

ZUR STRUKTUR DER PHOTOCROMEN FORM DES SPIRO-6-NITRO-
[2H-1-BENZOPYRAN-2,2'-1',3',3'-TRIMETHYLINDOLINS]

Cajetan Schiele und Günther Arnold
AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut Ulm

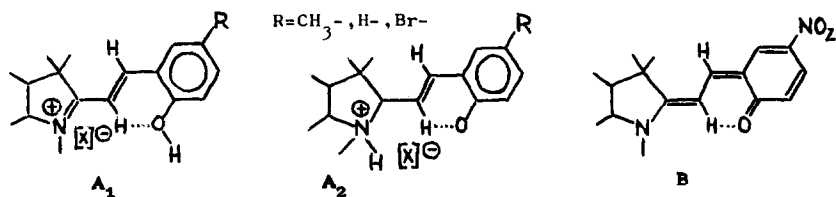
(Received 26 January 1967)

Bei den in 6-Stellung CH_3 -, Br- und NO_2 -substituierten Trimethylindolinobenzopyranen zeigt die 6- NO_2 -Verbindung ein aus der Reihe fallendes Verhalten, weil im Gegensatz zum konformen Absorptionsverhalten der Verbindungen in saurer Lösung nach UV-Bestrahlung der genannten, in Polystyrol eingebetteten Spiropyrane lediglich bei ihr das Auftreten einer außergewöhnlich langwellig verschobenen Bande zu erkennen ist. Auch beim Lösen der genannten Verbindungen in Dioxan/Methanol 3:1 oder reinem CH_3OH zeigt nur die 6- NO_2 -Verbindung ausgeprägte Solvatochromie; das beobachtete Bandenmaximum ist nahezu identisch mit dem nach UV-Bestrahlung erhaltenen.

Unsere heutigen Kenntnisse über das Verhalten von Verbindungen dieses Typs gehen im wesentlichen auf die Arbeiten von Hirshberg, Fischer et al. ⁽¹⁻⁸⁾ zurück; allgemein wird für das Entstehen der farbigen Formen bei Spiropyranen das Vorliegen einer Mesomerie zwischen einer ionoiden und einer chinoiden Grenzstruktur postuliert.

Wir konnten nun vor kurzem ⁽⁹⁾ zeigen, daß die Bildung der von Koelsch ⁽¹⁰⁾ als Kondensationsprodukt mit einem weiteren Molekül Fischer'scher Base erkannten Spiro-4-(2-methylen-1,3,3-trimethylindoliny)-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindoline] von der Natur des Substituenten am benzoiden System beeinflußt wird; aufgrund der von uns erhaltenen IR- und UV-Daten sind wir der Ansicht, daß das bei der zu beobachtenden Solvatochromie wie auch bei UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur charakteristische Verhalten des Spiro-6-nitro-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolins] nicht dem Normverhalten von Trimethylindolinobenzopyranen entspricht.

Vergleicht man das in Tabelle 1 zusammengefaßte, unter verschiedenen Bedingungen für die Aufnahme der Absorptionsspektren beobachtete Verhalten der hier genannten Trimethylindolinobenzopyrane, so kann aus den erhaltenen Daten (falls man ihrer Auswertung die vorherrschenden Ansichten zugrunde legt) ziemlich eindeutig abgeleitet werden, daß zumindest in saurer Lösung das postulierte Gleichgewicht



zwischen ionoider und chinoider Struktur nicht besteht; die beobachtete Absorption sollte vielmehr allein den ionischen Strukturen A₁ oder A₂ zuzuschreiben sein.

