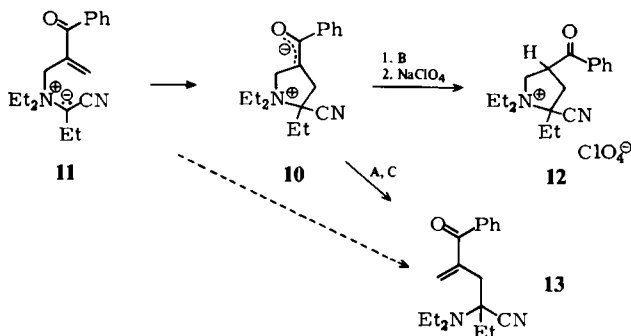


A: NaH, CH₂Cl₂, Δ; B: *i*Pr₂NEt, CH₂Cl₂, -10°C, 1 h; C: *i*Pr₂NEt, CH₂Cl₂, 25°C, 20 h.

Die Reaktionen der Ammonio-methanide **4** zeigen, daß bei tiefen Temperaturen statt einer [2,3]sigmatropen Umlagerung zu **5** eine intramolekulare Aldoladdition stattfindet, wobei **6** entsteht (**6a'**, ClO₄⁻ statt Cl⁻: Fp = 214°C). Aus anders substituierten Derivaten erhielten wir über die Stufe von **6** Verbindungen vom Typ **8**. Die Bildung von **6** ist der von **5** vorgelagert: Bei Raumtemperatur entsteht aus **4a** und ebenso aus **6a** nur **5** (Kp = 150°C/0.01 mbar).

Die Umsetzung von α-Diethylaminobutyronitril mit α-Chlormethylacrylophenon bringt schließlich den Nachweis für dipolare Zwischenstufen bei [2,3]sigmatropen Umlagerungen. Erhitzen der Komponenten in Acetonitril in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin führt zum Umlagerungsprodukt **13**. Dieselbe Operation ohne Basezusatz ergibt das Pyrrolidiniumsalz **12**. Die Bildung von **12** und **13**



kann dadurch erklärt werden, daß sich das Ylid **11** nicht direkt in **13** umlagert, sondern sich in den Dipol **10** umwandelt, der dann, wenn kein Ethyldiisopropylamin anwesend ist, durch die im Reaktionsgemisch vorhandene Säure zu **12** protoniert wird. Daß **10** ein Zwischenprodukt auch bei der [2,3]sigmatropen Umlagerung von **11** in **13** ist, wird durch den Befund nahegelegt, daß **12** durch Ethyldiisopropylamin bei Raumtemperatur vollständig in **13** umgewandelt wird.

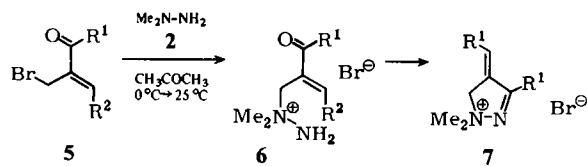
Eingegangen am 2. Januar 1980,
 in veränderter Fassung am 14. Januar 1982 [Z 8 b]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 398–404

- [1] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 563.
 [2] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 299.
 [3] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 301.
 [4] R. Gompper, B. Kohl, *Tetrahedron Lett.* 1980, 907, 917.

Zweistufige sigmatrope Umlagerung versus Aldoladdition von Ammonio-imiden**

Von Rudolf Gompper* und Bernhard Kohl

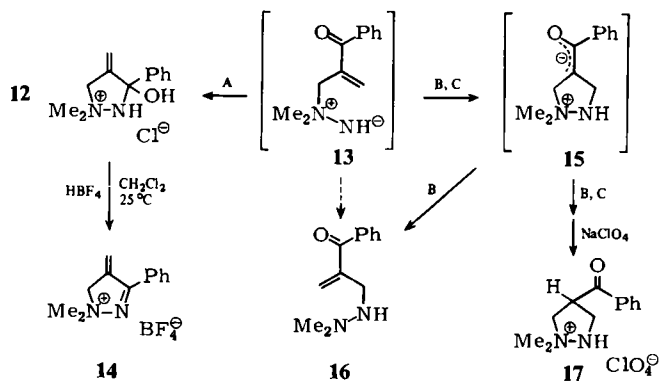
Aus 1,1-Dialkyl-1-allyl-hydraziniumsalzen durch Basen freigesetzte Ammonio-imide lagern sich schon bei Raumtemperatur rasch in 1,1-Dialkyl-2-allyl-hydrazine um^[1,2]. Bei 1-Acyl-2-allyl-hydraziniumsalzen beobachtet man die [2,3]sigmatrope Umlagerung erst bei 130–150°C^[1,3]. Bei acceptorsubstituierten Ammonio-methaniden konkurrieren zweistufige [2,3]sigmatrope Umlagerung und intramolekulare Aldolreaktion^[4]. Wie verhalten sich nun acceptorsubstituierte Ammonio-imide?



