

HÖHER ANELLIERTE TRIMETHYLINDOLINOSPIROPYRANE

C.Schiele, D.Hendriks und M.Ruch⁺
Forschungsinstitut der TELEFUNKEN AG Ulm / Do.

(Received 28 June 1966)

Die Synthese von Trimethylindolinospiropyranen beschränkte sich bis jetzt offensichtlich auf relativ einfach darzustellende Systeme. So sind aus dieser Reihe bisher auch lediglich die Spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindoline]⁽¹⁾ und Spiro[1,3,3-trimethylindolin-2,3'-(3'H)naphtho[2,1-b]pyrane]⁽¹⁾ bekannt. Um nun erweiterte Kenntnisse bezüglich der Eigenschaften höher anellierter Spiropyrane dieser Reihe zu erhalten, wurden die im folgenden beschriebenen Verbindungen in Analogie zu Angaben von Wizinger und Wenning⁽¹⁾ durch Kondensation der entsprechenden Oxyaldehyde mit Fischer'scher Base erstmals dargestellt. Mit Ausnahme der Darstellung des Spiro[1,3,3-trimethylindolin-2,2'-(2'H)naphtho[1,2-b]pyrans] verliefen die Kondensationen glatt, wie aus der nachfolgenden kurzen Beschreibung der Versuche entnommen werden kann.

Spiro[1,3,3-trimethylindolin-2,2'-(2'H)naphtho[1,2-b]pyran]

Hier wurde bei der Kondensation von 1-Oxynaphthaldehyd⁽²⁾ mit Fischer'scher Base ein hellrot gefärbtes Rohspiran erhalten, das, aus Petroläther umkristallisiert, weisse Kristallnadeln mit einem Schmp. von 189-190° lieferte. Ihre Schmelze war rotviolett. Ausbeute 30% d.Th. Unseren Befunden nach wurde die gewünschte Verbindung jedoch nicht erhalten, sondern nur deren von Koelsch⁽²⁾ erstmals beschriebenes Kondensationsprodukt mit

⁺ Teil einer Ingenieurarbeit für das Technikum für Chemie
und Physik Prof.Dr.Grübler, Isny

einem weiteren Molekül Fischer'scher Base.

$C_{35}H_{36}N_2O$ (500,64) Ber.: C 83,97 H 7,26 N 5,60
Gef.: C 84,40 H 7,35 N 5,60

Molekulargewicht: 509 (vaporometrisch in Benzol)

IR-Spektrum (KBr): 1654 (C=C); 1323,1306 (C-N); 1231 C-O);
938 ($C_{Spiro-O}$); 806,749,746,739 (ν_{CH})

Längeres Ausheizen der erhaltenen Bisverbindung über P_2O_5 in der Trockenpistole bei der Temperatur siedenden Xylols führte zu einem tief dunkellila gefärbten Produkt, dessen Analysenwerte sich denen der Monoverbindung näherten, das dem IR-Spektrum nach jedoch immer noch mit Bisprodukt verunreinigt war.

$C_{23}H_{21}NO$ (327,43) Ber.: C 84,37 H 6,46 N 4,28
Gef.: C 83,50 H 6,39 N 4,40

Spiro[1,3,3-trimethylindolin-2,3'-(3'H)anthraceno
[2,1-b]pyran]

Die Kondensation des nach Jain und Seshadri⁽³⁾ dargestellten 2-Oxyanthraldehyd(1) vom Schmp. 164-165° verlief zögernd, da sich der Oxyaldehyd in Äthanol nicht gut löste. Die beim Abkühlen der Lösung ausfallenden gelbbraunen Kristalle wurden aus Petroläther umkristallisiert. Die daraufhin in Form gelber Blättchen anfallende Substanz zeigte einen Schmp. von 208-209°, ihre Schmelze war rotviolett. Ausbeute 60% d.Th.

