

um die C<sup>5</sup>C<sup>6</sup>-Bindung in (11) und (12) konkurriert. Da der stereochemische Ablauf der Umlagerungen von (3) bis (6) durch den Methylsubstituenten gravierend beeinflusst zu sein scheint, sind Untersuchungen mit Substraten in Arbeit, die a) diesen sterischen Faktor ausschließen und b) durch Ringerweiterung die Flexibilität des Systems erhöhen.

Eingegangen am 13. November 1974 [Z 158]

[1] 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. 1. Mitteilung: D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3739.

[2] a) J. A. Berson, T. Miyashi u. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 3468 (1974); b) J. J. Gajewski, L. K. Hoffman u. C. N. Shih, *ibid.* 96, 3705 (1974); c) F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* 86, 270 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 268 (1974).

[3] D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3465.

[4] Thermolysen in Lösung wurden in n-Heptan, in der Gasphase in einem 20-l-Pyrex-Rundkolben (Temperaturkonstanz besser 0.1°C) bei ca. 1 Torr ausgeführt.

[5] (3) bis (10) wurden durch Synthese, Elementaranalyse, MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR und FT-<sup>13</sup>C-NMR eindeutig charakterisiert.

[6] Vgl.: R. Zurmühl: *Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker*, 4. Aufl., S. 407. Springer, Berlin 1963. Herrn Prof. M. Saunders danke ich für die Überlassung eines Computer-Programms.

[7] W. v. E. Doering u. K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1168 (1974).

[8] Vgl. z. B. [2c].

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[10] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Suppl.* 8, 75 (1966); *Angew. Chem.* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 761 (1971).

[11] Eine Abschätzung ergibt sich aus 49.5 kcal/mol (E<sub>a</sub> für die degenerierte Methylencyclobutan-Umlagerung [12]) minus 12–13 kcal/mol [13] (für die Allylresonanzenergie von C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C<sup>3</sup>).

[12] W. v. E. Doering u. J. C. Gilbert, *Tetrahedron Suppl.* 7, 397 (1966).

[13] W. v. E. Doering u. G. H. Beasley, *Tetrahedron* 29, 2231 (1973); W. R. Roth, G. Ruf u. P. W. Ford, *Chem. Ber.* 107, 48 (1974).

[14] J. A. Berson u. L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8917 (1972).

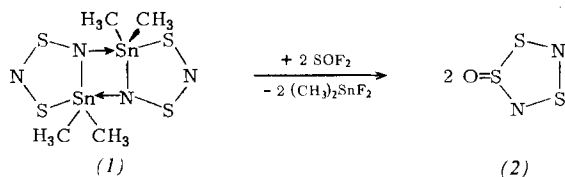
[15] Ein ähnliches Resultat ergab die [1,3]-Umlagerung der analogen 6-Acetat: J. A. Berson u. G. N. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1096 (1970).

## N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O – das erste Oxid eines fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Rings<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert W. Roesky und Hartmut Wiezer<sup>[\*]</sup>

Die Synthese von N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>[1]</sup> warf die Frage auf, ob sich auch Oxide cyclischer SN-Verbindungen mit weniger als sechs Ringgliedern erhalten lassen.

(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (1)<sup>[2, 4]</sup>, dargestellt aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>3</sub>N durch Umsetzung im Molverhältnis 1:1, reagiert mit SOF<sub>2</sub> unter (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub>-Abspaltung nach



Als Produkt dieser Reaktion mit der Zusammensetzung N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O (2) isoliert man eine rote Flüssigkeit, unzersetzt im Vakuum destillierbar (K<sub>p</sub> = 50°C/0.01 Torr), die Glas nicht benetzt. Eine Zersetzung – auch bei wochenlangem Aufbewahren bei Raumtemperatur – konnte nicht beobachtet werden.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dr. H. Wiezer  
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität  
6 Frankfurt am Main 50, Niederurseler Hang

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Im Gegensatz dazu ist die schon bekannte, als (S=N)<sub>2</sub>SO formulierte isomere Verbindung leicht zersetzlich<sup>[5]</sup>.

Die Struktur der neuen Verbindung wurde anhand von Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum aufgeklärt. Das Molekül-Ion wird bei m/e = 140 mit der relativen Häufigkeit von 11% gefunden; daneben treten die Fragmente m/e = 94 NS<sub>2</sub>O (4%), 92 N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (4%), 80 S<sub>2</sub>O (10%), 78 S<sub>2</sub>N (28%), 76 N<sub>2</sub>SO (12%), 64 S<sub>2</sub> (SO<sub>2</sub>) (50%), 60 N<sub>2</sub>S (8%), 48 SO (46%) und 46 NS (100%) auf.

