ZUR DARSTELLBARKEIT VON SPIROBENZTHIAZOLEN UND 6-RING-N- UND O-HETEROCYCLISCHER SPIRANE—II

C. SCHIELE,* D. STAUDACHER, K. HALFAR und G. ARNOLD

AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut 79 Ulm/Donau

(Received in Germany 19 February 1968; accepted for publication 1 March 1968)

Zusammenfassung—Aus spektroskopischen Untersuchungen wird abgeleitet, dass Fehlschläge bei Zyklisierungsversuchen der im ersten Teil beschriebenen Verbindungen auf eine Entalkylierung und damit verbundene Rearomatisierung der betreffenden N-Heterozyklen zurückzuführen sind.

Abstract—Spectroscopic investigations demonstrate, that failure in attempts to get spirocyclic products of part-I-compounds is due to the loss of the alkyl group and rearomatization of the N-heterocycles concerned.

IN VORHERGEGANGENEN Arbeiten^{1,2} berichteten wir über unsere präparativen Befunde bei Untersuchungen zur Klärung der Darstellbarkeit von Spirobenzthiazolen und 6-Ring-N und O-heterozyklischer Spirane. Diese sollen durch die Ergebnisse spektraler Untersuchungen der zu Zyklisierungsversuchen eingesetzten Verbindungen in Methanol, Methanol/NaOH, Methanol/HClO₄ und Pyridin vervollständigt werden. Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren konnte nun in den meisten Fällen eine gute Zuordnungsmölichkeit für die erhalten Maxima erzielt werden. Das Auftreten sehr langwelliger Maxima bei einigen Verbindungen legt jedoch den Schluss nahe, dass neben der beobachteten Entalkylierung der zu den Zyklisierungsversuchen eingesetzten Verbindungen in basischem Medium eine als Kondensation zu Cyaninfarbstoffen anzusehende Nebenreaktion unterschiedlicher Stärke zu beobachten ist, da eine Assoziation der zwitterionischen Struktur B aufgrund der identischen Lage der Absorptionsmaxima bei c = m/8000und m/80,000 auszuschliessen war. Eine Zuordnung sollte also bei den zu Zyklisierungsversuchen eigesetzten Verbindungen zunächst einmal zu den Strukturen A, B und C erfolgen können.



* Neue Anschrift: Chemische Landesuntersuchungsanstalt 7 Stuttgart.

Wir untersuchten schliesslich in gleicher Weise das Verhalten der nichtalkylierten o-Hydroxyarylvinylderivate der verschiedenen N-Heterozyklen, deren aus dem Neutralzustand D ableitbare Strukturen A und E sich wie angegeben formulieren



lassen; alle beobachteten Absorptionsmaxima sollten demnach diesen 5 Strukturen A-E zugeordnet werden können. Bei den einzelnen Heterozyklen wurden nun folgende Beobachtungen gemacht:

2-substituierte Pyridine

o-Hydroxystyrylverbindung. Ausgewertet werden konnten nur 3 Absorptionsbereiche um 340, 370 und 385 nm; die Identität der Grundkörperabsorption mit der des N-Äthylderivates in Pyridin zeigt dessen Entalkylierung an.

(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylverbindung. Beobachtet werden 4 Absorptionsbereiche um 365, 408, 530 und 590 nm; die Identität der Grundkörperabsorption mit der des N-Äthylderivates in Pyridin zeigt dessen Entalkylierung an.

4-substituierte Pyridine

o-Hydroxystyrylderbindung. Beobachtet werden 5 Absorptionsbereiche um 340, 385, 395, 405 und 490 nm.

(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylbindung. Beobachtet werden 4 Absorptionsbereiche um 365, 428, 550 und 625 nm.

2-substituierte Chinoline

o-*Hydroxystyrylverbindung.* Beobachtet werden 2 Absorptionsbereiche um 362 und 408 nm; die Identität der Grundkörperabsorption mit der der N-Alkylderivate in Pyridin zeigt deren Entalkylierung an.

(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylverbindung. Beobachtet werden 3 Absorptionsbereiche um 380, 435 und 450 nm; die Identität der Grundkörperabsorption mit der der N-Alkylderivate in Pyridin zeigt deren Entalkylierung an.

