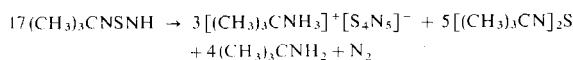


stalle<sup>[14]</sup> werden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 6.2 g (65%, bezogen auf die in <sup>[3]</sup> angegebene Stöchiometrie).

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  $[S_4N_4]^{2-}$  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:

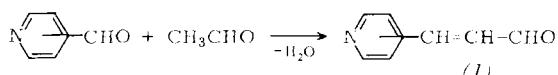


- $(CH_3)_3CNSNH$ , das sich in stark verdünnter Lösung gut anreichern lässt, ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbar.
- [6] Aus der in großer Konzentration jeweils roten Lösung [7] beginnt in Methanol nach einigen Stunden langsame Abscheidung von  $S_4N_4$ .  $S_4N_4$  war bisher auch bei der Thermolyse (Zersetzungsbeginn von (2) bei ca. 70°C) als einziges Produkt isolierbar.
  - [7] Ob dabei auch radikalische Spezies, z. B.  $[SN_2]^{2-}$  [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 orangefärbt.
  - [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<sup>[\*]</sup>

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

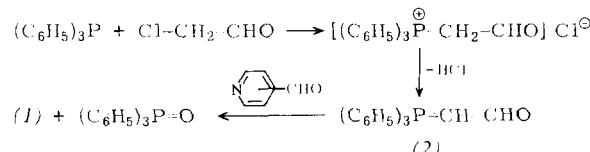


2-(1): 11%<sup>[11]</sup>; 3-(1): 0,8%<sup>[2]</sup>; 4-(1): 0,6%<sup>[3]</sup>

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>[14]</sup>. 3-(1) entsteht auch durch Decarboxylierung von  $\beta$ -Picolyliden-brenztraubensäure (4,5%)<sup>[2]</sup>. Die Hydrolyse entsprechend substituierten Tetrahydro-1,3-oxazins ergibt 14% 3-(1) oder 23% 4-(1)<sup>[14]</sup>.

Alle dreistellungsisomeren Aldehyde (1) erhält man besser nach Wittig<sup>[5]</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>[7]</sup>

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 N<sub>2</sub>-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 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<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; 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.

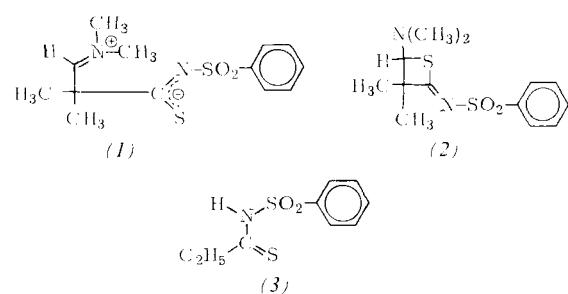
Eingegangen am 3. März 1975.  
ergänzt am 1. April 1975 [Z 224]

- [1] M. Ohta u. Y. Isowa, Nippon Kagaku Zasshi 80, 688, 1198 (1959); Chem. Abstr. 55, 3635a, 4505a (1961).
- [2] M. Streil 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<sup>[\*]</sup>

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 führen jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse von (1) durch.



[\*] Dr. E. Schaumann [<sup>1</sup>], 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

[<sup>1</sup>] Korrespondenzautor.

(1) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P_2$ , mit  $a = 8.211$ ,  $b = 8.230$ ,  $c = 11.101 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.35^\circ$ . Auf einem lochstreifengesteuerten Diffraktometer wurden an einem Einkristall insgesamt 1511 Reflexe vermessen. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und mit anisotropen Temperatursfaktoren (H-Atome isotrop) mit Hilfe des LSQ-Programms<sup>[6]</sup> bis zu einem R-Wert von 0.042 verfeinert.

