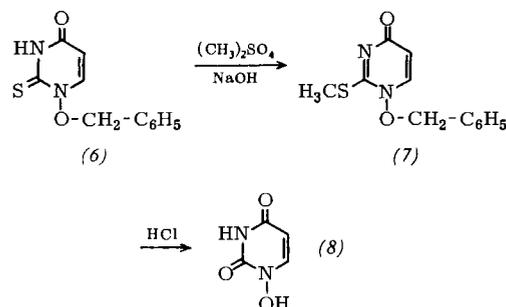


Mit FeCl_3 in Äthanol gibt (5) eine tief violette Färbung, und wie 1-Hydroxyuracil^[2] entwickelt es aus gesättigter NaHCO_3 -Lösung CO_2 . Verwendet man O-Benzylhydroxylamin statt (2) zur Umsetzung mit (3) und arbeitet im siedenden Äthanol, so entsteht mit 28 % Ausbeute 1-Benzylthio-2-thiouracil (6) (Fp = 226 °C), dessen Benzylgruppe mit HBr in Essigsäure schwieriger zu entfernen ist, so daß man (5) nur mit schlechter Ausbeute erhält.

Behandlung von (6) mit Dimethylsulfat in Alkali führt zum 1-Benzylthio-S-methyl-2-thiouracil (7) (97 %, Fp = 149 °C), aus dem beim Kochen mit konz. HCl 1-Hydroxyuracil (8) entsteht (50 %, Fp = 280–281 °C).



Eingegangen am 1. Februar 1966 [Z 148]

[*] G. H. L. Nefkens u. G. I. Tesser, J. Amer. chem. Soc. 83, 1263 (1961).

[1] R. N. Warrener u. E. N. Cain, Chem. and Ind. 1964, 1989.

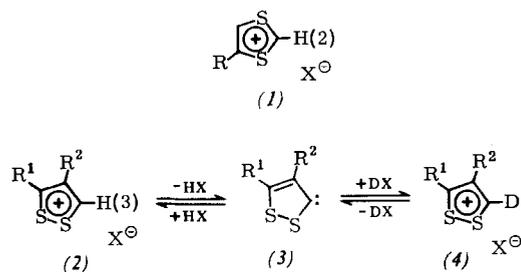
[2] W. Klötzer, Mh. Chem. 95, 1729 (1964).

Protonenaktivität im 1,2-Dithiolium-System

Von Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. E. Futterer und Prof. Dr. A. Lüttringhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

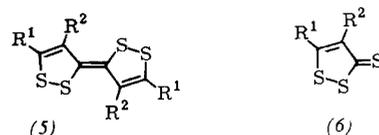
In den 1,3-Dithiolium-Salzen (1) besitzt das H-Atom 2 wie in analogen 1,3-Dihetero-Kationen eine beträchtliche Acidität^[1]. Im Einklang mit den Ergebnissen quantenmechanischer Studien^[2] und einer durch niedrige τ -Werte angezeigten schwachen elektronischen Abschirmung^[3] unterliegen im 1,2-Dithiolium-System (2) ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) die H-Atome 3 und 5 (die Träger-C-Atome sind einem S-Atom benachbart) noch in 10-proz. (v/v) $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}/\text{D}_2\text{O}$ (74 ± 2 °C; 0,5 Mol/l) einem gut meßbaren H/D-Austausch. NMR-spektrometrisch haben wir die in der Tabelle aufgeführten effektiven Halbwertszeiten gemessen.



(a): $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{ClO}_4$
 (b): $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{Br}$
 (c): $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{Cl}$
 (d): $\text{R}^1 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{X} = \text{Cl}$

	$t_{1/2}$ [min]	$\tau_{\text{H}(3)}$ ($\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}$)
(2a)	522 ± 60	-0,57
(2b)	120 ± 10	-0,30
(2c)	200 ± 20	0,01
(2d)	$11,6 \pm 1$	-0,50

Im Einklang mit dem Säure-Base-Gleichgewicht $(2) \rightleftharpoons (3)$ nimmt die Geschwindigkeit des H/D-Austausches mit zunehmender Aktivität an $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}$ ab.



Im Gegensatz zu den 1,3-Dithiolium-Salzen (1) ergeben die 1,2-Dithiolium-Salze (in Acetonitril) bei der Einwirkung von Äthyl-diisopropylamin nicht die Dimeren (5), sondern 3-Thioxo-1,2-dithiole (6) (Ausb. ca. 50 %). Im Hinblick auf die glatte Spaltung der Disulfidbindung durch „Carbene“^[4] ist ein Angriff von (3) auf die Disulfid-Brücke in (2) oder (3) nicht ausgeschlossen. Durch Zusatz von elementarem Schwefel lassen sich die Ausbeuten an (6) beträchtlich (bis zu 97 %) steigern^[5].

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 163]

[1] H. Prinzbach, H. Berger u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 77, 453 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

[2] R. Zahradnik u. J. Koutecký, Coll. czechoslov. chem. Commun. 28, 1117 (1963); G. Bergson, Arkiv Kemi 19, 181 (1962).

