

[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 Dehnicke

Den cyclischen Schwefel-Stickstoff-Kationen wie $\text{S}_3\text{N}_3^{2\ominus}$ ^[1], $\text{S}_4\text{N}_4^{2\ominus}$ ^[2], $\text{S}_4\text{N}_5^{2\ominus}$ ^[3] oder $\text{S}_5\text{N}_5^{2\ominus}$ ^[4] mit gerader Elektronenzahl steht bisher nur ein Radikalkation $\text{S}_3\text{N}_2^\ominus$ 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 $\text{S}_4\text{N}_4^\ominus$ vorliegt (Abb. 1). Im Gegensatz zum Dikation $\text{S}_4\text{N}_4^{2\ominus}$, 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 $\text{S}_4\text{N}_4^\ominus$ die Gestalt eines gewellten Achtrings, in dem die S-Atome ein fast ideales Quadrat bilden; die N-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 $\text{S}_4\text{N}_4^{2\ominus}$ ^[2]. Auch die NSN-Winkel unterscheiden sich in beiden Kationen nur wenig ($\text{S}_4\text{N}_4^{2\ominus}$: im Mittel 119°), dagegen sind die SNS-Winkel mit 139° im Radikalkation $\text{S}_4\text{N}_4^\ominus$ erheblich kleiner als in $\text{S}_4\text{N}_4^{2\ominus}$ (im Mittel 152°^[2]).

Die Möglichkeit des Vorliegens von $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2\ominus}[\text{FeCl}_4]^\ominus$ 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 / $[\text{S}_4\text{N}_4]^{2\ominus}[\text{FeCl}_4]^\ominus$: 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 $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius (Delft); Kristalldaten: $a=803$, $b=1004$, $c=1509 \text{ pm}$, $\beta=104.7^\circ$, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $Z=4$. 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-

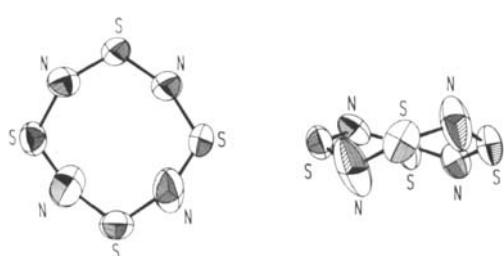


Abb. 1. Struktur des Radikalkations $\text{S}_4\text{N}_4^\ominus$ (im Kristall von $\text{S}_4\text{N}_4\text{FeCl}_4$) aus zwei Blickrichtungen; Ellipsoide der thermischen Schwingung für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 25°C.

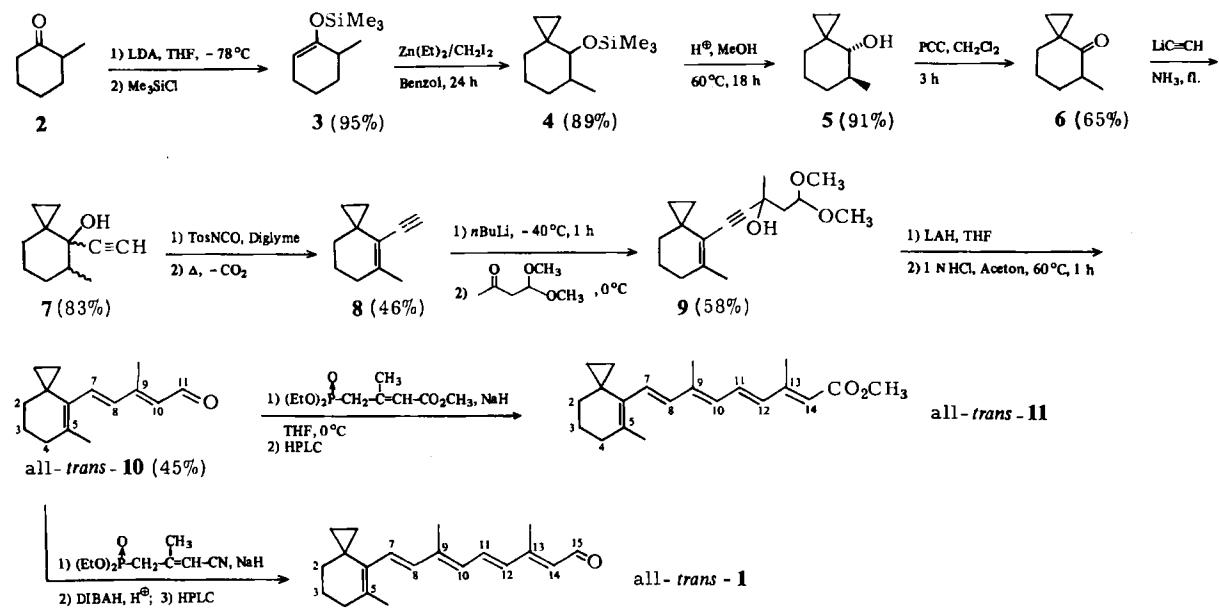
[*] Prof. Dr. U. Müller, Prof. Dr. K. Dehnicke, E. Conradi, Dipl.-Chem. U. Demant
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 1929, D-3550 Marburg 1

