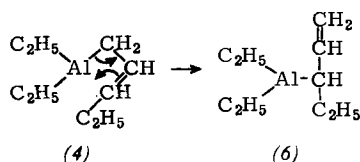


penten, das an einem gesättigten C-Atom deuteriert ist. Dies kann aus der Lage der CD-Valenzschwingung ( $\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich mit Spektren definiert deuterierter Alkene<sup>[3]</sup> geschlossen werden.

Läßt man Diazomethan im Überschuß auf (3) einwirken, so entstehen als Folge eines zweiten  $\text{CH}_2$ -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  $\text{CH}_2$ -Einschub, so daß im Anschluß an den ersten  $\text{CH}_2$ -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<sup>[4]</sup> 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<sup>[1]</sup>.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Verwendung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  zur Synthese von Thiadiazolderivaten haben wir mit 70 % Ausbeute (bezogen auf  $\text{S}_4\text{N}_4$ ) 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  $\text{S}_4\text{N}_4$  in 45 ml eines Gemisches aus o-, m- und p-Xylol erhalten<sup>[2,3]</sup>. 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Unter gleichen Bedingungen erhielten wir, von 0,0326 Mol 1,2-Diaminopropan und 0,0109 Mol  $\text{S}_4\text{N}_4$  ausgehend, das 3-Methyl-1,2,5-thiadiazol<sup>[4]</sup> ( $K_p = 121^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{25} = 1,5053$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ m}\mu$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\log \epsilon = 3,94$ ) mit 97 % Ausbeute.

Die Synthese von Mono- und Diarylderivaten des 1,2,5-Thiadiazols, die mit niedrigen Ausbeuten durch Reaktion von  $\text{S}_4\text{N}_4$  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<sup>[5]</sup>, kann bequemer und mit viel höheren Ausbeuten mit den leichter zugänglichen Monoaminen<sup>[6]</sup>  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{R}'$  ( $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = -\text{H}$  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  $\text{S}_4\text{N}_4$  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 0,0165 Mol  $\text{S}_4\text{N}_4$  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-Phenyldiamin mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  kurz erwähnt wird, ist die Reaktion zwischen  $\text{S}_4\text{N}_4$  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).

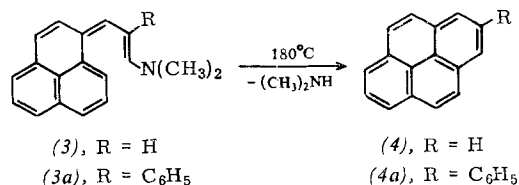
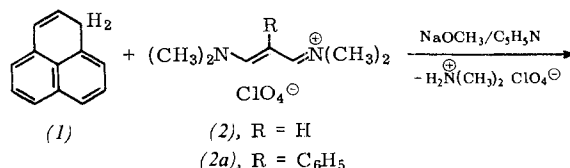
[6] Ital. Patent-Anmeldung Nr. 2203/66 (1. Februar 1966).

## 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)<sup>[1]</sup> 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 =  $150-151^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,53$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ]. Verbindung (3a) erleidet bereits bei der Isolierung Ringschluß zum 2-Phenylpyren (4a), Fp =  $166^\circ\text{C}$ ; (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)<sup>[2]</sup> liefert das violette „Phenafulven“-Derivat (6), das mit 60 % Ausbeute beim Erhitzen in Chinolin in das mit 1,2-Benzpyren isomere Azulen[5,6,7-cd]phenalen (7) übergeht. Massenspektrum und Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung. Die Ver-

