

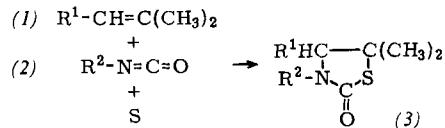
Synthese von 1,3-Thiazolidin-2-onen aus Enaminen, Isocyanaten und Schwefel [1]

Von Dr. habil. K. Ley und Dr. R. Nast

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Professor Eugen Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Enamine (1), Isocyanate (2) und Schwefel addieren sich in meist exothermer Reaktion zu 1,3-Thiazolidin-2-onen (3).



Die besten Ausbeuten (bis zu 90 %) werden erzielt, wenn man den Schwefel zunächst in einem carbonylgruppenhaltigen Lösungsmittel (am besten Dimethylformamid) an das Enamin addiert und das Addukt dann mit dem Isocyanat umsetzt.

Beispiele:

3.5.5-Trimethyl-4-piperidino-1,3-thiazolidin-2-on:

N-Isobutlenylpiperidin (69,5 g) wird 3 Std. mit 16 g Schwefel in 40 ml Dimethylformamid gerührt. Dann tropft man 38,5 g Methylisocyanat ein, wobei die Temperatur auf 60 °C steigt. Man röhrt eine halbe Stunde und kühlt dann auf 10 °C ab. Dabei erstarrt der Kolbeninhalt. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 110 g einer Verbindung, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 114–116 °C schmilzt.

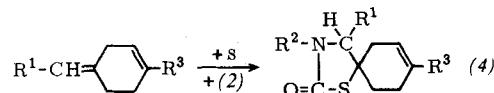
5,5-Dimethyl-3-phenyl-4-(N-pyrrolidinyl)-1,3-thiazolidin-2-on:

In eine Mischung von 60 g Phenylisocyanat, 16 g Schwefel und 100 ml Dimethylformamid lässt man unter Rühren 62,5 g N-Isobutlenylpyrrolidin tropfen. Durch Kühlen hält man die Temperatur bei 35 °C. Während der Reaktion entsteht eine klare Lösung. Bei weiterem Rühren (1/4 Std.) und Kühlen (20 °C) erstarrt der Kolbeninhalt. Man erhält nach dem Absaugen und Trocknen 100 g einer Verbindung, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 117–118 °C schmilzt.

5,5-Dimethyl-3-tosyl-4-(N-pyrrolidinyl)-1,3-thiazolidin-2-on:

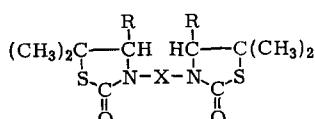
N-Isobutlenylpyrrolidin (31 g) und 8 g Schwefel werden in 60 ml Pyridin 1 Std. bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur tropft man 49 g Tosylisocyanat ein. Die Temperatur steigt rasch an und wird durch Kühlen bei 40 °C gehalten. Man röhrt eine halbe Stunde und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der kristalline Rückstand wird mit Methanol gewaschen und abgesaugt. Man erhält 61 g eines analysenreinen Produktes, das bei 144 °C unter Zersetzung schmilzt.

Mit Derivaten des Aminomethylen-cyclohexans oder -cyclohexens gelangt man zu den Spiroverbindungen (4):

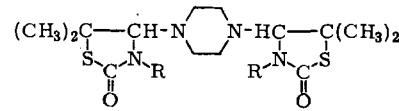


(4), R¹ = Morpholino, R² = C₆H₅, R³ = CH₃; Fp = 200–203 °C
R¹ = Morpholino, R² = C₆H₅, R³ = H; Fp = 168–170 °C

Setzt man Diisocyanate oder Bis-enamine ein, so bilden sich die entsprechenden bicyclischen Verbindungen (5) bzw. (6).



(5), R = Piperidino, X = (CH₂)₆; Fp ab 164 °C (Z.)
R = Piperidino, X = C₆H₄; Fp = 247 °C (Z.)



(6), R = C₆H₅, Fp = 268 °C (Z.)

Eingegangen am 4. Februar 1965 [Z 941]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] Erste Mitteilung über Mehrkomponentenreaktionen.

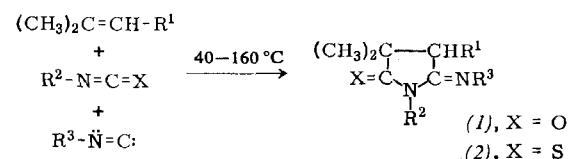
Synthese von Iminopyrrolidonen und Iminothiopyrrolidonen aus Enaminen, Isonitrilen und Isocyanaten oder Isothiocyanaten [1]

Von Dr. habil. K. Ley, Dr. U. Eholzer und Dr. R. Nast

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Professor Eugen Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Enamine reagieren mit Isonitrilen und Isocyanaten oder Isothiocyanaten in polaren Lösungsmitteln mit hohen Ausbeuten zu Iminopyrrolidonen (1) bzw. Iminothiopyrrolidonen (2).