[3] H. Prinzbach u. E. Futterer, Adv. heterocyclic Chem. 7 (1966), im Druck.

[4] A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 440 (1929); J. H. Hartenstein, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1961; U. Schmidt u. Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).

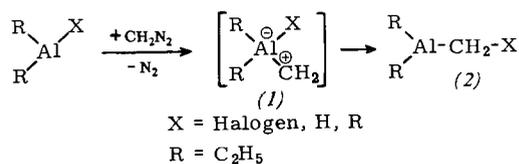
[5] E. Klingsberg, J. org. Chemistry 28, 529 (1963).

Darstellung und Umlagerung von Allyl-alanen

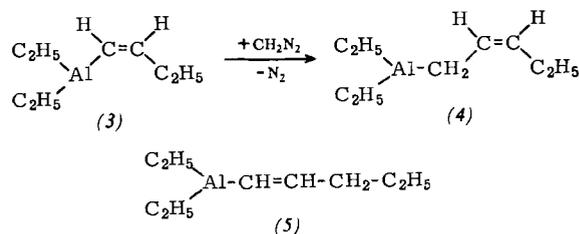
Von Dr. H. Hoberg

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Diazomethan reagiert in Toluol bei -78 °C mit Organoalanen über Al-Ylide (1) zu Produkten (2), in denen einer der Reste am Al-Atom um eine CH_2 -Gruppe verlängert ist^[1].



Die CH_2 -Gruppe schiebt sich bevorzugt zwischen Al und dem elektronegativsten Liganden ein. Entsprechend reagieren Dialkyl-alkenyl-alane (3) (hergestellt aus Triäthylalan und Acetylen^[2]) mit äquimolaren Mengen Diazomethan in Toluol/Anisol (4:1 v/v) bei -78 °C überwiegend an der Al-C(alkenyl)-Bindung, denn bei der Alkohololyse des Produktes entsteht Penten neben Äthan.

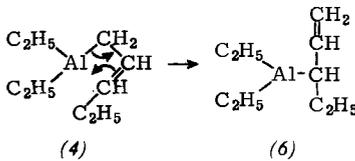


Das Reaktionsprodukt hat jedoch nicht die Konstitution (4), denn bei der Alkohololyse entsteht nicht cis-2-Penten, sondern 1-Penten. Dies würde für die Formel (5) sprechen, aber die Hydrolyse mit D_2O liefert ein Monodeuterio-1-

penten, das an einem gesättigten C-Atom deuteriert ist. Dies kann aus der Lage der CD-Valenzschwingung ($\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich mit Spektren definiert deuterierter Alkene^[3] geschlossen werden.

Läßt man Diazomethan im Überschuß auf (3) einwirken, so entstehen als Folge eines zweiten CH_2 -Einschubs pro Alanmolekül bei der Alkohololyse neben Äthan und 1-Penten noch Propan und vor allem 3-Methyl-1-penten, aber kein n-Hexen. Damit ist eine Isomerisierung (4) \rightarrow (5) auszuschließen.

Die Bildung von 3-Methyl-1-penten bei der Alkohololyse nach Reaktion von (3) mit Diazomethan im Überschuß gibt einen Hinweis auf die Art der Umlagerung. Die 3-Methylgruppe entsteht beim zweiten CH_2 -Einschub, so daß im Anschluß an den ersten CH_2 -Einschub eine Allyl-Umlagerung am Aluminium gemäß (4) \rightarrow (6) eintreten muß.



Eine kürzlich erschienene Arbeit über Allyl-Umlagerungen bei der Addition von Dialkyl-alanen an substituierte 1,3-Diene^[4] stützt unsere Formulierungen.

Eingegangen am 16. Februar 1966 [Z 172]

- [1] H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [2] G. Wilke u. H. Müller, Liebigs Ann. Chem. 629, 222 (1960); G. Wilke u. W. Schneider, Bull. Soc. chim. France 1963, 1462.
 [3] E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 618, 276 (1958); H. W. Schrötter u. E. G. Hoffmann, ibid. 672, 44 (1964).
 [4] J. J. Eisch u. G. R. Husk, J. organomet. Chem. 4, 415 (1965).

Neue Synthese des 1,2,5-Thiadiazols und einiger Derivate

Von Dr. V. Bertini und Prof. Dr. P. Pino

Istituto di Chimica Organica,
 Facoltà di Scienze, Università di Pisa (Italien)

Für das 1,2,5-Thiadiazol ist bisher nur eine fünfstufige Synthese mit niedrigen Ausbeuten bekannt^[1].

