

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 8 c]  
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. Abgott, 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.

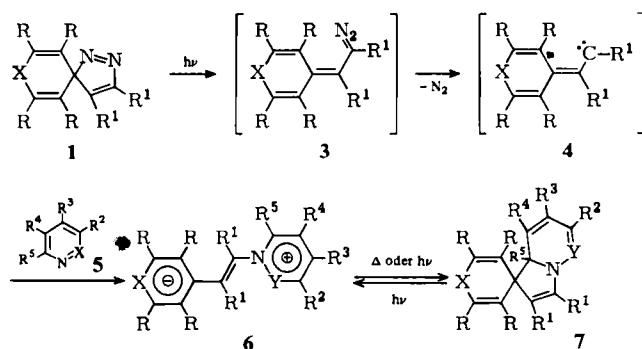
## Neue Synthese von Spiro[1,8]dihydroindolizinen; ein neues, photochemisch schaltbares System\*\*

Von Hubert Groß und Heinz Dürr\*

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

Wir berichten über eine neue Synthese von **7**, die keine Spirocyclopropene erfordert und sich erstmals auch mit thermisch labilen<sup>[4]</sup> sowie CN- oder CF<sub>3</sub>-substituierten<sup>[3b]</sup> Spiro-3H-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-

Tabelle 1 (Auszug). Einige Daten der Spiro[1,8]dihydroindolizine **7** und Betaine **6**. R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> = H; R–R = (CH=CH)<sub>2</sub>. ΔG\* (**6a**→**7a**) = 23.4 kcal/mol, ΔG\* (**6b**→**7b**) = 22.4 kcal/mol.

	X [a]	R <sup>1</sup>	Y	Ausb. [%]	7 λ <sub>max</sub> [nm]	ε × 10 <sup>3</sup>	6 λ <sub>max</sub> [nm]	ε × 10 <sup>4</sup>
a	—	CN	CH	68	410	6.7	560	3.3
b	—	CN	N	47	395	9.9	535	3.2
h	—	CF <sub>3</sub>	CH	47	327	0.34		[c]
j	—	CF <sub>3</sub>	N	79	362	0.34		[c]
k	CO	CN	CH	47	418	5.2		[c]
n	S	[b]	CH	26	376	9.1	500	0.36
p	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[b, d]	CH	62	390	9.7	510	0.1

[a] Ein Strich bedeutet eine Nullbrücke. [b] R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. [c] Bei Raumtemperatur nicht meßbar. [d] **6p** und **7p** enthalten einen anellierten Benzolring:



droindolizin-Systeme. Der Konversionsgrad **7**→**6** beträgt 94%. Die Photoreversibilität wird durch O<sub>2</sub> etwas herabgesetzt<sup>[8]</sup>.

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. 1* 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 2906 193 (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. Gombler, *Angew. Chem.* 84 (1972) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 224.  
[8] H. Groß, H. Dürr, *Tetrahedron Lett.* 1981, 4679.

## [Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>(SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>: Ein sechskerniges Eisen-Schwefel-Clusteranion mit zentraler quadratisch-pyramidaler [(μ<sub>4</sub>-S)Fe<sub>4</sub>]-Einheit\*\*

Von Gerald Henkel, Henry Strasdeit 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<sup>[1]</sup>.

Wir berichten über Synthese, Eigenschaften und Struktur des neuartigen, sechskernigen Clusteranions [Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>(SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>, das durch Umsetzung von [Fe(SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> entsteht und als



isoliert werden kann.

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

[\*] 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].

[\*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel, H. Strasdeit  
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 ( $\text{Fe}^a$ :  $\delta=0.30$ ,  $\Delta E_q=0.69$  mm/s,  $\text{Fe}^b$ :  $\delta=0.11$ ,  $\Delta E_q=0.55$  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).

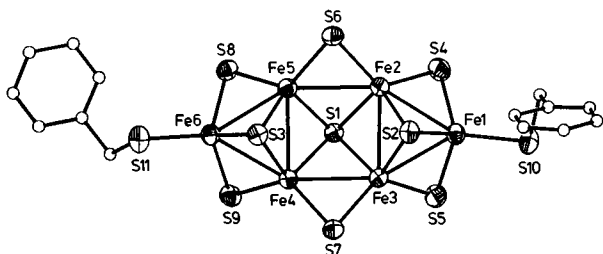


Fig. 1. Struktur von  $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{4-}$  in Kristallen von **4**; Schwingungsellipsoide für Fe- und S-Atome mit 50% Wahrscheinlichkeit.

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<sup>[11]</sup>.

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<sup>[6]</sup> von aktuellem Interesse ist.  $\text{Fe}_7\text{MoS}_6$  weist ein Fe:Mo:S\*-Verhältnis (S\*: sulfidischer Schwefel) von 7:1:6 auf (FeMo-Cofaktor aus *Azotobacter vinelandii*: 7-8:1:6<sup>[6,9]</sup>). Nach EXAFS-Untersuchungen<sup>[10]</sup> 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.

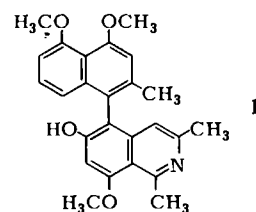
[10] S. P. Cramer, W. O. Gillum, K. O. Hodgson, L. E. Mortenson, E. I. Stiefel, J. R. Chisnell, W. J. Brill, V. K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3814.

[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 $\beta$ -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  $\alpha$ -Oxosäuren ent-



stehen. Ancistrocladein **1** aus der spasmolytisch wirksamen tropischen Liane<sup>[1]</sup> *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  $\beta$ -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 [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=5.42$ , s, olefin. CH der Enolform]. Diese Methode zur Gewinnung von **4** geht auf Birch et al.<sup>[2]</sup> 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.