

nisse zusammengefaßt. Die absoluten Einbauraten^[5] erwiesen sich als unabhängig von Verlängerungen der Inkubationszeit.

Die absolute Einbaurate von [2-¹⁴C]Glycin **2** bildet ein Maß für die Biosynthese der 5-Aminolävulinsäure **3** nach dem Shemin-Weg. Der Anteil des C₅-Weges ergibt sich aus der Einbaurate der [1-¹⁴C]L-Glutaminsäure **4*** zu 25,4%. Bezogen auf den Einbau der [1,4-¹⁴C₂]Bernsteinsäure **1** (Shemin-Weg) ist der Anteil von Glutaminsäure-Einbau und C₅-Weg noch erheblich größer.

Tabelle 2. Radioaktivitätsverteilung des nach Inkorporation von [1-¹⁴C]L-Glutaminsäure **4*** erhaltenen radioaktiven Hämins **9** und seiner Abbauprodukte **10**–**13**.

Produkte	Spez. Radioakt. [a] [nCi/mmol]	Gef.	Radioaktive C-Atome [b]	
			Ber. für direkte Inkorporation	Ber. für Gleichverteilung
9	3.29	8	8	8
10	0.761	1.87	2	1.88
11b	0.745	1.82	2	2.12
12	0.190	0.46	0.5	0.82
13	0.610	1.48	1.5	1.29

[a] Mittelwerte aus zwei unabhängig voneinander durchgeführten Abbaureaktionsfolgen, bei denen die relativen Abweichungen vom Mittelwert weniger als 1% betrugen. [b] Zur Ermittlung der gefundenen Anzahl radioaktiver C-Atome wurden die spezifischen Radioaktivitäten aller Produkte durch die des Hämins **9** dividiert und mit 8 multipliziert.

Bei direkter Inkorporation von **4*** sollten sich dessen radioaktive C-Atome auf die acht angekreuzten C-Atome des Häms **8** verteilen. Um dies zu prüfen, wurde das erhaltene radioaktive Hämin **9** zweistufig abgebaut^[6]. Spaltung mit HI/CH₂O gab Phyllopyrrol **10** und Phyllopyrrolcarbonsäure **11a**; letztere wurde mit Diazomethan zu **11b** verestert und lieferte bei der Ozonolyse 2,3-Butandion **12** (analysiert als Dioxim) sowie Methyl-4,5-dioxohexanoat **13**. Die spezifischen Radioaktivitäten der Abbauprodukte (Tabelle 2) entsprechen den für direkte Inkorporation von **4*** berechneten Werten und unterscheiden sich signifikant von denen für die Gleichverteilung der ¹⁴C-Atome über das Häm-Molekül.

Nach den mitgeteilten Ergebnissen für die Häm-Biosynthese existiert somit in tierischen Organismen ein besonders einfacher Zweitweg, der von acht Molekülen der ubiquitären L-Glutaminsäure **4** ausgeht.

Eingegangen am 29. Juni 1984 [Z 909]

CAS-Registry-Nummern:

1: 110-15-6 / **2**: 56-40-6 / **3**: 106-60-5 / **4**: 56-86-0 / **8**: 14875-96-8 / **9**: 16009-13-5.

[1] B. Franck, *Angew. Chem.* **94** (1982) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 343.

[2] D. Shemin, D. Rittenberg, *J. Biol. Chem.* **166** (1946) 621; N. S. Radin, D. Rittenberg, D. Shemin, *ibid.* **184** (1950) 745.

[3] S. J. Beale, *Phil. Trans. R. Soc. Ser. B* **273** (1976) 99; J. D. Weinstein, I. S. Beale, *Plant Physiol.* **74** (1984) 146.

[4] a) S. Granick, *J. Biol. Chem.* **232** (1958) 1101; b) B. Franck, D. Gantz, F.-P. Montforts, F. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **84** (1972) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 421; c) M. Bruse, Dissertation, Universität Münster 1983.

