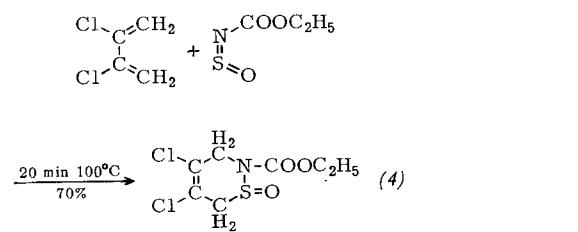
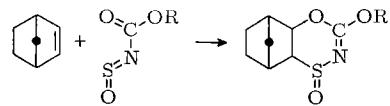


Wie bei *N*-Benzolsulfonyl-sulfinyliminen^[1] ist auch bei den *N*-Sulfinylurethanen die S=N-Doppelbindung für Additionsreaktionen aktiviert. Mit 1,3-Dienen bilden sich leicht 1:1-Addukte, bei denen die Alkoxy carbonyl-Gruppe erhalten bleibt, z.B. (4).



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

Überraschend glatt wird (3), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, 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 $\text{Fp} = 79\text{--}81^\circ\text{C}$. Im IR-Spektrum (KBr) findet sich keine Absorption im Bereich der C=O -Banden, jedoch eine starke Bande bei 1600 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$). 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*-Chlorimino kobolensäure-diäthylester werden während 1 Std. in 160 ml SOCl_2 unter Röhren und Kühlen (0°C) eingesetzt. Das sich bildende Chlor wird durch trockenes Argon ständig aus der Reaktionsmischung entfernt. Nach beendeter Chloorentwicklung röhrt man noch 2 Std. bei Raumtemperatur und destilliert dann das überschüssige SOCl_2 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 ($120\text{--}130^\circ\text{C}$) 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. Hörrold

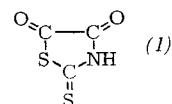
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität X 69 Jena, Humboldtstraße 10.

[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^[1]

Von V. Hahnkamm und G. Gattow^[*]

Während bei der Umsetzung von Trithiokohlensäure $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Oxalylchlorid das weinrote 2-Thioxo-1,3-dithiolan-4,5-dion^[2] entsteht, konnte durch ähnliche Reaktion mit der Dithiocarbamidsäure $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$ ^[3] das in orangefarbenen Nadeln kristallisierende 2-Thioxo-1,3-thiazolidin-4,5-dion (1) erstmals hergestellt werden.



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine verdünnte Lösung von $(\text{COCl})_2$ in CHCl_3 im Überschub zu einer Suspension von $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$ oder $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$ in CHCl_3 getropft; nach etwa fünfständigem Röhren im N_2 -Strom ist die unter HCl -Entwicklung bzw. NH_4Cl -Bildung stattfindende Reaktion beendet. Aus dem Filtrat wird durch Abdampfen von CHCl_3 die Verbindung (1) gewonnen, die durch Umkristallisation aus Petroleumbenzin gereinigt werden kann; Ausbeute: etwa 60 %.

Die Verbindung (1) [$\text{Fp} = 119 \pm 1^\circ\text{C}$; $d_4^{25} = 1,795 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$] ist in Wasser und Alkoholen sehr gut, in CHCl_3 , 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^{3+} schwachrote Färbung, mit Ni^{2+} tiefrote Färbung, mit Cu^{2+} rotbrauner Niederschlag, mit Pb^{2+} orangegegelber Niederschlag, mit Tl^{+} 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^{-1} ^[4].

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: $a = 9,30 \pm 0,05$, $b = 5,08 \pm 0,03$, $c = 11,35 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $\beta = 93,5 \pm 0,5^\circ$; röntgenographische Dichte: $d_R = 1,826 \text{ g/cm}^3$. Aus den Auslösungen [(001) nur mit $h = 2n$ und (001) nur mit $k = 2n$ vorhanden] folgt die Raumgruppe $\text{C}_{2h}^5\text{--P}2_1/a$; möglich sind auch $\text{C}_{2h}^{1,2,4}$, $\text{C}_2^{1,2}$ und $\text{C}_s^{1,2}$.

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).

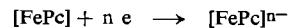
[3] Vgl. XXV. Mitteilung, zitiert unter [1].

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

Sechs Oxidationsstufen beim Eisenphthalocyanin-Komplex

Von R. Taube und H. Drevs^[*]

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



Von den vier Reduktionsstufen waren bisher nur die ersten beiden als tetrahydrofuran-haltige Lithiumsalze $\text{Li}[\text{FePc}] \cdot 4,5\text{ THF}$ (1) und $\text{Li}_2[\text{FePc}] \cdot 5,5\text{ THF}$ (2) kristallin isoliert und näher untersucht worden^[2]. 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 $\text{Li}_3[\text{FePc}] \cdot 8\text{ THF}$ (3), die in THF sehr