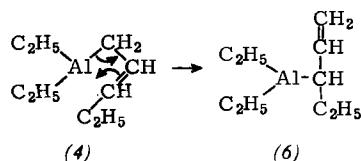


penten, das an einem gesättigten C-Atom deuteriert ist. Dies kann aus der Lage der CD-Valenzschwingung ($\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich mit Spektren definiert deuterierter Alkene^[3] geschlossen werden.

Läßt man Diazomethan im Überschuß auf (3) einwirken, so entstehen als Folge eines zweiten CH₂-Einschubs pro Alanmolekül bei der Alkoholyse 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 Alkoholyse nach Reaktion von (3) mit Diazomethan im Überschuß gibt einen Hinweis auf die Art der Umlagerung. Die 3-Methylgruppe entsteht beim zweiten CH₂-Einschub, so daß im Anschluß an den ersten CH₂-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. Schröter 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 S₄N₄ zur Synthese von Thiadiazolderivaten haben wir mit 70 % Ausbeute (bezogen auf S₄N₄) 1,2,5-Thiadiazol (K_p = 94 °C, n_D²⁵ = 1,5151, UV: $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ m}\mu$, log ε = 3,94) durch zwei- bis dreistündiges Kochen von 0,0434 Mol Äthylendiamin mit 0,0109 Mol S₄N₄ 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 Na₂SO₄. Unter gleichen Bedingungen erhielten wir, von 0,0326 Mol 1,2-Diaminopropan und 0,0109 Mol S₄N₄ ausgehend, das 3-Methyl-1,2,5-thiadiazol^[4] (K_p = 121 °C; n_D²⁵ = 1,5053; UV: $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ m}\mu$ (in H₂O), log ε = 3,94) mit 97 % Ausbeute.

Die Synthese von Mono- und Diarylderivaten des 1,2,5-Thiadiazols, die mit niedrigen Ausbeuten durch Reaktion von S₄N₄ mit alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen R-CH₂-CH₂-R' (R = -C₆H₅, -C₁₀H₇; R' = -H, -C₆H₅) gelingt^[5], kann bequemer und mit viel höheren Ausbeuten mit den leichter zugänglichen Monoaminen^[6] R-CH₂-CH(NH₂)-R' (R = -C₆H₅; R' = -H oder -C₆H₅) erreicht werden. Auf diese Weise wurden durch drei- bis vierstündiges Kochen von 0,0325 Mol 2-Phenyläthylamin mit 0,0163 Mol S₄N₄ im Xylol-Gemisch mit 20 % Ausbeute 3-Phenyl-1,2,5-thiadiazol (Fp und Misch-Fp = 43–44 °C) so-

wie aus 0,0163 Mol 1-Amino-1,2-diphenyläthan und 0,0165 Mol S₄N₄ mit 60 % Ausbeute das 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol (Fp und Misch-Fp = 85–86 °C) gewonnen.

Eingegangen am 23. Februar 1966 [Z 169]

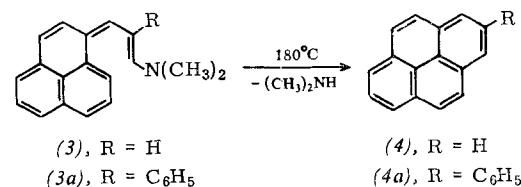
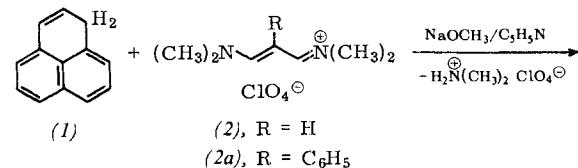
- [1] L. M. Weinstock, Dissertation, University of Indiana; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Mic 58-2974.
- [2] Ital. Patent-Anmeldung Nr. 2204/66 (1. Februar 1966).
- [3] Während in der Literatur [1] die Möglichkeit zur Gewinnung von 3,4-Benzo-1,2,5-thiadiazol durch Reaktion von o-Phenyldiamin mit S₄N₄ kurz erwähnt wird, ist die Reaktion zwischen S₄N₄ 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).