[5] Gesamtradioaktivität des isolierten, radioaktiven Hämins **9** dividiert durch die der ¹⁴C-markierten Vorstufe $\times 100$. Infolge Aufnahme dieser Vorstufen in konkurrierende Stoffwechselbereiche, insbesondere der Proteinbiosynthese, liegen deren Einbauraten relativ niedrig, wie von ähnlichen Versuchen bekannt [2], jedoch in unserem Fall >10fach über der Signifikanzgrenze.

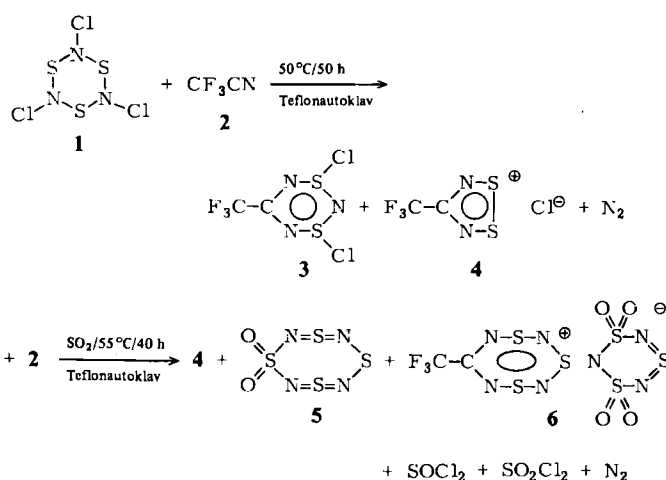
[6] Vgl. [4b,c], dort weitere Lit. Daß **12** und **13** im Molverhältnis 1:1 isoliert wurden, ist der Induktion der 2H-Pyrrolstruktur beim elektrophilen Ozonangriff zuzuschreiben.

Synthese und Struktur des 7-Trifluormethyl-1,3,5,2,4,6,8-trithiatetrazocin-Kations**

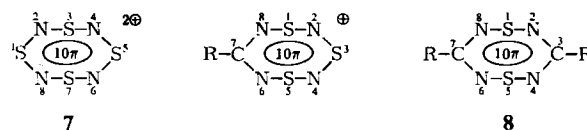
Von Hans-Ulrich Höfs, Gabriele Hartmann, Rüdiger Mews* und George M. Sheldrick

Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzungen von 1,3,5-Trichlor-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin **1** mit Trifluoracetonitril verlaufen sehr komplex; je nach Reaktionsbedingungen, Lösungsmittel und Material des Reaktionsgefäßes^[1] können unterschiedliche Produkte erhalten werden. Bei der Umsetzung ohne Lösungsmittel werden das Dithiatiazin **3** (21%)^[2] und das Dithiadiazolylumchlorid **4** (45%)^[3] isoliert, bei Verwendung von SO₂ als Solvens greift dieses in die Reaktion ein: Neben **4** entsteht das auf anderem Wege gut zugängliche S,S-Dioxid **5**^[4] sowie in etwa 4proz. Ausbeute das Salz **6**^[5], das neben dem cyclischen, achtegliedrigen 7-Trifluormethyl-1,3,5,2,4,6,8-trithiatetrazocin-Kation das bekannte 1,1,3,3-Tetraoxo-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin-Anion enthält^[6,7].



Das Kation in **6** ist das fehlende Zwischenglied in der Reihe der isovalenzelektronischen Heterocyclen S₄N₄²⁺ **7**^[8], RCS₃N₄⁺ und 3,7-(RC)₂S₂N₄ **8**^[9-11], die in den letzten Jahren sowohl präparatives^[9,10] als auch theoretisches Interesse^[9-11] gefunden haben. Die allgemeine Anwendbarkeit der für die organische Chemie entwickelten theoretischen Modelle läßt sich besonders gut an Systemen wie diesen überprüfen.



