

BINDUNGSVERHÄLTNISSE UND FARBE BEIM SPIRO-6-NITRO-  
[2H-1-BENZOPYRAN-2,2'-1',3',3'-TRIMETHYLINDOLIN]

Günther Arnold, Alfred Wilhelm und Cajetan Schiele  
AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut 79 Ulm/Donau

(Received 4 April 1967)

Untersuchungen zur Struktur von Salzen des Spiro-6-nitro-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolins] führten zum Nachweis bislang nicht bekannter unterschiedlicher Bindungsverhältnisse in der Molekel. Präpariert man beispielsweise das Hydrochlorid der Verbindung in der üblichen Weise aus dem Spiran in ätherischer Lösung durch Einleiten von HCl-Gas, so werden 2 Fraktionen erhalten: Das primär auskristallisierende Hydrochlorid (I) vom Schmp. 243° (Z); das mit Äther nachgewaschen wurde, und das sich nach einiger Zeit aus der Mutterlauge abscheidende Nachkristallisat (II). Beide Kristallisate zeigen IR-spektroskopische Unterschiede. (I) zeigt eine breite Absorptionsbande um 3445 cm<sup>-1</sup>, eine für eine NH-Struktur typische Absorption zwischen 2400 und 2900 cm<sup>-1</sup> und keine polare C=O-Absorption. (II) zeigt dagegen neben der NH-Absorption eine polare C=O-Absorption um 1551 cm<sup>-1</sup> und im ν(OH)-Absorptionsbereich eine ausgeprägte Absorption um 3373 cm<sup>-1</sup>, sowie eine sehr scharfe Absorptionsbande bei 3647 cm<sup>-1</sup>.

Um die strukturellen Unterschiede zwischen den offensichtlich hydratisiert vorliegenden Kristallisaten (I) und (II) zu klären, wurden beide Hydrochloride im Differentialkalorimeter DSC 1 der Firma Perkin-Elmer untersucht. Dabei wurden mehrere endotherme Phasenumwandlungen beobachtet, nach denen jeweils IR-Spektren aufgenommen wurden. Der ν(OH)-Bereich der einzelnen Spektren ist im Ausschnitt in den nachfolgenden Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben; unsere Beobachtungen dabei

und bei der Aufnahme von Heizkuvettenspektren werden im folgenden beschrieben:

