

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Verdrehungsvermögens für die Verbindungen **4a** und **4c** ( $p$  = cholesterische Ganghöhe,  $c$  = Konzentration der chiralen Komponente in Gew.-%).

doch auch bei chiralen Verbindungen auftreten, die dieses Strukturmerkmal nicht besitzen<sup>[13, 14]</sup>.

Eingegangen am 27. November 1992,  
ergänzte Fassung am 11. Februar 1993 [Z 5707]

## Ein neuer vierkerniger V<sup>II</sup>/V<sup>III</sup>-Komplex aus dem Stickstoff-reduzierenden System 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin-Vanadium(II)-Salz-Natriummethanolat

Von Nataly P. Luneva\*, Svetlana A. Mironova, Alexander E. Shilov, Mikhail Yu. Antipin und Yuri T. Struchkov

Die Entwicklung der Koordinationschemie von Vanadium(II) verlief im Vergleich zu der anderer Übergangselemente der ersten Nebengruppe bis vor kurzem eher zögernd<sup>[1]</sup>. Dies gilt besonders für die Chemie von Komplexen, die keine Kohlenwasserstoffliganden enthalten. Synthese, strukturelle Charakterisierung und Reaktivität von Vanadium(II)-Komplexen rücken jedoch immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses, vor allem deshalb, weil diese Komplexe eine Reihe von Substraten reduzieren können<sup>[2]</sup>. V<sup>II</sup>-Komplexe mit Brenzcatechin (Catechol) sind besonders attraktiv, weil sie molekularen Stickstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur reduzieren können<sup>[2b]</sup>.

Wir stellen im folgenden die Kristallstruktur eines neuartigen vierkernigen V<sup>II</sup>/V<sup>III</sup>-Komplexes vor, der aus einer Lösung von Vanadium(II)-chlorid, 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin (dbcat) und Natriummethanolat in Methanol isoliert wurde. Die V<sup>II</sup>-dbcat-Komplexe, die sich in diesen Lösungen bilden, wirken stark reduzierend: Sie setzen aus dem Lösungsmittel molekularen Wasserstoff frei [Gl. (a)] und reduzieren unter diesen Bedingungen auch molekularen Stickstoff [Gl. (b)].

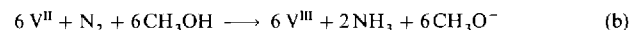
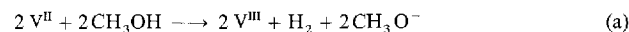
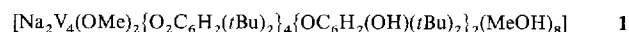


Abbildung 1 a zeigt die zeitliche Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung. Innerhalb der ersten 3–4 h läuft die Reaktion mit beachtlicher Geschwindigkeit ab, und die Gesamtausbeute nähert sich ungefähr 50%<sup>[3]</sup>. Die vollständige Oxidation von V<sup>II</sup> zu V<sup>III</sup> [Gl. (a)] erfordert 8–10 d. Die Oxidation von V<sup>II</sup> durch molekularen Stickstoff [Gl. (b)] konkurriert mit der Oxidation durch Methanol [G. (a)]. Die Ausbeute an NH<sub>3</sub><sup>[3]</sup> ist ein Maß dafür, wie hoch die Aktivität der V<sup>II</sup>-Komplexe bezüglich der Reduktion von N<sub>2</sub> ist. Mit zunehmender NaOCH<sub>3</sub>-Konzentration steigt auch die Ausbeute an NH<sub>3</sub>, bis bei NaOCH<sub>3</sub>-Konzentrationen  $\geq 0.8 \text{ M}$  ein offensichtlich konstanter Wert von 40–45% erreicht wird. Abbildung 1 b zeigt, daß N<sub>2</sub> 2–3 h zu NH<sub>3</sub> reduziert wird und daß die Reaktion anschließend nahezu zum Erliegen kommt. Chemische Analysen ergaben, daß während der ersten 2–3 h nahezu die Hälfte des anfänglich verfügbaren V<sup>II</sup> unter Bildung von 15–18% NH<sub>3</sub> [Gl. (b)] und 35–38% H<sub>2</sub> [Gl. (a)] zu V<sup>III</sup> oxidiert wird. Die Verlangsamung der Oxidation von V<sup>II</sup> bei den Reaktionen (a) und (b) läßt sich durch die Bildung eines relativ stabilen V<sup>II</sup>/V<sup>III</sup>-Komplexes erklären, der N<sub>2</sub> nicht mehr reduzieren und aus Methanol nur noch in geringem Umfang Wasserstoff entwickeln kann.