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

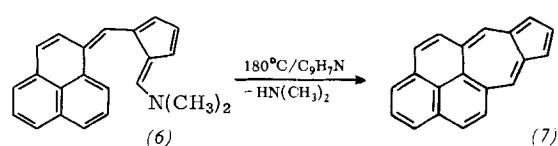
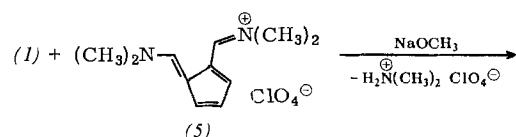
Von Doz. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. R. Kirchlechner

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 tieffarbigen „Phenafulvene“ (3) bzw. (3a). [(3): grünglänzende Nadeln, Fp = 150–151 °C; $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ m}\mu$ (log ε = 4,53) in CH₃CN]. 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-dimethylaminofulvenylmethylene)-iminium-perchlorat (5)^[2] liefert das violette „Phenafulvene“-Derivat (6), das mit 60 % Ausbeute beim Erhitzen in Chinolin in das mit 1,2-Benzpyren isomere Azuleno[5,6,7-cd]phenalen (7) übergeht. Massenspektrum und Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung. Die Ver-



bindung (7) hat ein strukturiertes UV-Spektrum: λ_{max} (in Hexan) = 741 m μ . (log ϵ = 3,21), 702 (3,04), 666 (3,08), 633 (2,87), 614 (2,77), 451 (5,10), 426 (4,60), 316 (5,29).

Mit Maleinsäureanhydrid erfolgt keine Diels-Alder-Addition an (7). Der grüne Kohlenwasserstoff (7) (Blättchen, Fp = 184°C) zeigt bei wesentlich größerer Basizität viele Verwandtschaften mit Azulen. So wird (7) durch Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid in 1-Stellung zu einem violetten Formiminiumsalz substituiert. Mit Aceton in mineral-saurer alkoholischer Lösung bildet (7) ein karmesinrotes Carbonium-Ion, das intensiv gelb fluoresziert.

Eingegangen am 7. März 1966 [Z 173]

[1] V. Boekelheide u. C. E. Larrabee, J. Amer. chem. Soc. 72, 1245 (1950).

[2] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963).

Moleküle treten die sonst bei Steroiden häufig beobachteten unspezifischen Wasserstoffumlagerungen nicht oder in bedeutend geringerem Maß auf. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffbruchstücke, die die Auswertung anderer Spektren sehr erschweren, werden nicht gebildet. Aus dem verschieden starken Rückgang der Intensitätswerte einzelner Ionen mit sinkender Elektronenenergie im Bereich zwischen 20 und 12 eV ergeben sich wertvolle Hinweise auf den Energiebedarf der einzelnen Spaltungsreaktionen.

Eingegangen am 2. März 1966 [Z 170]

[1] 2. Mitteilung. — 1. Mitteilung: G. Spitteler, M. Spitteler-Friedmann u. R. Houriet, Mh. Chem. 97 (1966), im Druck. — Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

[2] G. Spitteler u. M. Spitteler-Friedmann, Liebigs Ann. Chem. 690, 1 (1966).

Massenspektren schwach angeregter Moleküle^[1]

Von Prof. Dr. G. Spitteler und
Dr. Margot Spitteler-Friedmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Wie wir kürzlich zeigen konnten^[2], gelingt es durch Verminderung der Elektronenenergie und gleichzeitige Einschränkung der thermischen Anregungsenergie der Moleküle, massenspektrometrische Abbaureaktionen auf der Stufe primärer oder sekundärer Abbauprodukte abzufangen.

