

Tabelle 1. ^{13}C - und ^1H -chemische Verschiebungen (δ -Werte) sowie $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ - und $J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungen [Hz] (kursiv) von **5a** [a-c].

C-1	C-2	C-3	
61.6 (+0.9)	136.5 (+11.7)	86.1 (-38.5)	
163.2 (+24.9)	144.6 (-17.2)	151.5 (-5.2), 155.4 (-4.5)	
1-H	2-H	3-H _{syn}	3-H _{anti}
3.50 (-0.31)	6.25 (+0.50)	3.53 (-1.80)	3.87 (-1.28)
10.9	10.5, 10.9, 16.6	10.5, 3.0	16.6, 3.0

[a] Werte in Klammern: Änderungen der chemischen Verschiebungen [$\Delta\delta(\text{H,Li})$] und Kopplungen [$\Delta J(\text{H,Li})$] beim Ersatz von H gegen Li in Allylphenylsulfon. [b] 75.5MHz- ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C, $[\text{D}_6]\text{THF}$ (25.3 ppm) interner Standard. [c] 300MHz- ^1H -NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C, $[\text{D}_8]\text{THF}$ (1.72 ppm) interner Standard.

zur S1-C4-Bindung angeordnet ist^[9]. Ab-initio-Berechnungen des (Methylsulfonyl)methylolithium sagen eine derartige Energie-Minimum-Konformation (n-C-S_R-Wechselwirkung) voraus^[11]. Analoge Konformationen wurden auch bei den isoelektronischen Sulfonamiden in Lösung und im Kristall gefunden^[12].

Informationen über die Struktur der Titelverbindung in Lösung geben die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten (Tabelle 1) ($3 \equiv [\mathbf{5a} \cdot \text{diglyme}]_2$). Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von $\mathbf{5a}$ und hier die ausgeprägte Hochfeldverschiebung des Signals von C-3, die durch die höhere Elektronendichte bewirkt wird, weisen auf das Vorliegen eines konjugierten π -Elektronensystems auch in Lösung hin. Dies belegen ebenfalls die ^1H -chemischen Verschiebungen. Die scheinbare Lagekonstanz des ^{13}C -Signals von C-1 ist auf zwei gegenläufige Effekte zurückzuführen: eine Hochfeldverschiebung durch die höhere Ladungsdichte und eine Tieffeldverschiebung durch die teilweise $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ -Umhybridisierung. Letztere wird auch durch die signifikante Zunahme von $^1J(\text{C}, \text{H})$ an C-1 bewiesen^[13]. Der $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Wert von C-3 ändert sich nur geringfügig, im Gegensatz zu dem von C-2, der deutlich abnimmt. Analog der Deutung^[14a, b] dieses Effektes bei Allyllithium-Verbindungen^[14] sehen wir den Grund für die Abnahme von $^1J(\text{C}, \text{H})$ an C-2 auch im Falle von $\mathbf{5a}$ in erster Linie in der Winkelaufweitung an C-2. Die ^1H -NMR-Daten und dabei besonders der $^3J(\text{H}, \text{H})$ -Wert von $\mathbf{5a}$ zeigen^[6], daß $\mathbf{5a}$ auch in Lösung in der transoiden Vorzugskonformation bezüglich der C1-C2-Bindung vorliegt^[15]. ^1H -NMR-Untersuchungen an $\mathbf{5a}$ in $[\text{D}_4]\text{-Diglyme}$ bei höheren Temperaturen ergeben, daß für die „Rotation“ um die C2-C3-Bindung ΔG^\ddagger größer als 19.5 kcal/mol (130°C) sein muß, denn bis 130°C wurden im 300MHz-Spektrum keine Linienverbreiterungen festgestellt, die auf ein Austauschphänomen hindeuten. Die Struktur von $\mathbf{5a}$ kann demnach am besten als vinylsubstituiertes α -Sulfonylcarbanion mit Lithium-Gegenion beschrieben werden.

