

Isothiocyanate und deren synthetische Bildner. III. Synthese und Studium der Struktur der substituierten Cinnamoylisothiocyanate

^aP. KRISTIÁN, ^aM. DZURILLA und ^bŠ. KOVÁČ

^a*Institut für organische Chemie der P. J. Šafárik-Universität,
Košice*

^b*Institut für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1*

Eingegangen am 5. Juni 1968

In der Arbeit werden die Herstellung, sowie die infraroten und ultravioletten Spektren der substituierten Cinnamoylisothiocyanate dargestellt. Aus dem Studium der infraroten Spektren der synthetisierten Derivate folgt die lineare Korrelation zwischen $\nu(\text{C}=\text{O})$ bzw. $\Delta\nu_{1/2}(\text{C}=\text{O})$ und den Konstanten σ . Die Werte der infraroten und ultravioletten Absorptionsspektren der Cinnamoylisothiocyanate weisen auf die Erscheinung eines markanten +M-Effekts der NCS-Gruppe in den eingeführten Verbindungen hin. Es wird über den gegenseitigen Einfluß der Substituenten auf die Lage und den Charakter der Absorptionsbanden der eingeführten Verbindungen diskutiert.

This paper deals with the synthesis and infra-red and ultra-violet spectral data of the substituted cinnamoylisothiocyanates. From this study results the linear correlation between $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\Delta\nu_{1/2}(\text{C}=\text{O})$ and constants σ . The infra-red and ultra-violet spectral data suggest the appearance of a strong +M-effect of NCS group of studied compounds. The reciprocal influence of the substituents on the position and character of the absorption bands of these compounds is discussed.

In unseren früheren Arbeiten beabsichtigten wir in erster Reihe die Synthese, Struktur und die biologische Wirksamkeit der aromatischen Isothiocyanate mit der NCS-Gruppe, die unmittelbar an den aromatischen Ring gebunden ist, zu studieren [1–4]. Viel geringere Aufmerksamkeit wurde bis heute den Eigenschaften der Acylisothiocyanate gewidmet. Die Verbindungen dieses Typs werden wegen ihrer großen Affinität ihrer NCS-Gruppe zu den Reaktionen Ad_N heute breit in verschiedenen Additions- und Cycloadditionsreaktionen angewendet [5, 6].

Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß auch die biologische Wirksamkeit der Isothiocyanate mit Reaktionen dieses Typs zusammenhängt, nämlich mit Blockierung der SH-, NH_2 -, bzw. OH-Gruppen der Eiweißstoffe, haben wir vorausgesetzt, daß die erhöhte Reaktivität der NCS-Gruppe der Acylisothiocyanate sich durch Erhöhung ihrer biologischen Wirksamkeit erweisen könnte.

Benzoylisothiocyanate, die als Grundtyp der aromatischen Acylisothiocyanate betrachtet werden dürfen, wurden durch ihre beträchtliche Unbeständigkeit in polaren Lösungen charakterisiert, womit ihr biologisches Screening erheblich erschwert wurde. Aus diesem Grund haben wir als Modellstoffe substituierte Cinnamoylisothiocyanate gewählt, bei welchen wir eine partielle Herabsetzung ihrer Reaktivität durch Fernhaltung der Acylisothiocyanatgruppe von dem aromatischen Ring mittels

der Äthylengruppe vorausgesetzt haben. Die eingeführten Verbindungen erschienen auch von dem Standpunkt des Studiums der Struktur und der Möglichkeit der Erscheinung des +M-Effekts der NCS-Gruppe interessant. In unserer früheren Arbeit [7] haben wir für die NCS-Gruppe den mesomeren Effekt ($\sigma_M = -0,33$) aus den ermittelten Werten $\sigma_I(\text{NCS})$ (spektrophotometrisch) und $\sigma_P(\text{NCS})$ (potentiometrisch) berechnet. Dagegen wurde dieser Effekt nicht eindeutig bei dem Studium der infraroten Absorptionsspektren der aromatischen Isothiocyanate beobachtet. Deshalb haben wir versucht dieses Problem an den erwähnten Modellverbindungen zu untersuchen, in welchen die NCS-Gruppe unmittelbar an die stark polare Carbonylgruppe gebunden ist, wobei sie alle Voraussetzungen hat ihren mesomeren Effekt zu beweisen. Auf diese Möglichkeit haben als erste *Ham* und *Willis* [8] in ihrer Arbeit hingewiesen, die sich mit dem Studium des infraroten Absorptionsspektrums des Benzoylisothiocyanats befaßten.