R₁: N-Pyrrolidinyl, Piperidino, Morpholino, Rialheptamino.

R₂: Alkyl, Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, 4-Chlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, Pentachlorphenyl, Alkylphenyl, Tosyl.

R₃: Alkyl, Cycloalkyl; Arylisonitrile, die durch Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyalkyl-, Halogen-, Nitro- oder Phenylazogruppen substituiert sind.

2-Cyclohexylimino-4,4-dimethyl-1-phenyl-3-piperidino-5-pyrrolidone:

Zu 13,9 g N-Isobutlenylpiperidin und 10,8 g Cyclohexylimonitril in 25 ml Dimethylformamid tropft man unter Rühren 11,9 g Phenylisocyanat. Dabei steigt die Temperatur auf 33 °C. Anschließend wird eine halbe Std. auf 50 °C erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 33 g einer Verbindung, die nach dem Umlösen aus Acetonitril bei 95–97 °C schmilzt.

2-tert.-Butylimino-1-(4-chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(N-pyrrolidinyl)-5-pyrrolidone:

N-Isobutlenylpyrrolidin (12,5 g), tert.-Butylimonitril (8,3 g) und 4-Chlorphenylisocyanat (15,4 g) werden in 40 ml Dimethylformamid vereinigt. Dabei steigt die Temperatur auf 62 °C. Beim Abkühlen kristallisieren 30 g einer Verbindung, die nach dem Umlösen aus Acetonitril bei 84–85 °C schmilzt.

2-Cyclohexylimino-4,4-dimethyl-3-(N-pyrrolidinyl)-1-tosyl-5-pyrrolidone:

Zu 12,5 g N-Isobutlenylpyrrolidin und 10,8 g Cyclohexylimonitril in 60 ml Acetonitril tropft man 19,7 g p-Tosylisocyanat. Dabei steigt die Temperatur auf 65 °C. Beim Abkühlen kristallisieren 40 g einer Verbindung, die nach dem Umlösen aus Acetonitril bei 110–113 °C schmilzt.

4,4-Dimethyl-2-(2-methyl-3-nitrophenylimino)-1-phenyl-3-(N-pyrrolidinyl)-5-pyrrolidone:

Zu 25,0 g N-Isobutlenylpyrrolidin und 32,4 g 6-Methyl-3-nitrophenylimonitril in 100 ml Acetonitril tropft man unter Kühlen (Temperatur nicht über 60 °C) 23,8 g Phenylisocyanat. Beim

Abkühlen kristallisieren 65 g einer orangegelben Verbindung, die nach dem Umlösen aus Acetonitril bei 164–165 °C schmilzt.

1-Cyclohexyl-2-cyclohexylimino-4,4-dimethyl-3-(N-pyrrolidinyl)-5-thiopyrrolidon:

Cyclohexylsenföl (28,2 g), Cyclohexylisonitril (20,6 g) und N-Isobutenylpyrrolidin (25 g) werden in 100 ml Dimethylformamid 3 Std. auf 120 °C erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 68 g einer farblosen Verbindung, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 76–77 °C schmilzt.

2-Cyclohexylimino-4,4-dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-3-piperidino-5-thiopyrrolidon:

p-Nitrophenylsenföl (36 g), Cyclohexylisonitril (20,6 g) und N-Isobutenylpiperidin (28 g) werden in 100 ml Acetonitril eine Std. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erhält man hellgelbe Kristalle (77 g), die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 119–120 °C schmelzen.

Cyclohexylimino-3-(N-pyrrolidinyl)-1,4,4-trimethyl-5-thiopyrrolidon:

Methylsenföl (14,6 g), Cyclohexylisonitril (20,6 g) und N-Isobutylpyrrolidin (25 g) werden in 50 ml Acetonitril 6 Std. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 42 g einer Verbindung, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 97–98 °C schmilzt.

4,4-Dimethyl-2-(4-{3-methyl-phenylazo}-2-methyl-phenylimino)-1-(4-nitrophenyl)-3-piperidino-5-thiopyrrolidon:

3,3'-Dimethyl-4-isocyanoazobenzol (47 g), 4-Nitrophenylsenföl (36 g) und N-Isobutenylpiperidin (28 g) werden in 300 ml Acetonitril 3 Std. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 85 g orangerote Kristalle, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 141–142 °C schmelzen.

Verwendet man Bis-enamine oder Diisocyanate als Ausgangsmaterial, so entstehen die entsprechenden bicyclischen Heterocyclen. Die Reaktion besitzt eine außerordentliche Variationsbreite.

Eingegangen am 4. Februar 1965 [Z 942]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

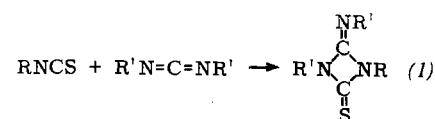
[1] 2. Mitteilung über Mehrkomponentenreaktionen. – 1. Mitteilung: K. Ley u. R. Nast, Angew. Chem. 77, 544 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Juni-Heft (1965).

