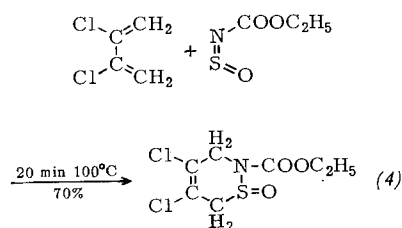
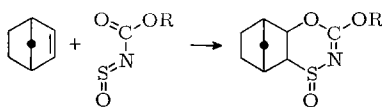


Wie bei *N*-Benzolsulfonyl-sulfinyliminen<sup>[1]</sup> ist auch bei den *N*-Sulfinylurethanen die S=N-Doppelbindung für Additionsreaktionen aktiviert. Mit 1,3-Dienen bilden sich leicht 1:1-Addukte, bei denen die Alkoxy-carbonyl-Gruppe erhalten bleibt, z.B. (4).



(4):  $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ , Fp = 92–93 °C, farblose Kristalle

Überraschend glatt wird (3), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, auch von Norbornen zu einem 1:1-Addukt aufgenommen. Nach einstündigem Erwärmen äquimolarer Mengen in wasserfreiem Äther kristallisiert das Addukt mit ca. 80 % Ausbeute in farblosen Kristallen vom Fp = 79–81 °C. Im IR-Spektrum (KBr) findet sich keine Absorption im Bereich der C=O-Banden, jedoch eine starke Bande bei 1600 cm<sup>-1</sup> ( $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ ). Daraus ergibt sich die Einbeziehung der Carbonylgruppe in die Additionsreaktion und es wird die Formulierung im Sinne einer 1,4-Addition nahegelegt:



#### *N*-Sulfinyl-äthylurethan (3b):

70 g *N*-Chloriminokohlensäure-diäthylester werden während 1 Std. in 160 ml SOCl<sub>2</sub> unter Rühren und Kühlen (0 °C) eingetragen. Das sich bildende Chlor wird durch trockenes Argon ständig aus der Reaktionsmischung entfernt. Nach beendeter Chlorentwicklung rührt man noch 2 Std. bei Raumtemperatur und destilliert dann das überschüssige SOCl<sub>2</sub> im Vakuum bei höchstens 30 °C (Badtemperatur) ab. Danach wird der ölige, farblose Rückstand im Vakuum erhitzt, indem man den Destillationskolben in ein vorgeheiztes Bad (120–130 °C) einsetzt. *N*-Sulfinyl-äthylurethan (3b) destilliert in die gekühlte Vorlage und wird nach wiederholter Destillation bei 12 Torr als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 25–35 g. Analog erhält man (3a) mit 41 % Ausbeute als farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 30. Januar 1967 [Z 436]

[\*] Dr. H.-H. Hörhold

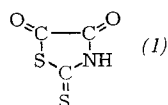
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
X 69 Jena, Humboldtstraße 10.

[1] G. Kresze et al., Angew. Chem. 74, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 89 (1962).

## 2-Thioxo-1,3-thiazolidin-4,5-dion<sup>[1]</sup>

Von V. Hahnkamm und G. Gattow<sup>[\*]</sup>

Während bei der Umsetzung von Trithiokohlensäure SC(SH)<sub>2</sub> mit Oxalylchlorid das weinrote 2-Thioxo-1,3-dithiolan-4,5-dion<sup>[2]</sup> entsteht, konnte durch ähnliche Reaktion mit der Dithiocarbamidsäure SC(SH)(NH<sub>2</sub>)<sup>[3]</sup> das in orangefarbenen Nadeln kristallisierende 2-Thioxo-1,3-thiazolidin-4,5-dion (1) erstmals hergestellt werden.



