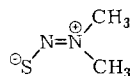


entspricht einer Einfachbindung, während die N—N-Bindung (1.279(2) Å) im Vergleich zu Hydrazinderivaten (1.45 Å) deutlich verkürzt ist. Die Bindungsverhältnisse im Liganden lassen sich am besten durch die Grenzstruktur (1a) beschreiben.



Im Massenspektrum von (2) erscheint bei $m/z = 282$ das Molekülion mit einer relativen Intensität von 37%. Die Fragmentierung erfolgt unter schrittweiser Abspaltung der CO-Gruppen, so daß $\text{Cr}[\text{SNN}(\text{CH}_3)_2]^+$ bei $m/z = 142$ sogar mit einer relativen Intensität von 100% auftritt.

Arbeitsvorschrift

Zu 0.57 g (6.3 mmol) (1) gibt man bei ca. -15°C eine Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ (7.5 mmol) in 100 ml THF, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst. Aus dem nach Filtration und Abkühlen erhaltenen Kristallgemisch wird $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Vakuumsublimation entfernt. Ausbeute 0.4 g (24%) (2), Zers. $\approx 110^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 22. Mai 1980 [Z 793 a]

- [1] B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 91, 253 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 253 (1979); M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1; R. Meij, T. A. M. Kaandorp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 128, 203 (1977); R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *ibid.* 144, 239 (1978).
 [2] W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3842 (1966).
 [3] Monoklin, $P2_1/c$, $a = 1042.2(3)$, $b = 1250.7(4)$, $c = 954.6(3)$ pm, $\beta = 110.21(2)^\circ$, $Z = 4$; automatisches Diffraktometer (MoK α , $\lambda = 71.069$ pm), 2387 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, Schweratommethode; $R = 0.049$, $R_w = 0.044$.

1,5-Bis(dimethylamino)tetrachwefeltetranitrid – ein Käfigmolekül mit einer symmetrischen Stickstoffbrücke^[**]

Von Herbert W. Roesky, M. N. S. Rao, Cornelia Graf, Alfred Gieren und Erich Hädicke^[*]

Professor Marianne Baudler zum 60. Geburtstag gewidmet

„Substitutionsprodukte“ von S_4N_4 mit Aminogruppen waren nicht bekannt. Wir fanden, daß $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ (1) mit Dimethyl(trimethylsilyl)amin (2) im Molverhältnis 1:2 zum Dimethylaminoderivat (3) reagiert.

(3) konnte als blaßgelbe, durchsichtige Kristalle in guter Ausbeute isoliert werden. Als Nebenprodukt entsteht

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky^[+], Dr. M. N. S. Rao, Dipl.-Chem. C. Graf Anorganisch-chemisches Institut der Universität Niederrurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. habil. A. Gieren

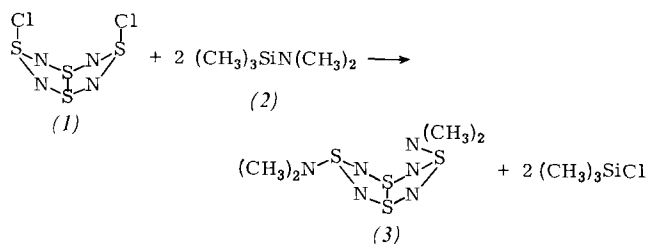
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

Dr. E. Hädicke

Ammoniaklaboratorium der BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Strukturuntersuchungen an $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}_3$ -Gruppierungen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: A. Gieren, B. Dederer, I. Abelein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 465, 191 (1980).



S_4N_4 . Die Kristalle von (3) und ihre Lösungen in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 färben sich bei Raumtemperatur unter Zersetzung rot. Bei 0°C sind die Kristalle monatelang haltbar.

