

Fe-Atome (Fe^{a} : $\delta = 0.30$, $\Delta E_{\text{q}} = 0.69$ mm/s, Fe^{b} : $\delta = 0.11$, $\Delta E_{\text{q}} = 0.55$ mm/s, Isomerieverziehung 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).

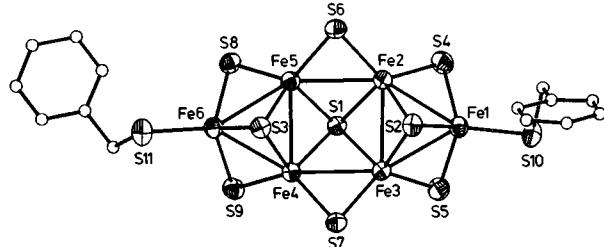


Fig. 1. Struktur von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{4-}$ in Kristallen von 4; Schwingungsellipsoide für Fe- und S-Atome mit 50% Wahrscheinlichkeit.

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 ($\angle \text{Fe}-\text{Fe}-\text{Fe} = 59.28(5)$ bis $60.77(5)^\circ$, $d(\text{Fe}-\text{Fe}) = 269.4(2)$ 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 ($\angle \text{S}-\text{Fe}-\text{S} = 100.32(9)$ bis $124.95(9)^\circ$), während Fe1 und Fe6 auch jeweils ein S-Atom der Phenylmethanithiolat-Liganden im Abstand von 228.4 pm (Mittelwert) binden ($\angle \text{S}-\text{Fe}-\text{S} = 101.49(9)$ 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 aufgebaut, vollständig gebundene Metallwürfel ist; über dessen Flächenmittten 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*: sulfidisches 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 $[\text{Fe}_7\text{MoS}_6]$ -Würfeleinheit zu vereinbaren.

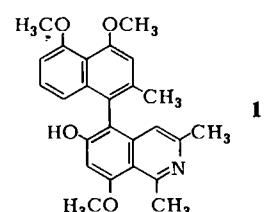
Eingegangen am 10. November 1981 [Z 15]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 489–498

- [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 erhaltenen 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-



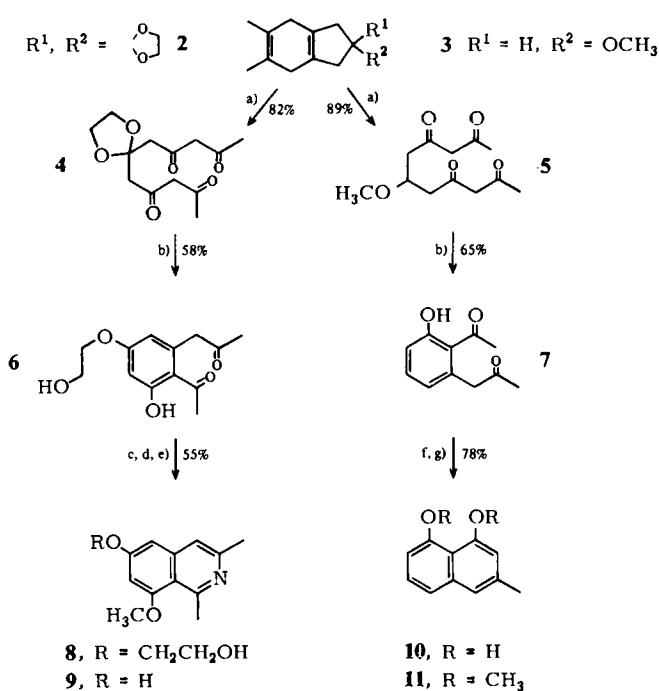
ehen. *Ancistrocladin* 1 aus der spasmolytisch wirksamen tropischen Liane^[1] *Ancistrocladus heyneanus* scheint aufgrund seines ungewöhnlichen Substitutionsmusters einen anderen Biosyntheseweg zu erfordern. Wir berichten über den synthetischen Zugang zu beiden Molekülteilen (9 und 11) von 1 durch sukzessive 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 katalisierte Pentaketon 4 als Öl freisetzen [${}^1\text{H-NMR}$ (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** ($F_p = 187^\circ\text{C}$), aus dem sich durch selektive Abspaltung der Hydroxyethylgruppe **9** gewinnen läßt ($F_p = 229-231^\circ\text{C}$).



