

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 Luftaustausch 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^[3]:

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.^[5] beschriebenen FePcCl , dessen Konstitution als Eisen(III)-phthalocyaninchlorid wir endgültig sichern konnten^[6], stehen somit sechs Eisenphthalocyanin-Komplexe unterschiedlicher Gesamtelektronenzahl zur Verfügung.

Modellrechnungen nach der einfachen LCAO-MO-Theorie^[7] 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 π -Elektronen des Phthalocyanins auffassen^[7]. 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 π -Orbitale $6e_g$ entspricht^[7], wird durch die Existenz elektronenreicher Lithium-^[10] und Zinkphthalocyanine^[11] bewiesen.

Eingegangen am 1. Februar 1967 [Z 439]

[*] Doz. Dr. R. Taube und Dipl.-Chem. H. Dreus
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 X 22 Greifswald, Soldtmannstraße 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^[2]. Über den ersten Schritt des enzymatischen Angriffs auf ein n-Alkan herrscht weitgehend Unklarheit; diskutiert wird eine Hydroxylierung^[3], Hydroperoxidierung oder Dehydrierung zum 1-Alken. Es konnte aber weder ein Alkanhydroperoxid^[2] noch ein n-Alken^[2,4] 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^[5] als einziger C-Quelle 1-Hexadecen als Zwischenprodukt isolieren und identifizieren.

Nach 26-stündiger aerober Kultivierung von *Nocardia sp.* in 6 Liter anorganischer Nährsalzlösung^[5a] und 100 g gereinigtem n-Hexadecan^[5] 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°C) eluiert man ein Gemisch aus n-Hexadecan und 1-Hexadecen. Man trennt es chromatographisch mit Hilfe des Quecksilber-Adduktes des Hexadecens^[6] und spaltet dieses mit methanolischer HCl ^[7]. Nach erneuter chromatographischer Reinigung auf Kieselgel-Dünnschichtplatten^[6] 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 KMnO_4 in essigsäurem Aceton zu Pentadecansäure nachgewiesen; diese wurde nach Veresterung mit Diazomethan gaschromatographisch identifiziert.

Bei der Einwirkung eines rohen Enzymextraktes^[6a] aus *Nocardia sp.* auf n-Hexadecan^[5] (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°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).

[3] I. A. Peterson, D. Basu u. M. J. Coon, J. biol. Chemistry 241, 5162 (1966).

[4] I. Chouteau, E. Azoulay u. I. C. Senez, Nature (London) 194, 576 (1962).

[5] 100 ml Hexadecan purum (Olefingehalt ca. 0,001 %; Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) werden mit 100 ml einer 1-proz. methanolischen Hg(II)-acetat-Lösung 15 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abtrennen der methanolischen Phase wird die Hexadecanphase mit Wasser gewaschen, auf eine Kieselgel-Säule (4 cm Durchmesser, 20 cm Länge) gebracht und mit 500 ml Petroläther (Kp = 40 bis 60 °C) eluiert. Das Eluat wird im Vakuum von Petroläther befreit. Der Rückstand besteht aus Hexadecan, das weniger als 0,0001 % Alken enthält, wie der chromatographische Nachweis des Hg-Adduktes mit Diphenylcarbazon [6] ergibt.

[5a] Zusammensetzung: 1 l Leitungswasser enthält 2 g NH_4NO_3 , 1 g KH_2PO_4 , 2 g K_2HPO_4 , 2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und 0,2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

[6] K. Randerath: Dünnschichtchromatographie. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 215.

[6a] Gewinnung: 20 g Bakterienfeuchtmasse bei -25 °C mit der X-Press (Fa. Biox, Schweden) aufgeschlossen, dreimal mit je 25 ml 0,1 M Phosphatpuffer (pH = 7,0) extrahiert und bei 20000 g (+4 °C, 20 min) zentrifugiert. Überstand = roher Enzymextrakt.

[7] I. C. Chatt, Chem. Reviews 48, 7 (1951); sowie in [6] S. 136.

2,4-Dimethylcarbonohydrazid

Von L. Raphaelian, H. Hooks und G. Ottmann[*]

Für die Herstellung von 1,5-disubstituierten Carbonohydraziden gibt es mehrere Methoden^[1]. Dagegen sind 2,4-Dialkyl- und 2,4-Diarylcarbonohydrazide offenbar noch unbekannt. Wir erhielten 2,4-Dimethylcarbonohydrazid (5) aus Methylhydrazin und Phosgen.

