

- [7] B. Bodganovic, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* 93 (1981) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 684.
- [8] ¹H-NMR (CDCl₃): **6a** (R = Me): δ = 2.54 (s, 6 H), 2.75 (s, 4 H), 3.29 (s, 12 H); **6b** (R = 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** (R₂ = (CH₂)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. ¹H-NMR (CDCl₃): **3a**: δ = 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).

[S₄N₄]²⁺[FeCl₄]²⁻, eine Verbindung mit cyclischem Radikalkation

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

Den cyclischen Schwefel-Stickstoff-Kationen wie S₄N₃⁺[1], S₄N₄²⁺[2], S₄N₅³⁺[3] oder S₅N₅⁴⁺[4] mit gerader Elektronenzahl steht bisher nur ein Radikalkation S₃N₃^{•+} 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 FeCl₃ mit (NSCl)₃ in Dichlormethan neben anderen Produkten nach Extraktion mit CH₂Cl₂ braune, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle der Zusammensetzung S₄N₄FeCl₄, in denen nach der Röntgen-Strukturanalyse^[9] das bisher unbekannte Radikalkation S₄N₄^{•+} vorliegt (Abb. 1). Im Gegensatz zum Dikation S₄N₄²⁺, das mit den Gegenionen SO₃F⁻ oder AlCl₄⁻ als planarer Ring (Symmetrie D_{4h}) und mit dem Gegenion SbCl₆⁻ in der Boot-Konformation (C_{2v}) auftritt^[2], hat das Radikalkation S₄N₄^{•+} 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 S₄N₄ (162 pm^[10]), aber fast so lang wie im Kation S₄N₄²⁺[2]. Auch die NSN-Winkel unterscheiden sich in beiden Kationen nur wenig (S₄N₄²⁺: im Mittel 119°), dagegen sind die SNS-Winkel mit 139° im Radikalkation S₄N₄^{•+} erheblich kleiner als in S₄N₄²⁺ (im Mittel 152°^[2]).

Die Möglichkeit des Vorliegens von [S₄N₄]²⁺[FeCl₄]²⁻ können wir ausschließen. Das Anion weist vier gleich lange FeCl-Bindungen auf; ihre Länge von 219 pm ent-

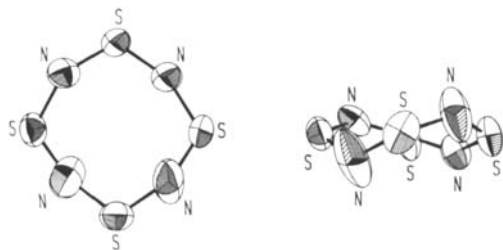


Abb. 1. Struktur des Radikalkations S₄N₄^{•+} (im Kristall von S₄N₄FeCl₄) aus zwei Blickrichtungen; Ellipsoide der thermischen Schwingung für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 25°C.

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

spricht genau dem bekannten Wert für FeCl₄⁻ mit verschiedenen Gegenionen, während in FeCl₄²⁻ die Bindungslänge 229 pm beträgt^[11]. Dieser Unterschied übertrifft bei weitem die Fehlergrenzen. Ebenso eindeutig ist das IR-Spektrum: Die F₂-Valenzschwingung des Anions FeCl₄⁻ finden wir bei 388 cm⁻¹ (zum Vergleich: FeCl₄⁻ 385 cm⁻¹^[12], FeCl₄²⁻ 286 cm⁻¹^[13]). Auch für das Kation S₄N₄^{•+} beobachten wir die IR-aktiven SN-Valenzschwingungen bei anderen Frequenzen als sie für S₄N₄²⁺ angegeben wurden (S₄N₄(AlCl₄)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 S₄N₄^{•+} bei 952, 941, 763, 750 und 715 cm⁻¹; die größere Anzahl IR-aktiver Schwingungen entspricht der niedrigeren Symmetrie C₁ des Radikalkations.