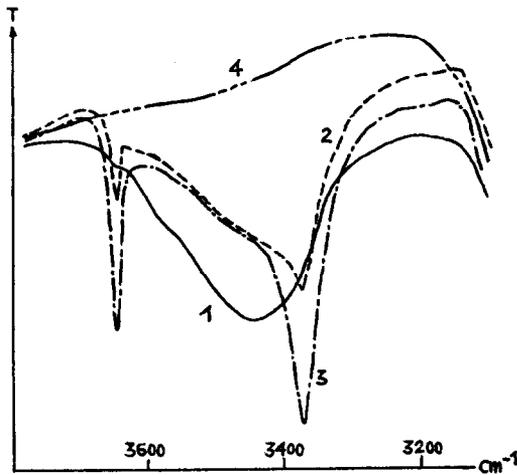


Abb. 1

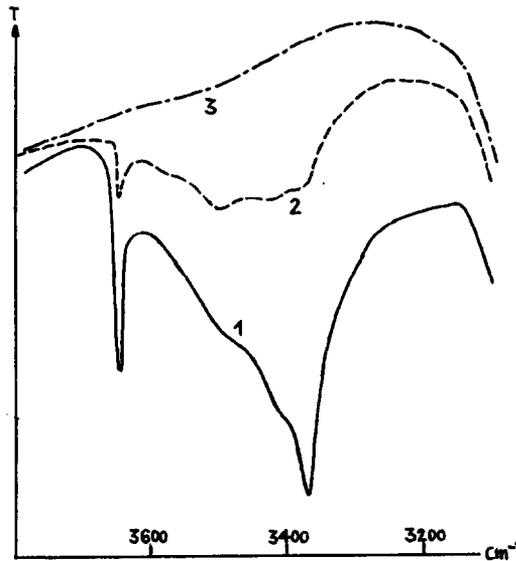
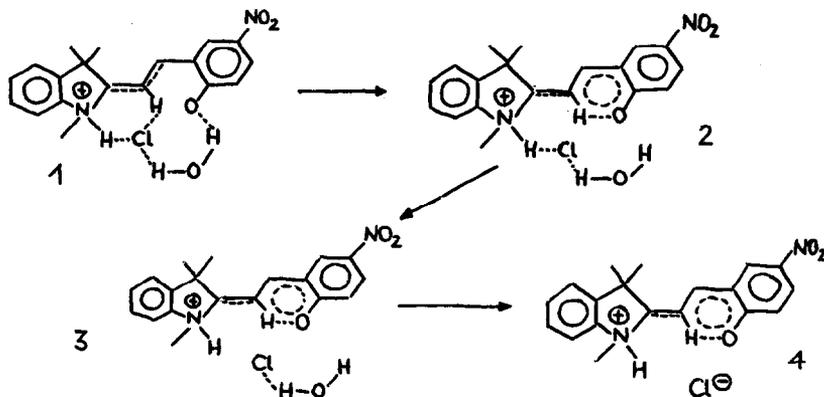


Abb. 2

Beim Heizen von (I) auf  $85^{\circ}\text{C}$  verschwindet die breite OH-Absorption um  $3445\text{ cm}^{-1}$  (1 in Abb.1); stattdessen werden 2 ausgeprägte Banden bei  $3375$  und  $3647\text{ cm}^{-1}$  (2 in Abb.1) und eine neu auftretende polare  $\text{C}=\text{O}$ -Absorption bei  $1553\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Ein weiteres Aufheizen auf  $140^{\circ}\text{C}$  verstärkt die scharfen  $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen (3 in Abb.1) und verändert etwas die Struktur der  $\text{NH}$ -Absorption. Das IR-Spektrum nach der dritten und letzten endothermen Phasenumwandlung bei  $160^{\circ}\text{C}$  zeigt schliesslich keine  $\nu(\text{OH})$ -Absorption mehr (4 in Abb.1). Aus dem Vergleich der Spektren 1-4 sind somit für (I) für den Ausgangszustand und die Zustände nach den einzelnen Phasenumwandlungen die im nachfolgenden Formelblock skizzierten Strukturen abzuleiten. (II) zeigt im Gegensatz zu

(I) bereits bei Raumtemperatur eine polare C=O-Absorption um  $1551\text{ cm}^{-1}$  und zwei ausgeprägte  $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen um  $3373$  und  $3645\text{ cm}^{-1}$  (1 in Abb.2). Ein Vergleich dieses Absorptionsbildes mit Abb.1 und den für (I) abgeleiteten Strukturen zeigt, dass in (II) bereits bei Raumtemperatur das an-



gelagerte  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül nur noch zum freien Chloranion hin brückengebunden ist. Beim Aufheizen auf ca.  $85^\circ\text{ C}$  sinkt die Intensität der  $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen stark ab und es wird neben der freien  $\nu(\text{OH})$ -Absorption bei  $3645\text{ cm}^{-1}$  eine breite strukturierte Bande um  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (2 in Abb.2). Nach weiterem Aufheizen auf  $160^\circ\text{ C}$  verschwinden wie bei (I) sämtliche  $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen oberhalb von  $3200\text{ cm}^{-1}$  (3 in Abb.2) und die IR-Spektren von (I) und (II) werden vollkommen identisch. Das Nachkristallisat fällt also bereits in Struktur 3 des Hydrochlorides (I) an.

Mit dem Übergang von Struktur 1 nach Struktur 4 ist eine auffallende Farbvertiefung der Verbindung zu beobachten: Für das Absorptionsmaximum der in KBr verpressten Verbindung wird eine Verschiebung von  $<390$  nach  $410\text{--}460$  (breit, strukturiert) nm gemessen. Es sei abschliessend bemerkt, dass weder beim Spiro-6-methyl-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolin] noch beim Spiro-[1,3,3-trimethylindolin-2,3'-(3'H)naphtho[2,1-b]-pyran] eine derartige Hydratisierung der analog dargestellten Hydrochloride beobachtet werden konnte.