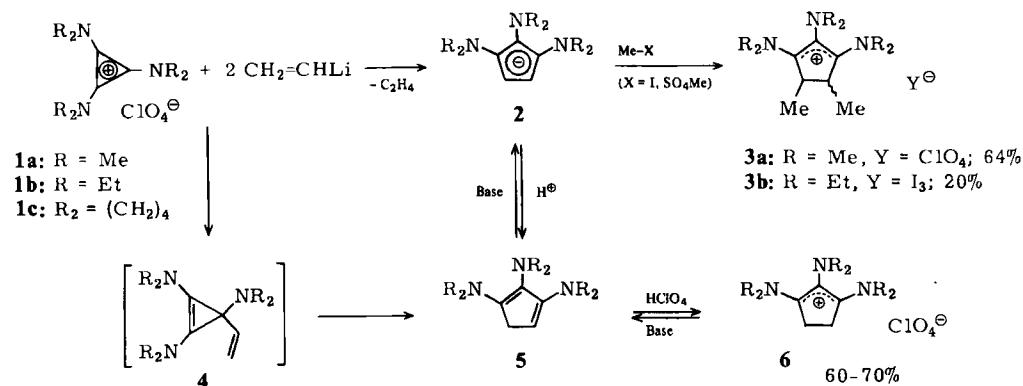


1,2,3-Triaminocyclopentadienid-Ionen – Herstellung über eine ungewöhnlich schnelle Vinylcyclopropen-Cyclopentadien-Umlagerung**

Von Ekkehard Bartmann* und Thomas Mengel

Obwohl Cyclopentadienylderivate wegen ihrer Bedeutung als Synthesebausteine in der Naturstoffchemie wie auch als Liganden in Übergangsmetallkomplexen heute eine umfangreiche Verbindungsklasse bilden, war bisher nur ein allgemeiner Zugang zu (mono)amino-substituierten Systemen bekannt^[1]. Wir beschreiben hier einen einfachen, zugleich mechanistisch interessanten Syntheseweg für 1,2,3-Triaminocyclopentadienylverbindungen.



Mischt man Tris(dialkylamino)cyclopropeniumsalze **1** (die nach Yoshida et al. leicht zugänglich sind^[2]) mit Vinyllithium im Molverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran (THF) unterhalb –40°C und erwärmt vorsichtig, so löst sich das Salz nach einiger Zeit unter gleichzeitiger Entwicklung von Ethylen. Die Reaktionstemperatur hängt von der sterischen Beanspruchung des Cyclopropenium-Ions ab und liegt zwischen etwa –10°C (**1a**, **1c**) und +30°C (**1b**). Die Lösung enthält das Lithiumsalz des jeweiligen 1,2,3-Triaminocyclopentadienid-Ions **2**, erkennbar im NMR-Spektrum am Singulett der Ringprotonen bei $\delta \approx 5.1$ sowie an den Folgereaktionen.

Die Reaktion lässt sich wie folgt erklären: Vinyllithium greift **1** unter Bildung eines Vinylcyclopropenatriamins **4** an; dieses lagert sich sofort zum Cyclopentadienatriamin **5** um, welches durch weitere Organolithiumverbindung zu **2** deprotoniert wird. Der erste Schritt (Auflösung des Salzes) ist offenbar der langsamste, während die darauf folgende Reaktion für eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten- und eine Vinylcyclopropen-Cyclopentadien-Umlagerung außerordentlich leicht abläuft. Normalerweise erfordern Umlagerungen dieses Typs wesentlich höhere Temperaturen^[3] (z.B. bei Triphenyl(vinyl)cyclopropen: 180°C) oder Belichtung^[4]. Die Anhäufung der Aminosubstituenten in **4** bewirkt also eine drastische Erniedrigung der Aktivierungsbarriere. (Mit starken Donoren substituierte Cyclopropene reagieren allgemein extrem leicht unter Ringöffnung^[5]). Aber auch die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung wird durch Donorsubstituenten am Dreiring,

im Vergleich etwa zu Alkylsubstituenten, deutlich beschleunigt^[3b,c].)