Eingegangen am 12. Mai,
veränderte Fassung am 10. Juli 1986 [Z 1766]

- [1] a) B. M. Trost, N. R. Schmuff, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 396, *zit. Lit.*; b) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 610; H.-J. Gais, W. Ball, unveröffentlicht; c) T. Akiyama, M. Shimizu, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1984, 611.
- [2] Chemische Untersuchungen zur Struktur bicyclischer (Sulfonyl)allylthium-Verbindungen: [1a].
- [3] a) H.-J. Gais, H. J. Lindner, *J. Vollhardt, Angew. Chem.* 97 (1985) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 859; b) G. Boche, M. Marsch.

K. Harms, G. M. Sheldrick, *ibid.* 97 (1985) 577 bzw. 24 (1985) 573; die Konfiguration an C-1 von **2** ist noch unbestimmt.

- [4] a) H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3422; b) S. K. Arora, R. B. Bates, W. A. Beavers, R. S. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6271; c) G. Boche, H. Ertzrod, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **98** (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 104; d) N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, *ibid.* **98** (1986) 462 bzw. **25** (1986) 468; e) Kristallstrukturen von Benzylolithium und verwandten Systemen: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 354, zit. Lit.
- [5] Weitere Beispiele für Allyllithium-Derivate $\text{LiC}_3\text{H}_4\text{X}$: $\text{X} = \text{CO}-\text{R}$, CN , $\text{PO}(\text{R})_2$, $\text{SO}-\text{R}$, $\text{SO}(\text{NR})_2$ usw. mit noch unbekannter Struktur.
- [6] Laut ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten haben **5b** und **5c** ähnliche Strukturen wie **5a**; H.-J. Gais, J. Vollhardt, unveröffentlicht.
- [7] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 500 mg (2.76 mmol) Allylphenyllithium in 3.5 mL wasserfreiem Diglyme tropft man bei 0°C unter N_2 1.7 mL einer Lösung von $n\text{-BuLi}$ (2.70 mmol) in n -Hexan. Die Lösung färbt sich sofort gelborange, und es fällt gelbes **3** aus. n -Butan und n -Hexan werden im Vakuum bei 25°C entfernt. Beim Aufwärmen auf ca. 40°C geht **3** vollständig in Lösung und kristallisiert beim Abkühlen auf 25°C innerhalb von ca. 20 min als gelbe Stäbchen oder auch raufenförmige Plättchen. Diese werden unter N_2 abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet (25°C, 10^{-2} Torr).
- [8] Ein Einkristall von **3** wurde in einer Glaskapillare unter Argon montiert. $P2_1/c$, $a = 1.706(1)$, $b = 9.898(5)$, $c = 18.258(1)$ Å, $\beta = 122.87(2)^\circ$, $V = 1776.8$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.209$ g·cm⁻³ (bestimmt mit STOE-Siemens-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Intensitätsmessung bei Raumtemperatur mit STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\mu_{\text{CuK}\alpha} = 16.7$ cm⁻¹, Graphitmonochromator, 3030 Reflexe ($h01\dots h81$, $8^\circ < 2\theta < 130^\circ$) gemessen, 2264 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|I| > 2\sigma F$, keine Absorptionskorrektur. SHELX, direkte Methode, H-Atome an C1 bis C3 aus Differenz-Fourier-Synthese, alle anderen H-Atome nach geometrischen Argumenten positioniert. Alle H-Atome isotrop verfeinert, 277 Variable, $R = 0.082$. Maximale Restelektronendichte $+0.34$, -0.73 e/Å³ im Bereich des S-Atoms. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52076, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [9] Allerdings ist die Lage des H-Atoms an C-1 nicht so genau bestimmt wie die von C-2.
- [10] Siehe [3a] und dort Fußnote [2].
- [11] D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1397; S. Wolfe, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **19** (1985) 133.
- [12] T. Jordan, H. W. Smith, L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 846; L. V. Vilkov, I. Y. Khargittai, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **168** (1966) 1065; H. P. Klug, *Acta Crystallogr. B* **24** (1968) 792; W. B. Jennings, R. Spratt, *Chem. Commun.* **1970**, 1418.
- [13] Siehe dazu G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* **34** (1978) 1399; R. Lett, G. Chassaing, *ibid.* **34** (1978) 2705; G. Barbarella, P. Dembach, A. Garbesi, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2109; T. Bottin-Strazlko, J. Corset, F. Froment, M. J. Pouet, J. Seyden-Penne, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1270; H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **115** (1982) 722.
- [14] a) T. Clark, C. Rohde, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **2** (1983) 1344; b) H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, G. Boche, G. Decher, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 1; c) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* **94** (1982) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 145; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 198.
- [15] Siehe dazu G. J. Heiszwolf, H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **86** (1967) 1345; V. R. Sandel, S. V. McKinley, H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 495; H. Kloosterziel, J. A. A. van Drunen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **89** (1970) 32; J. Klein, S. Brenner, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3094.