TABELLE 1

6-Substituent	CH ₃ -	H-	Br-	NO ₂ -
langwelligste Bande in saurer Lösung*	22500	23200	23000	24600 cm ⁻¹
Bande nach UV-Bestrahlung in Pvac+CBr ₃ CH ₂ OH	22600		23100	18200** cm ⁻¹
Bande nach UV-Bestrahlung in Polystyrol	keine***	keine***		18200 cm ⁻¹
Solvatochromie	kaum	kaum	kaum	18500-18200 cm ⁻¹

* in 60 ml Dioxan + 30 ml CH₃OH + 10 ml 1-n-HClO₄

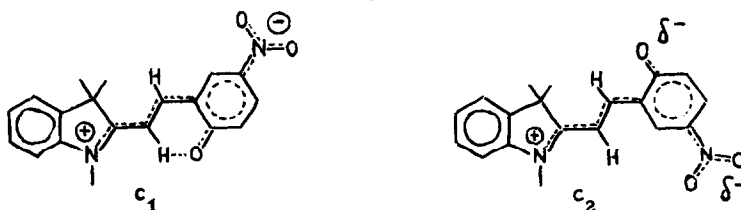
** tritt nur kurzzeitig auf, geht über nach 24500 cm⁻¹

*** im vermessenen 350 bis 750-nm-Bereich

Auch nach UV-Bestrahlung der in Polyvinylacetat unter Zugabe eines festen Halogendonators eingebetteten Verbindungen bei Raumtemperatur sind, wie Tabelle 1 ausweist, im Normalfalle die Strukturen A₁ oder A₂ für die beobachtete farbige Form anzunehmen, während für die 6-Nitroverbindung offensichtlich zunächst das Vorliegen in einer B entsprechenden oder B ähnlichen Struktur angenommen werden muß.

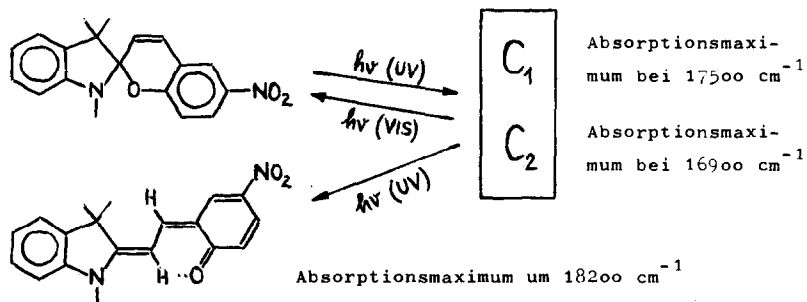
Zur Ermittlung der Struktur der photochromen Form des Spiro-6-nitro-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolins] und zur Klärung der Natur der bei 18200 cm^{-1} zu beobachtenden Bande führten wir nun IR-Messungen durch, bei denen sich an der in einem Polystyrolfilm auf einem KBr-Preßling aufgetragenen Verbindung folgende Beobachtungen machen ließen:

Mit dem durch das Verschwinden der "Spiropyranbande" um 954 cm^{-1} angezeigten Aufbruch des Pyranringes bei UV-Bestrahlung (wobei gleichzeitig das Auftreten einer breiten Absorptionsbande mit Maxima bei 16900 und 17500 cm^{-1} registriert wird) läßt sich eine Ladungsdichtehomogenisierung im System beobachten (Verschwinden der $\nu(\text{C}=\text{C})$ um 1655 cm^{-1}). Im Benzolring verschwindet die $\nu(\text{CH})$ um 809 cm^{-1} ; da der Substitutionstyp jedoch erhalten bleibt, muß diese Beobachtung als Indiz für Änderungen in der Lage der Bindungen im Ring angesehen werden, wofür auch das Auftreten neuer Banden um 1594 , 1460 und 1160 cm^{-1} spricht. Neben einer Frequenzabnahme und Intensitätsänderungen in den Valenzschwingungen der Nitrogruppe ($1525 \rightarrow 1518\text{ cm}^{-1}$, $1342 \rightarrow 1339\text{ cm}^{-1}$) ist vor allem das Auftreten einer neuen Bande bei 1310 cm^{-1} von Interesse. Diese muß einer erniedrigten ν_{S} der NO_2 -Gruppe zugeordnet werden und weist damit eine Änderung in der Hybridisierung dieser Gruppe aus. Die neu um 1256 cm^{-1} auftretende intensive Bande ist vermutlich einer ionoiden Struktur der Form $\text{N}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus}$ zuzuordnen. Da weiter die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption (1273 cm^{-1}) stark abnimmt und an ihrer Stelle eine neue starke Bande um 1287 cm^{-1} erscheint (neue $\nu(\text{C}=\text{O})$ infolge erhöhter Elektronendichte) kann aus der Summe aller Beobachtungen für die für das Bandenmaximum um 17500 cm^{-1} verantwortliche photochrome Form des Spiro-6-nitro-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolins] die Struktur C_1 abgeleitet werden, die auch durch