Das „elektronenreiche“ 10π-Dikation S₄N₄²⁺ **7**, herstellbar durch Oxidation des 12π-S₄N₄-Käfigs, ist, wie nach der Hückel-Regel erwartet, planar und zeigt nahezu gleiche SN-Abstände (Mittelwert 155.2 pm). Der formale Ersatz von „S“ in 1,5-Position durch den isolobalen sp²-Kohlen-

[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. H.-U. Höfs, Dr. G. Hartmann, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Niedersachsen und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

stoff sollte an der Elektronenstruktur des Ringsystems wenig ändern. Modellrechnungen an **8** zeigen^[10], daß dieses 10 π -Ringsystem mit Alkyl- und Aryl-Substituenten eine planare monocyclische Struktur hat; π -Donor-Liganden können eine Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung induzieren, die zu einem bicyclischen 8 π -System mit *trans*-anularer S—S-Bindung führt^[10,14]. Daher wird für das Kation in **6** eine planare Struktur erwartet, die durch die Röntgen-Strukturanalyse an **6** (Abb. 1)^[12] bestätigt wird. C1, S5 und S3, S7 liegen nur wenig ober- bzw. unterhalb der Ebene durch die vier N-Atome (6.2, 7.2, -7.7, -9.0 pm); diese leichte Faltung an S3/S7 führt jedoch zu keiner *trans*-anularen S-S-Wechselwirkung (S—S 400.8 pm). Die S—N-Abstände (Mittelwert 154.9 pm) sind nahezu identisch; sie alternieren nur geringfügig stärker als im $S_4N_4^{2+}$ -Ion. Die mittleren S—N-Bindungslängen sind in beiden Systemen etwa gleich und um etwa 1.5 pm kürzer als in den neutralen Arylderivaten von **8**^[9]; eine ähnliche Verkürzung wird für die C—N-Bindungen beobachtet. Das Anion $S_3N_3O_4^-$ hat nahezu die gleiche Geometrie wie sie in $S_3N_5^+S_3N_3O_4^{2-}$ ^[7] und $(S_3N_3)_2(S_3N_3O_4)_2$ ^[6] gefunden worden ist.

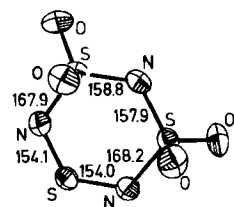
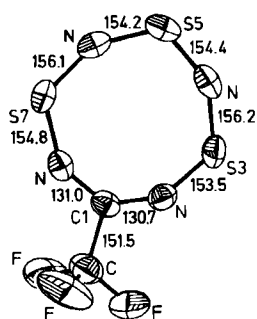


Abb. 1. Die Struktur von **6** im Kristall [12]; Bindungslängen [pm]. Der mittlere S—O-Abstand beträgt 143.0 pm.

Eingegangen am 25. Juli,
in veränderter Fassung am 17. September 1984 [Z 939]

- [1] Wird die Umsetzung nach der unteren Gleichung in einem Stahlautoklaven durchgeführt, ist $S_3N_3^+FeCl_4^-$ (A. J. Banister, P. J. Dainty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2658) eines der Hauptprodukte.
[2] H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1389.
[3] H.-U. Höfs, J. W. Bats, R. Gleiter, G. Hartmann, R. Mews, M. Eckert-Maksić, H. Oberhammer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* im Druck.
[4] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2695; M. Witt, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1980.
[5] Arbeitsvorschrift: In einem Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung (Nettovolumen 70 mL) werden 12.1 g (49.5 mmol) **1**, 12.8 g (135 mmol) **2** und 24.8 g (388 mmol) SO_2 40 h bei 55°C gerührt. Nach Abblasen der flüchtigen Produkte werden **4** und **5** durch langsames Erhitzen bis auf 120°C (10^{-1} mbar) aus dem Reaktionsgefäß sublimiert, der verbleibende Rückstand nach Umfüllen in eine „Schaukelapparat“ [13] mehrfach mit SO_2/SO_2ClF gewaschen und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausbeute 0.46 g **6** (4.3% bezogen auf $(NSCl)_3$) als hellockerfärbener Festkörper, Zersetzung bei 111°C. ^{19}F -NMR (in SO_2 , $CFCl_3$ int. Stan-