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

CAS-Registry-Nummern:

(NSCl)₃: 5964-00-1 / [S₄N₄]^{•+}[FeCl₄]²⁻: 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%; MoK_α-Strahlung, Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius (Delft); Kristalldaten: a = 803, b = 1004, c = 1509 pm, β = 104.7°, Raumgruppe P2₁/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 Zeitschriftenzitats 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-

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

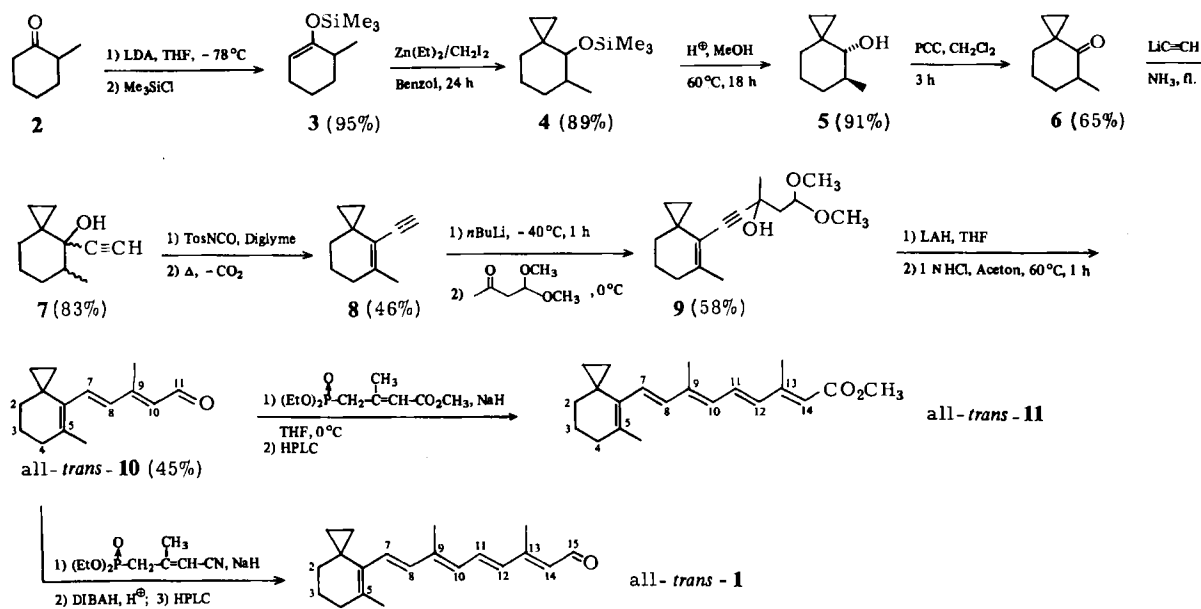
[**] Retinoide, 3. Mitteilung. Die neuen Verbindungen 1 und 4–11 wurden durch Elementaranalyse oder hochaufgelöstes Massenspektrum und die üblichen spektroskopischen Daten charakterisiert. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.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

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, $\epsilon = 42900$) absorbiert, liegt das Absorptionsmaximum von *all-trans*-**1** bei 378 nm (Isopropylalkohol, $\epsilon = 41300$). Die chemischen Verschiebungen der Polyen-Protonen werden nur dann signifikant beeinflusst, wenn sie sich in der Nähe des Dreirings befinden.



Schema 1. Abkürzungen: LDA = Lithiumdiisopropylamid, THF = Tetrahydrofuran, PCC = Pyridiniumchlorochromat, LAH = Lithiumtetrahydridoaluminat, DIBAL = Diisobutylaluminiumhydrid. – ¹H-NMR von *all-trans*-**1** (400.1 MHz, CDCl₃, 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** (Diastereomergemisch) ethylieren ließ. Von zahlreichen Reagentien für die Dehydratisierung **7** → **8** erwies sich Tosylisocyanat^[6] als bestes; konventionelle Reagentien wie POCl₃ 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*-Isomergemisch (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

ringen 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 bisektischen Anordnung von Dreiring und endocyclischer Doppelbindung optimale Voraussetzungen zur Konjugation. Wie weit sich die Wechselwirkung allerdings in die Polenkette 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.