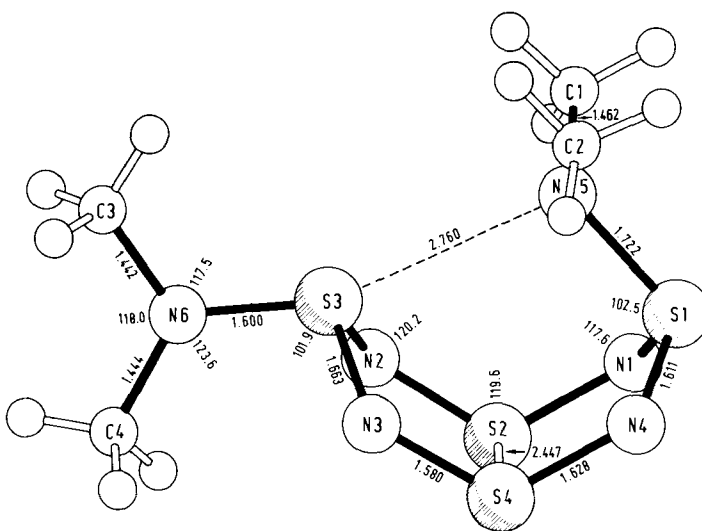


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{S}_4\text{N}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (3) mit über die molekulare Spiegelsymmetrie gemittelten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]. Weitere Bindungswinkel sind: $\text{Cl}-\text{N}5-\text{S}1$ 111.8, $\text{Cl}-\text{N}5-\text{C}2$ 112.9, $\text{N}1-\text{S}1-\text{N}4$ 106.5, $\text{N}2-\text{S}3-\text{N}3$ 100.4, $\text{N}1-\text{S}2-\text{S}4$ 92.4, $\text{N}2-\text{S}2-\text{S}4$ 92.0°. Standardabweichungen der ungemittelten Werte: Bindungslängen: $\text{S}-\text{S}$ 0.002, $\text{S}-\text{N}$ 0.005–0.008, $\text{C}-\text{N}$ 0.007–0.013 Å; Winkel 0.2–0.7°. – (3) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 7.559(5)$, $b = 8.496(5)$, $c = 9.480(6)$ Å, $\alpha = 104.19(5)$, $\beta = 93.4(5)$, $\gamma = 103.13(5)^\circ$, $Z = 2$; Diffraktometerdaten: $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 1274 beobachtete ($I > 2\sigma$), absorptionskorrigierte, bei -60°C vermessene Reflexe, $\Theta_{\text{max}} = 57.5^\circ$; $R = 0.079$.

Das Molekül (3) (Abb. 1) weist statt der möglichen C_{2v} -Symmetrie nur C_s -Symmetrie auf. Die beiden $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen sind stereochemisch nicht äquivalent: eine (mit N6) besetzt eine *exo*-Position am S_4N_4 -Ring mit trigonalplanarer, die andere (mit N5) eine *endo*-Position mit pyramidalen Ligandenanordnung. In den beiden SN_3 -Gruppen sind die Bindungslängen deutlich verschieden. Die Gruppe mit S3 enthält eine kürzere exocyclische und zwei längere endocyclische $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen, die Gruppe mit S1 eine längere exocyclische und zwei kürzere endocyclische $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen. Auch bezüglich der übrigen $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen ist die C_{2v} -Symmetrie durchbrochen. Die von S2 (und S4) ausgehenden Bindungen nach N1 und N2 (bzw. N4 und N3) sind unterschiedlich lang. Die mittlere $\text{S}-\text{N}$ -Bindungslänge im S_4N_4 -Ring (1.62 Å) hat jedoch praktisch die gleiche Größe wie im S_4N_4 -Achtring von $\text{S}_4\text{N}_4^{[1a]}$, $\text{S}_4\text{N}_5^{[1b]}$, $\text{S}_4\text{N}_5^{[2a]}$, $\text{S}_4\text{N}_5\text{O}^{[2b]}$, $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8^{[3]}$, $\text{S}_5\text{N}_6^{[4]}$, $\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_2)_4^{[5]}$, $\text{S}_5\text{N}_6(\text{CH}_3)_2^{[6a]}$ und $\text{S}_5\text{N}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3^{[6a]}$, ist aber deutlich größer als in den Lewis-Säure-Addukten von S_4N_4 mit $\text{BF}_3^{[6b]}$, $\text{SO}_3^{[7a]}$, $\text{FSO}_2\text{NCO}^{[7b]}$ und $\text{AsF}_5^{[8]}$ (1.588–1.599 Å).