4-substituierte Chinoline

o-Hydroxystyrylverbindung. Beobachtet werden 4 Absorptionsbereiche um 355, 422, 445 und 560 nm; die Identität der Grundkörperabsorption mit der des N-Äthylderivates in Pyridin zeigt dessen Entalkylierung an.

(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylverbindung. Beobachtet werden 5 Absorptionsbereiche

um 380, 455, 468, 640 und 695 nm; die Identität der Grundkörperabsorption mit der des N-Äthylderivates in Pyridin zeigt dessen Entalkylierung an.

2-substituierte Benzthiazole

o-Hydroxystyrylverbindung. Ausgewertet werden konnten nur 2 Absorptionsbereiche um 360 und 415 nm.

(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylverbindung. Beobachtet werden 3 Absorptionsbereiche um 388, 448 und 588 nm; die Identität der Grundkörperabsorption mit der des N-Äthylderivates in Pyridin zeigt dessen vollständige Entalkylierung an.

Die beobachteten Maxima lassen nun nach weiterer Auswertung des Absorptionsbildes bei den verschiedenen Aufnahmebedingungen die Annahme des Vorliegens der in Tabelle 1 zusammengefassten Strukturen als vernünftig erscheinen.

	in Methanol			in Me/NaOH			in Pyridin			in Me/HClO ₄		
System	nichtalkyliert	⁺ N—CH₃	, NC2H5	nichtalkyliert	⁺ →CH₃	⁺ N—C₂H₅	nichtalkyliert	h-CH3	Å-−C₂H₅	nichtalkyliert	, N—CH₃	, NC₂H₅
2-substituiertes ^a Pyridin ^b	D D	A	A A	E E	B	E E	D D	с	D D	A A	A	A A
4-substituiertes [∉] Pyridin ^b	D D	A A	A A	E E	B B	B B	D D	C C	с с	A A	A A	A A
2-substituiertes [∉] Chinolin ^b	D D	A A	A A	E E	E E	E E	D D	D D	D D	A A	A A	A A
4-substituiertes ^a Chinolin ^b	D D	А А/В	A A	E E	B B/D	E E	D D	C C/B	D D	A A	A A	A A
2-substituiertes ^a Benzthiazol ^b	D D	[A]	[A]	E E	E/C	Е	D D	D/C	D	A A	A	A

TABELLE 1

" o-Hydroxystyrylderivat

^b (2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylderivat

Die beim Benzthiazol erfolgte formale Zuordnung zu 4 Strukturen bei 3 beobachteten Absorptionsbereichen scheint uns aus folgenden Beobachtungen zum Verhalten des Moleküls heraus gerechtfertigt: Bereits die erschwerte Alkylierbarkeit^{1, 2} des 2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylbenzthiazols (BTN) weist auf eine weitgehend hybride Ladungsdichteverteilung im Molekül hin, die auch offensichtlich durch N-Alkylierung nicht wesentlich beeinflusst wird (Konformität der Maxima in Methanol beim nichtalkylierten wie alkylierten BTN), so dass die an und für sich zu erwartenden Unterschiede zwischen den Strukturen D und E, deren Vorliegen C. SCHIELE, D. STAUDACHER, K. HALFAR und G. ARNOLD

aus den negativen Ergebnissen der Zyklisierungsversuche abgeleitet werden muss, dadurch weitgehend verwischt werden. Aus der IR-Analyse der hier untersuchten Substanzen kann zudem entnommen werden, dass bei N-Alkylalkylsulfaten die N-Alkylgruppe schwächer gebunden vorliegt als bei N-Alkyljodiden.

Mit den hier und im Vorausgegangenen² mitgeteilten Ergebnissen werden Fehlinterpretationen bei einzeln durchgeführten Zyklisierungsversuchen verständlich; sie bestätigen jedoch den Schluss, dass sowohl Spirobenzthiazole wie auch 6-Ring-N- und O-heterozyklische Spirane über o-hydroxyarylvinylsubstituierte Heterozyklen mit Aromatencharakter nicht darstellbar sind.

EXPERIMENTELLES

Die nachstehend mitgeteilten UV/VIS-Daten wurden mit einem Perkin-Elmer 137 UV erhalten. Die Aufnahmebedingungen der einzelnen Reihen waren folgende: (a) Methanol p.A.; (b) 0·1-m methanolische NaOH (Methanol/1-n wässrige NaOH 9:1); (c) Pyridin p.A.: (d) 0·1-m methanolische HClO₄ (Methanol/1-n wässrige HClO₄ 9:1).