Im IR-Spektrum (cm<sup>-1</sup>) können die Banden bei 1125 sst der SO-Valenzschwingung und bei 981 st, 910 st, 734 st dem Ringgerüst zugeordnet werden; außerdem werden Absorptionen bei 1181 m, 663 st und 583 m registriert.

### Arbeitsvorschrift:

In die Suspension von 9.9 g (1) in 600 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird SOF<sub>2</sub> im Überschuß bei Raumtemperatur eingeleitet. Danach wird 3 h gerührt, das unlösliche (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausbeute: 4.1 g (70%) (2).

Eingegangen am 15. Oktober,  
in veränderter Form am 14. November 1974 [Z 159]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54517-19-0 / (2): 54460-74-1 / SOF<sub>2</sub>: 7783-42-8.

[1] H. W. Roesky u. O. Petersen, *Angew. Chem.* 84, 946 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 918 (1972).

[2] Nach Strukturuntersuchungen von B. Krebs, Bielefeld, liegt ein nahezu ebenes Ringgerüst mit Sn–N-Abständen von 2.135 und 2.316 Å vor; der Sn–S-Abstand ist mit 2.603 Å auffallend lang. (1) ist der erste SnN-Vierring, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde [3].

[3] Vgl. D. Hänssgen u. I. Pohl, *Angew. Chem.* 86, 676 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 607 (1974).

[4] Die Formeln (1) und (2) geben lediglich die Konstitution der Ringe, aber nicht den Bindungscharakter wieder.

[5] A. Meuwse u. M. Lösel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271, 220 (1953).

## Vinylolithium und 1,4-Dilithiobutan aus Äthylen und Lithium

Von Valentin Rautenstrauch<sup>[\*]</sup>

### Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 70 mg (0.45 mmol) Biphenyl und 10 mg (0.08 mmol) Naphthalin in 2 ml Dimethoxymethan (DMM) wird bei Raumtemperatur (RT) in einem Schlenkrohr unter Argon mit ca. 500 mg (ca. 72 mmol) Lithium-Schnitzeln bis zur Dunkelbraunfärbung gerührt (2–10 min). Danach wird bei RT unter Rühren während ca. 1 h portionsweise mit 18 ml DMM verdünnt und schließlich noch 30 min weitergerührt. Sodann wird ein mit Äthylen gefüllter 2-l-Kolben (Normaldruck, ca. 90 mmol) mit Hahn auf das Schlenkrohr aufgesetzt, Äthylen wird durch Unterkühlen der Lösung auf ca. –110°C in die Lösung einkondensiert und das System durch Zufuhr von Argon auf Normaldruck gebracht. Die Lösung wird nun bei –10°C ca. 20 h mit dem Lithium gerührt. Schlenkrohr und 2-l-Kolben bilden dabei ein geschlossenes System; das Gasgemisch über der gekühlten Lösung bleibt bei RT. Die Lösung enthält dann (neben Biphenyl, Naphthalin, davon abgeleiteten Produkten und unumgesetztem Lithium) jeweils mindestens 3.0 mmol Vinylolithium (3), 1.2 mmol 1,4-Dilithiobutan (5), 0.04 mmol 1,6-Dilithiohexan (6), 0.04 mmol 3-Buten-

[\*] Dr. V. Rautenstrauch  
Firmenich SA, Forschungslaboratorium  
CH-1211 Genf 8, Postfach 239 (Schweiz)

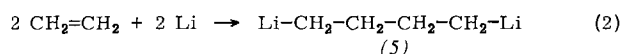
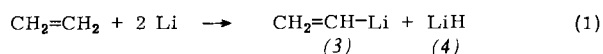
nyllithium (7) und 0.07 mmol Butyllithium (8) sowie wahrscheinlich noch mindestens 3.3 mmol Lithiumhydrid (4).

Bei tieferen Temperaturen (ab  $-30^{\circ}\text{C}$ ) entsteht keines dieser Produkte; bei höheren Temperaturen (ab RT) ist (5) nicht mehr stabil.