Wir haben dieses Verfahren jetzt zur Untersuchung von Steroiden angewandt. Während bei Verwendung von Elektronen von 70 eV und heißen Ionenquellen (ca. 250°C) die Spektren

Octamethyl-tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,4-dimethanol, ein neues Prismanderivat

Von Prof. Dr. R. Criegee und Dr. R. Askani

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Der „Dewar-phthalsäuredimethylester“ (1)^[1], der 1,4,5,6-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester, gibt mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid bei -30°C in 69-prozentiger Ausbeute Octamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dimethanol (2) (Fp bei schnellem Erhitzen: 136–137°C). (2) lässt sich 5 min lang fast ohne Veränderung auf 200°C erhitzen; bei mehrstündigem Erhitzen auf 200°C bildet sich an Stelle der erwarteten

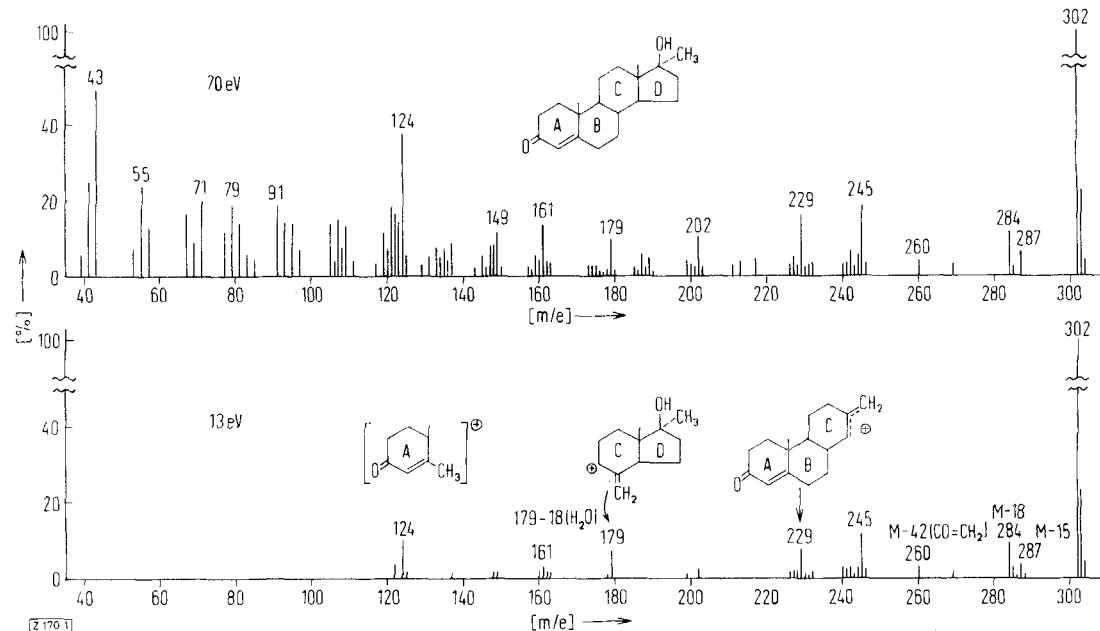


Abb. 1. Massenspektrum des 17α-Methyltestosterons. Der obere Teil der Abbildung zeigt das bei 70 eV aufgenommene Spektrum, der untere Teil das bei 13 eV aufgenommene Spektrum. Die Ionenquellentemperatur betrug in beiden Fällen 70°C (direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle). Eine Erhöhung der Quellentemperatur hat einen bedeutenden Anstieg der Bruchstückbildung und damit eine wesentliche Verschlechterung der Auswertbarkeit der Spektren zur Folge. Das Bruchstück bei $m/e = 245$ entspricht einem 2-Hydroxyprop-2-enyl-Radikal.

von Steroiden und Terpenen durch die Bildung vieler, meist wenig spezifischer Bruchstücke gekennzeichnet sind, werden mit „kalten“ Ionenquellen (ca. 70°C) und Elektronenenergien von 12–20 eV Spektren erhalten, die im allgemeinen nur wenige Schlüsselbruchstücke zeigen und vielfach ebenso charakteristisch sind wie die von Alkaloiden. Bei der Aufnahme der Massenspektren solcher schwach angeregter Mole-

aromatischen Verbindung (3) deren Dehydratisierungsprodukt, das Octamethylphthalan (4). Bei der katalytischen Hydrierung (PtO_2/H_2) in Methanol und bei der Behandlung mit Ozon (-78°C) in Methanol reagiert in (2) nur die weniger behinderte Doppelbindung. Beim Kochen mit p-Toluolsulfinsäure in Benzol verwandelt sich (2) in das Heptamethylinden (5).