

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-pyrrolidiny)-5-thiopyrrolidon:

Cyclohexylsenföl (28,2 g), Cyclohexylisocyanid (20,6 g) und N-Isobutyrylpyrrolidin (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), Cyclohexylisocyanid (20,6 g) und N-Isobutyrylpiperidin (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-pyrrolidiny)-1,4,4-trimethyl-5-thiopyrrolidon:

Methylsenföl (14,6 g), Cyclohexylisocyanid (20,6 g) und N-Isobutyrylpyrrolidin (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-isocyanazobenzol (47g), 4-Nitrophenylsenföl (36 g) und N-Isobutyrylpiperidin (28 g) werden in 300 ml Acetonitril 3 Std. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 85 g orangefarbene Kristalle, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 141–142 °C schmelzen.

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

Eingegangen am 4. Februar 1965 [Z 942]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

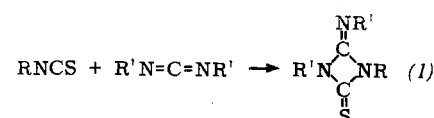
[1] 2. Mitteilung über Mehrkomponentenreaktionen. — 1. Mitteilung: K. Ley u. R. Nast, Angew. Chem. 77, 544 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Juni-Heft (1965).

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 zusammenmixt. 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.

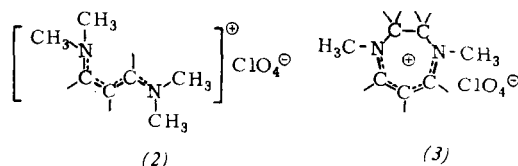
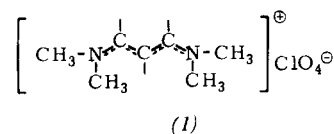
Eingegangen am 26. März 1965 [Z 951]

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° gegeneinander neigen, 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 $\pm 0,1$ 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 f der Hauptbanden berechnet wurden (siehe Tabelle).



	(1)	(2)	(3)
$\bar{\nu}_{00}$ [cm ⁻¹]	31 800	29 400	28 400
f	0,63	0,47	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,

daß die Oszillatorenstärke nahezu unabhängig davon ist, ob der Chromophor teilweise in einen aromatischen Ring eingebaut ist oder nicht [6].

Darstellung von (3) [7]:

Äquimolare Mengen methanolischer Lösungen von 3-(N-Methylanilino)-prop-2-en-1-yliden-methyl-phenylammonium-perchlorat und N,N'-Dimethyläthylendiamin werden zu einer großen Menge siedenden Methanols im Laufe einiger Stunden zutropft (Endkonzentration ca. 0,003 Mol/l). Die aus der eingegengten Lösung (ca. 25:1) mit Äther gefällte Substanz (3) wird mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Fp = 99,5 °C.

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 969]

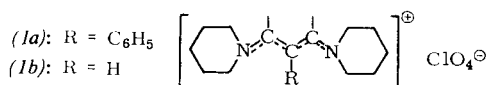
- [1] F. Baumgärtner, E. Günther u. G. Scheibe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 570 (1956); G. Scheibe, Chimia 15, 10 (1961).
 [2] F. Dörr, J. Kotschy u. H. Kausen, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 11 (1965).
 [3] W. Hoppe u. F. Baumgärtner, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 108, 328 (1957).
 [4] J. Heiss, Dissertation, Technische Hochschule München, 1964.
 [5] H. Kuhn, Helv. chim. Acta 34, 1308 (1951).
 [6] G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, Angew. Chem. 73, 383 (1961).
 [7] K. Feldmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1964.

Photochemische Umlagerung eines Trimethincyaninfarbstoffs aus einer all-trans-Form in eine mono-cis- und di-cis-Form

Von Dr. J. Heiß und Dipl.-Chem. K. Feldmann

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

Ein Cyaninfarbstoff der Form (1a) [1] zeigt überraschenderweise die gleiche Absorption wie der Farbstoff (1b) ohne



Phenylsubstitution in meso-Stellung, abgesehen vom praktisch additiven Spektrum des Benzols (= Phenylrest) um 40000 cm⁻¹ [siehe Abb. 1: (1b) und (1a₁)]. Hieraus muß ge-