Neben der Ebene des Benzol-Rings (maximale Abweichung 0.01 Å) weist das Molekül zwei weitere, gegeneinander um 75.6° verdrillte Ebenen für den Kationteil ( $C^{11}—N^2—C^{12}—C^{13}$ ; maximale Abweichung 0.01 Å) und den Anionteil ( $N^1—C^7—C^8—S^2$ ; maximale Abweichung 0.011 Å) auf (Abb. 1). Der Anionteil kann als Z-konfiguriertes Thioamid-Anion betrachtet werden.

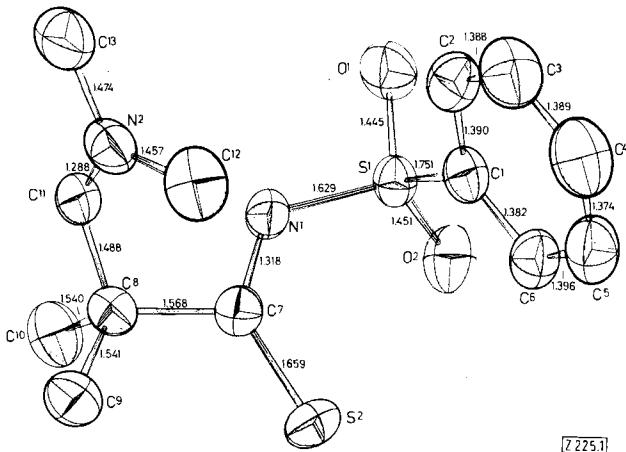


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) mit den Ellipsoiden der thermischen Bewegung und Bindungslängen [Å] (Standardabweichung maximal 0.006 Å).

Die Bindungslänge C<sup>11</sup>—N<sup>2</sup> (1.288 Å) entspricht derjenigen einer CN-Doppelbindung; d. h., die positive Ladung ist im wesentlichen am N<sup>2</sup>-Atom lokalisiert. Für die Bindungslängen im Anionteil ergeben sich im Gegensatz zu den Bindungslängen im elektronenarmen Thioamid-System des *N*-Benzolsulfonylthiopropionamids (3) (C—N: 1.35, C—S: 1.62 Å<sup>[7]</sup>) durch das zusätzliche Elektron wieder für Thioamide typische Werte (C—N: ca. 1.32, C—S: 1.65–1.69 Å<sup>[8]</sup>). Eine weitere Delokalisierung der negativen Ladung in die Sulfonyl-Gruppe folgt aus der verkürzten N<sup>1</sup>—S<sup>1</sup>-Bindung und den verlängerten S<sup>1</sup>—O-Bindungen [1.63 und jeweils 1.45 Å statt: 1.65, 1.41 und 1.42 Å in (3)<sup>[7]</sup>].

Eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungszentren deutet sich in der Orientierung des negativierten N<sup>1</sup>- zum positiv geladenen N<sup>2</sup>-Atom an (Abstand 3.07 Å). Danach ist im Kristall – anders als im Cycloaddukt (2) – nicht das S<sup>2</sup>-Atom zum Kationeteil orientiert. Neben einer sterisch günstigeren Anordnung wird durch diese Konformation eine Wechselwirkung zwischen der Kationebene und dem dazu parallelen Benzol-Ring möglich. Auch die Nachbarmoleküle sind jeweils so orientiert, daß sich parallel ausgerichtete Kation- und Benzol-Ebenen abwechseln. Bei der Stabilisierung des Dipols (1) wirken so die Minimierung sterischer Wechselwirkungen, die elektronische Stabilisierung der negativen Ladung durch die Sulfonyl-Gruppe und zumindest im festen Zustand elektrostatische Kräfte zusammen.

Eingegangen am 1. April 1975 [Z 225]

- [1] Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: [2].

[2] E. Schaumann, S. Sieveking u. W. Walter, Chem. Ber. 107, 3589 (1974).

[3] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969); R. Huisgen, Z. Chem. 8, 290 (1968); vgl. auch N. D. Epitiotis, Angew. Chem. 86, 825 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 751 (1974).

