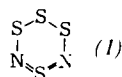


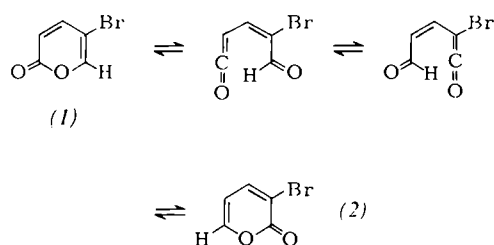
**Die Molekülstruktur von Tetraschwefeldinitrid** (1,2,3,5,4,6-Trithiathia<sup>(IV)</sup>diazin) untersuchten *J. Nelson* und *H. G. Heal*. Auf zwei Wegen dargestellt und durch Chromatographie und Sublimation gereinigt, erwies sich  $S_4N_2$  als einheitliche Substanz. Sie besitzt ein Dipolmoment von  $1.74 \pm 0.28$  D, gemessen über DK und Brechungsindex von Lösungen in  $CS_2$ . Das  $^{14}N$ -NMR-Spektrum zeigt eine einzige Linie ( $105 \pm 1$  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  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeschrieben wird. Außerdem wurden IR- und Ramanspektrum 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 Skelettumlagerungen 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 Ketenaldehyden als Zwischenstufen wird durch den



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

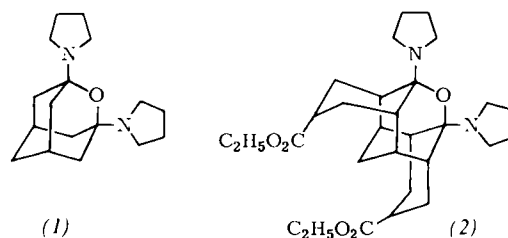
[Rd 316]

**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. Strukturhaltendes 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  $CuO$ -Kriställchen nachweisen, deren reale [110]-Achsen parallel zueinander und parallel zur [100]-Achse des  $Cu(OH)_2$  liegen, aber gekippt sind. Bei weiterer Bestrahlung entstehen  $Cu_2O$ -

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

[Rd 313]

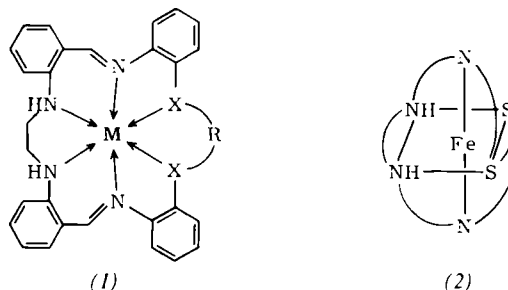
**Größere Ausschnitte aus dem Diamantgitter** versuchen *H. Stetter* und *K. Komorowski* darzustellen. Sie setzten zunächst Bicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dion mit Pyrrolidin zum 2-Oxaadamantanderivat (1) um, das sich durch Wasserabspaltung in das Bis-enamin 3,7-Dipyrrolidino-bicyclo-



[3.3.1]nona-2,7-dien überführen ließ. Dieses Bis-enamin gibt mit  $\alpha$ -Brommethylacrylsäure-äthylester den Penta-cyclus (2). / *Chem. Ber.* 104, 75 (1971) / -Ee.

[Rd 312]

**Metallkomplexe mit neuen makrocyclischen, sechszähligen Liganden** untersuchten *P. A. Tasker* und *E. B. Fleischer*. 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-Heteroaromaten** 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]