das Auftreten einer schwachen, breiten $\nu(\text{OH})$ um 3550 cm^{-1} bestätigt

wird. Zusammen mit dieser cis-Struktur ist dem IR-Spektrum nach (Valenzschwingung bei 1416 cm^{-1}) die trans-Struktur C_2 mit nicht brückengebundenem Phenolatsystem erhöhter Elektronendichte in der Aromat-O-Bindung zu beobachten; ihr wird das Auftreten der um 16900 cm^{-1} zu beobachtenden Bande der Verbindung zugeschrieben. Bei längerer UV-Bestrahlung ist schließlich mit der Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 18200 cm^{-1} das Auftreten einer schwachen Carbonylbande um 1718 cm^{-1} zu beobachten, so daß sich die durch UV-Bestrahlung hervorgerufene Umlagerung und Isomerisierung der Verbindung wie folgt formulieren läßt:



Daß bei den hier untersuchten Verbindungen allein für die 6-Nitroverbindung eine B entsprechende oder B ähnliche Struktur für die intramolekular dissoziierte Verbindung zu erwarten ist, kann bereits aus den IR-Spektren der Spirane abgeleitet werden. Wie Tabelle 2 ausweist, ist bei der 6- NO_2 -Verbindung ein extrem hoher Doppelbindungscharakter für die $C_{\text{Aromat}}\text{-O}$ -Bindung des Pyranringes festzustellen.

TABELLE 2

6-Substituent	CH_3 -	H-	Br-	NO_2 -
Lage der $\nu(=\text{C-O})$ -Valenzschwingung der Spiropyrane	1245	1252	1259	1273 cm^{-1}

Da jedoch nicht anzunehmen ist, daß die bei dieser Verbindung zu beobachtende Solvatochromie mit einem Bandenmaximum bei 18200 cm^{-1} auf das Vorliegen einer Struktur des Typs B zurückzuführen ist, sondern unserer Meinung nach eher einem hybriden Übergangszustand⁽¹¹⁾ zugeschrieben werden sollte, erscheinen weitere Untersuchungen zur

Klärung der Frage, welchen möglichen Strukturen das Auftreten der von verschiedenen Autoren im 18200-18900 cm^{-1} -Bereich beobachteten Banden zugeschrieben werden muß, nötig.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) E.Fischer und Y.Hirshberg, J.chem.Soc.(London) 1952, 4522
- (2) Y.Hirshberg, E.H.Frei und E.Fischer,
J.chem.Soc.(London) 1953, 2184
- (3) Y.Hirshberg und E.Fischer,
J.chem.Soc.(London) 1954, 297, 3129
- (4) Y.Hirshberg, J.Am.Chem.Soc. 78, 2304 (1956)
- (5) Y.Hirshberg, J.chem.Phys. 27, 758 (1957)
- (6) R.Heiligman-Rim, Y.Hirshberg und E.Fischer,
J.chem.Soc.(London) 1961, 156
- (7) R.Heiligman-Rim, Y.Hirshberg und E.Fischer,
J.phys.Chem. 66, 2465 (1962)
- (8) T.Bercovici und E.Fischer, J.Am.Chem.Soc. 86, 5687 (1964)
- (9) C.Schiele, G.Arnold und A.Wilhelm,
Tetrahedron Letters 1966(46), 5775
- (10) C.F.Koelsch und W.R.Workman, J.Am.Chem.Soc. 74, 6288 (1952)
- (11) C.Schiele, G.Arnold und H.Kwasny,
Z.Naturforschg. 21b, 294 (1966)