Die Organolithiumverbindungen wurden wie üblich durch Derivatisierung mit Ketonen,  $\text{CO}_2$  und Chlorsilanen identifiziert. Ein einwandfreier Nachweis des Lithiumhydrids (4) steht noch aus. Wird mit Phenyltrimethylchlorsilan (9) umgesetzt, so läßt sich auch Phenyltrimethylsilan (10) isolieren, das wahrscheinlich durch Reaktion von (4) mit (9) entstanden ist<sup>[1]</sup>.

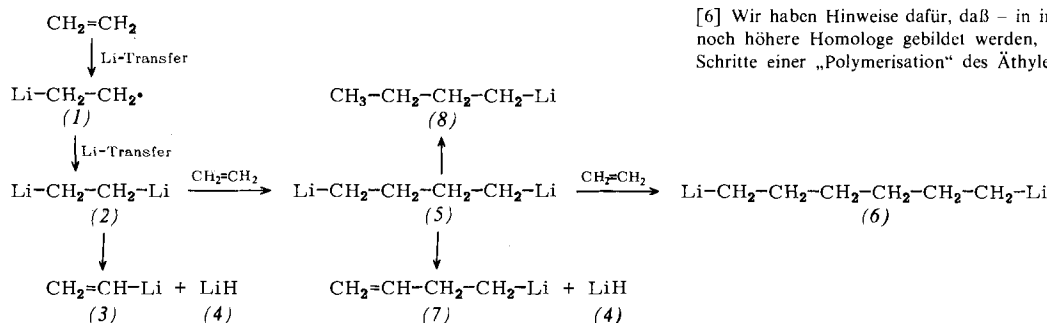
#### Deutung der Befunde und Diskussion:

Es findet ein Transfer von Lithium auf Äthylen statt. Dabei entstehen zunächst eine oder mehrere reaktive, kurzlebige Zwischenstufen. Aus diesen bilden sich nebeneinander Vinylolithium (3), Lithiumhydrid (4) und 1,4-Dilithiobutan (5), und zwar im Sinne von zwei Bruttoreaktionen (1) und (2).



Die Strukturen und Mechanismen, die bei diesen Reaktionen eine Rolle spielen, sind weitgehend unbekannt. Insbesondere ist nicht geklärt, auf welche Weise das Reaktionssystem Biphenyl/Naphthalin/Lithium in den Transfer-Prozeß eingeschaltet ist<sup>[2]</sup>.

Der Transfer von Lithium auf Äthylen sollte zur Bildung eines „Äthylen-Radikalanions mit Lithiumkation als Gegenion“ (1)<sup>[3]</sup> und vielleicht auch eines „1,2-Dilithioäthans“ (2)<sup>[3]</sup> führen, und die Hypothese, daß (1) und/oder (2) Zwischenstufen bei unseren Reaktionen sind, liegt nahe (vgl. Reaktionsschema). Dabei fällt auf, daß sowohl ein Zerfall<sup>[4]</sup> von (2) in Vinylolithium (3) und Lithiumhydrid (4) als auch eine Addition von Äthylen<sup>[5]</sup> an (2), die 1,4-Dilithiobutan (5) gäbe, direkte Analogien im Verhalten der „normalen“ Alkylolithiumverbindungen hätte. Beide Reaktionen würden eine Trennung der benachbarten Teilladungen in (2) bewirken, wären also besonders begünstigt.



Eben dieses „normale“ Verhalten manifestiert sich auch in den langsamen Folgereaktionen von 1,4-Dilithiobutan (5) (Schema). Es geht durch Addition von Äthylen in das nächsthöhere Homologe<sup>[6]</sup>, 1,6-Dilithiohexan (6), und durch Abspaltung von Lithiumhydrid in 3-Butenyllithium (7) über; daneben metalliert (5) noch das Lösungsmittel, unter Bildung von Butyllithium (8).

Unseres Wissens sind Verbindungen vom Typ (1) bisher unbekannt und solche vom Typ (2) nicht mit Sicherheit nachgewie-

sen<sup>[7]</sup>; theoretische Arbeiten über (1) und (2) liegen nicht vor. Bruttoreaktion (1) hat Analogien in bekannten Reaktionen<sup>[8]</sup>. Reaktion (2) ist neuartig.

Die postulierte Bildung von (1) und (2) ist prinzipiell plausibel. Lithium ist in Donor-Lösungsmitteln ein sehr starkes Reduktionsmittel und geht Mehrzentren-Elektronenmangelbindungen mit Kohlenstoff ein; im Fall von (2) wären es zwei Bindungen an primäre C-Atome.