Von der Gruppe der Cinnamoylisothiocyanate wurden bis heute nur Cinnamoylisothiocyanat und α -Brom-cinnamoylisothiocyanat synthetisiert [9].

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese der substituierten Cinnamoylisothiocyanate und das Studium ihrer infraroten und ultravioletten Absorptionsspektren zwecks Untersuchung der Struktur und biologischer Wirksamkeit dieser Stoffe (die biologische Wirksamkeit wird anderswo besprochen).

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe zur Synthese der Cinnamoylisothiocyanate wurden die entsprechenden Cinnamoylchloride angewendet, die durch die Wirkung des Thionylchlorids auf die substituierte Zimmtsäure gewonnen wurden [10]; diese wurden nach der Doebner-Synthese hergestellt [11].

Tabelle 1

Übersicht der synthetisierten Isothiocyanate

| Nr. | Verbindung | Summenformel | M | Ber./gef. | | Ausbeute % | Fp. °C | λ_{\max} log ϵ CH ₃ OH |
|-----|-----------------------------------|--|--------|-----------|-------|------------|----------------|--|
| | | | | % N | % S | | | |
| 1 | Cinnamoyl-ITC | C ₁₀ H ₇ NOS | 183,24 | 7,39 | 16,91 | 57,1 | 41—43* | 200 |
| 2 | 3-Br-cinnamoyl-ITC | C ₁₀ H ₆ BrNOS | 268,15 | 7,25 | 16,82 | 56,9 | (Petroläther) | 4,40 |
| | | | | 5,22 | 11,93 | | 32—33 | — |
| 3 | 4-Br-cinnamoyl-ITC | C ₁₀ H ₆ BrNOS | 268,15 | 5,31 | 11,82 | 76,8 | (Petroläther) | — |
| | | | | 5,22 | 11,93 | | 106—108 | 304 |
| 4 | 4-CH ₃ -cinnamoyl-ITC | C ₁₁ H ₉ NOS | 203,27 | 5,26 | 11,76 | 70,4 | (Petroläther) | 4,48 |
| | | | | 6,88 | 15,74 | | 46—47 | 285 |
| 5 | 4-CH ₃ O-cinnamoyl-ITC | C ₁₁ H ₉ NO ₂ S | 219,27 | 6,69 | 16,66 | 73,4 | (Petroläther) | 4,47 |
| | | | | 6,38 | 14,60 | | 47—48 | 324 |
| 6 | 3-NO ₂ -cinnamoyl-ITC | C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₃ S | 234,24 | 6,49 | 14,74 | 64,6 | (Petroläther) | 4,40 |
| | | | | 11,96 | 13,68 | | 118,5—119,5 | 268 |
| 7 | 4-NO ₂ -cinnamoyl-ITC | C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₃ S | 234,24 | 12,01 | 13,77 | 71,1 | (n-Heptan) | 4,49 |
| | | | | 11,96 | 13,68 | | 145—147 | 308 |
| | | | | 12,02 | 13,54 | | (Äther—Toluol) | 4,49 |

ITC — Isothiocyanat.

*Nach der Literatur [9], Fp. = 40—41°C.

Herstellung der substituierten Cinnamoylisothiocyanate

Zur Lösung von 0,005 Mol des substituierten Cinnamoylchlorids im 50 ml wasserfreien Benzol wird 0,025 Mol Bleirhodanid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß 2 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit wird das in der Reaktion entstandene Bleichlorid abgesaugt und die Benzollösung an einer Aluminiumoxidkolonne gereinigt. Benzol wird im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert und das rohe Produkt zweimal aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Die synthetisierten Isothiocyanate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Messung der infraroten Spektren

Die infraroten Absorptionsspektren der Cinnamoylisothiocyanate (0,05 M im Chloroform p. a.) wurden mit dem zweistrahligen Spektrophotometer UNICAM SP-100 G im Bereich 1600—2400 cm^{-1} in Küvetten von Dicke 0,2 mm gemessen.