- a, R¹, R² = Ph
 b, R¹ = Me, R² = Ph

Das aus **5** und *N,N*-Dimethylhydrazin **2** entstehende **6** reagiert nicht unter [2,3]sigmatroper Umlagerung, sondern bildet unter intramolekularer Aldoladdition die 4-Benzyliden-pyrazoliniumsalze **7**. Bei der Umsetzung von **5a** in Ether kann neben **7a** auch **6a** (Zers. 191–192°C) durch Umkristallisation abgetrennt und mit Ethyldiisopropylamin quantitativ in **7a** umgewandelt werden (Fp = 202°C).

Das intermediäre Auftreten von dipolaren Zwischenprodukten **15** bei der [2,3]sigmatropen Umlagerung von Ammonio-imiden **13** wird durch den Verlauf der Umsetzung von α-Chlormethyl-acrylophenon **10** mit **2** bewiesen. In Aceton entsteht das Hydroxypyrazolidiniumsalz **12** und



A: Aceton, -10°C; B: *i*Pr₂NEt, Et₂O, 25°C; C: Et₂O, Δ.

daus mit Tetrafluoroborsäure das Methylene-pyrazoliniumsalz **14** (Fp = 106°C). Erhitzt man **10** mit **2** in Ether, so erhält man nach Aufarbeitung das Pyrazolidiniumsalz **17** (Fp = 164°C). Seine Bildung läßt sich dadurch erklären, daß aus dem Ammonio-imid **13** der Dipol **15** hervorgeht, der protoniert wird. Bei Einwirkung von **2** auf **10** in Ether unter Zusatz von Ethyldiisopropylamin entsteht ein 2:3-Gemisch von **16** und **17**. Diese Befunde legen nahe, daß **15** ein gemeinsames Zwischenprodukt der Bildung von **16** und **17** ist. Da **17** nicht mit Ethyldiisopropylamin reagiert,

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. B. Kohl
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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.

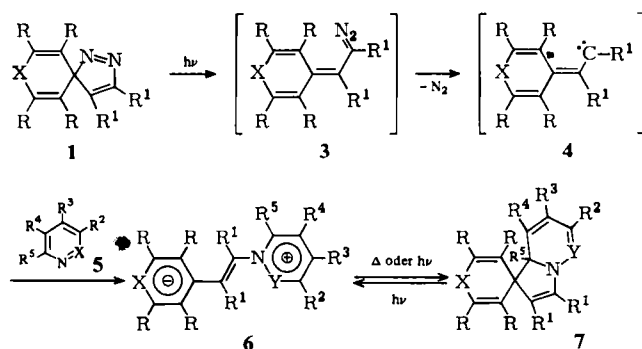
Neue Synthese von Spiro[1,8]dihydroindolizinen; ein neues, photochemisch schaltbares System**

Von Hubert Groß und Heinz Dürr*

Photochrome Systeme interessieren unter anderem für die silberfreie Photographie und die Datenspeicherung^[1a,c] sowie als potentielle Solarenergiespeicher^[2]. Photochrome Systeme auf der Basis von Spiro[1,8]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-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**. R² bis R⁵ = H; R–R = (CH=CH)₂. ΔG* (**6a**→**7a**) = 23.4 kcal/mol, ΔG* (**6b**→**7b**) = 22.4 kcal/mol.

| | X [a] | R ¹ | Y | Ausb. [%] | 7 λ _{max} [nm] | 7 ε × 10 ³ | 6 λ _{max} [nm] | 6 ε × 10 ⁴ |
|---|---------------------------------|-----------------|----|--------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| a | — | CN | CH | 68 | 410 | 6.7 | 560 | 3.3 |
| b | — | CN | N | 47 | 395 | 9.9 | 535 | 3.2 |
| h | — | CF ₃ | CH | 47 | 327 | 0.34 | | [c] |
| j | — | CF ₃ | 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 ₂ CH ₂ | [b, d] | CH | 62 | 390 | 9.7 | 510 | 0.1 |

[a] Ein Strich bedeutet eine Nullbrücke. [b] R¹ = CO₂CH₃. [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 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. 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.

[Fe₆S₉(SCH₂C₆H₅)₂]⁴⁻: Ein sechskerniges Eisen-Schwefel-Clusteranion mit zentraler quadratisch-pyramidaler [(μ₄-S)Fe₄]-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^[1].

Wir berichten über Synthese, Eigenschaften und Struktur des neuartigen, sechskernigen 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 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.