

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-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), Cyclohexylisocyanid (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-pyrrolidiny)-1,4,4-trimethyl-5-thiopyrrolidon:

Methylsenföl (14,6 g), Cyclohexylisocyanid (20,6 g) und N-Isobutenylpyrrolidin (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-Isobutenylpiperidin (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

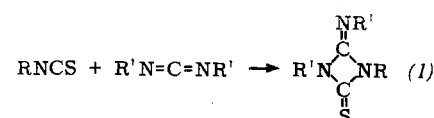
[1] 2. Mitteilung über Mehrkomponentenreaktionen. — 1. Mitteilung: K. Ley u. R. Nast, Angew. Chem. 77, 544 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Juni-Heft (1965).

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 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.

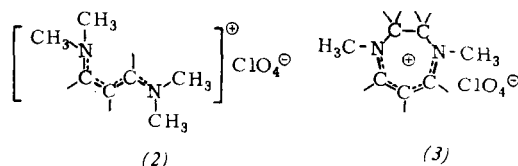
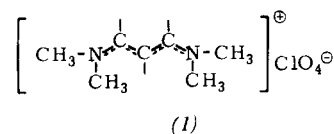
Eingegangen am 26. März 1965 [Z 951]

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° 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,