

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]

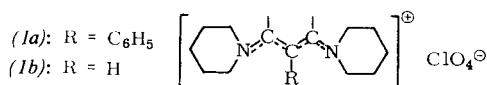
- [1] F. Baumgärtner, E. Günther u. G. Scheibe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 570 (1956); G. Scheibe, Chimia 15, 10 (1961).
 [2] F. Dörr, J. Kotschy u. H. Kausen, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 11 (1965).
 [3] W. Hoppe u. F. Baumgärtner, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, 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-

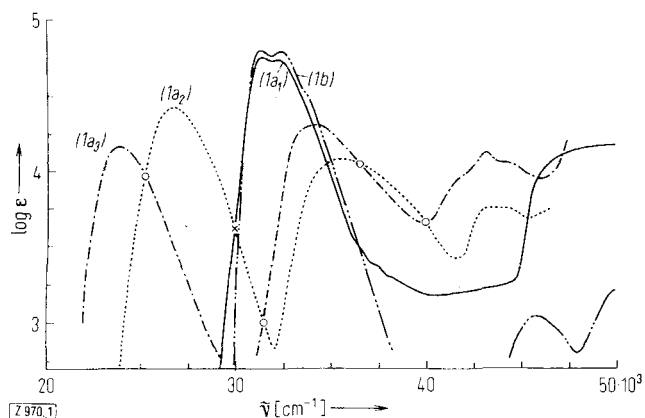


Abb. 1. Absorptionsspektren der Trimethincyaninfarbstoffe (1a) [(1a₁): all-trans-Form; (1a₂): mono-cis-Form; (1a₃): di-cis-Form] und (1b) [all-trans-Form].
 x isobest. Punkt zwischen (1a₁) und (1a₂);
 o isobest. Punkte zwischen (1a₂) und (1a₃).

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).

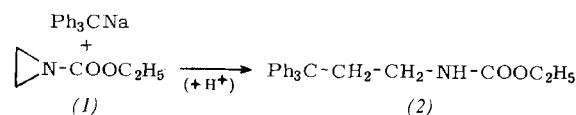
β-Aminoäthylierung CH-acider Verbindungen mit N-Acylaziridinen

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).