[**] 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].

difizierten Rhodopsins zu studieren^[2]. Um dabei die sterischen und elektronischen Auswirkungen einer Substituentenänderung möglichst scharf trennen zu können, empfiehlt sich die Synthese von Vitamin-A-Abkömmlingen („Retinoiden“), die in ihren elektronischen, nicht aber sterischen Eigenschaften von nativen Vitamin-A-Derivaten abweichen oder umgekehrt.

Zu den Derivaten der ersten Art könnte der Spiroaldehyd **1** zählen: Sterisch dürften sich die *gem*-Dimethylgruppe in 1-Position des Naturstoffs und der Cyclopropanring nur wenig voneinander unterscheiden; elektronisch entspricht aber der Dreiring einer Doppelbindung, so daß **1** ein quasi kreuzkonjugiertes Polyenal sein könnte^[3].



Schema 1. Abkürzungen: LDA = Lithiumdiisopropylamid, THF = Tetrahydrofuran, PCC = Pyridiniumchlorochromat, LAH = Lithiumtetrahydridoaluminat, DIBAH = Diisobutylaluminumhydrid. – ^1H -NMR von all-trans-1 (400.1 MHz, CDCl_3 , int. TMS): δ = 10.10 (d, $J_{14,15}$ = 8.0 Hz, H-15), 7.11 (ps-*dd*, H-11), 6.37 (d, $J_{11,12}$ = 15.0 Hz, H-12), 6.17 (d, $J_{10,11}$ = 11.5 Hz, H-10), 6.10 (d, $J_{7,8}$ = 16.0 Hz, H-8), 5.97 (d, $J_{14,15}$ = 8.0 Hz, H-14), 5.88 (ps-d, $J_{7,8}$ = 16.0 Hz, H-7), 2.32 (ps-s, 13-CH₃), 2.16 (m, H-4), 1.96 (ps-s, 9-CH₃), 1.74 (ps-s, 5-CH₃), 1.78–1.70 und 1.48–1.45 (m, H-2, H-3), 0.71 und 0.31 (je ps-q, Cyclopropyl-H); ps = pseudo.