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Verwendung von S_4N_4 zur Synthese von Thiadiazolderivaten haben wir mit 70% Ausbeute (bezogen auf S_4N_4) 1,2,5-Thiadiazol ($K_p = 94^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1,5151$, UV: $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,94$) durch zwei- bis dreistündiges Kochen von 0,0434 Mol Äthylendiamin mit 0,0109 Mol S_4N_4 in 45 ml eines Gemisches aus o-, m- und p-Xylol erhalten^[2,3]. Isolierung und Reinigung des 1,2,5-Thiadiazols erfolgten durch Rektifizieren des Reaktionsgemisches, anschließendes Ausfällen als Cd-Salz, Zersetzung des letzteren im Wasserdampfstrom und Aussalzen aus der wäßrigen Lösung mit Na_2SO_4 . Unter gleichen Bedingungen erhielten wir, von 0,0326 Mol 1,2-Diaminopropan und 0,0109 Mol S_4N_4 ausgehend, das 3-Methyl-1,2,5-thiadiazol^[4] ($K_p = 121^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,5053$; UV: $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ m}\mu$ (in H_2O), $\log \epsilon = 3,94$) mit 97% Ausbeute.

Die Synthese von Mono- und Diarylderivaten des 1,2,5-Thiadiazols, die mit niedrigen Ausbeuten durch Reaktion von S_4N_4 mit alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$ ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_{10}\text{H}_7$; $\text{R}' = -\text{H}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$) gelingt^[5], kann bequemer und mit viel höheren Ausbeuten mit den leichter zugänglichen Monoaminen^[6] $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{R}'$ ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = -\text{H}$ oder $-\text{C}_6\text{H}_5$) erreicht werden. Auf diese Weise wurden durch drei- bis vierstündiges Kochen von 0,0325 Mol 2-Phenyläthylamin mit 0,0163 Mol S_4N_4 im Xylol-Gemisch mit 20% Ausbeute 3-Phenyl-1,2,5-thiadiazol (Fp und Misch-Fp = $43-44^\circ\text{C}$) so-

wie aus 0,0163 Mol 1-Amino-1,2-diphenyläthan und 0,0163 Mol S_4N_4 mit 60% Ausbeute das 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol (Fp und Misch-Fp = $85-86^\circ\text{C}$) gewonnen.

Eingegangen am 23. Februar 1966 [Z 169]

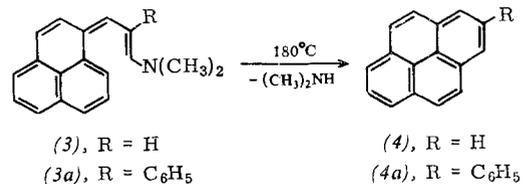
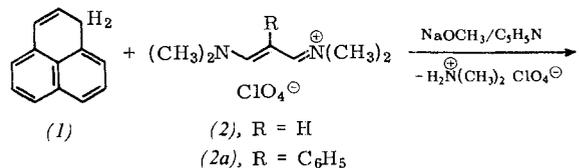
- [1] L. M. Weinstock, Dissertation, University of Indiana; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Mic 58-2974.
 [2] Ital. Patent-Anmeldung Nr. 2204/66 (1. Februar 1966).
 [3] Während in der Literatur [1] die Möglichkeit zur Gewinnung von 3,4-Benzo-1,2,5-thiadiazol durch Reaktion von o-Phenylendiamin mit S_4N_4 kurz erwähnt wird, ist die Reaktion zwischen S_4N_4 und vic-Diaminen mit an aliphatische C-Atome gebundenen Aminogruppen nicht beschrieben.
 [4] G. M. Gill, Dissertation, University of Indiana; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Mic 64-468.
 [5] V. Bertini u. P. Pino, Angew. Chem. 77, 262 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 239 (1965).
 [6] Ital. Patent-Anmeldung Nr. 2203/66 (1. Februar 1966).

Azulen[5,6,7-cd]phenalen, ein neues quasiaromatisches System

Von Doz. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. R. Kirchlechner

Organisch-Chemisches Institut
 der Technischen Hochschule München

In Gegenwart von Natriummethylat kondensiert Phenalen (1)^[1] unter Stickstoff in Pyridin mit den Azacyanin-perchloraten (2) und (2a) mit über 90% Ausbeute zu den tief farbigen „Phenafulvenen“ (3) bzw. (3a): [(3): grünglänzende Nadeln, Fp = $150-151^\circ\text{C}$; $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,53$) in CH_3CN]. Verbindung (3a) erleidet bereits bei der Isolierung Ringschluß zum 2-Phenylpyren (4a), Fp = 166°C ; (3) geht beim Erhitzen in Chinolin oder bei der Sublimation in Gegenwart von Cu-Pulver unter Dimethylamin-Abspaltung mit 80% Ausbeute in Pyren (4) über.



Die Umsetzung von (1) mit Dimethyl-(6-dimethylaminofulvenylmethyl)-iminium-perchlorat (5)^[2] liefert das violette „Phenafulven“-Derivat (6), das mit 60% Ausbeute beim Erhitzen in Chinolin in das mit 1,2-Benzopyren isomere Azulen[5,6,7-cd]phenalen (7) übergeht. Massenspektrum und Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung. Die Ver-