Eingegangen am 27. November 1974,  
ergänzt am 13. Januar 1975 [Z 160]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ : 74-85-1 / Li: 7439-93-2 / (2): 13067-82-8 /  
(3): 917-57-7 / (5): 2123-72-0 / (6): 2223-57-6 / (7): 14660-39-0 /  
(8): 109-72-8.

[1] Authentisches (4), das sicherlich weniger fein verteilt und mit einer Hydroxid-Schicht überzogen ist, reagiert unter entsprechenden Bedingungen nicht mit (9).

[2] Biphenyl (11) scheint der eigentlich aktive „Träger“ zu sein. Die beschriebenen Reaktionen laufen unter sonst gleichen Bedingungen auch in Gegenwart von (11) allein etwa gleich schnell ab; die Reaktion des Lithiums mit (11) allein springt jedoch in DMM schlecht an. Sie scheinen zwar auch in Gegenwart von Naphthalin allein abzulaufen, sind dann aber sehr viel langsamer (es ließen sich kleine Mengen des stabilen (3) nachweisen). In Abwesenheit von (11) und Naphthalin fanden wir keinerlei Umsetzung. Bei der Einwirkung von Lithium auf (11) in aprotischen Donor-Lösungsmitteln wie DMM entstehen Lösungen, die im Gleichgewicht neben (11) und Lithium Biphenyllithium (12) und vielleicht auch Biphenyldilithium (13) enthalten [Übersicht: V. Kalyanaraman u. M. V. George, J. Organometal. Chem. 47, 225 (1973); N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974); siehe auch: D. F. Lindow, C. N. Cortez u. R. G. Harvey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5406 (1972)]. Wir ziehen zwei Mechanismen (formuliert für (11) als Träger) in Betracht: 1. (12) und/oder (13) übertragen Elektronen und Lithiumkationen auf Äthylen (siehe hierzu: M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes, Wiley-Interscience, New York 1968). 2. Im Reaktionssystem  $2\text{Li} + (11) \rightleftharpoons \text{Li} + (12) \rightleftharpoons (13)$  bildet sich zur Reaktion mit Äthylen befähigtes Lithium (Oberflächenaktivierung, Transport in die Lösung). Es könnte ein Zusammenhang zwischen der Transfer-Aktivität eines Trägers [(11) ist aktiv, Naphthalin schwach aktiv, Anthracen inaktiv] und der Lage von dessen unterstem antibindenden Molekülorbital [siehe hierzu: A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York 1968, S. 425] bestehen.

[3] Wir verwenden wie üblich Namen und Formeln, die die wirklichen – durchweg unbekannten – Strukturen nur symbolisieren. Im Falle von (1) ist die getroffene Wahl zwangsläufig besonders willkürlich. Folgende Strukturen sind in Betracht zu ziehen: (1): Ionenpaar, 2-Lithioäthyl-Radikal und abgeleitete Aggregat-Strukturen; (2): monomeres, kovalentes (2) und eine Cluster-Struktur; (5): Cluster-Struktur.

[4] K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 179 (1950); R. A. Finnegan u. H. W. Kutta, J. Org. Chem. 30, 4138 (1965).

[5] P. D. Bartlett, C. V. Goebel u. W. P. Weber, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7425 (1969); A. Maercker u. W. Theyssohn, Liebigs Ann. Chem. 747, 70 (1971).

[6] Wir haben Hinweise dafür, daß – in immer kleineren Mengen – auch noch höhere Homologe gebildet werden, d.h. wir beobachten die ersten Schritte einer „Polymerisation“ des Äthylens [siehe hierzu: K. Clusius u.

H. Mollet, Helv. Chim. Acta 39, 363 (1956)]. Die erste Einschiebung (2)  $\rightarrow$  (5) ist rascher als die folgenden; die Homologen zersetzen sich teilweise durch Abspaltung von Lithiumhydrid sowie durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (Schema).

[7] H. Kuus, Uch. Zap. Tartu Gos. Univ. 1966, 133 [Chem. Abstr. 69, 67443 (1968)]; 1968, 245 [Chem. Abstr. 71, 49155 (1969)].

[8] Gewisse 1-Alkene reagieren bei  $20\text{--}120^{\circ}\text{C}$  in Abwesenheit eines Lösungsmittels mit Lithium-Dispersion unter Bildung von (4) und der entsprechenden 1-Lithio-1-alkene, wobei 1-Lithio-1-alkene als instabile Zwischenstufen nachweisbar sind; D. L. Skinner, D. J. Peterson u. T. J. Logan, J. Org. Chem. 32, 105 (1967).