Der V<sup>II</sup>/V<sup>III</sup>-Komplex der Formel **1** kristallisiert in Form gelbbrauner Rhomben. Die Struktur von **1** konnte durch



[\*] Dr. N. P. Luneva, S. A. Mironova, Prof. A. E. Shilov  
Institute of Chemical Physics  
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 (Rußland)  
Prof. M. Yu. Antipin, Prof. Yu. T. Struchkov  
Institute of Organoelement Compounds  
Russian Academy of Sciences, Moskau (Rußland)

- [1] Übersichtsartikel: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375; P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215; *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, **1992**.
- [2] P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1065.
- [3] M. Marcos, J. L. Serrano, T. Sierra, M. J. Giménez, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1471.
- [4] J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 833; P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Pérez, J. L. Serrano, *Organometallics* **1990**, *9*, 555; P. Espinet, J. Pérez, M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, J. Barberá, A. M. Levelut, *ibid.* **1990**, *9*, 2028; M. B. Ros, N. Ruiz, J. L. Serrano, P. Espinet, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 77; M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 711.
- [5] Die auftretenden Phasen wurden polarisationsmikroskopisch identifiziert; die später im Text auftretende Abkürzung S<sub>A</sub> bezeichnet die durch eine flüssigkristalline Schichtstruktur ausgezeichnete smektische A-Phase, in der der Direktor parallel zur Schichtnormalen orientiert ist.
- [6] Andere Beispiele für Doppelschmelzverhalten: K. Ohta, M. Yokohama, S. Kusabayashi, H. Mikiwa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 392; K. Ohta, H. Muroki, K. I. Hatada, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *130*, 249; K. Ohta, H. Muroki, K. I. Hatada, A. Takagi, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *ibid.* **1986**, *140*, 163; K. Ohta, H. Ema, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *ibid.* **1987**, *147*, 61.
- [7] Die durch das chirale Zentrum hervorgerufene Ungleichheit der beiden Molekülhälften des Dimers wird erst unterhalb von 20°C im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sichtbar: Bei dieser Temperatur ergeben die beiden inäquivalenten Atome H<sub>2</sub> zwei sehr dicht benachbarte, aber doch deutlich unterscheidbare Singulets.
- [8] Das Auftreten von optischer Frequenzverdopplung an geeignet modifizierten Komplexen des Typs **4** konnte jüngst nachgewiesen werden: J. Zyss, I. Ledoux, J. Martin, J. Buey, P. Espinet, unveröffentlicht.
- [9]  $[\alpha]_D^{20}$  der Komplexe ( $c = 1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): **4a**, –8.8; **4b**, –8.0; **4c**, –7.7.
- [10] R. Cano, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1967**, *90*, 333. Cholesterische Mischungen mit einem Anteil von ca. 20 Gew.-% des jeweiligen chiralen Dotierstoffes wurden zwischen ein ebenes Glasplättchen und eine sphärische Linse gebracht. Die Glasoberflächen waren angerieben, um eine einheitliche Ausrichtung des Direktors zu gewährleisten. Die Disklinationsringe in diesen Proben, die Stufen von  $p/2$  entsprechen, wurden polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Ganghöhe  $p$  wurde aus den Durchmesser dieser Ringe berechnet.
- [11] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch. A* **1973**, *28*, 799.
- [12] G. Heppke, D. Löttsch, F. Oestreicher, *Z. Naturforsch. A* **1987**, *42*, 279.
- [13] L. Komitov, S. T. Lagerwall, B. Stebler, G. Anderson, K. Flatiscler, *Ferroelectrics* **1991**, *114*, 167.
- [14] A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 805.

