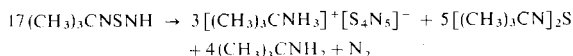


stalle^[14] werden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 6.2 g (65%, bezogen auf die in ^[5] angegebene Stöchiometrie).

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:



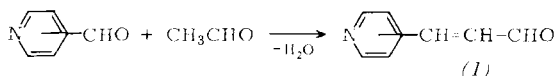
$(CH_3)_3CNSNH$, das sich in stark verdünnter Lösung gut anreichern läßt, ist ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar.

- [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 (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).

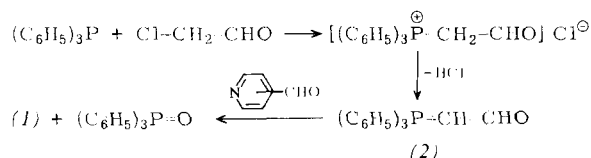


2-(1): 11%^[11]; 3-(1): 0,8%^[12]; 4-(1): 0,6%^[13]

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^[4]. 3-(1) entsteht auch durch Decarboxylierung von β -Picolyldenbrenztraubensäure (4,5%)^[12]. Die Hydrolyse entsprechend substituierten Tetrahydro-1,3-oxazins ergibt 14% 3-(1) oder 23% 4-(1)^[14].

Alle drei stellungsisomeren Aldehyde (1) erhält man besser nach Wittig^[15]. 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)^[17]

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^[11]), 3-(1) 65–66°C (66–67°C^[14]) und 4-(1) 35–36°C (36–37°C^[14]), 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.

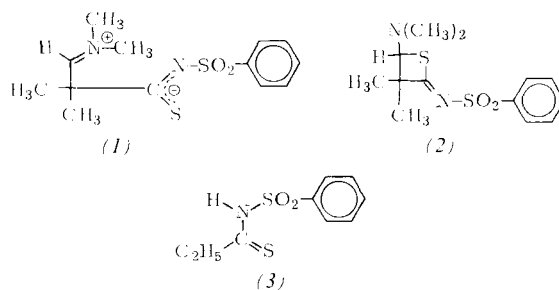
Eingegangen am 3. März 1975,
ergänzt am 1. April 1975 [Z 224]

- [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^[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 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.