Schema 1. a) O₃, -78°C (siehe Arbeitsvorschrift). b) SiO₂, Et₂O, 25°C. c) Me₂SO₄, K₂CO₃, Aceton, 25°C. d) Conc. NH₃, CH₃OH, 25°C. e) KH, Tetrahydrofuran, 25°C. f) KOH, CH₃OH, 25°C. g) Me₂SO₄, 10proz. wäbr. KOH, CH₃OH, 12 h Rückfluß.

11, das auch frei in tropischen Ebenholzern kommt^[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 ($F_p = 125^\circ\text{C}$). Dieses kondensiert regiospezifisch zum oxidationsempfindlichen **10**, das sich auch in den anthelmintisch wirkenden Beeren von *Diospyros mollis* findet^[4] ($F_p = 141^\circ\text{C}$). Methylierung führt zum Naphthalin-Derivat **11** ($F_p = 87^\circ\text{C}$).

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

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 Et₂O/MeOH (95:5) eluiert. Kristallisation aus Ether ergab 1.65 g (48%) **6** als farblose Nadelchen.

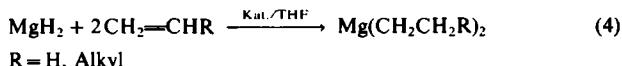
Eingegangen am 13. August 1981 [Z 12]

- [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, H₂ und 1-Alkenen, die von der kürzlich beschriebenen MgH₂-Herstellung^[5] ausgeht.



Die Katalysatoren für die Herstellung von MgH₂ (Mg-Anthracen-CrCl₃ oder -TiCl₄)^[9] sind auch für die Addition von MgH₂ an Ethylen oder Propen zu Diethyl- bzw. Diisopropylmagnesium geeignet.

Wesentlich aktiver beim Additionsschritt (4) sind Katalysatoren aus Zirconiumtetrahalogeniden und Magnesiumhydrid (MgH₂-ZrX₄; X = Cl, Br, I). MgH₂ 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 MgH₂ hydriert; nach Zugabe von 1 Mol-% Zirconiumtetrahalogenid bei 70-90°C addiert es sich an 1-Alkene zu Dialkylmagnesium-Verbindungen. Die „Hydromagnesiierung“ 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 ZrI₄-, speziell ZrI₄-haltigen Katalysatoren erzielt (80-85% Umsatz nach 1-2 h).

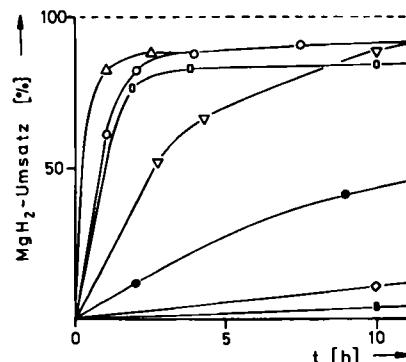


Fig. 1. Zeitverlauf der MgH₂-Addition an 1-Octen für verschiedene Katalysatoren in siedendem Medium; MgH₂ in situ bei 25°C in Gegenwart des Cr-Katalysators hergestellt. MgH₂:1-Octen : Kat. = 100:230:1; [Kat.] = 0.012 mol/L; (-Δ-), ZrI₄; (-○-), ZrCl₄; (-□-), ZrBr₄; (-▽-), TiCl₄; (-●-), HfCl₄; (-◇-), (C₅H₅)₂TiCl₂; (-■-) ohne Katalysator.

Die Umsetzung der Dialkylmagnesium-Verbindungen mit Elektrophilen ergibt, daß die katalytische „Hydromagnesiierung“ von 1-Alkenen praktisch regiospezifisch (> 99.7%) im Sinne der M→C1-Addition verläuft. Die MgH₂-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