Beim Ansäuern der Reaktionslösung wird **2** doppelt protoniert. Die resultierenden cyclischen 1,2,3-triamino-substituierten Vinamidinium-Salze **6** sind als Perchlorate isolierbar^[6]. Die Zwischenstufe **5** konnte bisher nicht isoliert, ihr Auftreten (möglicherweise im Gemisch mit Isomeren) aber in Lösung wahrscheinlich gemacht werden: Bei Zugabe des schwachen Protonendonors *tert*-Butylalkohol zur Lösung von **2** verschwinden dessen NMR-Signale und machen einem komplizierten Spektrum Platz; erst bei Zugabe von Säure erscheinen die charakteristischen Signale von **6**^[8]. Mit starken Basen wie Kaliumhydrid kann **2** aus **6** zurückgebildet werden.

Auch von Methylierungsmitteln wird **2** doppelt angegriffen. Es entstehen 4,5-dimethylsubstituierter Salze **3**^[6]. Während Dimethylsulfat glatt reagiert (Isolierung des Perchlorats **3a** ausgehend von **1a**), kommt es jedoch bei Umsetzungen mit Methyliodid in großem Umfang zu Nebenreaktionen (siehe auch die Bildung des Triiodids **3b** anstatt des normalen Iodids)^[9].

Die beschriebene Reaktionsweise von **1** mit Vinyllithium ist nach bisherigen Ergebnissen auf dessen Homologe (z.B. Butenyllithium) übertragbar, nicht aber auf Vinylmagnesiumverbindungen.

Eingegangen am 28. Oktober,
ergänzt am 9. Dezember 1983 [Z 608]

- [1] M. Bernheim, G. Boche, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1010.
- [2] Z. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2573.
- [3] a) Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie, Band IV/3*, Thieme, Stuttgart 1971, S. 597–604, 714–716; b) H. G. Richey, D. W. Shull, *Tetrahedron Lett.* 1976, 575; c) B. M. Trost, P. H. Scudder, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 506, zit. Lit.
- [4] A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 310.
- [5] a) M. T. Wu, D. Taub, A. A. Patchett, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2405; b) R. Gompper, K. Schönafinger, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1514; c) R. Weiß, H. Wolf, *ibid.* 113 (1980) 1746; d) H. Yoshida, M. Nakajima, T. Ogata, K. Matsumoto, R. M. Acheson, J. D. Wallis, *Chem. Lett.* 1983, 155, zit. Lit.
- [6] *Arbeitsvorschrift:* **3** und **6**: Zu einer Suspension von 10 mmol **1** in 10 mL THF wurde bei –78°C eine Lösung von 0.70 g (20.5 mmol) Vinyllithium [7] in 10 mL THF getropft und danach langsam erwärmt, bis Reaktion eintrat. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde 1 h bei 30–40°C gehalten, dann bei –78°C das Elektrophil (konz. Perchlorsäure, Methyliodid oder Dimethylsulfat) im Überschuss (30–40 mmol) zugegeben. Nach Erwärmen auf RT (und im Falle der Methylierungen nach weiteren 24 h Rühren bei RT) wurde im Vakuum auf ca. 5 mL eingeengt, der Rückstand mit 20 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden auf eine Silicagelsäule aufgetragen; die Produktfraktion wurde mit Aceton (**3a**, **6a**, **6c**) oder THF (**3b**, **6b**) eluiert. Das Eluat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Chloroform/Essigester umkristallisiert: farblose oder violettblaue (**3b**) Kristalle; **3a**: Fp = 112–117, **3b**: 124, **6a**: 131, **6b**: 96–97, **6c**: 161°C; Ausbeuten siehe Formelschema. Alle Verbindungen liefern korrekte C, H, N-Analysenwerte.

[*] Dr. E. Bartmann, T. Mengel
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Fertigstellung dieses Manuskriptes wurde eine Synthese für 1,2,4-Triaminocyclopentadienyl-Kationen publiziert: R. Gompper, H. Glöckner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 53.

