

Retentat zurückgehaltenen makromolekularen Katalysator (4) wurden 200 µl 1-Penten bei 22°C und 1 atm H₂ 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 Retentat 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 $RhH(CO)(PPh_3)\text{P}_2$ (5)

256 mg (1b) und 30 mg RhH(CO)(PPh₃)₃^[8] (Rh : P = 1 : 6) wurden 24 h bei 22°C unter N₂ 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 H₂/CO (1 : 1) zu C₆-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 C₆-Alkoholen festgestellt. Der im Retentat zurückgehaltene Katalysator wurde zweimal recycelt (1-Penten, 24 h: n-Hexanal (77%), und Methyl-pentanal (23%); 1-Hexen, 24 h: n-Heptanal (78%) und Methyl-hexanal (22%)).

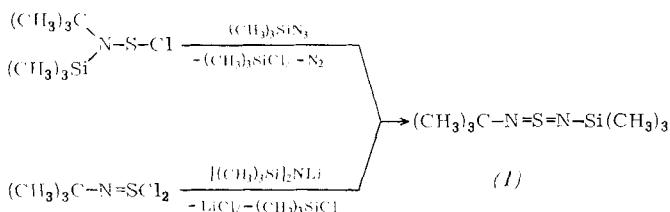
Eingegangen am 18. Februar 1975,
in gekürzter Form am 27. März 1975 [Z 223]

- [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. Pitkethly* 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] Bezugssquelle: Firma Berghof GmbH, 7401 Tübingen-Lustnau.
 - [8] *C. K. Brown* u. *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2753.

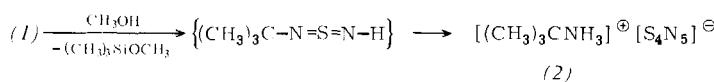
Synthese des Tetraschwefelpentanitrid-Anions

Von Otto J. Scherer und Gotthelf Wolmershäuser[^{*}]

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



kann durch dessen Methanolysen nach^[5]



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

(1): gelbe Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ (10proz. Lösung in CCl_4 , TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{Si} = -0.20$ (s), $\delta\text{CH}_3\text{C} = -1.47$ ppm (s); IR (Film): $\nu\text{NSN} = 1105$ und 1035 cm^{-1} .

(2), das gelbe Kristalle bildet, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Dimethylsulfoxid gut, in Methanol^[6] sehr gut löslich sind, wurde durch vollständige Elementaranalyse, Leitfähigkeitsmessung, Massen-, ¹H-NMR- und ¹⁴N-NMR-Spektrum charakterisiert. In Methanol sowie Dimethylsulfoxid weist das Salz (2) eine etwas größere Leitfähigkeit auf als $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]^+ \text{Cl}^-$. Molekulargewicht (osmotisch in Methanol): 172. Massenspektrum (70 eV): m/e = 199 (0.5 %, $\text{S}_4\text{N}_5\text{H}$), 198 (1.5, S_4N_5), 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 ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in $[\text{D}_6]$ -DMSO) treten zwei Signale, Flächenverhältnis 1:3, auf. Das ¹⁴NMR-Spektrum (in DMSO, NO_3^- ext.)^[9] zeigt ein breites Signal ($\Delta h_{1/2} \approx 1600$ Hz) bei $\delta = -306$ ppm.

Aus einer Äthanol-Lösung von (2) läßt sich mit NaOC_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in ca. 80proz. Ausbeute $\text{Na}^+[\text{S}_2\text{N}_5]^-$ als gelbes Pulver ausfällen. Das Natrium-Salz, charakterisiert durch vollständige Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum, ist im 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^[15]. IR-Spektrum (KBr, 4000–300 cm^{-1}): 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_2N_2), 78 (2, S_2N), 64 (100, S_2), 46 (7, SN), 32 (16, S), 28 (36, N_2).

Von den für das Anion wahrscheinlichsten Strukturalternativen (*A*) und (*B*) favorisieren wir (*A*)^[10].



Dieser Strukturtyp^[11] entspricht formal einem S_4N_4 -Molekül, bei dem ein zusätzliches N-Atom in eine transannulare S—S-Bindung eingeschoben ist^[13].

Arbeitsvorschrift:

(1): 134.9 g (0.836 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ in 800 ml Pentan werden mit 513 ml (0.836 mol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert und so unmittelbar unter Rühren bei -78°C zu 145.5 g (0.836 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNSCl}_2$ in 1500 ml Pentan getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur (ca. 12 h) wird über eine G3-G4-Fritte filtriert, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingengegnet und über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausbeute 131 g (82 %); $\text{Kp} = 47\text{--}50^\circ\text{C}/5\text{ Torr}$.