Regio- und atropisomerenselektive Arylkupplung zu Naphthylisochinolin-Alkaloiden: Erste Totalsynthese von (–)-Ancistrocladin**

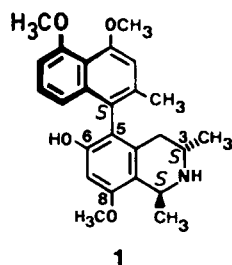
Von *Gerhard Bringmann**, *Johannes R. Jansen* und
Heinz-Peter Rink

Professor Burchard Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

(-)-Ancistrocladin 1^[1] gilt als „das ungewöhnlichste aller Isochinolin-Alkaloide“^[2] wegen seiner Methylgruppe

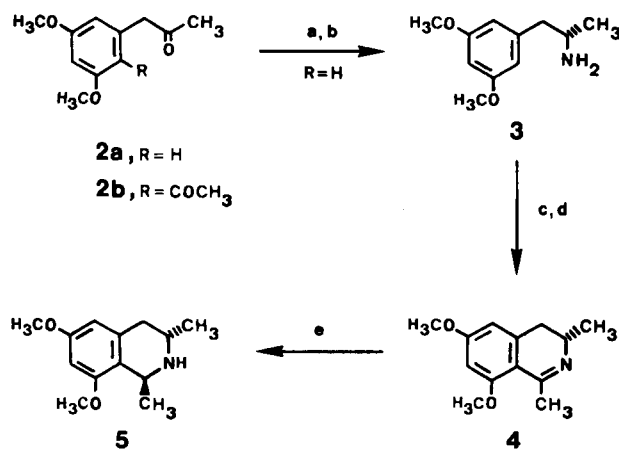
- [*] Priv.-Doz. Dr. G. Bringmann, Dipl.-Chem. J. R. Jansen, H.-P. Rink
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster
- [**] Acetogenine Isochinolin-Alkaloide, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde
von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemi-
schen Industrie gefördert. - 10. Mitteilung: [6].

an C-3 eines Tetrahydroisochinolins, der zwei zueinander *meta*-ständigen Sauerstoff-Funktionen an C-6 und C-8 und des eigenartigen Naphthalin-Substituenten an C-5. Um die biologische Aktivität von **1** eingehend untersuchen, aber auch um einige unzureichend abgesicherte Strukturen verwandter Naturstoffe^[3] überprüfen zu können, ist die Synthese des Molekülgerüsts von **1** – mit einem hochsubstituierten, bis über 200°C konfigurationsstabilen^[1] Biphenylsystem – ein lohnendes Ziel.



Weder **1** noch andere *Ancistrocladus*-Alkaloide konnten bislang dargestellt werden. Als erstes Naphthylisochinolin-Alkaloid überhaupt konnte von uns kürzlich das weniger gehinderte, vollaromatische, zudem racemische *Triphyophyllum*-Alkaloid *O*-Methyl-tetradehydrotriphyophyllin synthetisiert werden^[4].

