

Retendat zurückgehaltenen makromolekularen Katalysator (4) wurden 200 µl 1-Penten bei 22°C und 1 atm H<sub>2</sub> hydriert (50%-Umsatz; 3 h). Nach 24 h wurde die Reaktionslösung mit 150 ml Benzol membranfiltriert. Im farblosen Filtrat ließ sich gaschromatographisch als einziges Produkt n-Pentan bestimmen. Der quantitativ im Retendat zurückgehaltene Katalysator wurde fünfmal zur Hydrierung von 1-Penten recycelt. Die homogene katalytische Hydrierung von *cis*- und *trans*-2-Penten führte bei längeren Reaktionszeiten ebenfalls quantitativ zu n-Pentan.

#### Katalytische Hydroformylierung mit RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5)

256 mg (1b) und 30 mg RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[8]</sup> (Rh:Ⓟ=1:6) wurden 24 h bei 22°C unter N<sub>2</sub> in 35 ml Benzol gerührt. Die tiefgelbe Lösung wurde mit 150 ml Benzol membranfiltriert. Mit dem zurückgehaltenen Katalysator (5) konnten 400 µl 1-Penten bei 22°C mit 1 atm H<sub>2</sub>/CO (1:1) zu C<sub>6</sub>-Aldehyden hydroformyliert werden. Nach 72 h wurde die Reaktionslösung mit 150 ml Benzol membranfiltriert. Im farblosen Filtrat ließen sich gaschromatographisch n-Hexanal (77%) und Methylpentanal (23%) bestimmen. Es wurde weder Olefinhydrierung oder -isomerisierung noch das Auftreten von C<sub>6</sub>-Alkoholen festgestellt. Der im Retendat zurückgehaltene Katalysator wurde zweimal recycelt (1-Penten, 24 h: n-Hexanal (77%) und Methylpentanal (23%); 1-Hexen, 24 h: n-Heptanal (78%) und Methylhexanal (22%)).

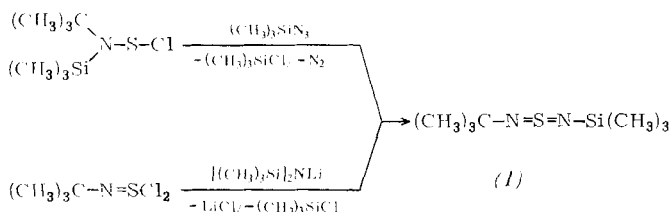
Eingegangen am 18. Februar 1975,  
in gekürzter Form am 27. März 1975 [Z 223]

- [1] J. Manassen, Chim. Ind. (Milan) 51, 1058 (1969); Isr. J. Chem. Suppl. Proc. Isr. Chem. Soc. 8, 5 (1970).
- [2] W. O. Haag u. D. D. Whitehurst in J. W. Hightower: Proc. 5th Internat. Congr. on Catalysis, 1972, Miami Beach, Florida. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1973, Referat 29-465; Belg. Pat. 721 686 (1969).
- [3] K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie u. R. C. Pitkethy in J. W. Hightower: Proc. 5th Internat. Congr. on Catalysis, 1972, Miami Beach, Florida. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1973, Referat 30-477; Belg. Pat. 739 607 (1969).
- [4] R. H. Grubbs u. L. C. Kroll, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3062 (1971).
- [5] E. Bayer u. V. Schurig, DOS 2326 489 (1974).
- [6] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.
- [7] Bezugsquelle: Firma Berghof GmbH, 7401 Tübingen-Lustnau.
- [8] C. K. Brown u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1970, 2753.

## Synthese des Tetraschwefelpentanitrid-Anions

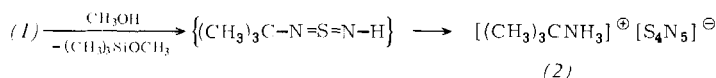
Von Otto J. Scherer und Gotthelf Wolmershäuser<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu den gut untersuchten neutralen und kationischen binären Schwefel-Stickstoff-Verbindungen<sup>[1]</sup> sind entsprechende anionische Spezies kaum erforscht<sup>[1, 2]</sup>. Ausgehend von *N*-Trimethylsilyl-*N'*-tert.-butyl-schwefel(IV)diimid (1), das wie folgt erhältlich ist,



kann durch dessen Methanolyse nach<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. G. Wolmershäuser  
Fachbereich Chemie der Universität  
675 Kaiserslautern, Postfach 3049



das Tetraschwefelpentanitrid-Anion als tert.-Butylammonium-Salz (2) synthetisiert werden.