Im Bereich 1600—2000 cm^{-1} wurden die infraroten Spektren der Zimmtsäure, des Cinnamoylchlorids und Cinnamoylisothiocyanats im Schwefelkohlenstoff bei Konzentration 0,005 M in Küvetten von Dicke 0,1 mm gemessen. Das Gerät wurde mit Hilfe von einer Polystyrolfolie 10 μm kalibriert. Die Genauigkeit der Ablesung der Wellenzahlen ist $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ mit Ausnahme des Gebietes 1900—2300 cm^{-1} , wo diese infolge der großen Halbbreite der Bande $\nu_{\text{as}}(\text{NCS}) \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Die infraroten Absorptionsspektren der Cinnamoylisothiocyanate wurden auch mit dem zweistrahligen Spektrophotometer UR-10 Zeiss gemessen und zwar im Bereich 400 bis 3600 cm^{-1} im Chloroform bei Konzentration 6,7 g/l. Das Gerät wurde mit Hilfe von einer Polystyrolfolie 25 μm kalibriert. Die Genauigkeit der Ablesung der Wellenzahl war $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, Dicke der Küvette mit KBr-Spalten 0,427 mm.

Messung der ultravioletten Spektren

Die ultravioletten Spektren wurden mit dem Spektrophotometer VSU-1 (Zeiss) bei $20^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ im Methanol gemessen. Dicke der Küvette war 10 mm. Die Absorbanz im Gebiet der Maxima wurde je 2 nm, in anderen Gebieten je 5 nm gemessen: Es wurden die Konzentrationen von $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ angewendet.

Diskussion

In der Arbeit wird die Herstellung von 6 bis jetzt nicht beschriebenen substituierten Cinnamoylisothiocyanaten beschrieben. Diese wurden *via* Thiocyanatmethode hergestellt und zwar durch Reaktion des Bleirhodanids mit den entsprechenden substituierten Cinnamoylchloriden im Benzol. Aus der Tabelle 1 folgt, daß die Ausbeuten der Cinnamoylisothiocyanate nicht von dem Charakter des Substituenten abhängig sind, eher aber von der Möglichkeit der Isolation aus dem Reaktionsgemisch. Cinnamoylisothiocyanate mit einem niedrigeren Schmelzpunkt werden im Laufe der Zeit dunkel, wobei ihre partielle Zersetzung stattfindet.

Die Anwesenheit einer verhältnismäßig intensiven Absorptionsbande in den Spektren der untersuchten Isothiocyanate im Gebiet von 980 cm^{-1} ermöglicht zu behaupten, daß es sich um *trans*-Isomere (Tabelle 2) handelt. Die Bande ist charakteristisch für disubstituierte *trans*-Olefine (äußere Ebene Deformationsvibra-

tionen der C—H-Bindungen) [12]. Auf die Anwesenheit der *trans*-Isomere darf man auch aus dem Vergleich der ultravioletten Spektren der Cinnamoylisothiocyanate mit den Spektren der *cis*- und *trans*-Isomere der Zimmtsäure urteilen. *K*-Banden der *trans*-Isomere sind intensiver und absorbieren bei höheren Wellenlängen als *cis*-Isomere [13].

Tabelle 2

Werte der infraroten Spektren der substituierten Cinnamoylisothiocyanate [cm^{-1}]*