Als Schlüsselverbindung für **1** (und andere „Spiroterpene“) wurde zunächst das Enin **8** synthetisiert (Schema 1). Dazu setzten wir den aus **2** erhaltenen Enolether **3**^[4] nach *Murai* et al.^[5] zur Spiroverbindung **4** um, deren Schutzgruppe mit methanolischer Citronensäurelösung leicht entfernt werden konnte. Die Oxidation des Alkohols **5** (*trans*-Anordnung von Methyl- und Hydroxygruppe nach NMR-Analyse) lieferte das Keton **6**, das sich in guter Ausbeute zum Propargylalkohol **7** (Diastereomerengemisch) ethinieren ließ. Von zahlreichen Reagentien für die Dehydratisierung **7**–**8** erwies sich Tosylisocyanat^[6] als bestes; konventionelle Reagenzien wie POCl_3 und Dimethylsulfoxid ergaben überwiegend Produkte mit geöffnetem Dreiring. Die Kettenverlängerung von **8** zu **1** gelang mit Routinemethoden der Vitamin-A-Chemie^[7]: Über den tertiären Alkohol **9**, dessen diastereoselektive Reduktion und anschließende Eliminierung/Deblockierung wurde der „Spiro-C₁₅-Aldehyd“ **10** als all-trans- und 9-cis-Isomerengemisch (2.5:1) erhalten. Wittig-Horner-Olefinierung von **10** mit 4-Diethoxyphosphoryl-3-methylcrotonsäuremethylester führte zum „Spiroretinsäureester“ **11** (63%), der laut HPLC (2% Ether/Cyclohexan) aus vier Isomeren bestand: all-trans- (54%), 13-cis- (23%), 9-cis- (14%) und 9-cis-13-cis-11 (9%)^[8]. Mit 4-Diethoxyphosphoryl-3-methylcrotonitril

bildete **10** dagegen das Spiroretinsäurenitril (63%), das zu einem Spiroretinal-Gemisch reduziert wurde (41%). Hieraus ließ sich all-trans-**1** durch HPLC isolieren (Isomerenanteil 37%); seine Struktur ergibt sich wie die der anderen Isomere [13-cis- (31%), 9-cis- (20%) und 9-cis,13-cis-**1** (12%)] vor allem aus den Hochfeld-NMR-Spektren (^1H -NMR-Daten von all-trans-**1** siehe Schema 1)^[8].

Auf das Elektronenspektrum übt der Dreiring einen schwachen hypsochromen Effekt aus: Während all-trans-Retinal bei 388 nm (Isopropylalkohol, ϵ = 42 900) absorbiert, liegt das Absorptionsmaximum von all-trans-**1** bei 378 nm (Isopropylalkohol, ϵ = 41 300). Die chemischen Verschiebungen der Polyen-Protonen werden nur dann signifikant beeinflußt, wenn sie sich in der Nähe des Dre-

rings befinden. So beträgt $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{all-trans-Retinal}} - \delta_{\text{all-trans-1}}$) für H-7 0.48, für H-8 hingegen nur 0.08; auch an H-11 und H-12 läßt sich dieser Effekt noch demonstrieren: $\Delta\delta$ = 0.04 bzw. 0.

Eingegangen am 8. November,
ergänzt am 23. Dezember 1983 [Z 618]

- [1] H. Hopf, K. Natsias, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3673.
- [2] Zusammenfassung: K. Nakanishi, V. Balogh-Nair in C. Tamm: *Stereochemistry*, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam 1982, Kap. 7, S. 283 ff.
- [3] Die Konformation von **1** ist nicht bekannt; nimmt man an, daß der Cyclohexenylrest planar ist, so bestehen wegen der bispektischen Anordnung von Dreiring und endocyclischer Doppelbindung optimale Voraussetzungen zur Konjugation. Wie weit sich die Wechselwirkung allerdings in die Polyenkette erstreckt, ist schwerer abzuschätzen, da der Torsionswinkel zwischen Ring und Kette bei Retinal ca. 60° beträgt [2]. – Spirocyclische Retinoide mit einem Dreiring in 4-Position sind bereits bekannt: M. L. Dawson, P. D. Hobbs, R. L.-S. Chan, W.-R. Chao, *J. Med. Chem.* 24 (1981) 1214. Durch diese Modifikation wird jedoch nicht nur der elektronische Charakter, sondern auch die sterische Natur von Retinal verändert.
- [4] I. Fleming, I. Peterson, *Synth. Commun.* 1979, 736.
- [5] I. Ryn, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4611.
- [6] L. C. Roach, W. H. Daly, *Chem. Commun.* 1970, 606.
- [7] H. Pommer, *Angew. Chem.* 72 (1960) 811; vgl. auch M. Julia, C. Descoins, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1939.
- [8] Wir danken Doz. Dr. L. Ernst für die Kernresonanz- und Dr. H. M. Schiebel für die Massenspektren.