(1): gelbe Flüssigkeit; <sup>1</sup>H-NMR (10proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, TMS int.): δCH<sub>3</sub>Si = -0.20 (s), δCH<sub>3</sub>C = -1.47 ppm (s); IR (Film): ν<sub>NSN</sub> = 1105 und 1035 cm<sup>-1</sup>.

(2), das gelbe Kristalle bildet, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Dimethylsulfoxid gut, in Methanol<sup>[6]</sup> sehr gut löslich sind, wurde durch vollständige Elementaranalyse, Leitfähigkeitsmessung, Massen-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum charakterisiert. In Methanol sowie Dimethylsulfoxid weist das Salz (2) eine etwas größere Leitfähigkeit auf als [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Molekulargewicht (osmotrisch in Methanol): 172. Massenspektrum (70 eV): m/e = 199 (0.5%, S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>H), 198 (1.5, S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>), 184 (1), 138 (6), 92 (18), 78 (9), 76 (18), 64 (30), 62 (11), 59 (5), 58 (99), 57 (7), 48 (5), 47 (9), 46 (75), 44 (14), 42 (16), 41 (25), 39 (7), 35 (8), 32 (19), 30 (9), 29 (6), 28 (100), 27 (12), 18 (17), 17 (9), 16 (6), 15 (9), 14 (5); alle anderen Linien < (5). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (gemessen in [D<sub>6</sub>]-DMSO) treten zwei Signale, Flächenverhältnis 1:3, auf. Das <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum (in DMSO, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ext.)<sup>[9]</sup> zeigt ein breites Signal (Δh<sub>1/2</sub> ≈ 1600 Hz) bei δ = -306 ppm.

Aus einer Äthanol-Lösung von (2) läßt sich mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in ca. 80proz. Ausbeute Na<sup>+</sup>[S<sub>4</sub>N<sub>5</sub>]<sup>-</sup> als gelbes Pulver ausfällen. Das Natrium-Salz, charakterisiert durch vollständige Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum, ist in Dimethylsulfoxid, Methanol und Äthanol geringfügig löslich. Bei ca. 180°C (ab ca. 150°C beginnt Dunkelfärbung und teilweises Sintern) sowie bei Druckeinwirkung explodiert die Substanz<sup>[11]</sup>. IR-Spektrum (KBr, 4000-300 cm<sup>-1</sup>): 1040 m, 950 sst, 915 sst, 885 Sch, 745 st, 725 s, 700 st, 665 sst, 635 s, 600 sst, 530 sst, 505 st, 440 sst, 410 st, 335 s, 305 m. Massenspektrum (70 eV): m/e = 92 (2.5%, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), 78 (2, S<sub>2</sub>N), 64 (100, S<sub>2</sub>), 46 (7, SN), 32 (16, S), 28 (36, N<sub>2</sub>).

Von den für das Anion wahrscheinlichsten Strukturalternativen (A) und (B) favorisieren wir (A)<sup>[10]</sup>.



Dieser Strukturtyp<sup>[11]</sup> entspräche formal einem S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Molekül, bei dem ein zusätzliches N-Atom in eine transannuläre S—S-Bindung eingeschoben ist<sup>[13]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

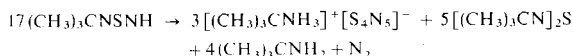
(1): 134.9 g (0.836 mol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NH in 800 ml Pentan werden mit 513 ml (0.836 mol) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-Hexan-Lösung metalliert und so unmittelbar unter Rühren bei -78°C zu 145.5 g (0.836 mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNSCl<sub>2</sub> in 1500 ml Pentan getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur (ca. 12 h) wird über eine G3-Fritte filtriert, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingengt und über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausbeute 131 g (82%); K<sub>p</sub> = 47-50°C/5 Torr.

(2): Zu 38.0 g (0.2 mol) (1) in 50 ml Benzol gibt man 6.4 g (0.2 mol) Methanol und rührt die Lösung langsam 14 Tage bei Raumtemperatur (dabei entweicht Stickstoff!). Nach Filtration (G3-Fritte) wird das feste Reaktionsprodukt solange mit Benzol gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Die gelben Kri-

stalle<sup>[14]</sup> werden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 6.2 g (65%, bezogen auf die in <sup>[5]</sup> angegebene Stöchiometrie).