| Nr. | Verbindung | C=C | | | C=O | | | NCS** | | | $\nu(\text{C—H})_{\text{trans}}$ | σ |
|-----|-----------------------------------|-------|-------------------|------------|-------|-------------------|------------|-------|-------------------|------------|----------------------------------|----------|
| | | ν | $\Delta\nu_{1/2}$ | ϵ | ν | $\Delta\nu_{1/2}$ | ϵ | ν | $\Delta\nu_{1/2}$ | ϵ | | |
| 1 | Cinnamoyl-ITC | 1623 | 13,0 | 370 | 1688 | 37,0 | 570 | 1967 | 84,0 | 735 | 981 | 0,00 |
| 2 | 3-Br-cinnamoyl-ITC | 1625 | 12,7 | 270 | 1693 | 32,3 | 510 | 1968 | 86,5 | 690 | 982 | 0,39 |
| 3 | 4-Br-cinnamoyl-ITC | 1625 | 12,5 | 410 | 1691 | 34,4 | 560 | 1968 | 86,0 | 750 | 981 | 0,23 |
| 4 | 4-CH ₃ -cinnamoyl-ITC | 1623 | 12,6 | 380 | 1687 | 36,0 | 560 | 1967 | 87,0 | 740 | 983 | -0,14 |
| 5 | 4-CH ₃ O-cinnamoyl-ITC | 1624 | 15,0 | 270 | 1686 | 37,5 | 570 | 1970 | 83,0 | 740 | 983 | -0,26 |
| 6 | 3-NO ₂ -cinnamoyl-ITC | 1633 | 13,5 | 220 | 1695 | 29,8 | 520 | 1965 | 87,5 | 580 | 978 | 0,70 |
| 7 | 4-NO ₂ -cinnamoyl-ITC | 1635 | 10,6 | 280 | 1697 | 30,6 | 480 | 1965 | (98,0) | 600 | 981 | 0,80 |

ITC — Isothiocyanat.

*Im Chloroform gemessen.

**In allen Fällen wird eine weitere Bande bei 2020 cm^{-1} beachtet. Wert in Klammern ist nur approximativ in Folge Überdeckung der Bande bei 1965 cm^{-1} durch die Bande bei 2020 cm^{-1} .

In dem untersuchten Gebiet der infraroten Absorptionsspektren kommen für die synthetisierten Cinnamoylisothiocyanate charakteristische drei Absorptionsbanden vor, die mit der Struktur dieser Verbindungen zusammenhängen. Die Absorptionsbande im Gebiet 1620 cm^{-1} entspricht einer mit dem aromatischen Ring konjugierten $\nu(\text{C=C})$ -Bindung, die zweite Bande im Gebiet 1690 cm^{-1} entspricht $\nu(\text{C=O})$ der Carbonylgruppen und die dritte breite Komplexabsorptionsbande im Gebiet $1900\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$ entspricht $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$.

Aus dem Vergleich der infraroten Absorptionsspektren der synthetisierten Derivate folgt, daß bei Cinnamoylisothiocyanaten eine erhebliche Verschiebung $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ zu den niedrigeren Frequenzen im Vergleich mit Arylisothiocyanaten ($\Delta\nu_{\text{as}}(\text{NCS}) = 100 \text{ cm}^{-1}$) [2] stattfindet. Wenn wir auch zulassen, daß bei unmittelbar an die Carbonylgruppe gebundener NCS-Gruppe auch andere Faktoren als nur elektronische zur Geltung kommen (sterischer Effekt, Solvent-Effekt u. a.), darf man bei so großen Unterschieden doch nicht die polaren Effekte der eingeführten Gruppen, nämlich ihre mesomere Interaktion, ausschließen.

Aus den Ergebnissen ergibt sich weiter, daß die Substituenten an dem aromatischen Ring der Cinnamoylisothiocyanate die Lage dieser Absorptionsbande nicht beeinflussen, was wahrscheinlich hauptsächlich ihrer erheblichen Entfernung von den eingeführten Funktionsgruppen zugeschrieben werden kann.

In Weiterem untersuchten wir den Einfluß der Substituenten auf die Vibrationsfrequenzen der Carbonylgruppen $\nu(\text{C=O})$ der synthetisierten Verbindungen. Wir fanden dabei, daß eine lineare Korrelation zwischen $\nu(\text{C=O})$ und den Hammett-Kon-

stanten existiert (Tab. 2, Abb. 1). Eine analoge lineare Relation ist auch für die Halbbreite der Bande $\Delta\nu_{1/2}(\text{C}=\text{O})$ zu beobachten (Tab. 2, Abb. 2). Aus dem Vergleich dieser Relationen folgt weiter indirekt die Abhängigkeit zwischen den Vibrationsfrequenzen und den Halbbreiten der Bande (s. die Richtungskonstanten der eingeführten Abhängigkeiten). So, z. B. die Substituenten mit +M-Effekt im Einklang mit Änderung der Elektronendichte an der Carbonylgruppe verursachen Verschiebun-

