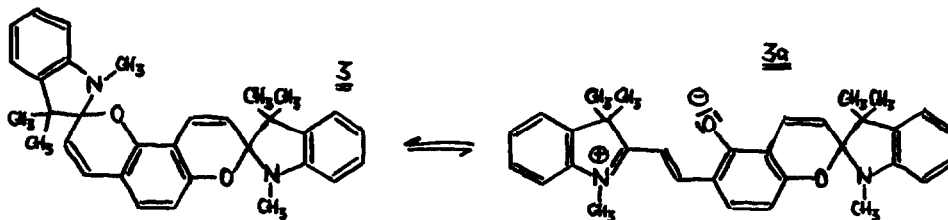


DISPIRO-[1,3,3-TRIMETHYLINDOLIN-2,2'-(2'H,8'H)BENZO[1,2-b;3,4-b]
DIPYRAN-8',2"-1",3",3"-TRIMETHYLINDOLIN]

C.Schiele, G.Arnold, A.Wilhelm und H.O.Kalinowski[†]
AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut 79 Ulm

(Received in Germany 18 August 1967)

Vor kurzem wurden zwei bisher unbekannte Trimethylindolinodispiropyrane, nämlich das Dispiro-[1,3,3-trimethylindolin-2,2'-(2'H,8'H)benzo[1,2-b;5,4-b]dipyrans-8',2"-1",3",3"-trimethylindolin] 1 und dessen 2H,7H-Benzo[1,2-b;4,5-b]dipyrans-Analoges 2 dargestellt⁽¹⁾. Wir stellten nun fest, dass sich deren bislang ebenfalls noch nicht bekanntes 2H,8H-Benzo[1,2-b;3,4-b]dipyrans-Analoges 3 auf recht einfache Weise erhalten lässt.



Rührt man 2/100 Mol 2,4-Dioxyisophthalaldehyd⁽²⁾ mit 4/100 Mol Fischer'scher Base in 50 ml Äthanol, so erhält man sowohl aus dem nach etwa einer Stunde abgeschiedenen hellroten Kristallisat A wie auch aus dem durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser anfallenden roten Produkt B bei der Kaltextraktion mit niedrigsiedendem Petroläther aus diesem das Dispiro-[1,3,3-trimethylindolin-2,2'-(2'H,8'H)benzo[1,2-b;3,4-b]dipyrans-8',2"-1",3",3"-trimethylindolin] 3 vom Schmelzpunkt 124-125°. Das Dispiropyran 3 fällt bei -60° in reinweißen Mikrokriställchen an, die bei Raumtemperatur eine Rosafärbung annehmen; es ist thermisch instabil. IR(KBr): 1670 (C=C); 1600 (C=C_{Aromat}); 1310 (C-N); 1273 (C-O); 861,836,739 cm⁻¹ (ν_{CH}). UV/VIS(n-Hexan): 241 (4,42); 281 (4,18); um 320 nm (lgε bei 3,86). UV/VIS(Methanol): 244 (4,36); 290 breit (4,13); um 330 (bei 3,86); 504 (3,63); 524 nm (lgε 3,63).

[†] Teil einer Ingenieurarbeit für das Technikum für Chemie und Physik Prof. Dr.Grübler, Isny/Allgäu

Der nach der Extraktion bei A und B verbleibende, mit 3 analysenidentische dunkelrote Rückstand vom Schmelzpunkt 147-149^o ist als das dazugehörige zwitterionische "Spirain" 3a anzusprechen. IR(KBr): 1646 (C=C); 1579 (C=N⁺); 1606 (C=C_{Aromat}); 1540 (C=O) als intensivste Bande; 1327, 1308 (C-N); 824, 744 cm⁻¹ (C-H). UV/VIS(Methanol): 244 (4,36); 290 breit (4,13); um 330 (bei 3,90); 514 nm breit (lg ε 4,08).

Bei Heizküvettenmessungen konnte der Übergang 3 \longleftrightarrow 3a IR-spektroskopisch verfolgt werden. 3 bildet bei der Titration mit 1-n-HClO₄ in Eisessig ein durch Fällen mit Diäthyläther isolierbares, sehr instabiles, gelboranges Diperchlorat, das sich bei 129^o zersetzt.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Franz.Patent 1.451.332 - Chem.Abstr. 66, 9922 (1967)
- (2) R.Kuhn und H.A.Staab, Chem.Ber. 87, 272 (1954)