Eingegangen am 10. März,  
ergänzt am 17. März 1975 [Z 217]

- [1] Vgl. H. G. Heal, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 15, 375 (1972); H. J. Emeléus, Endeavour 32, 76 (1973); H. W. Roesky, Chem. Ztg. 98, 121 (1974).  
[2] Während die Existenz von  $[S_4N_4]$  nur unterhalb 0°C nachgewiesen wurde [3], ist die von  $[S_4N_4]^{4+}$  nicht zweifelsfrei gesichert [4].  
[3] R. A. Meinzer, D. W. Pratt u. R. J. Myers, J. Am. Chem. Soc. 91, 6623 (1969).  
[4] A. J. Banister u. D. Younger, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3763 (1970); M. Becke-Goehring u. R. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 3 (1958).  
[5] Die Stoffbilanz weist auf folgende Gesamtgleichung hin:



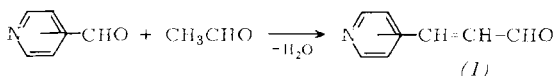
$(CH_3)_3CNSNH$ , das sich in stark verdünnter Lösung gut anreichern läßt, ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbar.

- [6] Aus der in großer Konzentration jeweils roten Lösung [7] beginnt in Methanol nach einigen Stunden langsame Abscheidung von  $S_4N_4$ .  $S_4N_4$  war bisher auch bei der Thermolyse (Zersetzungsbeginn von (2) bei ca. 70°C) als einziges Produkt isolierbar.  
[7] Ob dabei auch radikalische Spezies, z. B.  $[SN_2]^+$  [8], gebildet werden, ist noch ungeklärt.  
[8] I. Ruppert, V. Bastian u. R. Appel, Chem. Ber. 107, 3426 (1974).  
[9] Herrn Prof. Dr. W. Beck, München, danken wir für die Messung.  
[10] Gestützt durch die alkalische Hydrolyse der beiden Salze, die keinen Hinweis auf eine N—N-Bindung (Hydrazin) ergibt. Eine endgültige Entscheidung kann nur die Röntgen-Strukturanalyse (z. Zt. bei Prof. Dr. Weiss, Heidelberg, in Bearbeitung) bringen.  
[11] So wie  $S_4N_4$  und  $As_4S_4$  ein Molekülpaar mit inverser Struktur repräsentieren, wären  $[S_4N_5]^-$ , das die gleiche Anzahl von Außenelektronen wie das noch unbekannte  $S_4N_4$  besitzt, und  $As_4S_5$  [12] das zweite derartige Beispiel.  
[12] T. J. Bastow u. H. J. Whitfield, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1740.  
[13] Vgl. dazu auch den Strukturvorschlag für das hypothetische  $[S_4N_5]^{2-}$ : R. Gleiter, J. Chem. Soc. A 1970, 3174; sowie die Struktur des  $[S_4N_5O]^-$ : R. Steudel, P. Luger u. H. Bradaczek, Angew. Chem. 85, 307 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 316 (1973).  
[14] Etwas größere Kristalle entstehen, wenn man auf das Rühren verzichtet; sie sind allerdings gelegentlich orangefarb.  
[15] Diese Angaben sind unter Vorbehalt zu betrachten, da das Entfernen geringer Substanzmengen vom Frittenboden mit dem Spatel zu einer heftigen Explosion führte!

## Vinyloge Pyridincarbalddehyde durch Wittig-Reaktion

Von Ilse Hagedorn und Wolfram Hohler[\*]

Die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Acetaldehyd führt in der Pyridinreihe nur in sehr geringen Ausbeuten zu Pyridinacrylaldehyden (1).

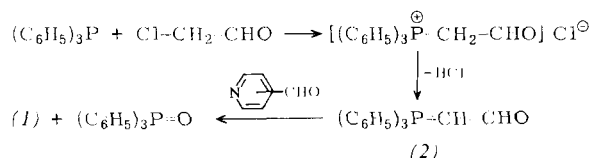


2-(1): 11%<sup>[11]</sup>; 3-(1): 0,8%<sup>[12]</sup>; 4-(1): 0,6%<sup>[13]</sup>

Nach einer japanischen Vorschrift<sup>[11]</sup> soll 2-(1) mit Hilfe von Amberlite IR-4B in 44proz. Ausbeute darstellbar sein; beim Nacharbeiten wurden aber nur 10% erzielt<sup>[4]</sup>. 3-(1) entsteht auch durch Decarboxylierung von  $\beta$ -Picolyldenbrenztraubensäure (4,5%)<sup>[12]</sup>. Die Hydrolyse entsprechend substituierten Tetrahydro-1,3-oxazins ergibt 14% 3-(1) oder 23% 4-(1)<sup>[14]</sup>.