Angew. Chem. / 79. Jahrg. 1967 / Nr. 7

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine verdünnte Lösung von (COCl)<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub> im Überschuß zu einer Suspension von SC(SH)(NH<sub>2</sub>) oder NH<sub>4</sub>[SC(S)(NH<sub>2</sub>)] in CHCl<sub>3</sub> getropft; nach etwa fünfstündigem Rühren im N<sub>2</sub>-Strom ist die unter HCl-Entwicklung bzw. NH<sub>4</sub>Cl-Bildung stattfindende Reaktion beendet. Aus dem Filtrat wird durch Abdestillieren von CHCl<sub>3</sub> die Verbindung (1) gewonnen, die durch Umkristallisation aus Petroleumbenzin gereinigt werden kann; Ausbeute: etwa 60 %.

Die Verbindung (1) [Fp = 119 ± 1 °C; d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,795 ± 0,005 g/cm<sup>3</sup>] ist in Wasser und Alkoholen sehr gut, in CHCl<sub>3</sub>, Benzol, Äther gut und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wenig löslich. Sie zeigt im Massenspektrum neben Bruchstücken eine starke Spitze bei m/e = 147 [theoretisches Molekulargewicht für (1): 147,18].

In Wasser reagiert (1) sauer und bildet mit zahlreichen Schwermetallionen farbige Niederschläge oder lösliche Komplexe: z.B. mit Fe<sup>3+</sup> schwachrote Färbung, mit Ni<sup>2+</sup> tiefrote Färbung, mit Cu<sup>2+</sup> rotbrauner Niederschlag, mit Pb<sup>2+</sup> orangegelber Niederschlag, mit Tl<sup>+</sup> hellbrauner Niederschlag. IR-Spektrum von (1): 3250(m), 1742(st), 1490 (s), 1426(st), 1303(m), 1220(st), 1100(s), 1075(st), 974(s), 948(m), 748(m), 637(m), 552(s), 530(s), 485(m) cm<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>.

Röntgenographische Untersuchungen unter Verwendung von Drehkristall-, Äquator-Weissenberg- und Equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen ergaben, daß (1) monoklin mit Z = 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert: a = 9,30 ± 0,05, b = 5,08 ± 0,03, c = 11,35 ± 0,06 Å, β = 93,5 ± 0,5 °; röntgenographische Dichte: d<sub>R</sub> = 1,82<sub>6</sub> g/cm<sup>3</sup>. Aus den Auslöschungen [(h0l) nur mit h = 2n und (0k0) nur mit k = 2n vorhanden] folgt die Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>5</sup>—P2<sub>1</sub>/a; möglich sind auch C<sub>2h</sub><sup>1,2,4</sup>, C<sub>2</sub><sup>1,2</sup> und C<sub>s</sub><sup>1,2</sup>.

Eingegangen am 31. Januar 1967 [Z 438]

[\*] Dipl.-Chem. V. Hahnkamm und Prof. Dr. G. Gattow  
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie  
der Universität  
65 Mainz, Joh.-Joachim-Becher-Weg 24

[1] XXVI. Mitteilung über Chalkogenocarbonate. — XXV. Mitteilung: G. Gattow u. V. Hahnkamm, Angew. Chem. 78, 334 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 316 (1966); XXVII. Mitteilung: G. Gattow u. M. Dräger, Z. anorg. allg. Chem. 348, 229 (1966).

[2] B. Krebs u. G. Gattow, Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 618 (1963).

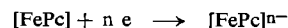
[3] Vgl. XXV. Mitteilung, zitiert unter [1].

[4] st = stark, m = mittel, s = schwach.

