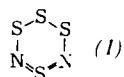


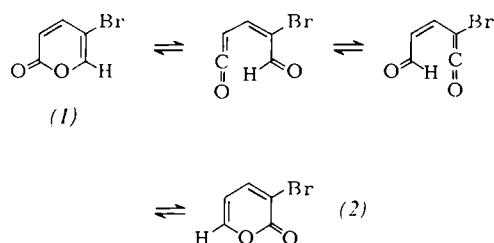
Die Molekülstruktur von Tetrachwefeldinitrid (1,2,3,5,4,6-Trithia[4^W]diazin) untersuchten J. Nelson und H.G. Heal. Auf zwei Wegen dargestellt und durch Chromatographie und Sublimation gereinigt, erwies sich S_4N_2 als einheitliche Substanz. Sie besitzt ein Dipolmoment von 1.74 ± 0.28 D, gemessen über DK und Brechungsindex von Lösungen in CS_2 . Das ^{14}N -NMR-Spektrum zeigt eine einzige Linie (105 ± 1 ppm bei größerem Feld als wässriges Nitrat); das Massenspektrum enthält bei niedriger Ionisierungsspannung nur ein Signal für $S_4N_2^+$, was die Molekülgröße beweist. Das Elektronenspektrum zeigt



drei Banden bei 220, 377 und etwa 455 nm, wovon die letzte aufgrund ihrer Lösungsmittelabhängigkeit dem $n-\pi^*$ -Übergang zugeschrieben wird. Außerdem wurden IR- und Raman-Spektrum aufgenommen. Aus der Kombination aller dieser physikalischen Daten ergibt sich unter etwa 60 in Betracht gezogenen kovalenten Formeln als wahrscheinlichste Struktur (1). Dabei kann allerdings bisher nichts darüber ausgesagt werden, ob der Ring eben ist oder Sessel- oder Wannenform aufweist. / J. Chem. Soc. A 1971, 136 / Hz.

[Rd 320]

Durch Skeletumlagerungen unter Beteiligung 1,5-sigmatroper Wasserstoffverschiebungen erklären W.H. Pirkle, H. Seto und W.V. Turner die schon länger bekannte scheinbare Methylwanderung bei der pyrolytischen Decarboxylierung von 5-Methyl-2-pyron-6-carbonsäure zu 3-Methyl-2-pyron und verwandte Reaktionen. Als Test wurde 5-Brom-2-pyron (1) pyrolysiert, wobei je ca. 50% 3-Brom-2-pyron (2) und (1) gefunden wurden. Die Hypothese von Ketenaldhyden als Zwischenstufen wird durch den



tief temperatur-IR-spektroskopischen Nachweis des unsubstituierten Analogons bei der Photolyse von 2-Pyron gestützt. / J. Amer. Chem. Soc. 92, 6984 (1970) / Ec.

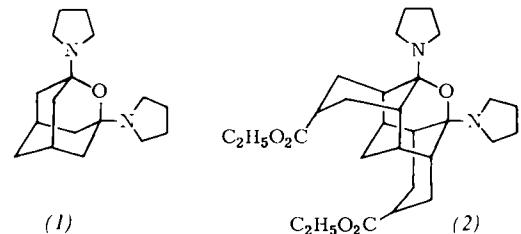
[Rd 316]

Über elektroneninduzierte topotaktische Zersetzungsreaktionen von SnS_2 und $Cu(OH)_2$ berichten J.R. Günter und H.R. Oswald. Dünne Lamellen aus SnS_2 (CdJ_2 -Typ) zeigen im Elektronenbeugungsdiagramm bereits nach kurzer Bestrahlung die Reflexe von elementarem Zinn, das in drei kristallographisch äquivalenten Orientierungen zum SnS_2 vorliegt. Gleichzeitig bilden sich Löcher. Strukurerhaltendes Element ist die Schicht (001). – Die thermische Zersetzung von SnS_2 verläuft völlig anders: sie führt über Sn_2S_3 zu SnS . – Bei $Cu(OH)_2$ (Kettenstruktur) lassen sich nach kurzer Bestrahlungszeit sehr kleine CuO -Kristallchen nachweisen, deren reale [110]-Achsen parallel zueinander und parallel zur [100]-Achse des $Cu(OH)_2$ liegen, aber gekippt sind. Bei weiterer Bestrahlung entstehen Cu_2O -

Kristallchen. Strukurerhaltend ist die Kette [100]. Die meisten derartigen Reaktionen sind zwei- oder cindimensional kontrolliert; die Raumstrukturen der beteiligten Verbindungen brauchen bei topotaktischen Reaktionen nicht verwandt zu sein. / Chimia 24, 421 (1970) / Kr.

[Rd 313]

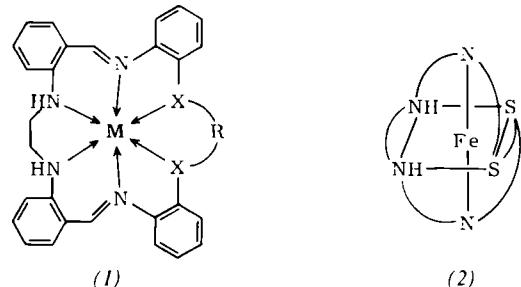
Größere Ausschnitte aus dem Diamantgitter versuchen H. Stetter und K. Komorowski darzustellen. Sie setzten zunächst Bicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion mit Pyrrolidin zum 2-Oxaadamantanderivat (1) um, das sich durch Wasserabspaltung in das Bis-enamin 3,7-Dipyrrolidino-bicyclo-



[3.3.1]nona-2,7-dien überführen ließ. Dieses Bis-enamin gibt mit α -Brommethylacrylsäure-äthylester den Pentacyclus (2). / Chem. Ber. 104, 75 (1971) / Ee.

[Rd 312]

Metallkomplexe mit neuen makrocyclischen, sechsähnlichen Liganden untersuchten P.A. Tasker und E.B. Fischer. Sie stellten in situ aus 2,2'-(Äthylendiamino)dibenzaldehyd, dem Perchlorat des gewünschten Metalls (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) und einem Diamin mit zwei zusätzlichen



Donorstellen Komplexe wie (1) her. Wie die Röntgen-Strukturanalyse von (1), $M=Fe$, $X-R-X=S-CH_2-CH_2-S$, ergab, sind alle sechs Donorstellen wie in (2) in oktaedrischer Anordnung mit dem Eisenatom verbunden. / J. Amer. Chem. Soc. 92, 7072 (1970) / Ec.

[Rd 315]

Eine neue Methode zur Synthese von N-Oxiden polyhalogenierter N-Heteroaromatens besteht nach G.E. Chivers und H. Suschitzky in der Oxidation mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure, H_2O_2 und Essigsäure oder Trifluoressigsäure. Die Reaktion beruht auf dem nucleophilen Angriff des Amino-Stickstoffs auf den Peroxid-Sauerstoff, dessen elektrophiler Charakter durch Protonierung der intermediär gebildeten Persäure erhöht wird. Beispiele: N-Oxid aus Pentachlorpyridin, 85% Ausbeute; 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin, 80%; 2,6-Dichlorpyridin, 65%; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-nitropyridin, 67%; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-methylpyridin, 70%; Pentabrompyridin, 85%; Tetrachlorpyrazin, 56%; Tetrachlorpyridazin, 50%. / Chem. Commun. 1971, 28 / Ma.

[Rd 319]