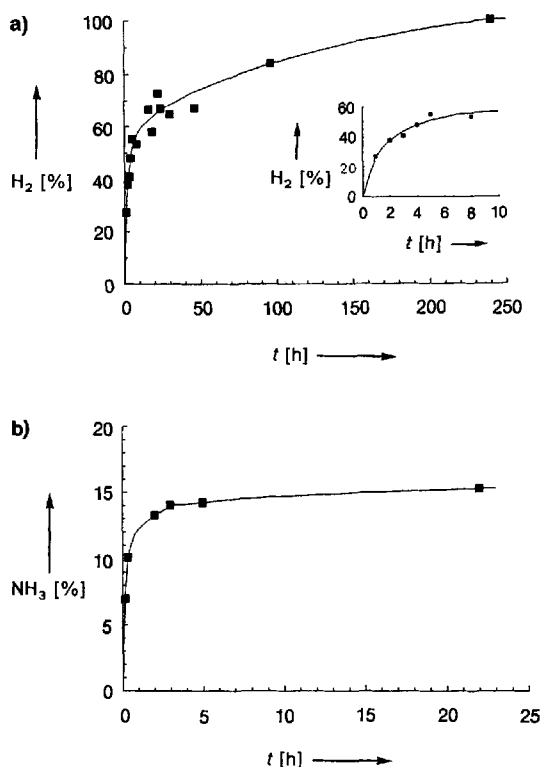


Abb. 1. Die zeitliche Abhängigkeit der Entwicklung von H<sub>2</sub> (a) und NH<sub>3</sub> (b). VCl<sub>2</sub>  $3.5 \times 10^{-4}$  mol, dbcat  $1.88 \times 10^{-3}$  mol, NaOCH<sub>3</sub>  $1.5 \times 10^{-3}$  mol, V = 7.5 mL, N<sub>2</sub> unter 75 atm Druck.

Röntgenbeugung<sup>[4]</sup> aufgeklärt werden (Abb. 2). Nach der chemischen Analyse liegen zwei V<sup>II</sup>- und zwei V<sup>III</sup>-Ionen vor, die Daten aus der Röntgenstrukturanalyse lassen aber keine Unterscheidung der V-Ionen zu. Jedes V-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch von O-Atomen umgeben. V(1) von zwei O-Atomen aus Methanolliganden (O(8), O(9)), zwei  $\mu_3$ -verbrückenden O-Atomen aus den Methoxoliganden (O(7), O(7a)) sowie von zwei ebenfalls verbrückenden O-Atomen aus zwei verschiedenen koordinierenden dbcat-Liganden

