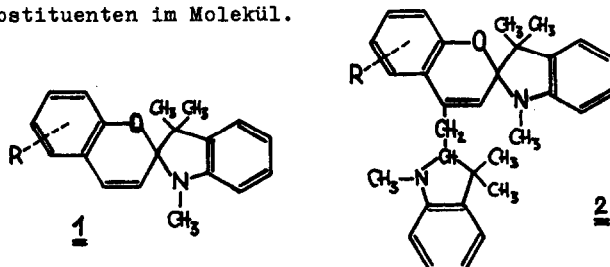


6- UND 7-SUBSTITUIERTE
 SPIRO[2H-1-BENZOPYRAN-2,2'-1',3',3'-TRIMETHYLINDOLINE]

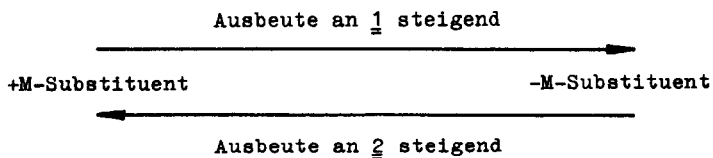
C.Schiele, G.Arnold und A.Wilhelm
 Forschungsinstitut der TELEFUNKEN AG Ulm/Donau

(Received 11 August 1966)

Untersuchungen an 6- und 7-substituierten Spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolinen] 1 die durch Kondensation der entsprechenden Oxyaldehyde mit Fischer'scher Base nach Wizinger⁽¹⁾ erhalten werden, zeigten einen deutlich erkennbaren Zusammenhang zwischen der Art des erhaltenen Kondensationsproduktes und der Natur des Substituenten. Es ergab sich eine immer stärkere Bildung des von Koelsch⁽²⁾ als Kondensationsprodukt mit einem weiteren Molekül Fischer'scher Base beschriebenen Spiro-4-(2-methylen-1,3,3-trimethylindoliny)-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolins] 2 beim Vorhandensein von +M-Substituenten im Molekül.



Die Beobachtungen über den Einfluss des Substituenten lassen sich dabei schematisch wie folgt zusammenfassen:



Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte aus der Auswertung der IR-Spektren von 1 erhalten werden, da sich aus ihnen eine mit den Elektronendonatoreigenschaften des Substituenten zunehmende Polarisierung des Pyranringes (a) ableiten liess. Für den Übergang von der Br- zur CH₃-Substitution in 6-Stellung bzw. der Cl- zur CH₃-Substitution in 7-Stellung beispielsweise zeigen sich folgende Frequenzgänge: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1641 \rightarrow 1651, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1259 \rightarrow 1251, $\nu(\text{C}_{\text{Spiro}}-\text{O})$ 953 \rightarrow 965 cm⁻¹ bzw. $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1638 \rightarrow 1642, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1265 \rightarrow 1271, $\nu(\text{C}_{\text{Spiro}}-\text{O})$ 959 \rightarrow 972 cm⁻¹. Hierbei erscheint interessant, dass die Struktur des zwitterionischen "Spirains" (b) in der polarisierten Struktur (a) bereits latent vorhanden ist. Experimentell konnte beim Übergang zu einem stärkeren



Elektronendonator am Beispiel des mit β -Resorcyaldehyd und Fischer'scher Base unternommenen Versuches zur Darstellung von 1 (R= 7-OH) festgestellt werden, dass nur noch 2 (R= 7-OH) gebildet wird. 2 (R= 7-OH) fällt bereits nach kurzem Stehen eines solchen Ansatzes (je 0,1 Mol in 50 ml C₂H₅OH) in leicht exothermer Reaktion nahezu quantitativ an.

Spiro-4-(2-methylen-1,3,3-trimethylindolinyl)-7-hydroxy-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolin] 2 (R= 7-OH):

Rosagefärbte Nadelchen vom Schmp. 106-107^o (rote Schmelze) nach wiederholtem Waschen mit Methanol

C₃₁H₃₄N₂O₂ (466,60) Berechnet: C 79,79 N 6,00

Gefunden: C 79,06 N 6,01

Molekulargewicht: 457 (vaporometrisch in Benzol)

IR-Spektrum (KBr): 3580,3520,3440 (OH); 1658 (C=C); 1237 (C=O); 1324,1310 (C=N); 981 (C_{Spiro}-O); 743 (ν CH)

Perchlorat von 2 (R= 7-OH):

Aus Methanol orangefarbene Mikrokriställchen vom Schmp. 167 bis 168^o (dunkelorange Schmelze)

$C_{31}H_{36}N_2O_2](ClO_4)_2$ (667,52) Ber.: C 55,78 N 4,20 Cl 10,64
 Gef.: C 56,10 N 4,29 Cl 10,88
 IR-Spektrum (KBr): 3400 (OH); 3050 (N^+H); 1632,1617 (C=C);
 1533 (C=O); 1307,1296 (=C-N); 1272 (C=N);
 1117,1089,637,630 (ClO_4); 766 cm^{-1} (ν_{CH})

Durch Behandeln des Perchlorates mit NH_4OH wird daraus wieder 2 (R= 7-OH) erhalten. 2 (R= 7-OH) ist thermisch labil; erfolgt die Kondensation unter Erwärmen des Ansatzes, so ist in jedem Falle nur ein unreines tiefrotes Produkt zu erhalten, das dem IR-Spektrum nach (starke polare C=O um 1520 cm^{-1}) im wesentlichen die zwitterionische Struktur (b) besitzt. Ein derartiges tiefrotes, dünn-schichtchromatographisch uneinheitliches Produkt resultiert auch beim Erhitzen von 2 (R= 7-OH) mit hochsiedenden Lösungsmitteln.

Literaturverzeichnis

- (1) R.Wizinger und H.Wenning, Helv.chim.Acta 23, 247 (1940)
 O.Chaudé, Cah.phys. 50, 17; 51, 6; 52, 3 (1954)
 (2) C.F.Koelsch und W.R.Workman, J.Am.chem.Soc. 74, 6288 (1952)