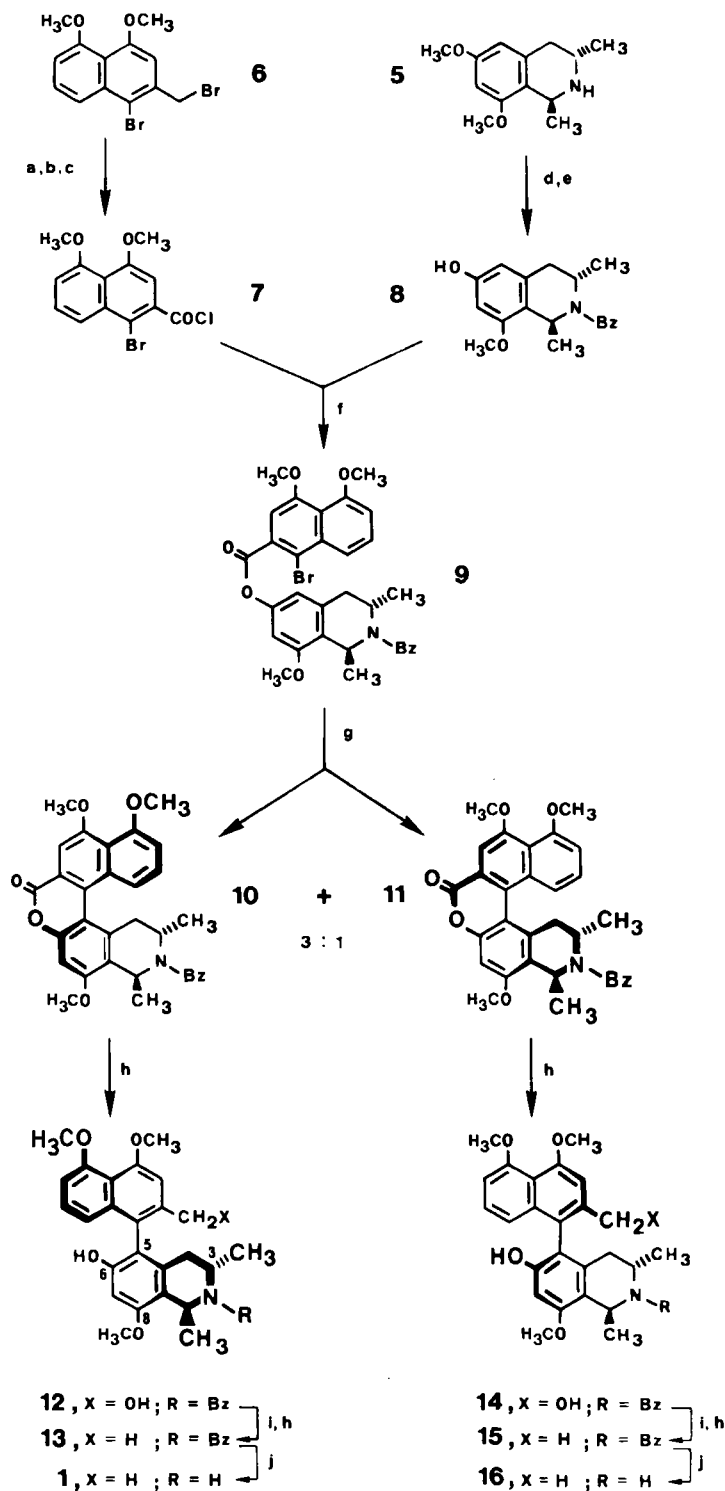
Wir beschreiben nun die erste und zugleich asymmetrische Synthese des Hauptalkaloids (–)-Ancistrocladin **1**. Aus dem Arylpropanon **2a**^[5], das als vereinfachtes Analogon der für die Biosynthese angenommenen^[6,7] Diketo-Vorstufe **2b** angesehen werden kann, wird der zunächst erforderliche optisch aktive Tetrahydroisochinolin-Baustein **5** hergestellt (Schema 1). Durch reduktive Aminierung^[8] von **2a** mit (S)-1-Phenylethylamin (*de* 92%) und anschließende Hydrogenolyse erhält man selektiv das erwünschte^[9] enantiomerenreine^[10] Aryl-isopropylamin **3** [84% Ausbeute, Fp des Hydrochlorids = 151.5°C, $[\alpha]_D^{20} = +14.8$ ($c=1.0$, MeOH)]. Nach Bischler-Napieralski-Cyclisierung zu dem (3S)-konfigurierten Dihydroisochinolin **4** [76%, Fp des Hydrobromids = 202°C, $[\alpha]_D^{20} = -141$ ($c=1.0$, MeOH)], der heterocyclischen Molekülhälfte z. B. des spasmolytisch aktiven Ancistrocladidins^[3], läßt sich dann auch das zweite Chiralitätszentrum (C-1) stereoselektiv aufbauen: Durch Reduktion von **4** mit LiAlH₄ in Gegenwart von AlMe₃^[11] erhält man in bemerkenswert guter Stereoselektivität (*de*



