

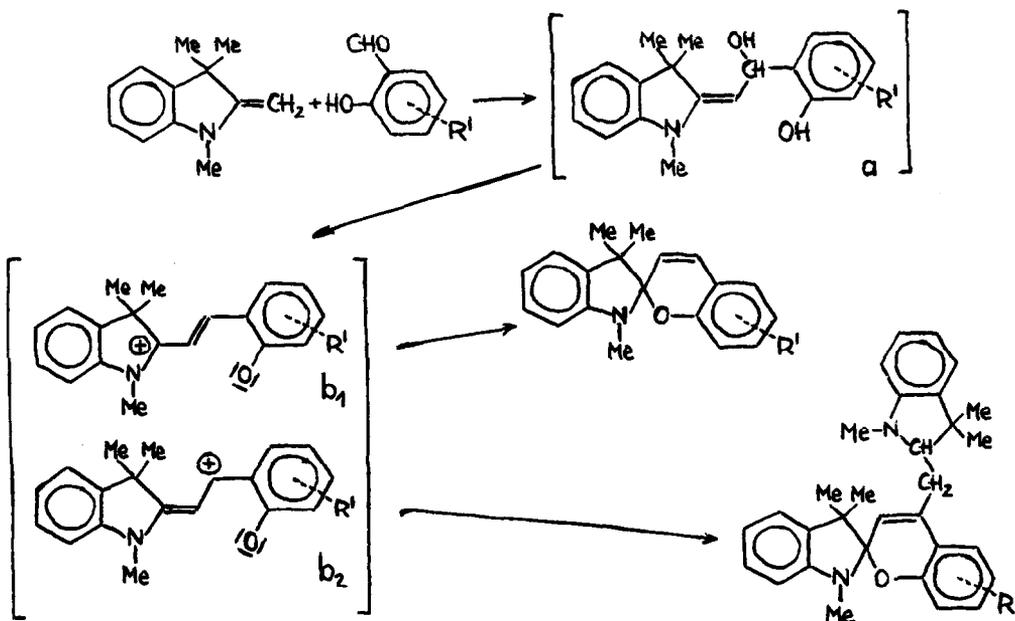
ZUR BILDUNG VON TRIMETHYLINDOLINOSPIROPYRANEN UND IHRER
4-(2-METHYLEN)-1,3,3-TRIMETHYLINDOLINYLDERIVATE

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

(Received in Germany 27 September 1967)

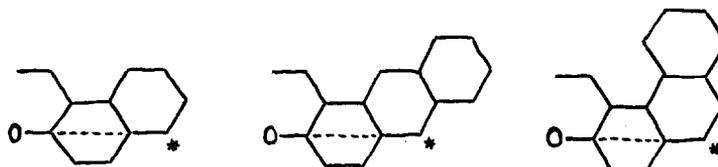
Vor kurzem synthetisierten wir eine Reihe höher anellierter Trimethylindolinospiropyrane wie auch substituierter Trimethylindolinospirobenzopyrane um das Verhalten dieser Klasse von Verbindungen besser kennenzulernen; dabei sollten gleichzeitig Aufschlüsse über die der Bildung der von Koelsch⁽¹⁾ beschriebenen 4-(2-Methylen)-1,3,3-trimethylindolinylderivate (Bisspirane) zugrunde liegenden Ursachen erhalten werden.

Formal ist nun das zur Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte führende Reaktionsgeschehen wie folgt auszudrücken; die zur Bildung von Bisspiranen führende Grenzstruktur b_2 lässt sich danach zwanglos ableiten. Interessant ist bei dieser formalen Ableitung ferner, dass die Grenzstruktur b_2 in dem bislang noch nicht isolierten Zwischenprodukt a bereits vorgebildet erscheint. Da sich die Energieinhalte der beiden Grenzstrukturen b_1 und b_2 nicht wesentlich unterscheiden sollten, muss gefolgert werden, dass das die Richtung des Reaktionsablaufes bestimmende Gewicht einer solchen Grenzstruktur im wesentlichen von der Art der Substitution bzw. Anellierung bestimmt wird.

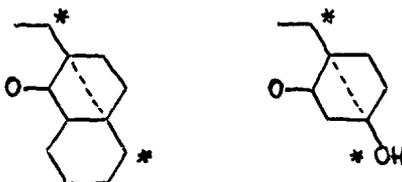


Wir sind nun aufgrund des uns vorliegenden experimentellen Materials^(2,3) der Ansicht, dass der determinierende Faktor bei der Bildung und im Verhalten solcher Trimethylindolinospiropyrane die durch Substitution bzw. Anellierung hervorgerufene, unterschiedlich ins Gewicht fallende Polarisierung des Systems ist. Diese Ansicht soll im Folgenden abgeleitet und auch aus den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen^(3,4) heraus belegt werden.

