

sich mit Natriumhydrid aber größtenteils zersetzt (**16** wird dabei nur spurenweise gebildet), ist der Bildungsweg von **16** über **15** aber nicht restlos gesichert.

Eingegangen am 2. Januar 1980,
in veränderter Fassung am 14. Januar 1982 [Z 8c]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 405-410

- [1] J. E. Baldwin, J. E. Brown, R. W. Cordell, *Chem. Commun.* 1970, 31.
- [2] K.-H. König, B. Zeeh, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2052.
- [3] a) R. F. Smith, R. D. Blondell, R. A. Abbott, K. B. Lipkowitz, J. A. Richmond, K. A. Fountain, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2036; b) K. Chantrapromma, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 97.
- [4] R. Gompper, B. Kohl, *Angew. Chem.* 94 (1982) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 3.

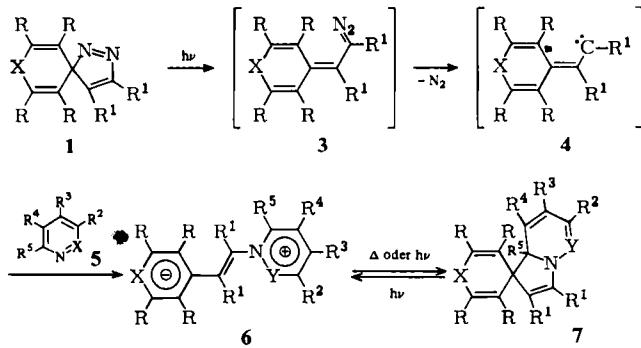
Neue Synthese von Spiro[1,8a]dihydroindolizinen; ein neues, photochemisch schaltbares System**

Von Hubert Groß und Heinz Dürr*

Photochrome Systeme interessieren unter anderem für die silberfreie Photographie und die Datenspeicherung^[1a,c] sowie als potentielle Solarenergiespeicher^[2]. Photochrome Systeme auf der Basis von Spiro[1,8a]dihydroindolizinen **7** sind bekannt^[3].

Wir berichten über eine neue Synthese von **7**, die keine Spirocyclopropene erfordert und sich erstmals auch mit thermisch labilen^[4] sowie CN- oder CF₃-substituierten^[3b] Spiro-3*H*-pyrazolen **1** durchführen lässt. Die neuen Systeme **6a/7a** und **6b/7b** sind photochemisch schaltbar.

Durch Belichten von **1** in **5** gelöst oder vorteilhafter von **1** in Iproz. etherischer Lösung von **5** (HPK/125W-Lampe, Pyrex-Filter) erhielten wir **7** in mittleren bis sehr guten Ausbeuten (siehe Tabelle 1). Zwischenstufen dürften **3**, **4** und das Betain **6** sein, das thermisch zu **7** cyclisiert.



Die UV-Maxima von **7a-q** liegen zwischen 327 und 440 nm, die von **6a-q** zwischen 500 und 726 nm. Die Halbwertszeiten von **6** mit Cyan-Substituenten betragen bis zu 54 h.

Wir beobachteten, daß sich die tiefroten Betaine **6a** und **6b** photochemisch entfärben lassen und daß dabei die gelben Produkte **7a** bzw. **7b** entstehen. Diese Verbindungen bilden somit die ersten photochemisch schaltbaren Dihy-

[*] Prof. Dr. H. Dürr, H. Groß
Fachrichtung 14.1 Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

[**] Photochrome Systeme, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 3. Mitteilung: [8].

Tabelle 1 (Auszug). Einige Daten der Spiro[1,8a]dihydroindolizine **7** und Betaine **6**. R² bis R⁵ = H; R-R = (CH=CH)₂; ΔG⁺ (**6a** → **7a**) = 23.4 kcal/mol, ΔG⁺ (**6b** → **7b**) = 22.4 kcal/mol.

X	R ¹ [a]	Y	Ausb. [%]	7	ε × 10 ³	6	ε × 10 ⁴
a	—	CN	CH	68	410	6.7	560
b	—	CN	N	47	395	9.9	535
c	—	CF ₃	CH	47	327	0.34	[c]
d	—	CF ₃	N	79	362	0.34	[c]
e	CO	CN	CH	47	418	5.2	[c]
f	S	[b]	CH	26	376	9.1	500
g	CH ₂ CH ₂	[b, d]	CH	62	390	9.7	510

[a] Ein Strich bedeutet eine Nullbrücke. [b] R¹ = CO₂CH₃. [c] Bei Raumtemperatur nicht meßbar. [d] **6p** und **7p** enthalten einen anellierte Benzolring:



droindolizin-Systeme. Der Konversionsgrad **7** → **6** beträgt 94%. Die Photoreversibilität wird durch O₂ etwas herabgesetzt^[8].

Eingegangen am 30. April 1981 [Z 19]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 559-565

- [1] a) H. G. Heller, P. J. Darcy, R. J. Hart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1978, 571; c) G. A. Delzenne, *Adv. Photochem.* 11 (1979) 2.
- [2] T. Laird, *Chem. Ind. (London)* 1978, 186; H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 652; E. Schumacher, *Chimia* 32 (1978) 193.
- [3] a) H. Dürr, G. Hauck, DOS 2906193 (1980); b) G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 945.
- [4] H. Dürr, R. Sergio, W. Gompler, *Angew. Chem.* 84 (1972) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 224.
- [5] H. Groß, H. Dürr, *Tetrahedron Lett.* 1981, 4679.

[Fe₆S₉(SCH₂C₆H₅)₂]⁴⁻: Ein sechsatomiges Eisen-Schwefel-Clusteranion mit zentraler quadratisch-pyramidaler [(μ₄-S)Fe₄]-Einheit**

Von Gerald Henkel, Henry Straskeit und Bernt Krebs*

Niedermolekulare Eisen-Schwefel-Komplexe mit tetraedrischer Koordination des Eisens dienen als Modellverbindungen für die aktiven Fe-S-Zentren der Nicht-Häm-Eisenproteine^[1].

Wir berichten über Synthese, Eigenschaften und Struktur des neuartigen, sechsatomigen Clusteranions [Fe₆S₉(SCH₂C₆H₅)₂]⁴⁻, das durch Umsetzung von [Fe(SCH₂C₆H₅)₃]_n mit Na₂S₂ entsteht und als



isoliert werden kann.

Das Mößbauer-Spektrum von **4** bei 77 K (Quelle: Rh/Co, kein externes Magnetfeld) zeigt zwei Quadrupoldubletts. Danach enthält **4** zwei Sorten nicht-äquivalenter

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel, H. Straskeit
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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).

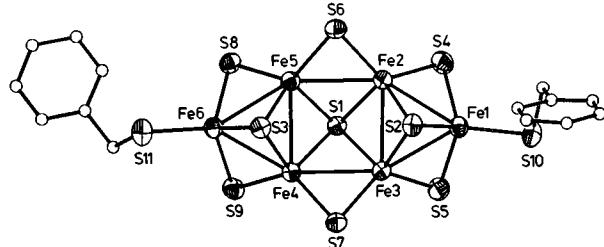


Fig. 1. Struktur von $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{4-}$ in Kristallen von 4; Schwingungsellipsoide für Fe- und S-Atome mit 50% Wahrscheinlichkeit.

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.

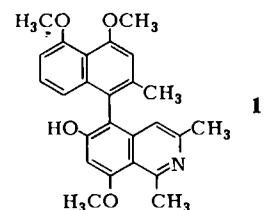
Eingegangen am 10. November 1981 [Z 15]
Das vollständige Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 489–498

- [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.