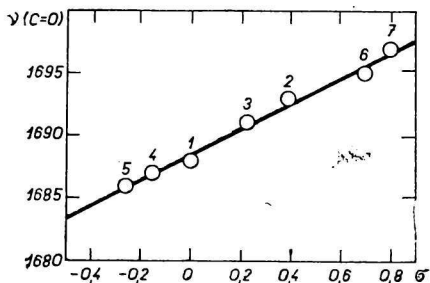


Abb. 1. Abhängigkeit der Vibrationsfrequenzen $\nu(\text{C}=\text{O})$ an σ -Konstanten der substituierten Cinnamoylisothiocyanate.

$$\rho = 10,2443; r = 0,9948.$$

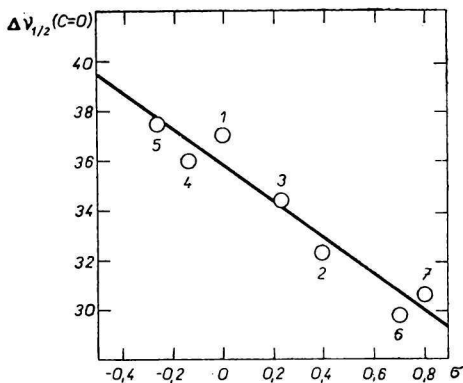


Abb. 2. Abhängigkeit der Halbbreite der Absorptionsbande $\Delta\nu_{1/2}(\text{C}=\text{O})$ an σ -Konstanten der Cinnamoylisothiocyanate.

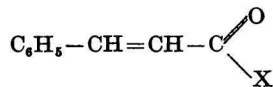
$$\rho = -7,3258; r = 0,9661.$$

gen $\nu(\text{C}=\text{O})$ zu den niedrigeren Wellenzahlen, während die Halbbreiten der Banden $\Delta\nu_{1/2}(\text{C}=\text{O})$ von höheren Werten sind. Proportional mit den Werten $\Delta\nu_{1/2}(\text{C}=\text{O})$ ändern sich auch die Intensitäten der Absorptionsbanden. Trotz der linearen Korrelation sind doch Unterschiede der Vibrationsfrequenzen $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei den untersuchten Verbindungen verhältnismäßig gering $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ 11 cm^{-1} , was nicht an Vibrationsfrequenzen $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ markant erscheint. Zu gewissen Verschiebungen kommt es nur bei den Substituenten mit erheblich unterschiedlichen mesomeren, bzw. induktiven Effekten, z. B. der Unterschied zwischen 4-Nitro- und 4-Methoxycinnamoylisothiocyanat beträgt $\Delta\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ 5 cm^{-1} . Trotz der Tatsache, daß die Vibrationsfrequenzen $\nu(\text{C}=\text{C})$ der Cinnamoylisothiocyanate keine lineare Korrelation mit den Hammett-Konstanten ausweisen, folgt aus den Angaben in Tabelle 2, daß unter Einfluß der Substituenten diese die gleichen Verschiebungen wie die Carbonylgruppen zeigen, was im Einklang mit der Struktur dieser Verbindungen ist.

Vom Standpunkt der Untersuchung des +M-Effekts der NCS-Gruppe erwies es sich als interessant auch die Vibrationsfrequenzen $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Cinnamoylisothiocyanats mit weiteren Cinnamoylderivaten mit bekannter mesomerer, bzw. induktiver Wirkung zu vergleichen. Für die Vibrationen $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Carbonylverbindungen von Typ $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$ gilt, daß, wenn X ein Substituent mit herrschendem -I-Effekt ist, die Verschiebung $\nu(\text{C}=\text{O})$ zu höheren Wellenzahlen stattfindet, während bei Substituenten mit +M-Effekt die Frequenzen sich in umgekehrter Richtung verschieben. Als Standardstoff für aliphatische Carbonylverbindungen