Erste Ansätze zu einer derartigen Interpretation ergaben sich aus der Beobachtung, dass eine bei Raumtemperatur ausgeprägte Solvatochromie in Methanol nur bei solchen höher anellierten Verbindungen beobachtet werden konnte, bei denen das zum Pyransauerstoffatom p-ständige C-Atom dem Moleküldiagramm



zufolge eine erhöhte Ladungsdichte aufweist - dementsprechend ist eine solche auch beim Spiro-[1,3,3-trimethylindolin-2,2'-(2'H)phenanthreno[2,1-b]pyran] nicht zu beobachten. Von den untersuchten substituierten Trimethylindolinospirobenzopyranen zeigte nur die 6-NO₂-Verbindung unter diesen Bedingungen Solvatochromie. Für den Einfluss einer solchen p-Polarisierung spricht weiter



der Befund, dass bei der Umsetzung von 1-Oxynaphthaldehyd⁽²⁾ mit Fischer'scher Base nur ein Bisspiran erhalten wurde⁽⁵⁾, die Kondensation von Fischer'scher Base mit β -Resorcyraldehyd liefert ebenfalls nur ein Bisspiran.

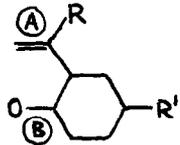
Bei den weiterhin untersuchten Trimethylindolinospirobenzopyranen mit einem Substituenten in 7-Stellung weist die Analyse der Frequenzgänge⁽⁴⁾ der charakteristischen Systemteile (A) und (B) (Tabelle 1) darauf hin, dass für das Entstehen der Bisspirane, für welche das Ausmass der Bildung der Grenzstruktur b_2 massgebend ist, die substituentenbedingte Ausbildung eines Moleküldipols entscheidend ist.

TABELLE 1

	R = H-	R = 4-(2-Methylen)-1,3,3-trimethylindolinyl-
	(A) Frequenz mit dem Übergang von $-\sigma_{I+M}$ nach $+\sigma_{I+M}$ abnehmend (B) Frequenz mit dem Übergang von $-\sigma_{I+M}$ nach $+\sigma_{I+M}$ abnehmend	(A) Frequenz beim Übergang von $-\sigma_{RM}$ nach $+\sigma_{RM}$ konstant (B) Frequenz beim Übergang von $-\sigma_{I+M}$ nach $+\sigma_{I+M}$ schwach abnehmend

Die zur Ausbildung einer bevorzugten Grenzstruktur führende Molekelpolarisation lässt sich auch bei 6-substituierten Trimethylindolinospirobenzopyranen (Tabelle 2) aus der Analyse der Spektren erkennen.

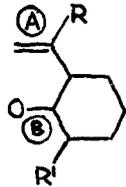
TABELLE 2

	R = H-	R = 4-(2-Methylen)-1,3,3-trimethylindolinyl-
	(A) Frequenz mit dem Abnehmen des -I-Effektes des Substituenten ansteigend (B) Frequenz mit dem Abnehmen des -I-Effektes des Substituenten abnehmend	(A) Frequenz mit dem Abnehmen des -I-Effektes des Substituenten abnehmend (B) Frequenz mit dem Abnehmen des -I-Effektes des Substituenten ansteigend

Nicht der Norm entsprechend sind jedoch hier die Befunde beim Spiro-6-nitro-[2H-1-benzopyran-2,2'-1',3',3'-trimethylindolin]. Aus der verhältnismässig stark angehobenen Lage der Frequenzen in den Systemteilen (A) und (B) lässt sich ableiten, dass sowohl die zu beobachtende Solvatochromie wie auch die nicht vorhandene Fähigkeit zur Ausbildung einer b_2 -Struktur auf eine bevorzugte Ladungsdichteverteilung in Richtung auf eine Chinoniminstruktur hin zurückgeführt werden muss (3,4).

Auch bei den 8-substituierten Trimethylindolinospirobenzopyranen ist der Einfluss einer Molekelpolarisation auf die Bildung von Bisspiranen wieder klar zu erkennen (Tabelle 3).

TABELLE 3

	R = H-	R = 4-(2-Methylen)-1,3,3-trimethylindolinyl-
	(A) Frequenz mit dem Abnehmen des -I-Effektes des Substituenten abnehmend (B) Frequenzanstieg mit dem Zunehmen der Dipolmomente der entsprechenden o-Phenole	(A) Frequenz mit dem Abnehmen des -I-Effektes des Substituenten ansteigend (B) Frequenz mit dem Abnehmen des -I-Effektes des Substituenten ansteigend

Diese nimmt mit steigender Einbeziehung der Elektronen des Systemteils (A) in den immer stärker durch seine Substituenten polarisierten Aromaten ab.

Mit der vorliegenden Analyse dürften somit die der Bildung von Bisspiranen zugrunde liegenden Verhaltensweisen des Systems verdeutlicht worden sein.

LITERATUR

- (1) C.F.Koelsch und W.R.Workman, J.Am.Chem.Soc. 74, 6288 (1952)
- (2) C.Schiele, G.Arnold und A.Wilhelm, Tetrahedron Letters 1966(46), 5775
- (3) C.Schiele und G.Arnold, Z.Naturforschg. im Druck
- (4) G.Arnold und C.Schiele, Z.Naturforschg. im Druck
- (5) C.Schiele, D.Hendriks und M.Ruch, Tetrahedron Letters 1966(37), 4409