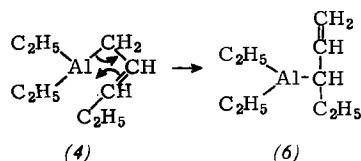


penten, das an einem gesättigten C-Atom deuteriert ist. Dies kann aus der Lage der CD-Valenzschwingung ($\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich mit Spektren definiert deuterierter Alkene^[3] geschlossen werden.

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]

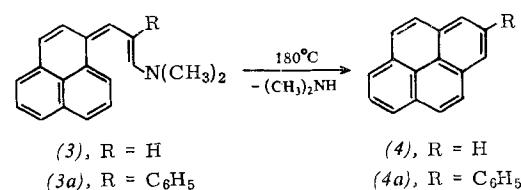
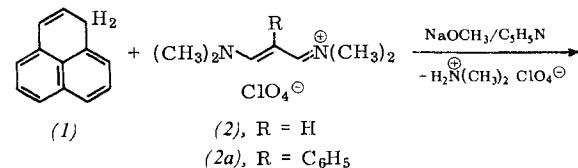
- [1] L. M. Weinstock, Dissertation, University of Indiana; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Mic 58-2974.
- [2] Ital. Patent-Anmeldung Nr. 2204/66 (1. Februar 1966).
- [3] Während in der Literatur [1] die Möglichkeit zur Gewinnung von 3,4-Benzo-1,2,5-thiadiazol durch Reaktion von o-Phenyldiamin mit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