Tabelle 3

Werte der infraroten und ultravioletten Spektren der Cinnamoylderivate



| Nr. | Substituent X | $\nu(\text{C}=\text{O})^*$ cm^{-1} | $\lambda_{\text{max}}^{**}$ nm | $\log \epsilon$ |
|-----|-------------------|--|-----------------------------------|-----------------|
| 1 | H— | — | 285 | 4,31 |
| 2 | CH ₃ — | 1676 | — | — |
| 3 | Cl— | 1756 | 277 | 4,36 |
| 4 | OH— | 1688 | 270 | 4,33 |
| 5 | NCS | 1691 | 290 | 4,44 |

*Im Schwefelkohlenstoff gemessen (Wert $\nu(\text{C}=\text{O})$ von Benzalacetone wurde aus der Literatur [16] übernommen).

**Im Methanol gemessen.

wurde aliphatisches Keton $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3-$) mit sog. „Normalwert“ $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1715 cm^{-1} gewählt und in bezug auf diesen Wert wurden die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Werte der anderen Derivate verglichen [14]. Im Falle der Cinnamoylderivate wurde analogisch als Standardstoff Benzalacetone gewählt (Tabelle 3). Aus den in Tabelle 3 angeführten Angaben ist der herrschende -I-Effekt der NCS-Gruppe in bezug auf die Verschiebung $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Cinnamoylderivate zu den höheren Wellenzahlen im Vergleich mit Benzalacetone deutlich. Andererseits, bei Vergleich $\nu(\text{C}=\text{O})$ des

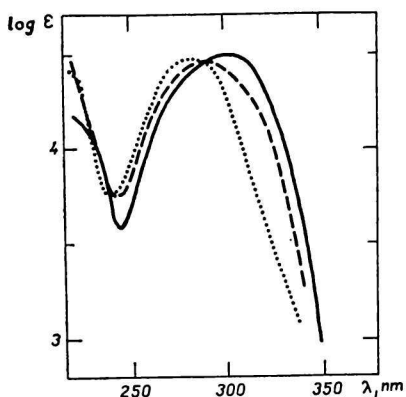


Abb. 3. Ultraviolette Spektren der Cinnamoylisothiocyanate im Methanol bei Konzentration $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ gemessen.

— 4-Brom-cinnamoylisothiocyanat,
 --- Cinnamoylisothiocyanat,
 ... 4-Methyl-cinnamoylisothiocyanat.

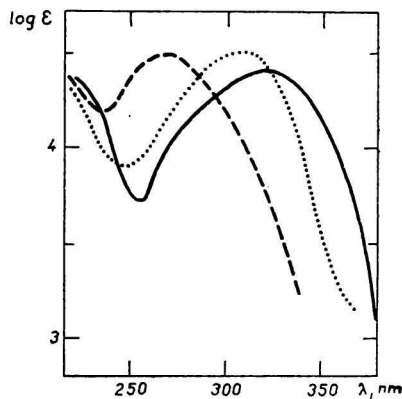
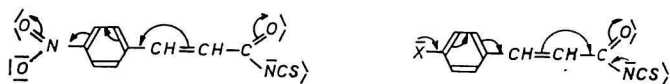


Abb. 4. Ultraviolette Spektren der Cinnamoylisothiocyanate im Methanol bei Konzentration $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ gemessen.

— 4-Methoxy-cinnamoylisothiocyanat,
 --- 3-Nitro-cinnamoylisothiocyanat,
 ... 4-Nitro-cinnamoylisothiocyanat.

Cinnamoylisothiocyanats mit $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Cinnamoylchlorids handelt es sich um eine Verschiebung zu den niedrigeren Wellenzahlen, was auf deutlichere Erscheinung des +M-Effekts der NCS-Gruppe, als die des Halogens hinweist. Diese Tatsache ist im Einklang mit den Werten +M-, bzw. mit den des -I-Effekts der NCS-Gruppe ($\sigma_{\text{M}}(\text{NCS}) -0,33$, $\sigma_{\text{I}}(\text{NCS}) +0,71$) [7] im Vergleich mit den Werten +M-, bzw. mit den des -I-Effekts des Chlors ($\sigma_{\text{M}}\text{Cl} -0,24$, $\sigma_{\text{I}}\text{Cl} +0,41$) [15].