## Sechs Oxidationsstufen beim Eisenphthalocyanin-Komplex

Von R. Taube und H. Drevs<sup>[\*]</sup>

Die Konstitution des Eisenphthalocyanin-Komplexes [FePc] ist u.a. auf Grund seiner strukturellen Ähnlichkeit mit dem biochemisch wichtigen Häm von besonderem Interesse. Wie wir fanden, läßt sich Eisen(II)-phthalocyanin<sup>[1]</sup> ebenso wie andere Metallphthalocyanine<sup>[2]</sup> in Tetrahydrofuran (THF) vierstufig reduzieren:



Von den vier Reduktionsstufen waren bisher nur die ersten beiden als tetrahydrofuran-haltige Lithiumsalze Li[FePc]·4,5 THF (1) und Li<sub>2</sub>[FePc]·5,5 THF (2) kristallin isoliert und näher untersucht worden<sup>[2]</sup>. Es gelang uns nun, auch die dritte und vierte Reduktionsstufe in reiner, kristallisierter Form zu gewinnen.

Zur Darstellung der dritten Reduktionsstufe wurde reines umkristallisiertes (2) in siedendem THF mit einer Lösung von Dilithiumbenzophenon in THF im Molverhältnis 1:3 versetzt. Die dritte Reduktionsstufe scheidet sich sofort ab. Sie bildet im trockenen Zustand dunkelolivfarbene Kristalle der Zusammensetzung Li<sub>3</sub>[FePc]·8 THF (3), die in THF sehr

wenig, in Dimethylformamid (DMF) etwas besser, mit intensiv rotvioletter Farbe löslich sind.

Die vierte Reduktionsstufe wurde in gleicher Weise mit Dithionit als Reduktionsmittel in Form violetter Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Li}_4[\text{FePc}]\cdot 9\text{THF}$  (4) erhalten. Die Verbindung löst sich in THF mit intensiv blaugrüner Farbe. In Dimethylformamid (DMF) erfolgt zunächst ebenfalls Auflösung, dann unter Violettfärbung jedoch rasch Zersetzung.

An der Luft werden (3) und (4) unter Abspaltung von Tetrahydrofuran oxidiert, wobei (4) gelegentlich verglüht. Bei der Oxidation von (3) und (4) mit Jod in THF unter Luftabschluß werden unter Rückbildung von  $[\text{FePc}]$  2,95 bzw. 3,91 Atome Jod verbraucht. Der Elektrolytcharakter der Verbindungen (3) und (4) konnte durch Überführungsversuche in DMF bzw. THF bewiesen werden. Magnetische Messungen nach der Methode von Gouy zwischen 83 und 293 °K ergaben die Gültigkeit des Gesetzes von Curie-Weiß  $\chi_M' = C/T + \Theta$ . Gefunden wurde<sup>[3]</sup>:

für (3):  $\Theta = 35^\circ\text{K}$ ,  $\chi_g(293^\circ\text{K}) = 1,44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  
 $\mu_{\text{eff.}} = 2,60 \text{ B.M.}$  [4]

für (4):  $\Theta = 12^\circ\text{K}$ ,  $\chi_g(293^\circ\text{K}) = 3,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  
 $\mu_{\text{eff.}} = 3,43 \text{ B.M.}$  [4]

Aus allem folgt, daß die Bildung von (3) und (4) aus (2) eine weitere stufenweise Elektronenbeladung des Eisenphthalocyanin-Komplexes ist. Zusammen mit dem von Barrett et al.<sup>[5]</sup> beschriebenen  $\text{FePcCl}$ , dessen Konstitution als Eisen(III)-phthalocyaninchlorid wir endgültig sichern konnten<sup>[6]</sup>, stehen somit sechs Eisenphthalocyanin-Komplexe unterschiedlicher Gesamtelektronenzahl zur Verfügung.