Die Konformation des S_4N_4 -Rings in (3) entspricht derjenigen von S_4N_4 , jedoch ist eine transannuläre $\text{S}-\text{S}$ -Bindung geöffnet, während die andere um ca. 0.14 Å auf 2.447 Å verkürzt ist. Die geöffnete $\text{S}-\text{S}$ -Bindung wird un-

symmetrisch durch eine $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe überbrückt: N5 im Substituenten weist zu S1 eine S—N-Einfachbindung auf und zugleich zu S3 eine starke transannuläre Wechselwirkung ($\text{N5}—\text{S3}$ 2.760 Å); dadurch erhöht sich die Koordinationszahl von S3 auf vier. N5 addiert sich über das freie Elektronenpaar nucleophil an S3. Die Molekülgeometrie läßt sich als eingefrorene intramolekulare Umlagerung einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe von S1 nach S3 deuten. Bei Raumtemperatur findet man im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) zwei scharfe Signale ($\delta=2.53$ für die *exo*- und $\delta=2.35$ für die *endo*-Dimethylaminogruppe). Bei -70°C ist der Austausch der *exo*-Methylgruppen eingefroren, und anstelle des Singulets treten zwei breite Signale auf; das Signal der *endo*-Dimethylaminogruppe bleibt lagekonstant und scharf.

Arbeitsvorschrift

2.55 g (10 mmol) (1)^[9] werden in 80 mL CH_3CN suspendiert und unter Rühren auf -35 bis -40°C gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 2.5 h eine Lösung von 2.57 g (22 mmol) (2) in 70 mL CH_3CN . Danach wird die Lösung innerhalb 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Man erhält eine tiefrote klare Lösung. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Es bleibt ein rotes Öl zurück, das portionsweise mit 100 mL *n*-Hexan extrahiert wird. Man engt die *n*-Hexanlösung auf 60 mL ein und erhält (3)

(Zp = $70-72^\circ\text{C}$) beim Stehenlassen im Kühlschrank in 40% Ausbeute als blaßgelbe Kristalle. Weiteres (3) kann durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Der nicht in *n*-Hexan lösliche Rückstand enthält als identifizierbares Produkt S_4N_4 .

Eingegangen am 7. Juli 1980 [Z 793b]

- [1] a) B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **16**, 891 (1963); M. L. De Lucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **17**, 2336 (1978); b) W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiss, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **88**, 411 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 379 (1976).
- [2] a) T. Chivers, L. Fielding, W. G. Laidlaw, M. Trsic, *Inorg. Chem.* **18**, 3379 (1979); b) P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel, *Chem. Ber.* **109**, 3441 (1976).
- [3] A. Griffin, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **31**, 895 (1975); G. Ertl, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 155 (1976).
- [4] T. Chivers, J. Proctor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 642; H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **112**, 3531 (1979).
- [5] H. W. Roesky, C. Graf, M. N. S. Rao, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **91**, 846 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 780 (1979).
- [6] a) W. S. Sheldrick, M. N. S. Rao, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **19**, 538 (1980); b) M. G. B. Drew, D. H. Templeton, A. Zalkin, *ibid.* **6**, 1906 (1967).
- [7] a) A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 119 (1978); b) A. Gieren, Ch. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, *ibid.* **447**, 179 (1978).
- [8] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. B* **36**, 655 (1980).
- [9] L. Zborilova, P. Gebauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448**, 5 (1979).

NEUE BÜCHER

Pyrolytic Methods in Organic Chemistry. Application of Flow and Flash Vacuum Pyrolytic Techniques. Von R. F. C. Brown. Academic Press, New York 1980. XII, 347 S., geb. \$ 38.50.