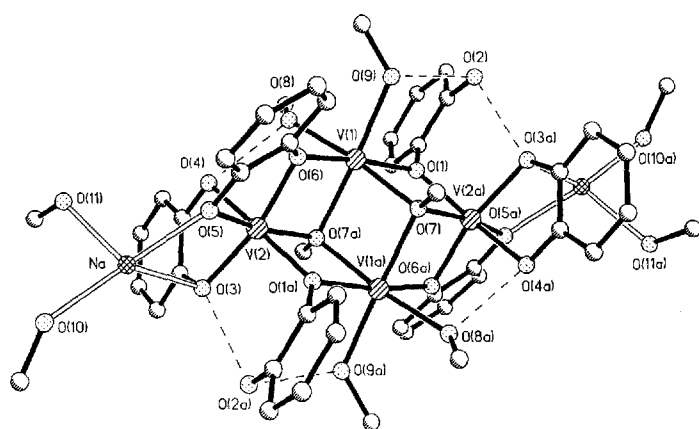


Abb. 2. Struktur von 1 im Kristall. Die *tert*-Butylgruppen sowie die H-Atome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Abstände [Å]: V(1)–O(1) 2.110(5), V(1)–O(6) 2.118(5), V(1)–O(7) 2.122(4), V(1)–O(7a) 2.149(5), V(1)–O(8) 2.158(5), V(1)–O(9) 2.142(5), V(2)–O(1a) 1.970(5), V(2)–O(3) 2.010(5), V(2)–O(4) 2.036(4), V(2)–O(5) 1.980(5), V(2)–O(6) 1.954(5), V(2)–O(7a) 2.060(5), V(1)–V(2) 3.059(2), V(1)–V(1a) 3.193(2), V(1)–V(2a) 3.241(2), Na–O(10) 2.285(7), Na–O(11) 2.292(6), Na–O(3) 2.246(6), Na–O(5) 2.296(6), Na–V(2) 3.250(4), O(2)–H–O(3a) 2.796(5), O(9)–H–O(2) 2.815(5), O(8)–H–O(4) 2.644(5). „a“ bezeichnet die durch Spiegelung am kristallographischen Inversionszentrum hervorgegangenen symmetrieäquivalenten Atome.

(O(1), O(6)), V(2) von einem  $\mu_3$ -verbrückenden O-Atom aus einem Methoxoliganden (O(7a)), einem  $\mu_2$ -verbrückenden O-Atom aus einem dbcat-Liganden (O(1a)) sowie vier O-Atomen aus zwei O,O-dbcac-Chelatliganden (O(3), O(4), O(5) und O(6)) koordiniert. Die V–O-Abstände liegen zwischen 1.954(5) und 2.158(5) Å und entsprechen damit den erwarteten Werten. Die Na-Atome sind verzerrt-tetraedrisch von je zwei O-Atomen aus Methanolliganden (O(10), O(11)) sowie je zwei O-Atomen aus zwei verschiedenen dbcat-Liganden (O(3), O(5)) koordiniert. Na- und V-Atome sind über zwei  $\mu_2$ -verbrückende O-Atome (O(3), O(5)) verbunden.

Die Anordnung der Atome in der zentralen Einheit von 1 ähnelt stark der bereits bekannter Mg–Mo-Alkoxidokomplexe<sup>[5]</sup> und wird wahrscheinlich durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mittlerer Stärke stabilisiert, wie deren Strukturparameter nahelegen. Die OH-Gruppen der Methanolliganden sowie die „freien“ OH-Gruppen der dbcat-Liganden stellen die Protonen für die Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung.

Die Bildung des relativ stabilen Komplexes 1 ist für das V<sup>II</sup>/dbcat-System charakteristisch. V<sup>II</sup> bildet mit anderen Catecholen<sup>[6]</sup> als dbcat keine V<sup>II</sup>/V<sup>III</sup>-Komplexe, vielmehr wird das ursprünglich vorliegende V<sup>II</sup> unter Bildung eines einkernigen Komplexes mit drei Liganden vollständig zu V<sup>III</sup> oxidiert. Die Röntgenstrukturanalyse von K<sub>3</sub>[V<sup>III</sup>(cat)<sub>3</sub>], einem typischen Beispiel für einen derartigen Komplex, ergab, daß das Metallzentrum von sechs O-Atomen aus drei Brenzcatechinato(cat)-Liganden oktaedrisch koordiniert ist<sup>[7]</sup>. Mit dbcat als Ligand ist die Koordination eines dritten Liganden sterisch gehindert, und es scheint daher möglich, daß sich die Struktur des isolierten V<sup>II</sup>-Komplexes nicht wesentlich von der Struktur des ursprünglich gebildeten V<sup>II</sup>-Komplexes unterscheidet, der molekularen Stickstoff reduzieren kann.

