

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.

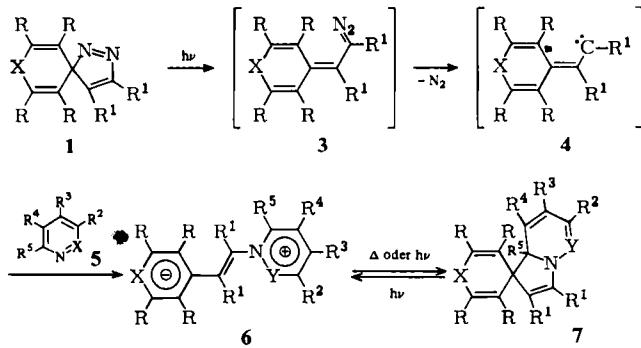
Neue Synthese von Spiro[1,8a]dihydroindolizinen; ein neues, photochemisch schaltbares System**

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.