ZrCl_4 ; (— \square —), ZrBr_4 ; (— ∇ —), TiCl_4 ; (— \bullet —), HfCl_4 ; (— \diamond —), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$; (— \blacksquare —) ohne Katalysator.

Die Umsetzung der Dialkylmagnesium-Verbindungen mit Elektrophilen ergibt, daß die katalytische „Hydromagnesiumierung“ von 1-Alkenen praktisch regiospezifisch ($>99.7\%$) im Sinne der $\text{M}\rightarrow\text{C}1$ -Addition verläuft. Die MgH_2 -Addition an 1,1- und 1,2-Dialkylalkene ist vergleichsweise sehr langsam.

Die Dialkylmagnesium-Verbindungen lassen sich katalysatorfrei und rein isolieren; in situ sind sie für Synthesen anstelle der Grignard-Verbindungen anwendbar. Aus einer katalysatorhaltigen Lösung von Dibutylmagnesium konnte

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, M. Schwickardi, P. Sikorsky
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1