Synthese von Derivaten des 2-Imino-4-thioxo-1,3-diazetidins durch Cycloaddition von Isothiocyanaten an Carbodiimide

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories, North Haven, Connecticut (USA)

Die Anlagerung von Isothiocyanaten an Carbodiimide ist bisher noch nicht beobachtet worden. Wir fanden, daß man 2-Imino-4-thioxo-1,3-diazetidine (1) in quantitativer Ausbeute erhält, wenn man insbesondere durch elektronensaugende Gruppen (p-Nitrophenyl, Alkyl- oder Arylsulfonyl) substituierte Isothiocyanate und Carbodiimide bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 mit oder ohne Lösungsmittel zusammengibt. Der Ablauf der Reaktion kann



(a), R = p-Nitrophenyl, R' = Isopropyl, Fp = 51–52 °C
 (b), R = p-Nitrophenyl, R' = Cyclohexyl, Fp = 73–75 °C
 (c), R = Methylsulfonyl, R' = Phenyl, Fp = 173–174 °C
 (d), R = p-Tolylsulfonyl, R' = o-Tolyl, Fp = 128–129 °C

IR-spektroskopisch am Verschwinden der Absorptionen in der Region der kumulierten Doppelbindungen (4,7–4,9 μ) und am Auftreten einer neuen C=N-Absorption bei 6,05 μ [für (1a) und (1b)], bei 6,19 μ [für (1c)] oder bei 6,25 μ [für (1d)] verfolgt werden.

Die Struktur der Verbindungen (1) wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Rückspaltung in die Ausgangsstoffe beim Erhitzen in einem inerten Lösungsmittel (o-Dichlorbenzol, 180 °C) sichergestellt. In keinem Fall wurde eine Rückspaltung unter Bildung des unsymmetrisch substituierten Carbodiimids beobachtet. Besonders bei den Verbindungen (1c) und (1d) wäre eine solche Reaktion leicht zu erkennen gewesen, denn Sulfonylisothiocyanate absorbieren bei 5,25 μ, während andere Isothiocyanate bei 4,9 μ absorbieren.

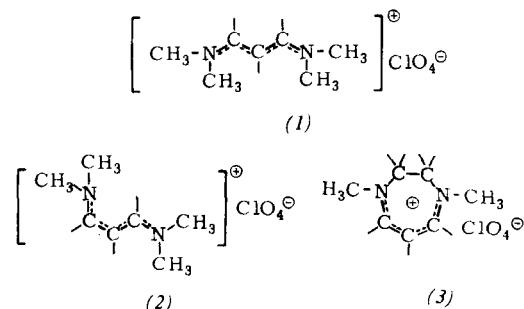
Eingegangen am 26. März 1965 [Z 951]

Zur photochemischen trans-cis-Umlagerung einfacher Polymethinfarbstoffe. Bestimmung der Konfiguration mit Hilfe der Oszillatorenstärke

Von Prof. Dr. G. Scheibe, Dr. J. Heiß und Dipl.-Chem. K. Feldmann

Gruppe „Strukturchemie“ und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Farbstoffe mit Polymethinketten können in verschiedenen Konfigurationen auftreten, die sich beim Einstrahlen in die Hauptabsorptionsbande reversibel ineinander umwandeln [1,2]. Bei einfachen Polymethinfarbstoffen wurde die all-trans-Form wahrscheinlich gemacht und die photochemisch erzeugte Konfiguration als mono-cis-Form angesprochen [3]. Man darf annehmen, daß im angeregten Singulettzustand zwei Molekülteile zu einer Verdrehung um 90° gegenüberneigen, so daß es bei Rückkehr des Moleküls in den Grundzustand nahezu gleich wahrscheinlich ist, die all-trans- oder eine mono-cis-Form zu erreichen. Falls diese Ansicht richtig ist, muß sich eine Quantenausbeute – bezogen auf eine der beiden Formen – von maximal 0,5 ergeben. Es wurde tatsächlich eine Quantenausbeute von 0,5 mit einem Fehler von ± 0,1 gemessen [4]. Die Quantenausbeute war innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 130 und 220 °K temperaturunabhängig, so daß eine Photoumlagerung über metastabile Zwischenzustände der beiden Formen sehr unwahrscheinlich ist. An dem einfachen Trimethincyanin (1) konnte die Konfiguration der photochemisch erzeugten mono-cis-Form (2) dadurch gesichert werden, daß eine di-cis-Form (3) synthetisch festgelegt wurde und die Oszillatorenstärken für die Hauptbanden berechnet wurden (siehe Tabelle).



| | (1) | (2) | (3) |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| $\tilde{\nu}_{00} [\text{cm}^{-1}]$ | 31 800 0,63 | 29 400 0,47 | 28 400 0,27 |

Dabei stellte sich heraus, daß sich die Oszillatorenstärke nach dem Verfahren von H. Kuhn [5] in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen läßt, wenn der von H. Kuhn theoretisch abgeleitete Faktor 2 nicht berücksichtigt wird. Ferner zeigt der Vergleich mit früheren Ergebnissen,