um die C^5C^6-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, ^{1}H-NMR und FT-^{13}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_a für die degenerierte Methylencyclobutan-Umlagerung [12]) minus 12–13 kcal/mol [13] (für die Allylresonanzenergie von $C^1C^2C^3$).

[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).

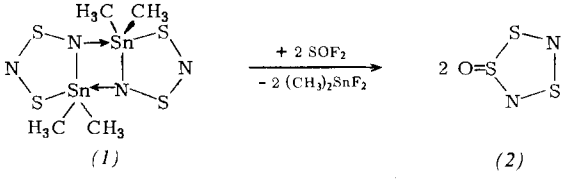
[15] Ein ähnliches Resultat ergab die [1,3]-Umlagerung der analogen 6-Acetate: *J. A. Berson* u. *G. N. Nelson*, J. Amer. Chem. Soc. *92*, 1096 (1970).

N_2S_3O – das erste Oxid eines fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Rings[**]

Von *Herbert W. Roesky* und *Hartmut Wiezer*[*]

Die Synthese von $N_4S_4O_4$[1] warf die Frage auf, ob sich auch Oxide cyclischer SN-Verbindungen mit weniger als sechs Ringgliedern erhalten lassen.

$(CH_3)_4Sn_2N_4S_4$ *(1)*[2, 4], dargestellt aus S_4N_4 und $[(CH_3)_3Sn]_3N$ durch Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1, reagiert mit SOF_2 unter $(CH_3)_2SnF_2$-Abspaltung nach



(1) *(2)*

Als Produkt dieser Reaktion mit der Zusammensetzung N_2S_3O *(2)* isoliert man eine rote Flüssigkeit, unzersetzt im Vakuum destillierbar (Kp = 50 °C/0.01 Torr), die Glas nicht benetzt. Eine Zersetzung – auch bei wochenlangem Aufbewahren bei Raumtemperatur – konnte nicht beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist die schon bekannte, als $(S{=}N)_2SO$ formulierte isomere Verbindung leicht zersetzlich[5].

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_2O (4 %), 92 N_2S_2 (4 %), 80 S_2O (10 %), 78 S_2N (28 %), 76 N_2SO (12 %), 64 S_2 (SO_2) (50 %), 60 N_2S (8 %), 48 SO (46 %) und 46 NS (100 %) auf.

Im IR-Spektrum (cm^{-1}) 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_2Cl_2 wird SOF_2 im Überschuß bei Raumtemperatur eingeleitet. Danach wird 3 h gerührt, das unlösliche $(CH_3)_2SnF_2$ 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_2: 7783-42-8.

[*] 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.

[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. Meuwsen* u. *M. Lösel*, Z. Anorg. Allg. Chem. *271*, 220 (1953).

Vinyllithium und 1,4-Dilithiobutan aus Äthylen und Lithium

Von *Valentin Rautenstrauch*[*]

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 Vinyllithium *(3)*, 1.2 mmol 1,4-Dilithiobutan *(5)*, 0.04 mmol 1,6-Dilithiohexan *(6)*, 0.04 mmol 3-Bute-

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