

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 transanulare Wechselwirkung (N5—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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zwei scharfe Signale ( $\delta = 2.53$  für die *exo*- und  $\delta = 2.35$  für die *endo*-Dimethylaminogruppe). Bei  $-70^\circ\text{C}$  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)<sup>[9]</sup> werden in 80 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  suspendiert und unter Rühren auf  $-35$  bis  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 2.5 h eine Lösung von 2.57 g (22 mmol) (2) in 70 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . 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*-Hexanolösung auf 60 mL ein und erhält (3)

( $Z_p = 70$ – $72^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{S}_4\text{N}_4$ .

Eingegangen am 7. Juli 1980 [Z 793 b]

- [1] a) B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr. B* **16**, 891 (1963); M. L. De Lucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **17**, 2336 (1978); b) W. Flues, O. J. Scheerer, 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 Meldrumssäure 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]