Alle drei stellungsisomeren Aldehyde (1) erhält man besser nach Wittig<sup>[15]</sup>. Die Umsetzungen bis zum Phosphoran (2) sind beschrieben<sup>[6]</sup>.

[\*] Prof. Dr. I. Hagedorn und Dr. W. Hohler  
Chemisches Laboratorium der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21



## Pyridinacrylaldehyde (1)<sup>[17]</sup>

Man erhitzt 1.71 g (15 mmol) frisch destillierten Pyridincarbalddehyd und 4.90 g (16 mmol) (2) in 100 ml wasserfreiem Benzol 24 h unter Rückfluß. Dabei ist  $N_2$ -Schutz zweckmäßig, beim 4-Isomeren unerläßlich. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der erstarrte Rückstand mit eiskaltem Äther extrahiert;  $(C_6H_5)_3P=O$  bleibt zurück. Der Extrakt wird eingengt und das braune Öl in einer kleinen Apparatur an der Ölpumpe sublimiert. Am Kühlfinger kondensiert zunächst nicht umgesetzter Pyridincarbalddehyd, danach bei höherer Temperatur das Reaktionsprodukt [2-(1) und 4-(1) bei 60°C/0.3 Torr, 3-(1) bei 80°C/0.3 Torr]. Ausbeute: 2-(1) 21%, 3-(1) 56% und 4-(1) 62%; Fp: 2-(1) 39–40°C (43°C<sup>[11]</sup>), 3-(1) 65–66°C (66–67°C<sup>[14]</sup>) und 4-(1) 35–36°C (36–37°C<sup>[14]</sup>), alle aus Petroläther; Semicarbazon von 4-(1) 211.5°C, Phenylhydrazon von 4-(1) 199°C, beide aus Äthanol/Wasser; Oxim von 4-(1) 148–150°C, aus Benzol.

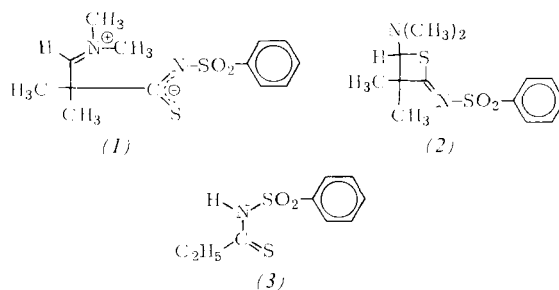
Eingegangen am 3. März 1975,  
ergänzt am 1. April 1975 [Z 224]

- [1] M. Ohta u. Y. Isowa, Nippon Kagaku Zasshi 80, 688, 1198 (1959); Chem. Abstr. 55, 3635a, 4505a (1961).  
[2] M. Strell u. E. Kopp, Chem. Ber. 91, 2854 (1958).  
[3] G. B. Ellam u. C. D. Johnson, J. Org. Chem. 36, 2284 (1971).  
[4] L. S. Davies u. G. Jones, J. Chem. Soc. 1971, 2572.  
[5] S. Trippett, Quart. Rev. Chem. Soc. 17, 406 (1963).  
[6] S. Trippett u. D. M. Walker, J. Chem. Soc. 1961, 1266.  
[7] W. Hohler, Dissertation, Universität Freiburg 1973.

## Röntgen-Strukturanalyse eines stabilen Dipols<sup>[1]</sup>

Von Ernst Schaumann, Armin Röhr, Stefan Sieveking und Wolfgang Walter[\*]

Die vielfach als Zwischenstufen von  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen anzunehmenden<sup>[3]</sup> 1,4-Dipole lassen sich bei der Umsetzung von Sulfonylisocyanaten oder -isothiocyanaten mit Enaminen isolieren<sup>[4, 5]</sup>. So liegt das aus *N,N*-Dimethyl-(2-methyl-1-propenyl)amin und Benzolsulfonylisothiocyanat erhaltene 1:1-Addukt nach IR-, NMR- und ESCA-Messungen im festen Zustand als Dipol (1) vor, während in Lösung ein Gleichgewicht mit dem Iminothietan (2) besteht<sup>[5]</sup>. Wir führten jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse von (1) durch.



[\*] Dr. E. Schaumann [\*], Dipl.-Chem. A. Röhr, Dr. S. Sieveking und Prof. Dr. W. Walter

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[ ] Korrespondenzautor.