### Experimentelles

Die Kinetik der N<sub>2</sub>-Reduktion sowie der H<sub>2</sub>-Entwicklung wurde nach Lit. [2 d] bestimmt. VCl<sub>2</sub> wurde durch Auflösen von Vanadiummetall in HCl unter Argon hergestellt. 1 wurde aus einer Lösung aus  $3 \times 10^{-4}$  mol VCl<sub>2</sub>,  $1.5 \times 10^{-3}$  mol dbcat und  $4 \times 10^{-3}$  mol NaOCH<sub>3</sub> in 10 mL Methanol kristallin erhalten. Gut ausgebildete Kristalle werden aus der Reaktionsmischung nach etwa 30–40 h erhalten. Die Kristallausbeute entspricht ungefähr 10–15 % (bezogen auf das gesamte Vanadium); die Kristalle lösen sich gut in Methanol. Die V<sup>II</sup>-Konzentration in der Lösung wurde über Titration mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Schwefelsäure in Gegenwart von Safranin T bestimmt. Die Vanadium-Gesamtkonzentration wurde mit Atomabsorptionsanalyse bestimmt.

Eingegangen am 23. Dezember 1992,  
veränderte Fassung am 19. April 1993 [Z 5769]

- [1] a) A. Butler, C. J. Carrano, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 109, 61–105; b) L. V. Boas in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 462–473.
- [2] a) A. E. Shilov, N. T. Denisov, O. N. Efimov, V. F. Shuvalov, N. I. Shuvalova, A. K. Shilova, *Nature (London)* **1971**, 231, 460–462; b) L. A. Nikonova, S. A. Isaeva, N. I. Pershikova, A. E. Shilov, *J. Mol. Catal.* **1975/76**, 1, 367–374; c) S. A. Isaeva, L. A. Nikonova, A. E. Shilov, *Nouv. J. Chim.* **1981**, 5, 21–25; d) N. P. Luneva, A. P. Moravsky, A. E. Shilov, *ibid.* **1982**, 6, 245–251; R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 27, 197; e) J. Y. Becker, B. Rosin, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 250, 385–397; f) C. Woitha, D. Rehder, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1495–1497, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1438–1440; g) G. J. Leigh, R. Prieto-Alcón, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 921–922; g) C. Woitha, D. Rehder, W. Pribsch, H. Gailus, *ibid.* **1992**, 364–365.
- [3] Entsprechend Gleichung (a) und (b) errechnet sich die H<sub>2</sub>-Ausbeute zu  $(2 a_{H_2}/a_v) \times 100\%$ , und die NH<sub>3</sub>-Ausbeute zu  $(3 a_{NH_3}/a_v) \times 100\%$ , wobei  $a_{H_2}$  Zahl der entwickelten Mole H<sub>2</sub>,  $a_{NH_3}$  Zahl der gebildeten Mole NH<sub>3</sub> und  $a_v$  Zahl der verbrauchten Mole V<sup>II</sup>.
- [4] 1: C<sub>94</sub>H<sub>160</sub>O<sub>22</sub>V<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>,  $M = 1892.1$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 16.748(3)$ ,  $b = 16.459(3)$ ,  $c = 21.764(3)$  Å,  $\beta = 109.53(2)^\circ$ ,  $V = 5654.2(3.5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.12 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 140$  K. Siemens-P3/PC-Dif-

fraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan,  $2\theta \leq 46^\circ$ . Bei  $T = 140$  K wurden 6740 unabhängige Reflexe gemessen; zur Strukturanalyse wurden 3111 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) herangezogen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden verfeinert, die Lagen der Atome Na, V, O wurden mit anisotropen, die der C-Atome sowie der H-Atome aus den OH-Gruppen mit isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die H-Atome der Me-Gruppen und der Phenylringe wurden in berechneten Positionen mit konstanten Temperaturfaktoren  $U_{iso} = 0.08 \text{ \AA}^2$  in die Verfeinerung miteinbezogen; es wurden 369 Parameter verfeinert.  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.053$ , GOF = 1.92. Sämtliche Berechnungen erfolgten an einem PC/AT-Rechner mit SHELXTL PLUS. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] M. Yu. Antipin, L. P. Didenko, L. M. Kachapina, A. K. Shilova, A. E. Shilov, Yu. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1469–1468.  
 [6] S. A. Isaeva, L. A. Nikonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1977**, 1968–1971.  
 [7] S. R. Cooper, Yu. B. Koh, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5092–5102.

