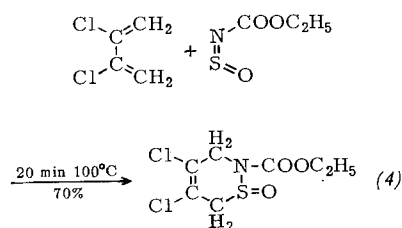
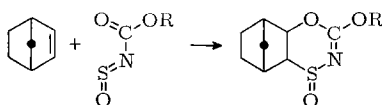


Wie bei *N*-Benzolsulfonyl-sulfinyliminen^[1] ist auch bei den *N*-Sulfinylurethanen die S=N-Doppelbindung für Additionsreaktionen aktiviert. Mit 1,3-Dienen bilden sich leicht 1:1-Addukte, bei denen die Alkoxy-carbonyl-Gruppe erhalten bleibt, z.B. (4).



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

Überraschend glatt wird (3), R = C₂H₅, 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⁻¹ ($\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$). 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 SOCl₂ 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 SOCl₂ 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

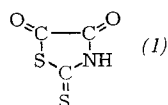
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
X 69 Jena, Humboldtstraße 10.

[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^[1]

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

Während bei der Umsetzung von Trithiokohlensäure SC(SH)₂ mit Oxalylchlorid das weinrote 2-Thioxo-1,3-dithiolan-4,5-dion^[2] entsteht, konnte durch ähnliche Reaktion mit der Dithiocarbamidsäure SC(SH)(NH₂)^[3] 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)₂ in CHCl₃ im Überschuß zu einer Suspension von SC(SH)(NH₂) oder NH₄[SC(S)(NH₂)] in CHCl₃ getropft; nach etwa fünfstündigem Rühren im N₂-Strom ist die unter HCl-Entwicklung bzw. NH₄Cl-Bildung stattfindende Reaktion beendet. Aus dem Filtrat wird durch Abdestillieren von CHCl₃ die Verbindung (1) gewonnen, die durch Umkristallisation aus Petroleumbenzin gereinigt werden kann; Ausbeute: etwa 60 %.

Die Verbindung (1) [Fp = 119 ± 1 °C; d₄²⁵ = 1,795 ± 0,005 g/cm³] ist in Wasser und Alkoholen sehr gut, in CHCl₃, 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 Fe³⁺ schwachrote Färbung, mit Ni²⁺ tiefrote Färbung, mit Cu²⁺ rotbrauner Niederschlag, mit Pb²⁺ orangegelber 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-Weißberg- und Equi-inclination-Weißberg-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_R = 1,82₆ g/cm³. Aus den Auslöschungen [(h0l) nur mit h = 2n und (0k0) nur mit k = 2n vorhanden] folgt die Raumgruppe C_{2h}⁵—P2₁/a; möglich sind auch C_{2h}^{1,2,4}, C₂^{1,2} und 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).

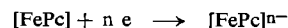
[3] Vgl. XXV. Mitteilung, zitiert unter [1].

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

Sechs Oxidationsstufen beim Eisenphthalocyanin-Komplex

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

Die Konstitution des Eisenphthalocyanin-Komplexes [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 Li[FePc]·4,5 THF (1) und Li₂[FePc]·5,5 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 Li₃[FePc]·8 THF (3), die in THF sehr