- [7] B. Bodganovic, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* 93 (1981) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 684.
[8] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **6a** ($\text{R}=\text{Me}$): $\delta=2.54$ (s, 6 H), 2.75 (s, 4 H), 3.29 (s, 12 H); **6b** ($\text{R}=\text{Et}$): 1.01 (t, 6 H), 1.28 (t, 12 H), 2.83 (q, 4 H), 2.90 (s, 4 H), 3.66 (q, 8 H); **6c** ($\text{R}_2=(\text{CH}_2)_4$): 1.75–2.25 (m, 12 H), 2.82 (s, 4 H), 2.99 (mc, 4 H), 3.65 (mc, 8 H).
[9] **3a** kristallisiert als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren; **3b** scheint weitgehend reines *trans*-Isomer zu sein. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **3a**: $\delta=1.24/1.28$ (2d, zusammen 6 H), 2.54/2.55 (2s, zusammen 6 H), 2.65 (mc, 2 H), 3.30/3.33 (2s, zusammen 12 H); **3b**: 1.05 (t, 6 H), 1.34 (d, 6 H), 1.36 (t, 12 H), 2.78 (q, 2 H), 2.90 (mc, 4 H), 3.77 (mc, 8 H).

$[\text{S}_4\text{N}_4]^{2\ominus}[\text{FeCl}_4]^\ominus$, eine Verbindung mit cyclischem Radikalkation

Von Ulrich Müller*, Elke Conradi, Udo Demant und Kurt Dehnische

Den cyclischen Schwefel-Stickstoff-Kationen wie $\text{S}_4\text{N}_3^{2\oplus}$ ^[1], $\text{S}_4\text{N}_4^{2\oplus}$ ^[2], $\text{S}_4\text{N}_5^{2\oplus}$ ^[3] oder $\text{S}_5\text{N}_5^{2\oplus}$ ^[4] mit gerader Elektronenzahl steht bisher nur ein Radikalkation $\text{S}_3\text{N}_2^\oplus$ gegenüber, das mit unterschiedlichen Anionen^[5–8] auch kristallographisch charakterisiert wurde: Im Gitter liegen zentrosymmetrische Dimere vor, deren S···S-Kontakte etwa 300 pm betragen.

Wir erhielten nun bei der Reaktion von FeCl_3 mit $(\text{NSCl})_3$ in Dichlormethan neben anderen Produkten nach Extraktion mit CH_2Cl_2 braune, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle der Zusammensetzung $\text{S}_4\text{N}_4\text{FeCl}_4$, in denen nach der Röntgen-Strukturanalyse^[9] das bisher unbekannte Radikalkation $\text{S}_4\text{N}_4^\oplus$ vorliegt (Abb. 1). Im Gegensatz zum Dikation $\text{S}_4\text{N}_4^{2\oplus}$, das mit den Gegenionen $\text{SO}_3\text{F}^\ominus$ oder AlCl_4^\ominus als planarer Ring (Symmetrie D_{4h}) und mit dem Gegenion SbCl_6^\ominus in der Boot-Konformation (C_{2v}) auftritt^[2], hat das Radikalkation $\text{S}_4\text{N}_4^\oplus$ die Gestalt eines gewellten Achtrings, in dem die N-Atome ein fast ideales Quadrat bilden; die S-Atome befinden sich 34, –59, 45 und –38 pm abwechselnd oberhalb und unterhalb dieses Quadrats. Die SN-Bindungslängen sind alle fast gleich (im Mittel 154 pm), die NSN- bzw. SNS-Winkel betragen im Mittel 116.0 bzw. 138.9°. Die SN-Abstände sind somit deutlich kürzer als im Molekül S_4N_4 (162 pm^[10]), aber fast so lang wie im Kation $\text{S}_4\text{N}_4^{2\oplus}$. Auch die NSN-Winkel unterscheiden sich in beiden Kationen nur wenig ($\text{S}_4\text{N}_4^{2\oplus}$: im Mittel 119°), dagegen sind die SNS-Winkel mit 139° im Radikalkation $\text{S}_4\text{N}_4^\oplus$ erheblich kleiner als in $\text{S}_4\text{N}_4^{2\oplus}$ (im Mittel 152°^[2]).

