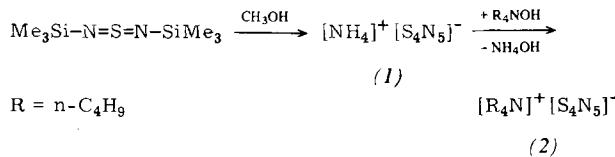


$[S_4N_5]^-$ – das erste binäre Schwefel-Stickstoff-Anion, dessen Struktur aufgeklärt ist – nimmt möglicherweise bei den SN-Anionen eine ähnliche Schlüsselstellung ein wie $[S_4N_3]^+$ bei den SN-Kationen oder S_4N_4 bei den neutralen Spezies. So wie S_4N_4 formal mit As_4S_4 strukturinvers ist, gilt dies auch für $[S_4N_5]^-$ und $As_4S_5^{[4]}$ oder $\beta\text{-P}_4S_5^{[5]}$.

In Analogie zu $[(CH_3)_3CNH_3]^+[S_4N_5]^-$ ^[1] führt die Methanolysierung^[6] von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu $[NH_4]^+[S_4N_5]^-$ (1), das sich mit R_4NOH in $[R_4N]^+[S_4N_5]^-$ (2) umwandeln lässt:



(2), das wie (1) durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum charakterisiert wurde, ist aufgrund seiner im Vergleich zu $[(CH_3)_3CNH_3]^+[S_4N_5]^-$ größeren Stabilität in Methanol gut UV-spektroskopisch untersuchbar: $\lambda_{\max}=480$ ($\log \epsilon=1.25$), 343 (Sch. 3.37), 285 nm (3.75).

Arbeitsvorschrift:

(1): 5.16 g (0.025 mol) $[(CH_3)_3SiN]_2S$ ^[7] und 12 ml (0.3 mol) Methanol werden bei Raumtemperatur ca. 0.5 h gerührt (Gasentwicklung!). Das mit Benzol ausgefällte Umsetzungprodukt wird filtriert (G3-Fritte), mit Benzol gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Aus dem Filtrat fällt nach einigen Tagen weiteres (1) aus. Ausbeute 1.1 g (80 %, bezogen auf die in^[6] angegebene Stöchiometrie).

(2): Aus 0.8 g (3.7 mmol) (1) und 2.0 g (7.7 mmol) (*n*-C₄H₉)₄NOH in wässriger Lösung bildet sich (2) als gelber Niederschlag. Ausbeute 1.3 g (80 %). Umkristallisation aus Aceton/Essigester (1:1) ergibt gelbe Nadeln.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 423]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58904-51-1 / (2): 58894-68-1 / $[(CH_3)_3SiN]_2S$: 18156-25-7.

- [1] O. J. Scherer u. G. Wölmershäuser, Angew. Chem. 87, 485 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 485 (1975).
- [2] R. Steudel, P. Luger u. H. Bradaczek, Angew. Chem. 85, 307 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 316 (1973).
- [3] B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1963).
- [4] H. J. Whitfield, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1740.
- [5] A. M. Griffin u. G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. B31, 2738 (1975).
- [6] Die Stoffbilanz weist auf folgende Gesamtgleichung hin:

$$12[(CH_3)_3SiN]_2S + 24CH_3OH \rightarrow 3[NH_4]^+[S_4N_5]^- + 4NH_3 + N_2 + 24(CH_3)_3SiOCH_3$$
- [7] O. J. Scherer u. R. Wies, Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).

[2+2]-Cycloaddition von Alkinen an Alkene^{**}

Von Joachim H. Lukas, Frank Baardman und Arjan P. Kouwenhoven^{[*}

[2+2]-Cycloadditionen von Allenen an Alkene sind unter dem katalytischen Einfluß von Lewis-Säuren möglich^[1]. Wir vermuten, daß dabei ein Komplex des Allens mit der Lewis-

[*] Dr. J. H. Lukas, F. Baardman und A. P. Kouwenhoven
Koninklijke/Shell-Laboratorium Amsterdam (Shell Research B.V.)
Badhuisweg 3, Amsterdam (Niederlande)

[**] [2+2]-Cycloadditionen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [1].

Säure auftritt, der in Richtung auf ein Vinylkation polarisiert ist.

Wir haben nun gefunden, daß sich – unter ähnlichen Reaktionsbedingungen – das Allen durch ein 1-Alkin (2) ersetzen läßt; mit Alkenen (1) entstehen Cyclobutene (3) (Tabelle 1). Dialkylsubstituierte Alkine ergeben polymere Produkte oder trimerisieren zu Hexaalkylbenzolen oder -Dewarbenzo-

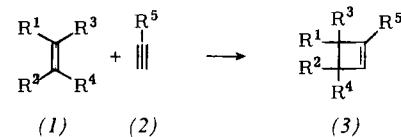
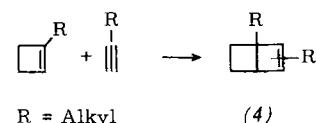


Tabelle 1. Beispiele für die [2+2]-Cycloaddition von 1-Alkinen (2) an Alkene (1) zu Cyclobutenen (3).

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%]
cis-(3a)	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	5
(3b)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	27
(3c)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	35
(3d)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	50
(3e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	60
(3f)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁	50
(3g)	—CH ₂ —CH=CH—CH=CH ₂	H	H	H	C ₂ H ₅	40
(3h)	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	30

len. Mit 1-Alkinen tritt die Trimerisierung zum 1,3,5-Trialkylbenzol als Nebenreaktion auf. Im allgemeinen wird das Verhältnis Trialkylbenzol/Cyclobuten mit zunehmender Größe des Alkylrests im Alkin kleiner^[2].

Weitere Cycloadditionen führen als Folgereaktionen zu Bicyclo[2.2.0]hexenen (4). Die Stellung des Alkylrests an der Doppelbindung von (4) ist noch nicht bekannt.



1,3,3,4,4-Pentamethyl-1-cyclobuten (3b)

Zu 20 ml mit Propin gesättigtem Chlorbenzol, das während der Reaktionsdauer weiter von Propin durchströmt wird, gibt man nacheinander 2.5 g 2,3-Dimethyl-2-butene und 0.5 ml einer 4 M Ethylaluminiumdichlorid-Lösung in Hexan. Unter Rotbis Braunsfärbung tritt eine exotherme Reaktion ein. Sobald das Dimethylbuten aus der Lösung verschwunden ist (GLC), wird sie mit etwas Wasser geschüttelt, um den Katalysator zu zerstören, und über Magnesiumsulfat getrocknet. (3b) wird durch fraktionierende Destillation isoliert; $K_p=116^\circ\text{C}$, Ausbeute 1.0 g (27 %).

Eingegangen am 1. März 1976 [Z 426]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 107-01-7 / (1b): 563-79-1 / (1g): 628-41-1 / (1h): 115-11-7 /
- (2a): 107-00-6 / (2b): 74-99-7 / (2d): 627-19-0 / (2e): 7154-75-8 /
- (2f): 628-71-7 / cis-(3a): 58784-36-4 / (3b): 54562-59-3 /
- (3c): 54562-60-6 / (3d): 54562-61-7 / (3e): 54562-62-8 /
- (3f): 54562-63-9 / (3g): 54562-65-1 / (3h): 58784-37-5.

[1] J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven u. F. Baardman, Angew. Chem. 87, 740 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 709 (1975).

[2] [2+2]-Cyclodi- und -trimerisierungen von Alkinen unter dem Einfluß von Säuren sind bekannt; siehe [1], dort Zitate [2, 3, 5].