Modellrechnungen nach der einfachen LCAO-MO-Theorie<sup>[7]</sup> führten zu folgenden Elektronenkonfigurationen, die hinsichtlich der Zahl der ungepaarten Elektronen (n) mit den gefundenen magnetischen Momenten übereinstimmen:

Formel	Elektronenkonfiguration	n	$\mu_{\text{eff.}}$ (293 °K) [8]
$[\text{FePc}]\text{Cl}$	$(b_{2g})^2(6e_g)^2(2a_{1g})^1$	3	4,35 B.M. [6]
$[\text{FePc}]$	$(b_{2g})^2(6e_g)^3(2a_{1g})^1$	2	3,90 B.M. [9]
$\text{Li}[\text{FePc}]\cdot 4,5 \text{ THF}$	$(b_{2g})^2(6e_g)^4(2a_{1g})^1$	1	2,12 B.M. [2]
$\text{Li}_2[\text{FePc}]\cdot 5,5 \text{ THF}$	$(b_{2g})^2(6e_g)^4(2a_{1g})^2$	0	0,31 B.M. [2]
$\text{Li}_3[\text{FePc}]\cdot 8 \text{ THF}$	$(b_{2g})^2(6e_g)^4(2a_{1g})^2(7e_g)^1$	1	2,46 B.M.
$\text{Li}_4[\text{FePc}]\cdot 9 \text{ THF}$	$(b_{2g})^2(6e_g)^4(2a_{1g})^2(7e_g)^2$	2	3,36 B.M.

Extrem vereinfachend kann man die Elektronen in den Molekülorbitalen  $2a_{1g}$ ,  $6e_g$  und  $b_{2g}$  als d-Elektronen des Zentralatoms und die Elektronen in den  $7e_g$ -Orbitalen als  $\pi$ -Elektronen des Phthalocyanins auffassen<sup>[7]</sup>. Dann läßt sich die stufenweise Elektronenbeladung des Eisenphthalocyanin-Komplexes  $[\text{FePc}]^+$  zunächst als eine Erniedrigung der Oxidationsstufe des zentralen Eisenatoms von +3 auf 0 beschreiben, an die sich eine Erhöhung der negativen Wertigkeit des Phthalocyanins von -2 auf -3 bzw. -4 in den Komplexen (3) und (4) anschließt. Die Reduzierbarkeit des Phthalocyanins, die theoretisch einer Besetzung seiner tiefsten antbindenden  $\pi$ -Orbitale  $6e_g$  entspricht<sup>[7]</sup>, wird durch die Existenz elektronenreicher Lithium-<sup>[10]</sup> und Zinkphthalocyanine<sup>[11]</sup> bewiesen.

Eingegangen am 1. Februar 1967 [Z 439]

[\*] Doz. Dr. R. Taube und Dipl.-Chem. H. Dreves  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 X 22 Greifswald, Soldtmanstraße 16

[1] R. P. Linstead, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1 A 93 (1939).

[2] R. Taube, Chem. Zvesti 19, 215 (1965).

[3] Für die Messungen danken wir Herrn Dr. W. Kalies.

[4] Nach der Formel  $\mu_{\text{eff.}} = 2,84 \sqrt{\chi_M' (T + \Theta)}$  berechnet.

[5] P. A. Barrett, D. A. Frye u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1938, 1157.

[6]  $\chi_g(293^\circ\text{K}) = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ . — R. Taube u. J. Lutze, unveröffentlicht.

[7] R. Taube, Z. Chem. 6, 8 (1966).

[8] Nach der Formel  $\mu_{\text{eff.}} = 2,84 \sqrt{\chi_M' (T + \Theta)}$  berechnet.

[9] Nach A. B. P. Lever, J. chem. Soc. (London) 1965, 1821, aber mit  $\chi_{\text{Dia}}^{\text{Korr}} = -437 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ .

[10] R. Taube u. P. Meyer, Angew. Chem. 78, 1022 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 972 (1966).

[11] R. Taube u. E. Schwedler, unveröffentlicht.