$C_{27}H_{23}NO$ (377,45) Ber.: C 85,90 H 6,14 N 3,72
Gef.: C 86,36 H 6,25 N 3,70

IR-Spektrum (KBr): 1648 (C=C); 1304 (C-N); 1243 (C-O); 939
($C_{Spiro-O}$); 805,743,733,730 (ν_{CH})

Spiro[1,3,3-trimethylindolin-2,2'-(2'H)phenanthreno
[2,1-b]pyran]

Die bei der Kondensation des nach Jain und Seshadri⁽³⁾ dargestellten 2-Oxyphenanthrenaldehyd(1) vom Schmp. 174-175° mit Fischer'scher Base anfallenden gelben Kristalle wurden aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert und lieferten dabei das gewünschte Produkt in Form weisser Nadeln, die unter

Rotfärbung bei 226-227° schmolzen. Ausbeute 65% d.Th.

$C_{27}H_{23}NO$ (377,45) Ber.: C 85,90 H 6,14 N 3,72

Gef.: C 86,40 H 6,20 N 3,71

IR-Spektrum (KBr): 1642 (C=C); 1309 (C-N); 1250 (C-O); 937
(C_{Spiro}-O); 820,811,753,747 (ν_{CH})

Spiro[1,3,3-trimethylindolin-2,3'-(3'H)phenanthreno
[3,4-b]pyran]

Die wiederum nach Wizinger und Wenning⁽¹⁾ erfolgte Kondensation des nach Jain und Seshadri⁽³⁾ dargestellten 3-Oxyphenanthrenaldehyd(4) vom Schmp. 134-135° mit Fischer'scher Base lieferte ein rotes Rohspiran, das nach Kristallisation aus Petroläther leicht rosa gefärbte Mikrokriställchen vom Schmp. 182-183° lieferte. Ihre Schmelze war dunkelrot. Die Ausbeute betrug 22% d.Th.

$C_{27}H_{23}NO$ (377,45) Ber.: C 85,90 H 6,14 N 3,72

Gef.: C 85,44 H 5,95 N 3,70

IR-Spektrum (KBr): 1651 (C=C); 1301 (C-N); 1243 (C-O); 983
(C_{Spiro}-O); 825,805,761,751,736,725 (ν_{CH})

Da der zuletzt von uns eingesetzte 3-Oxyphenanthrenaldehyd(4) eine starke Abweichung im Schmelzpunkt zu Literaturangaben aufwies, werden die beiden nach Gattermann-Adams aus den entsprechenden Phenolen dargestellten o-Oxyphenanthrenaldehyde abschliessend charakterisiert.

2-Oxyphenanthrenaldehyd(1)

Das gewünschte Produkt fiel nach der Reinigung über das Bisulfidaddukt in fahlgelben mikrokristallinen Nadelchen vom Schmp. 168-170° an. Jain und Seshadri⁽³⁾ geben einen Schmp. von 170-172° an. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Methanol 9:1 als Fließmittel hatte der Aldehyd einen Schmp. von 174-175°.

$C_{15}H_{10}O_2$ (222,23) Ber.: C 81,03 H 4,54

Gef.: C 81,40 H 4,52

IR-Spektrum (KBr): um 3500 breit und sehr schwach (OH); 1660,
1633 (C=O); 822,742 (ν_{CH})

3-Oxyphenanthrenaldehyd(4)

Der Aldehyd fiel nach der Reinigung über das Bisulfitaddukt zunächst gelblichweiss amorph an und zeigte einen Schmp. von 130-133°, der nach Jain und Seshadri⁽³⁾ bei 98° liegen soll. Nach Säulenchromatographie unter den angegebenen Bedingungen zeigte der in leicht gelblichen Nadeln anfallende Aldehyd einen Schmp. von 134-135°.

C₁₅H₁₀O₂ (222,23) Ber.: C 81,03 H 4,54

Gef.: C 81,45 H 4,54

IR-Spektrum (KBr): um 3330 (OH); 1621 (C=O); 1215 (C-O);
832,739 (CH)

Unser Dank gilt abschliessend Herrn G. Arnold für die vergleichenden IR-Daten, Herrn Prof. Dr. K. Fränz für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- (1) R. Wizinger und H. Wenning,
Helv. chim. Acta 23, 247 (1940)
- (2) C. F. Koelsch und W. R. Workman,
J. Amer. Chem. Soc. 74, 6288 (1952)
- (3) A. C. Jain und T. R. Seshadri,
J. Sci. Industr. Res. 15B, 61 (1956)