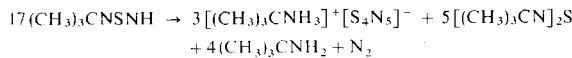
(2): Zu 38.0 g (0.2 mol) (1) in 50 ml Benzol gibt man 6.4 g (0.2 mol) Methanol und röhrt die Lösung langsam 14 Tage bei Raumtemperatur (dabei entweicht Stickstoff!). Nach Filtration (G3-Fritte) wird das feste Reaktionsprodukt solange mit Benzol gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Die gelben Kri-

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

stalle^[14] werden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 6.2 g (65%, bezogen auf die in ^[3] 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:

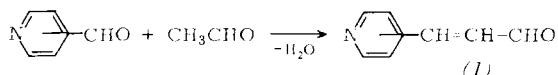


- $(CH_3)_3CNSNH$, das sich in stark verdünnter Lösung gut anreichern lässt, ist ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar.
[6] Aus der in großer Konzentration jeweils roten Lösung [7] beginnt in Methanol nach einigen Stunden langsame Abscheidung von S_4N_4 . S_4N_4 war bisher auch bei der Thermolyse (Zersetzungsbereich von (2) bei ca. 70°C) als einziges Produkt isolierbar.
[7] Ob dabei auch radikalische Spezies, z. B. $[SN_2]^{2-}$ [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_5N_4 besitzt, und As_4S_5 [12] das zweite derartige Beispiel.
[12] T. J. Bustow u. H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1740.
[13] Vgl. dazu auch den Strukturvorschlag für das hypothetische $[S_4N_4]^{2-}$: 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 orangegelb.
[15] Diese Angaben sind unter Vorbehalt zu betrachten, da das Entfernen geringer Substanzmengen vom Frittenboden mit dem Spatel zu einer heftigen Explosion führte!

Vinylogische Pyridincarbaldehyde 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).

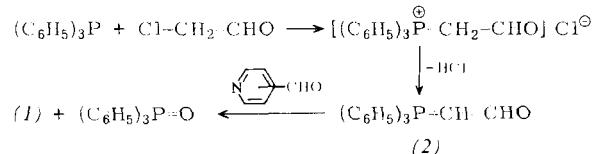


2-(1): 11%^[11]; 3-(1): 0,8%^[2]; 4-(1): 0,6%^[3]

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

Alle dreistellungsisomeren Aldehyde (1) erhält man besser nach Wittig^[5]. Die Umsetzungen bis zum Phosphoran (2) sind beschrieben^[6].

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



Pyridinacrylaldehyde (1)^[7]

Man erhitzt 1.71 g (15 mmol) frisch destillierten Pyridincarbaldehyd und 4.90 g (16 mmol) (2) in 100 ml wasserfreiem Benzol 24 h unter Rückfluß. Dabei ist N₂-Schutz zweckmäßig, beim 4-Isomeren unerlässlich. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der erstarrte Rückstand mit eiskaltem Äther extrahiert; $(C_6H_5)_3P=\text{O}$ bleibt zurück. Der Extrakt wird eingeeckt und das braune Öl in einer kleinen Apparatur an der Ölpumpe sublimiert. Am Kühlfinger kondensiert zunächst nicht umgesetzter Pyridincarbaldehyd, 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^[11]), 3-(1) 65–66°C (66–67°C^[14]) und 4-(1) 35–36°C (36–37°C^[14]), alle aus Petroläther; Semicarbazone von 4-(1) 211,5°C, Phenylhydrazone von 4-(1) 199°C, beide aus Äthanol/Wasser; Oxim von 4-(1) 148–150°C, aus Benzol.

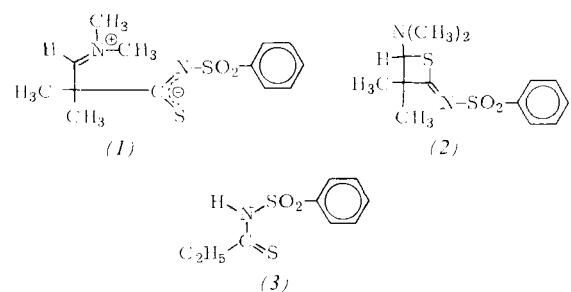
Eingegangen am 3. März 1975.
ergänzt am 1. April 1975 [Z 224]

- [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^[1]

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

Die vielfach als Zwischenstufen von $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen anzunehmenden^[3] 1,4-Dipole lassen sich bei der Umsetzung von Sulfonylisocyanaten oder -isothiocyanaten mit Enaminen isolieren^[4, 5]. 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^[5]. Wir führen 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.