Schema 1. Stereoselektive Synthese des chiralen Isochinolin-Bausteins **5**. a) (S)-1-Phenylethylamin, Toluol, Δ ; 5 bar H₂/Raney-Nickel W2, EtOH, 80 h. b) 5 bar H₂/10proz. Pd-C, MeOH, 120 h. c) H₃CCOCl, NEt₃, CH₂Cl₂. d) POCl₃, MeCN, Rückfluß. e) LiAlH₄/AlMe₃, Tetrahydrofuran (THF), –78°C–0°C, 3 h.

92%)^[12] das (1S)-konfigurierte Tetrahydroisochinolin **5** [85%, Fp des Hydrobromids = 293°C, $[\alpha]_D^{20} = +7.6$ ($c=1.0$, MeOH)]. Eine *trans*-Anordnung der beiden C-gebundenen Methylgruppen wie in **5** kommt bei den *Ancistrocladus*-Alkaloiden recht häufig vor^[3], konnte bislang aber nicht diastereoselektiv erzeugt werden^[4,6].

Das weitere Vorgehen ist in Schema 2 zusammengefaßt. Durch *N*-Benzilylierung und vorsichtige partielle Etherspal-



Schema 2. Synthese von Ancistrocladin **1** und seinem natürlichen Atropisomer Hamatin **16**. a) Dimethylsulfoxid (DMSO), NaHCO₃, 100°C. b) NaClO₂, Resorcin, Dioxan/H₂O, NaOAc-Puffer (pH=4.3). c) (COCl)₂, Dimethylformamid (DMF; kat.), CH₂Cl₂. d) PhCH₂Cl(BzCl), K₂CO₃, 1-Propanol, Rückfluß. e) 47proz. HBr, 70°C, 9 h. f) NEt₃, 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin, CH₂Cl₂. g) Pd(PPh₃)₂Cl₂, NaOAc, *N,N*-Dimethylacetamid, 100°C [14]. h) LiAlH₄, THF. i) CCl₂Br–CCl₂Br [15]/polym. PPh₃, CH₂Cl₂. j) H₂/10proz. Pd-C, MeOH.

tung^[13] läßt sich **5** regioselektiv zu **8** funktionalisieren (65%). Die Kupplung der so gewonnenen heterocyclischen Molekülhälfte von **1** mit dem Naphthalinteil – intermolekular nur mit sehr niedriger Ausbeute möglich^[4] – geschieht intramolekular, nachdem die beiden Kupplungspartner zuvor über eine Hilfsbrücke verknüpft worden sind. Hierfür eignet sich besonders eine Estergruppe wie in **9**. Der dazu erforderliche difunktionelle Naphthalin-Baustein **7** ist aus dem Dibromid **6**^[4] einfach zugänglich (74%) und läßt sich glatt mit dem Isochinolin **8** zu **9** verestern (86%).