Die primäre Aminogruppe des Methylhydrazins wurde durch Überführung in das Benzyliden-Derivat (1) blockiert. Die Reaktion von (1) mit Phosgen führt je nach den Bedingungen zum 1,5-Bis(benzyliden)-2,4-dimethylcarbonohydrazid (2) oder zum 1-Benzyliden-2-methylchlorformohydrazid (3)^[2]. Verbindung (2) erhält man durch langsames Einleiten einer stöchiometrischen Menge Phosgen in eine Aufschlämmung von (1) oder dessen Hydrochlorid in Äther bei 25–35 °C. Verbindung (3) bildet sich mit 93 % Ausbeute, wenn das Phosgen schnell und in großem Überschuß bei 0–5 °C zugefügt wird. Aus (2) entsteht durch Transhydrazinolyse mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder durch Hydrolyse mit 25–37 % Salzsäure (5). Eine 20-prozentige Säure liefert neben (5) das 1-Benzyliden-2,4-dimethylcarbonohydrazid (4), Fp = 139,5–140,5 °C [Mengenverhältnis (5):(4) = 1:1,5].

1-Benzyliden-2-methylchlorformohydrazid (3), das aus Äthanol umkristallisiert werden kann, reagiert leicht mit Methyl-

hydrazin unter Bildung eines öligen Gemisches. Die Hydrolyse dieses Produktes führte mit 23 % Ausbeute zur reinen Verbindung (5).

Die Reaktion von Methylhydrazin mit Phosgen in Äther lieferte (5) in weniger als 2-proz. Ausbeute.

Versuche, (5) aus Diäthylcarbonat und Methylhydrazin herzustellen, gaben lediglich den Äthylester der Methylcarbaminsäure^[3].

Arbeitsvorschrift:

Phosgen (175 g) wird während 8 Std. in eine gerührte Aufschlämmung von 473 g Benzaldehyd-methylhydrazon in 6 Liter Äther bei 25–30 °C (Kühlung) eingeleitet. Nach 15- bis 18-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt und vom Hydrochlorid der Verbindung (1) durch Waschen mit Wasser befreit. Der wasserunlösliche Anteil wird getrocknet und aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 465 g (89 %) 1,5-Bis(benzyliden)-2,4-dimethylcarbonohydrazid (2), Fp = 159–160 °C.

Ein Gemisch aus 226 g (2), 335 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 5 Liter Äthanol und 165 ml konz. Salzsäure wird 48–72 Std. zum Sieden erhitzt. Das Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser extrahiert. Die wäßrige Lösung wird neutralisiert, das Wasser verdampft und der trockene Rückstand aus Äther oder Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 55 g (60,5 %) reines 2,4-Dimethylcarbonohydrazid (5), Fp = 65 °C.

Eingegangen am 6. Februar 1967 [Z 448]

[*] Dr. L. Raphaelian, H. Hooks und Dr. G. Ottmann

Olin Mathieson Chemical Corporation, Chemical Division
275 Winchester Ave., New Haven, Conn. 06504 (USA)

[1] M. Freund u. F. Kuh, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2831 (1890); S. Skinner u. S. Ruhemann, J. chem. Soc. (London) 1888, 551; P. Cazeneuve u. Moreau, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 129, 1256 (1899); E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3746 (1911); E. P. Nesynov u. P. S. Pel'kis, Ž. obšč. Chim. 34, 2672 (1964); M. Mistry u. P. C. Guha, J. Indian chem. Soc. 7, 793 (1930).

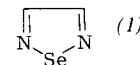
[2] Brit. Pat. 898419 (6. Juni 1962).

[3] C. Th. Pedersen, Acta chem. scand. 18, 2199 (1964).

1,2,5-Selenadiazol

Von L. M. Weinstock, P. Davis, D. M. Mulvey und
J. C. Schaeffer[*]

3,4-Dicyanselenadiazol^[1] und Derivate der 4-Amino-1,2,5-selenadiazol-3-carbonsäure^[2] sind bekannt. Uns gelang jetzt die Synthese der bisher unbekannten Grundverbindung (1).



1,2,5-Selenadiazol läßt sich in Analogie zur einstufigen Synthese des 1,2,5-Thiadiazols^[3] darstellen. Man läßt Äthylen-diamin-dihydrochlorid mit Selenmonochlorid (Mengenverhältnis 1:8) 1 Std. bei -20 °C und 6 Std. bei 0 °C reagieren und kann dann durch Wasserdampfdestillation 1,2,5-Selenadiazol mit 7 % Ausbeute abtrennen.

IR-Spektrum (flüssiger Film): 3030 (s), 1359 (st), 1230 (st), 1005 (m), 878 (st), 838 (st), 725 (st) cm^{-1} ^[4].

Das 12-eV-Massenspektrum von (1) hat eine Spitze bei $m/e = 134$, die dem Molekülion des Selenadiazols, $^{12}\text{C}_2\text{H}_2^{14}\text{N}_2^{80}\text{Se}$, entspricht. Die Intensitäten von vier Satellitenspitzen bei $m/e = 136, 132, 131$ und 130 entsprechen den Häufigkeiten der Isotope ^{82}Se , ^{78}Se , ^{77}Se und ^{76}Se . Im 70-eV-Massenspektrum sind HCNSe^+ , HCN^+ und Se^+ die Hauptfragmente, was den Verhältnissen beim 1,2,5-Thiadiazol^[5] entspricht.