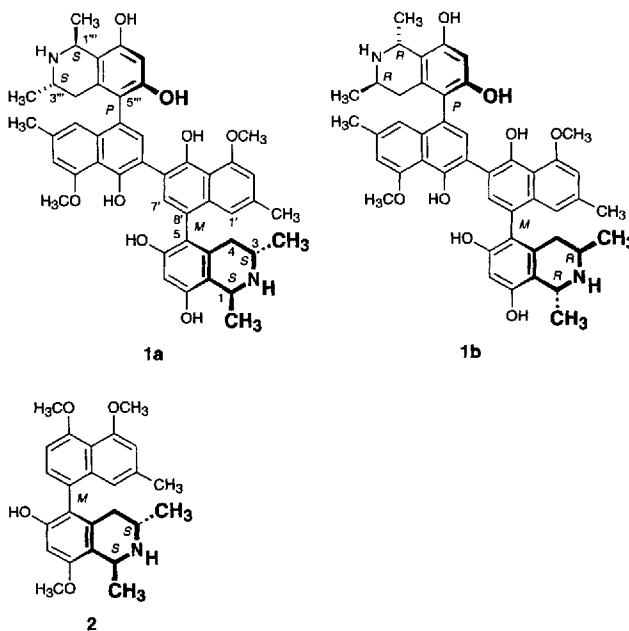
## Die absolute Konfiguration von Michellamin B, einem „dimeren“, anti-HIV-aktiven Naphthylisochinolin-Alkaloid\*\*

Von Gerhard Bringmann\*, Rainer Zagst, Manuela Schäffer, Yali F. Hallock, John H. Cardellina II und Michael R. Boyd

Professor Wolfgang Steglich zum 60. Geburtstag gewidmet

Michellamine sind eine faszinierende neue Klasse natürlich vorkommender „dimerer“ Naphthylisochinolin-Alkaloide, isoliert aus einer westafrikanischen *Ancistrocladus*-Art<sup>[1]</sup>. Von diesen zeichnet sich insbesondere Michellamin B durch eine hohe anticytopathische Aktivität gegen HIV-1 und HIV-2 aus<sup>[1]</sup>. Auch aus chemischer Sicht sind diese natürlich vorkommenden Quateraryle in jederlei Hinsicht bemerkenswert: Abgesehen von der bislang beispiellosen „dimeren“ Naphthylisochinolin-Struktur sind sogar die „Molekülhälften“ einzigartig hinsichtlich ihrer hohen Polarität aufgrund der Gegenwart von drei phenolischen OH-Gruppen. Darüber hinaus liegt ihnen ein ungewöhnlicher 5,8'-Kupplungstyp<sup>[2]</sup> zugrunde, wie er sonst nur in dem „monomeren“ Naphthylisochinolin-Alkaloid Ancistrobrevin B **2** realisiert ist<sup>[3,4]</sup>. Die Konstitution von Michellamin B wurde durch ausgedehnte <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Experimente aufgeklärt<sup>[1]</sup>. Die relative Konfiguration an den beiden Stereozentren C-1 und C-3 konnte für beide Isochinolin-Teile als *trans* bestimmt werden. Hinsichtlich der Konstitution identisch, erwiesen sich die Molekülhälften als zueinander diastereomorph, erkennbar z.B. an der Nichtäquivalenz im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, das 46 Signale für Michellamin B zeigt. Wie zeitgleich auch für Ancistrobrevin B **2**<sup>[3,4]</sup>, ließen sich die relativen Konfigurationen an den Biarylachsen im Vergleich zu den Stereozentren durch spezifische NOE-Wechselwirkungen der Protonen an C-1' und C-7' mit den entsprechenden diastereotopen Protonen an C-4 festle-