Die intramolekulare Arylkupplung, die mit der von uns früher verwendeten Benzylether-Hilfsbrücke photochemisch auch in einfacheren Fällen^[4] bestenfalls mit 15% Ausbeute ablief, führt bei **9** unter Pd^{II}-Katalyse in sehr zufriedenstellender Ausbeute (49%) und mit erstaunlich hoher Regioselektivität^[16] zu den Helicen-ähnlichen, schwer trennbaren atropisomeren Lactonen **10** und **11**. Dabei wird das Diastereomer **10**, dessen Konfiguration der von Ancistrocladin **1** entspricht, bevorzugt gebildet. Die reduktive Spaltung der Hilfsbrücke liefert die atropisomeren Alkohole **12** und **14** (95%), die sich – bedingt durch die CH₂OH-Gruppe am Naphthalinteil – ungewöhnlich einfach chromatographisch trennen lassen (*R_f* von **12** = 0.26, *R_f* von **14** = 0.23; CHCl₃/MeOH = 100/7, Kieselgel). Schoonende Desoxygenierung und *N*-Deblockierung überführt **12** in **1** [91%, *F_p* = 261°C, $[\alpha]_D^{20} = -23$ (*c* = 0.16, MeOH)], chromatographisch und spektroskopisch identisch mit authentischem Ancistrocladin^[17]. Die analoge Umwandlung von **14** über **15** liefert Hamatin **16** [90%, *F_p* = 250°C, $[\alpha]_D^{20} = +68$ (*c* = 0.04, CHCl₃)^[17]], das natürliche Atropisomer^[18] von **1**. Der bei der Arylkupplung von **9** erreichte Atropisomerenüberschuß entspricht von der Größenordnung her dem Mengenverhältnis, in dem diese beiden Alkaloide in den Pflanzen vorkommen.

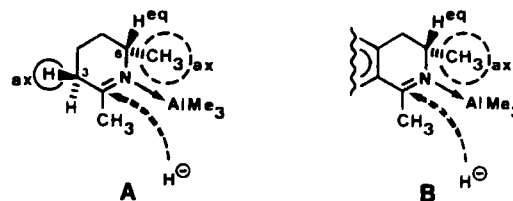
Basierend auf der hier vorgestellten ersten Totalsynthese von Ancistrocladin **1** sollten andere verwandte Naphthylisochinolin-Alkaloide beliebiger absoluter und relativer Konfigurationen – für pharmakologische Untersuchungen, aber auch zur Strukturaufklärung – gezielt hergestellt werden können.

Eingegangen am 20. Mai,
veränderte Fassung am 1. August 1986 [Z 1782/1783]

- [1] a) T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, *Tetrahedron* 27 (1971) 1013; b) T. R. Govindachari, K. Nagarajan, P. C. Parthasarathy, T. G. Rajagopalan, H. K. Desai, G. Kartha, S. Lai Chen, K. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1974, 1413.
- [2] M. Shamma: *The Isoquinoline Alkaloids*, Academic Press, New York 1972, S. 501.
- [3] Übersichtsarbeiten: a) T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, *Heterocycles* 7 (1977) 661; b) G. Bringmann (The Naphthyl Isoquinoline Alkaloids) in A. Brossi (Hrsg.): *The Alkaloids*, Band 29. Academic Press, New York, im Druck, S. 141; c) in: *35 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, 1950–1985*, Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt 1985, S. 151.
- [4] G. Bringmann, J. R. Jansen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2537.
- [5] Zur Synthese von Arylpropanonen vgl. a) S. Ahmad, W. B. Whalley, D. F. Jones, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3590; b) H. B. Hass, A. G. Susie, R. L. Heider, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 8.
- [6] G. Bringmann, J. R. Jansen, *Heterocycles* 24 (1986) 2407.
- [7] G. Bringmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2126.
- [8] a) F. Weinges, G. Graab, *Chem. Ztg.* 94 (1970) 728; b) D. E. Nichols, C. F. Barfknecht, D. B. Rusterholz, *J. Med. Chem.* 16 (1973) 480; c) G. Knupp, A. W. Frahm, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 318 (1985) 535, zit. Lit.
- [9] Nicht nur **1**, sondern alle Naphthylisochinolin-Alkaloide, deren Struktur bisher eindeutig aufgeklärt werden konnte, weisen an C-3 des Isochinolinteils (*S*)-Konfiguration auf, vgl. [3].
- [10] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Enantiomerenreinheit von **3** als Amid der (*S*)-2-Methoxy-2-trifluormethylphenyllessigsäure >93%, bei einem *ee*-Wert von 94% für das eingesetzte Phenylethylamin. Zur Deri-

vatisierung vgl. J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 512, zit. Lit.