Die ultravioletten Absorptionsspektren der substituierten Cinnamoylisothiocyanate sind in Abb. 3 und 4 angeführt und Werte ihrer Absorptionsmaxima und Logarithmen der Extinktionskoeffizienten sind in den Tabellen 1 und 3 zusammengestellt. Aus den spektralen Angaben ergibt sich, daß die eingeführten Verbindungen im Gebiet von 268—324 nm ein Absorptionsmaximum großer Intensität ausweisen ($\log \varepsilon = 4,45$). Diese Absorptionsbande ist in der Literatur gewöhnlich als K-Bande bezeichnet und entspricht dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Systems. Große Unterschiede in Werten λ_{max} einzelner Derivate weisen auf erhebliche Empfindlichkeit dieser Absorptionsbande in bezug auf den Charakter des Substituenten hin. Aus der Tabelle 1 folgt weiter, daß die Substituenten mit +M-Effekt in *p*-Lage bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande infolge der mesomeren Interaktion mit dem entsprechenden konjugierten System verursachen. Im Falle des 4-Nitroderivats



kann man die bathochrome Verschiebung so erklären, daß die Nitrogruppe als stärkerer Elektronenakzeptor im Vergleich mit Carbonylgruppe die Richtung der Konjugation ändert (Schema 1). Desto mehr erscheint dann die Konjugation der NCS-Gruppe mit der Carbonylgruppe als zweites konjugiertes System (vergleiche mit Verschiebung $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ dieses Derivats in den infraroten Absorptionsspektren). Bei 3-Nitrocinnamoylisothiocyanat dessen NO_2 -Gruppe an konjugiertem System nur mittels ihres -I-Effekts erscheinen kann, kann man dagegen in bezug auf unsubstituierten Derivat die hypsochrome Verschiebung beobachten.

Aus dem Vergleich der Absorptionsmaxima der Cinnamoylisothiocyanate mit Cinnamaldehyd, Cinnamoylchlorid und Zimmtsäure kann man sehen, daß nur Cinnamoylisothiocyanat in bezug auf Cinnamaldehyd bathochrome Verschiebung ausweist, was die Folge des +M-Effekts der NCS-Gruppe, sowie der Verlängerung der Konjugation sein kann (Tabelle 3).

Wir danken Dipl.-Ing. C. Peciar aus der Analytischen Abteilung des Chemischen Instituts der Slowakischen Akademie der Wissenschaften für die Durchführung der Analysen und Frau V. Hainová für die Messung der ultravioletten Spektren.

Literatur

1. Kristián P., Kováč Š., Antoš K., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29**, 2507 (1964).
2. Antoš K., Martvoň A., Kristián P., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **31**, 3737 (1966).
3. Drobnička E., Zemanová M., Nemeč P., Kristián P., Antoš K., Hulka A., *Appl. Microbiol.* **15**, 710 (1967).

4. Kristián P., Kováč Š., Antoš K., Hulka A., *Chem. Zvesti* **16**, 542 (1962).
5. Kristián P., Dröbnica L., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **31**, 1333 (1966).
6. Huisgen R., Morikawa M., Brestow D. S., Grashey R., *Chem. Ber.* **100**, 1602 (1967).
7. Kristián P., Kováč Š., Hritzová O., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
8. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 393 (1960).
9. Augustus E., Dixon M. D., *J. Chem. Soc.* **69**, 855 (1896).
10. Jones L. W., Mason J. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2534 (1927).
11. Doebner O., *Ber.* **35**, 1136 (1902).
12. Orr S. F. D., *Spectrochim. Acta* **8**, 218 (1956).
13. Mangini A., Montanari F., *Gazz. Chim. Ital.* **88**, 1081 (1958).
14. Silverstein R. M., Bassler G. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, S. 87. J. Wiley, New York 1967.
15. Exner O., *Chem. Listy* **53**, 1307 (1959).
16. Kronenberg M. E., Hawinga E., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 17 (1965).

Übersetzt von K. Tihlárík