gen<sup>[1]</sup>. Danach haben die beiden Molekülhälften unterschiedliche Konfigurationen an den Zentren relativ zu den Achsen. Keine Information lag jedoch bislang hinsichtlich der absoluten Konfiguration von Michellamin B vor, dem willkürlich die Struktur **1a** (1*S*,3*S*) zugeordnet wurde<sup>[1]</sup>, in Einklang mit den meisten anderen *Ancistrocladus*-Alkaloiden<sup>[5]</sup>, z.B. **2**. Hier beschreiben wir die Aufklärung der absoluten Konfiguration von Michellamin B als **1b** durch Anwendung eines oxidativen Abbauprozesses, das wir kürzlich für „normale“, d.h. „monomere“ Naphthylisochinolin-Alkaloide entwickelt haben<sup>[6]</sup>.



Nach den NMR-Befunden<sup>[1]</sup> konnte Michellamin B tatsächlich durch die Struktur **1a** repräsentiert sein, d.h. mit (*S*)-Konfiguration an *allen* Stereozentren und gleicher absoluter Konfiguration an den Achsen, aber auch durch deren Enantiomer **1b**. Die diastereomorphe Beziehung der beiden Molekülhälften wäre jedoch auch in Einklang mit einem heterochiralen Charakter bezüglich der Stereozentren (d.h. 1*R*,3*R*,1''*S*,3'''*S*), bei gleicher Konfiguration der beiden Achsen (d.h. 5*M*,5'''*M* oder 5*P*,5'''*P*). Diese beiden zusätzlichen Stereoisomere wären ebenfalls mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang und schienen auch nicht unwahrscheinlich, da westafrikanische *Ancistrocladus*-Pflanzen durchaus Paare verwandter Alkaloide produzieren, die stereochemisch identisch an den Achsen sind, jedoch unterschiedlich z.B. an C-3<sup>[7–9]</sup>.

Daher sollte sich die absolute Konfiguration an C-1 und C-3 bei beiden Hälften von Michellamin B am besten durch einen Ruthenium-vermittelten Abbau zu den Aminosäuren Alanin und 3-Aminobuttersäure aufklären lassen, einfachen chiralen Substanzen, die leicht stereochemisch analysierbar sind. Der oxidative Abbau von Michellamin B (9.3 mg) wurde, wie zuvor für „monomere“ Naphthylisochinoline entwickelt<sup>[6]</sup>, durch Umsetzung des Alkaloids mit NaIO<sub>4</sub> (99 mg) und katalytischen Mengen RuCl<sub>3</sub> (0.1 mg) in MeCN/CCl<sub>4</sub>/wäbr. Phosphatpuffer bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 1). Die gebildeten Aminosäuren wurden mit MeOH/HCl in ihre Methylester umgewandelt und mit (*S*)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenyllessigsäure über deren Säurechlorid („*R*-MTPA-Cl“) in die Mosher-Derivate übergeführt. Die gaschromatographische (GC-) Analyse („fused silica“-Kapillarsäule, 30 m  $\times$  0.33 mm Innendurchmesser, überzogen mit DB1) ergab zwei Peaks, die ein-

[\*] Prof. Dr. G. Bringmann, Dipl.-Chem. R. Zagst, M. Schäffer  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-97074 Würzburg  
 Telefax: Int. + 931/888-4606

Dr. Y. F. Hallock, Dr. J. H. Cardellina II, Prof. Dr. M. R. Boyd  
 Laboratory of Drug Discovery Research and Development  
 National Cancer Institute, Building 1052, Room 121  
 Frederick, MD 21702-1201 (USA)

[\*\*] Acetogenine Isochinolin-Alkaloide, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 50. Mitteilung: G. Bringmann, R. Weirich, H. Reuscher, J. R. Jansen, L. Kinzinger, T. Ortman, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, im Druck.