- [11] K. Maruoka, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* 97 (1985) 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 668, zit. Lit.
- [12] Ähnlich hohe Diastereomerenüberschüsse waren zuvor bei der Reduktion von Tetrahydropyridinen mit LiAlH₄/AlMe₃ erreicht worden (siehe [11]). Als Ursache war dort der Angriff von „H⁺“ zum einen möglichst homosynplanar zur axialen CH₃-Gruppe an C-6 (gestrichelt eingekreist) und zum anderen möglichst antiperiplanar zum axialen H-Atom an C-3 (eingekreist) des durch die Al-Komplexierung in die Konformation **A** gezwungenen Tetrahydropyridinrings diskutiert worden. Da im Dihydroisochinolin-System **B** C-3 nicht mehr sp³-hybridisiert ist, fällt hier der zweitgenannte Einfluß weg, so daß nicht von vornherein mit so erfreulich hohen Diastereomerenüberschüssen zu rechnen war.



Andererseits sind die Ergebnisse stereoelektronisch in Einklang mit Befunden an Iminiumsalzen (und damit kationischen Systemen), vgl. P. Deslongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1983, Kap. 6.

- [13] Zur selektiven Etherspaltung bei mehrfach methoxylierten Isochinolinen, vgl. u. a. A. Brossi, S. Teitel, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1779; R. W. Gray, A. S. Dreiding, *ibid.* 63 (1980) 315.
- [14] Für ähnliche Kupplungsreaktionen, aber mit wesentlich einfacheren Arenen, vgl. D. E. Ames, A. Opalko, *Tetrahedron* 40 (1984) 1919.
- [15] G. Bringmann, S. Schneider, *Synthesis* 1983, 139.
- [16] Die hier nicht beobachtete, ebenfalls mögliche 7-1'-Kupplung würde zum Strukturtyp des Ancistrocladins führen, vgl. [3].
- [17] **1** und **16**, aus *Ancistrocladus hamatus* isoliert, dienen als authentische Vergleichssubstanzen. Für das Pflanzenmaterial danken wir Frau Dr. G. Reisch und Herrn Prof. Dr. Dr. J. Reisch, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster, sowie Herrn Prof. Dr. A. A. L. Gunatillaka, University of Peradeniya, Sri Lanka.
- [18] T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, T. G. Rajagopalan, H. K. Desai, K. S. Ramachandran, E. Lee, *Indian J. Chem.* 13 (1975) 641.

Formale Insertion des HCO⁺-Fragments in die Metall-Methylidin-Bindung eines dreikernigen Clusters: Synthese, Struktur und Reaktivität von Cluster-gebundenem Ethinol**

Von K. Peter C. Vollhardt* und Matthias Wolfgruber

Ein kürzlich erschienener Bericht über den Nachweis von Ethinol (Hydroxyacetylen) in der Gasphase^[1] veranlaßt uns, die Isolierung dieses üblicherweise instabilen Moleküls als Ligand eines dreikernigen Cobaltclusters bekanntzugeben. Ethinol bildet sich durch die neuartige formale Insertion des Hydroxymethylidin-Kations HO–C:⁺ in eine Cobalt-Methylidin-Bindung; das isoelektronische NO⁺ reagiert analog^[2].

Bei Zugabe von HBF₄·OEt₂ zu einer Aufschlammung des Clusters **1**^[3] in CH₂Cl₂ änderte sich die Farbe sofort von rot nach hellgrün, und **1** ging vollständig in Lösung. Auf Zusatz von Pentan fiel der kantenprotonierte^[4] Cluster **2** (94%)^[5] aus, der ein einziges ¹³C-NMR-Signal (CD₂Cl₂) bei δ = 87.61 (Methylidin-C-Signal nicht beobachtet) und

* Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. M. Wolfgruber
Department of Chemistry, University of California
and the Materials and Molecular Research Division
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 8504987) gefördert. K. P. C. V. ist Miller Research Professor in Residence (1985–1986). M. W. erhielt ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (1984–1985). Die Röntgen-Strukturanalyse wurde vom Institutskristallographen Dr. F. J. Hollander durchgeführt.