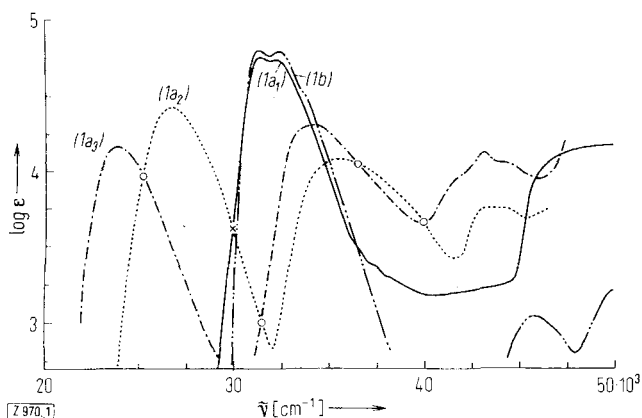


Abb. 1. Absorptionsspektren der Trimethincyaninfarbstoffe (1a) [(1a₁): all-trans-Form; (1a₂): mono-cis-Form; (1a₃): di-cis-Form] und (1b) [all-trans-Form].
 x isobest. Punkt zwischen (1a₁) und (1a₂);
 o isobest. Punkte zwischen (1a₂) und (1a₃).

schlossen werden, daß der Phenylring nicht in der Farbstoffebene liegt, sondern senkrecht dazu steht, und daher keine Resonanz zwischen seinem π-Elektronensystem und dem des Cyaninsystems eintritt. Bestrahlt man den Farbstoff in der Hauptabsorptionsbande, so tritt wie in früher untersuchten Fällen [2] unter Verschwinden der Hauptabsorptionsbande eine neue, aber ungewöhnlich stark langwellig verschobene Bande auf [vgl. Abb. 1: (1a₂).] Dies läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß – wie bei den unsubstituierten offenkettigen Cyaninen – zuerst eine mono-cis-Form gebildet wird und sich der Phenylring dann infolge der nun günstigeren sterischen Verhältnisse in die Farbstoffebene dreht. Die dadurch mögliche Resonanz hat eine über die allgemein für mono-cis-Formen der Trimethincyanine (Δν̄ ≈ 2500 cm⁻¹) [3] hinausgehende langwellige Verschiebung von 4700 cm⁻¹ zur Folge. Strahlt man nun in die neue Bande ein, so tritt eine weitere langwellig verschobene Bande auf [vgl. Abb. 1: (1a₃)], die der di-cis-Form zugeordnet werden muß. Dies konnte durch Synthese der entsprechenden sterisch festgelegten di-cis-Form bewiesen werden [4]. Für beide völlig reversible Umwandlungen konnten isobestische Punkte festgestellt werden. Die Extinktion des ursprünglichen Farbstoffs (1a₁) nimmt nach der Umlagerung an der Stelle seiner Hauptabsorptionsbande um nahezu 2 Zehnerpotenzen ab. Dies läßt sich sehr gut beobachten, da das Absorptionsmaximum von (1a₁) mit dem Absorptionsminimum des neuen Farbstoffs recht genau zusammenfällt [bei 32000 cm⁻¹: (1a₁) all-trans: ε = 54000; (1a₂) mono-cis: ε = 680]. Farbstoffe dieser Art könnten als passiver Q-Switch zur Erzeugung von Riesenimpulsen mit Lasern Bedeutung erlangen [5].

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 970]

- [1] Für den Farbstoff danken wir Herrn Doz. Dr. C. Jutz.
 [2] F. Baumgärtner, E. Günther u. G. Scheibe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 60, 570 (1956).
 [3] J. Heiss, Dissertation, Technische Hochschule München 1964.
 [4] Vgl. G. Scheibe, J. Heiß u. K. Feldmann, Angew. Chem. 77, 545 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Juni-Heft (1965).
 [5] Z. B. F. P. Schäfer u. W. Schmidt, Z. Naturforsch. 19a, 1019 (1964).

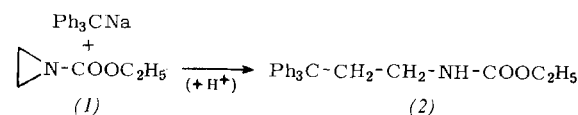
β-Aminoäthylierung CH-acider Verbindungen mit N-Acylaziridinen

Von Dr. H. Stamm

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

N-Acylierte Aziridine reagieren mit Basen unter Ringöffnung [1].

Wir fanden, daß Tritylnatrium, dargestellt aus Triphenylmethan und Naphthalin-Natrium, in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur mit 1-Äthoxycarbonyl-aziridin (1) zum N-Äthoxycarbonyl-3.3.3-triphenylpropylamin (2) reagiert (Ausbeute 30%).



Das Produkt kristallisiert aus Cyclohexan je nach Konzentration in einer von zwei Modifikationen (Fp = 126–128 °C und Fp = 133–134 °C), deren IR-Spektren in KBr nicht identisch sind, wohl aber in CCl₄ (ν_{C=O} in CCl₄: 1727 cm⁻¹).