## 1-Hexadecen, ein Zwischenprodukt der mikrobiellen Oxidation von n-Hexadecan in vivo und in vitro [1]

Von F. Wagner, W. Zahn und U. Bühring [2]

Als Zwischenprodukte der mikrobiellen Oxidation höherer n-Alkane konnten primäre Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren mit der Kohlenstoffzahl des Alkans nachgewiesen werden<sup>[2]</sup>. Über den ersten Schritt des enzymatischen Angriffs auf ein n-Alkan herrscht weitgehend Unklarheit; diskutiert wird eine Hydroxylierung<sup>[3]</sup>, Hydroperoxidierung oder Dehydrierung zum 1-Alken. Es konnte aber weder ein Alkanhydroperoxid<sup>[2]</sup> noch ein n-Alken<sup>[2,4]</sup> isoliert und eindeutig charakterisiert werden.

Wir konnten erstmals durch Kultivierung von *Micrococcus cerificans*, *Mycobacterium phlei*, *Nocardia sp.*, *Pseudomonas sp.* oder *Rhodotorula sp.* in anorganischer Nährsalzlösung mit alkenfreiem n-Hexadecan<sup>[5]</sup> als einziger C-Quelle 1-Hexadecen als Zwischenprodukt isolieren und identifizieren.

Nach 26-stündiger aerober Kultivierung von *Nocardia sp.* in 6 Liter anorganischer Nährsalzlösung<sup>[5a]</sup> und 100 g gereinigtem n-Hexadecan<sup>[5]</sup> erhielten wir in der logarithmischen Wachstumsphase durch Zentrifugieren und Waschen 170 g Bakterienfeuchtmasse (ca. 60 % Wassergehalt). Diese wurde mit Aceton und dann mit Diäthyläther extrahiert. Der beim Einengen der vereinigten Extrakte verbleibende Rückstand wurde an einer Kieselgel-Säule (4 cm Durchmesser, 20 cm Länge) chromatographiert. Mit Petroläther ( $K_p = 60$  bis  $80^\circ\text{C}$ ) eluiert man ein Gemisch aus n-Hexadecan und 1-Hexadecen. Man trennt es chromatographisch mit Hilfe des Quecksilber-Adduktes des Hexadecens<sup>[6]</sup> und spaltet dieses mit methanolischer  $\text{HCl}$ <sup>[7]</sup>. Nach erneuter chromatographischer Reinigung auf Kieselgel-Dünnschichtplatten<sup>[6]</sup> erhält man 7 mg reines 1-Hexadecen. Es wurde durch IR-spektroskopischen, gaschromatographischen und dünnsschichtchromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat identifiziert. Die endständige Doppelbindung des 1-Hexadecens wurde außerdem durch Oxidation mit  $\text{KMnO}_4$  in essigsäurem Aceton zu Pentadecansäure nachgewiesen; diese wurde nach Veresterung mit Diazomethan gaschromatographisch identifiziert.

Bei der Einwirkung eines rohen Enzymextraktes<sup>[6a]</sup> aus *Nocardia sp.* auf n-Hexadecan<sup>[5]</sup> (1 g Protein in 75 ml 0,1 M Phosphatpuffer (pH = 7,0) und 1,5 g n-Hexadecan unter Rühren 2 Std. bei  $30^\circ\text{C}$ ) erhielten wir gleichfalls 1-Hexadecen (0,01 mg). Es wurde wie beschrieben isoliert und chromatographisch identifiziert.

Die Rolle des 1-Hexadecens als Zwischenprodukt der mikrobiellen Oxidation von n-Hexadecan ergibt sich daraus, daß es in vivo und in vitro leicht weiter oxidativ abgebaut wird.

Eingegangen am 2. Februar 1967 [Z 440]

[\*] Dr. F. Wagner, Dipl.-Chem. W. Zahn und cand. chem. U. Bühring  
 Institut für Biochemie und Biotechnologie  
 der Technischen Hochschule  
 7 Stuttgart, Azenbergstraße 14

[1] Mikrobielle Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen, 1. Mitteilung.

[2] A. C. van der Linden u. G. I. E. Thissje, Advances Enzymol. 27, 469 (1965); E. J. McKenna u. R. E. Kallio, Ann. Rev. Microbiol. 19, 183 (1965).