



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 CH<sub>3</sub>-Substitution in 6-Stellung bzw. der Cl- zur CH<sub>3</sub>-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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. 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  $\beta$ -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 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 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<sup>o</sup> (rote Schmelze) nach wiederholtem Waschen mit Methanol

C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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<sub>Spiro</sub>-O); 743 ( $\nu$ CH)

Perchlorat von 2 (R= 7-OH):

Aus Methanol orangefarbene Mikrokriställchen vom Schmp. 167 bis 168<sup>o</sup> (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<sup>+</sup>H); 1632,1617 (C=C);  
 1533 (C=O); 1307,1296 (=C-N); 1272 (C=N);  
 1117,1089,637,630 (ClO<sub>4</sub>); 766 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CH</sub>)

Durch Behandeln des Perchlorates mit NH<sub>4</sub>OH 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<sup>-1</sup>) im wesentlichen die zwitterionische Struktur (b) besitzt. Ein derartiges tiefrotes, dünnschichtchromatographisch 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)