Dies ist das erste Buch über Pyrolysereaktionen seit Hurds Werk „The Pyrolysis of Carbon Compounds“ (1929). Das vorliegende Buch, von einem der Pioniere der Vakuum-Blitzpyrolyse geschrieben, gibt eine breitgefächerte Darstellung aller Pyrolysemethoden, die in der organischen Chemie angewendet werden. Obwohl ein so breit angelegtes Buch nicht erschöpfend sein kann, ist es dem Autor gelungen, alle wichtigen Reaktionen zu behandeln und die Literatur sehr gut auszuwählen. Die Abgrenzung der Thematik eines jeden Kapitels wird deutlich angegeben; durch das Zitieren von Übersichtsartikeln über besondere Gebiete (z. B. Esterpyrolyse, die nicht im Detail behandelt wird, weil eine umfangreiche Übersichtsliteratur existiert) wird ein beträchtlicher Grad an Vollständigkeit erreicht und das tiefergehende Studium für interessierte Leser erleichtert. Die Literaturliste umfaßt Zitate bis Ende 1977 und einige aus dem Jahr 1978.

Nach einem kurzen Einführungskapitel werden im zweiten Kapitel Apparaturen und Methoden beschrieben. Zeichnungen und/oder Photographien von Geräten, die von verschiedenen Arbeitskreisen benutzt werden, machen dieses Kapitel besonders für Anfänger auf diesem Gebiet sehr wertvoll.

Die restlichen sieben Kapitel behandeln die Literatur über Pyrolysereaktionen, geordnet nach Edukt-Typ, Reaktions-Typ oder der Art der reaktiven Zwischenstufen, die durch Pyrolyse erzeugt werden (Radikale, Arine und Cyclobutadiene; Eliminierungsreaktionen; Carbene und Nitrene; Fragmentierung cyclischer Strukturen; Fragmentie-

rung acyclischer Strukturen; Spaltung carbocyclischer und heterocyclischer Systeme; Umlagerung ohne Fragmentierung). Der Autor hat eine Aufteilung und Präsentation des Materials nach einheitlichen Gesichtspunkten nicht beabsichtigt, zum großen Teil wegen der enormen Vielseitigkeit der behandelten Reaktionen. Es ist überhaupt äußerst schwierig, die Fülle des Stoffes einzuteilen, weshalb verwandte Reaktionen oft in verschiedenen Kapiteln diskutiert werden (z. B. Arine in Kapitel 3, 5 und 6; Derivate der Meldrumsäure in Kapitel 5, 6, 8 und 9). In solchen Fällen sind jedoch immer Querverweise zu finden, so daß sich der Leser leicht über das Auftreten verwandter Zwischenstufen bei verschiedenen Reaktionen informieren kann.

Die mechanistische Diskussion ist in einigen Kapiteln ziemlich begrenzt, und viele Mechanismen wurden aus der Originalliteratur ohne weiteren Kommentar übernommen. In Einklang mit der an experimentellen Fakten orientierten Darstellung findet man kaum Hinweise auf theoretische Abhandlungen über wichtige Aspekte der chemischen Reaktivität von Zwischenstufen (z. B. Diradikale, Cyclobutadiene, Arine). Vergleiche mit photochemischen Reaktionen fehlen fast ganz, aber Analogien zu massenspektrometrischen Prozessen werden oft erwähnt.

Es gibt viele, jedoch keine gravierenden Fehler in den Formeln, aber wenige im Text; die Literaturstellen sind lobenswert präzise angegeben. Das Layout ist hervorragend und das Buch leicht zu lesen.

Alles in allem kann das Buch jedem empfohlen werden, der sich über Pyrolysereaktionen informieren möchte oder sie anwenden will. Auch dem aktiven Forscher auf diesem Gebiet wird das Buch zweifellos als willkommenes Referenzwerk dienen.

Curt Wentrup [NB 523]