

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.

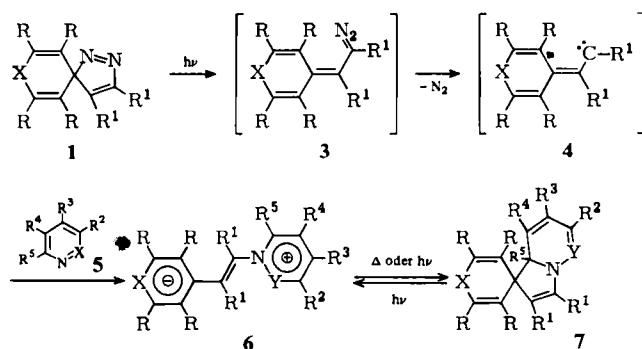
## Neue Synthese von Spiro[1,8]dihydroindolizinen; ein neues, photochemisch schaltbares System\*\*

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.