Die Möglichkeit des Vorliegens von $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2\oplus}[\text{FeCl}_4]^\ominus$ können wir ausschließen. Das Anion weist vier gleich lange FeCl -Bindungen auf; ihre Länge von 219 pm ent-

spricht genau dem bekannten Wert für FeCl_4^\ominus mit verschiedenen Gegenionen, während in $\text{FeCl}_4^{2\ominus}$ die Bindungslänge 229 pm beträgt^[11]. Dieser Unterschied übertrifft bei weitem die Fehlergrenzen. Ebenso eindeutig ist das IR-Spektrum: Die F_2 -Valenzschwingung des Anions FeCl_4^\ominus finden wir bei 388 cm^{-1} (zum Vergleich: FeCl_4 385 cm^{-1} ^[12], $\text{FeCl}_4^{2\ominus}$ 286 cm^{-1} ^[13]). Auch für das Kation $\text{S}_4\text{N}_4^\oplus$ beobachten wir die IR-aktiven SN-Valenzschwingungen bei anderen Frequenzen als sie für $\text{S}_4\text{N}_4^{2\oplus}$ angegeben wurden ($\text{S}_4\text{N}_4(\text{AlCl}_4)_2$: 1091, 1020, 974 cm^{-1} ^[12]). In Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß eine geringere positive Ladung eine langwellige Frequenzverschiebung bedingt, erscheinen die Schwingungen von $\text{S}_4\text{N}_4^\oplus$ bei 952, 941, 763, 750 und 715 cm^{-1} ; die größere Anzahl IR-aktiver Schwingungen entspricht der niedrigeren Symmetrie C_1 des Radikalkations.

Eingegangen am 2. November,
ergänzt am 29. November 1983 [Z 613]

CAS-Registry-Nummern:
 $(\text{NSCl})_3$: 5964-00-1 / $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2\oplus}[\text{FeCl}_4]^\ominus$: 88928-89-6.

- [1] J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 333 (1964) 314.
- [2] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3799.
- [3] T. Chivers, L. Fielding, W. G. Laidlaw, M. Trsic, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3379.
- [4] A. C. Hazell, R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1987.
- [5] A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 647.
- [6] R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 3147.
- [7] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 113 (1980) 226.
- [8] H. W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 538; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1273.
- [9] Strukturbestimmung mit 1023 unabhängigen beobachteten Reflexen, Verfeinerung bis $R=4.6\%$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius (Delft); Kristalldaten: $a=803$, $b=1004$, $c=1509 \text{ pm}$, $\beta=104.7^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50664, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.
- [10] B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 891.
- [11] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 348.
- [12] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1966, S. 66.
- [13] A. T. Sherren, J. R. Ferraro, *Inorg. Chim. Acta* 22 (1977) 43.

Herstellung von Spiroretinal und verwandten Retinoiden**

Von Karin Bartels und Henning Hopf*

Retinal („Vitamin-A-Aldehyd“) wird in der Natur als essentieller Bestandteil zweier Chromoproteine gefunden, die elementare Funktionen in lichtaktivierten Prozessen erfüllen. So wird in Halobakterien mit Bacteriorhodopsin Licht in chemische Energie umgewandelt, während die Auslösung eines Nervenimpulses durch einfallendes Licht in den Augen von Wirbeltieren unter Beteiligung des Sehpurpurs Rhodopsin abläuft^[2]. Zur Aufklärung der molekularen Mechanismen dieser beiden Photoreaktionen liegt es nahe, dem Apoprotein Retinale anzubieten, deren Substitutionsmuster gegenüber dem des natürlichen Retinals verändert ist, und die Eigenschaften des rekonstituierten, mo-

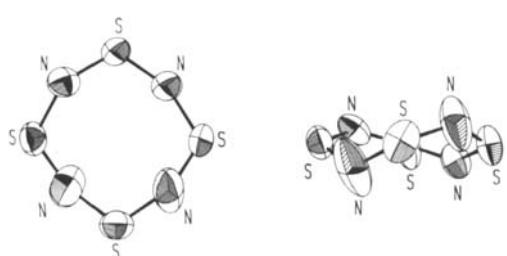


Abb. 1. Struktur des Radikalkations $\text{S}_4\text{N}_4^\oplus$ (im Kristall von $\text{S}_4\text{N}_4\text{FeCl}_4$) aus zwei Blickrichtungen; Ellipsoide der thermischen Schwingung für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 25°C.

* Prof. Dr. U. Müller, Prof. Dr. K. Dehnische, E. Conradi, Dipl.-Chem. U. Demant
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 1929, D-3550 Marburg 1

** Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. K. Bartels
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

** Retinoide, 3. Mitteilung. Die neuen Verbindungen 1 und 4–11 wurden durch Elementaranalyse oder hochauflösendes Massenspektrum und die üblichen spektroskopischen Daten charakterisiert. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [1].