dard): $\delta(CF_3) = -67.03$. IR (Nujol/Kel-F): $\nu = 1727$ (w), 1320 (vs), 1307 (vs), 1270 (vs), 1228 (s, sh), 1220 (vs), 1185 (s), 1163 (vs), 1138 (vs), 1110 (vs), 1081 (s), 1056 (s), 1042 (vs), 1007 (m), 966 (vs), 807 (vs), 732 (s), 713 (w), 707 (m), 702 (m), 650 (w), 628 (vs), 579 (w), 563 (s), 554 (vs), 528 (m), 487 (s), 439 (s), 380 cm^{-1} (s).

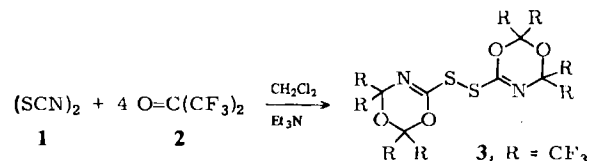
- [6] H. W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 536; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1273.
[7] H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735.
[8] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3799; die $S_4N_4^{2+}$ -Ionen haben in den meisten Salzen D_{4h} -Symmetrie mit einheitlichen SN-Bindungslängen, lediglich in $S_4N_4^{2+}(SbCl_6^-)_2$ soll eine etwas von der Planarität abweichende Boot-Konformation vorliegen.
[9] I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1540.
[10] R. Gleiter, R. Bartetzko, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3437.
[11] J. P. Boutique, J. Riga, J. J. Verbist, J. Delhalle, J. G. Fripiat, R. C. Had-don, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 312.
[12] Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer, MoK_{α} -Strahlung (Steuerprogramm: W. Clegg, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) 22, 437). Berechnungen auf DG-Eclipse S/250 Minirechner mit dem SHELXTL-System von G. M. S. 6: $P2_1/c$, $a = 1459.0(1)$, $b = 680.93(6)$, $c = 1384.2(2)$ pm; $\beta = 96.491(5)^\circ$; $V = 1.366 \cdot 10^9$ pm³; 2297 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.0379$, $R_w = 0.0469$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00043|F_{01}|^2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.117$ g cm⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51089, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[13] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1234.
[14] Die Einführung der zu RC und RS isolobalen R_2P -Gruppe in 3,7-Position bewirkt ebenfalls Faltung des Ringsystems und Ausbildung einer *trans*-anularen S—S-Bindung (S—S 255.1 pm): N. Burford, T. Chivers, P. W. Codding, R. T. Oakley, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 982; N. Burford, T. Chivers, J. F. Richardson, *ibid.* 22 (1983) 1482.

Dithiocyan-Reaktion ohne Spaltung der S—S-Bindung: Cycloaddition mit Hexafluoraceton**

Von Herbert W. Roesky*, Nayla K. Homsy, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Dithiocyan **1**, bereits 1919 von Söderbäck^[1] beschrieben, zeigt die charakteristischen Reaktionen eines Pseudohalogenes und dient als vielseitiges Reagens zur Darstellung von Thiocyanaten; die Reaktionen verlaufen unter Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung. Wir berichten hier über die Cycloaddition von **1** mit Hexafluoraceton **2**, die mit 82% Ausbeute zu dem 4*H*-Dioxazinderivat **3** führt^[2].



In **3** (farblos, $F_p = 50-51^\circ C$) sind, wie die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt, zwei 4*H*-Dioxazinringe über eine

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. N. K. Homsy, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.