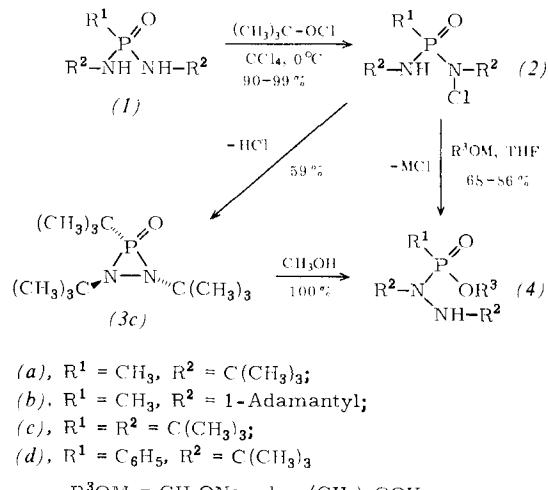
- [4] E. Schaumann, S. Sieveking u. W. Walter, Tetrahedron Lett. 1974, 209.
  - [5] E. Schaumann, S. Sieveking u. W. Walter, Tetrahedron 30, 4147 (1974).
  - [6] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, OR FLs, a Fortran Crystallographic Program. Oak Ridge 1962.
  - [7] W. Walter, J. Holst u. A. Röhr, Liebigs Ann. Chem. 1975, 54.
  - [8] W. Walter u. J. Voß in J. Zabicki: The Chemistry of Amides. Interscience, London 1970, S. 383.

### 1,2,3-Tri-tert.-butyl-diazaphosphiridin-3-oxid [\*\*\*]

Von *Helmut Quast, Manfred Heuschmann* und *Mohamed O. Abdel-Rahman*[\*]

Die Chemie dreigliedriger Phosphor-Heterocyclen ist im Vergleich zur Chemie der analogen Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen noch unterentwickelt. Das gilt insbesondere für Phosphor(v)-Heterocyclen, denn bisher wurden erst zwei Verbindungen isoliert, für die eine Phosphor(v)-Dreiring-Struktur postuliert wird<sup>[1a, 1b]</sup>. Als reaktive Zwischenstufen wurden Phosphor(v)-Dreiringe dagegen oft angenommen und gelegentlich auch nachgewiesen<sup>[1c]</sup>. Wir berichten hier über die Isolierung und den Strukturbeweis eines Diazaphosphhiridin-3-oxids und eine einfache Phosphonsäureesterhydrazid-Synthese.

Die aus Phosphonsäuredichloriden und primären Aminen in Acetonitril leicht erhältlichen Phosphonsäurediamide (1) werden durch tert.-Butylhypochlorit glatt in die haltbaren, kristallinen *N*-Chloramide (2) übergeführt. Daraus entstehen mit Alkoholaten in wasserfreiem THF in guten Ausbeuten die Phosphonsäureesterhydrazide (4). Die N—N-Bindung in (4) wurde am Beispiel (4c),  $R^3=(CH_3)_3C$ , durch Abbau mit konz. Salzsäure zu 1,2-Di-tert.-butylhydrazin nachgewiesen, das als Perchlorat und als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat isoliert wurde.



Die Isolierung des Diazaphosphoridinoxids (3c) gelingt durch Sublimation bei  $10^{-5}$  Torr, wenn man als Base das Kaliumsalz des nicht-nucleophilen, sehr schwer flüchtigen

[\*] Doz. Dr. H. Quast [+], Dipl.-Chem. M. Heuschmann und Dr. M. O. Abdel-Rahman [\*\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland

[\*\*] Gegenwärtige Anschrift: National Research Centre, Dokki, Kairo

(Ägypten)  
[\*\*\*] Dreigliedrige Heterocyclen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. O. A.-R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium (1970-1972). Die Ergebnisse sind zum größten Teil der Diplomarbeit von M. H., Universität Würzburg 1974, entnommen. - 2. Mitteilung: *H. Quast u. F. Kees, Angew. Chem.* 86, 816 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 742 (1974).