2-o-Hydroxystyrylpyridin 1 (a) um 283 (4·10); 335 nm (lg ε 4·26); (b) 242 (4·09); 302 (4·14); 385 nm (lg ε 4·19); (c) 342 nm (lg ε 4·31); (d) um 290 (3·90); um 332 (4·08); 371 nm (lg ε 4·29).

2-o-Hydroxystyryl-N-methylpyridiniummethosulfat 2 wurde nicht vermessen.

2-o-Hydroxystyryl-N-äthylpyridiniumäthylsulfat 3 (a) breit um 338 nm (lg ε 4·28); (b) 243 (4·15); 303 (4·21); 386 (lg ε 4·26); (c) 342 nm (lg ε 4·37); (d) um 303 (4·02); 373 nm (lg ε 4·39).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylpyridin 4 (a) 236 (4·52); um 259 (4·25); 328 (4·06); 364 nm (lg ε 4·20); (b) 247 (4·57); um 275 (4·30); um 333 (3·78); 410 nm (lg ε 4·06); (c) um 333 (4·08); 369 nm lg ε 4·25); (d) 231 (4·65); 277 (4·09); 405 nm (lg ε 4·15).

 $2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methylpyridiniummethosulfat 5 (a) 231 (4.66); 279 (4.02); 410 nm (lg <math>\varepsilon$ 3.97); (b) 249 (4.51); um 271 (4.14); um 358 (3.82); 532 nm (lg ε 4.24); (c) 368 (4.03); 432 (3.83); 590 nm (lg ε 4.11); (d) 230 (4.69); 279 (4.02); um 333 (3.68); 400 nm (lg ε 3.90).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-āthylpyridiniumāthylsulfat 6 (a) 230 (4-70); 279 (4-08); 408 nm (lg ε 4-06); (b) 246 (4-61); um 276 (4-31); um 333 (3-78); 408 nm (lg ε 3-97); (c) um 333 (4-09); 367 nm lg ε 4-27); (d) 230 (4-69); 279 (4-10); um 340 (3-79); 408 nm (lg ε 4-09).

4-o-Hydroxystyrylpyridin 7 (a) 235 (4-05); 297 (4-25); 337 nm (lg ε 4-26); (b) 247 (4-09); 308 (4-11); 394 nm (lg ε 4-16); (c) 341 nm (lg ε 4-26); (d) 254 (3-90); um 338 (4-14); 380 nm (lg ε 4-32).

4-o-Hydroxystyryl-N-methylpyridiniumjodid **8** (a) um 255 (3·90); um 340 (4·03); 390 nm (lg ε 4·20); (b) 223 (4·43); 354 breit (4·10); 490 nm (lg ε 4·27); (c) um 343 (4·03); 404 nm (lg ε 4·30); (d) um 254 (3·87); um 330 (3·98); 385 nm (lg ε 4·29).

4-o-Hydroxystyryl-N-äthylpyridiniumjodid 9 (a) 257 (3.89); um 344 (4.12); 392 nm (lg ε 4.29); (b) 223 (4.42); um 249 (3.99); 355 (4.13); 495 nm (lg ε 4.29); (c) um 344 (4.05); 404 nm (lg ε 4.30); (d) um 255 (3.87); um 329 (4.09); 386 nm (lg ε 4.32).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylpyridin 10 (a) 232 (4·61); um 261 (4·23); 329 (4·03); 365 nm (lg ε 4·16); (b) 246 (4·60); um 278 (4·24); 340 (3·72); 422 nm (lg ε 4·02); (c) 330 (4·02); 368 nm (lg ε 4·18); (d) 232 (4·70); 280 (4·11); 422 nm (lg ε 4·19).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methylpyridiniumjodid 11 (a) 231 (4·70); 283 (4·09); um 350 (3·72); 432 nm (lg ε 4·31); (b) 223 (4·50); 253 (4·54); 296 (4·13); um 368 (3·90); 546 nm (lg ε 4·51); (c) um 359 (3·72); 446 (4·16); 626 nm (lg ε 4·37); (d) 231 (4·76); 282 (4·14); um 345 (3·68); 428 nm (lg ε 4·20).

 $\begin{array}{l} 4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-\ddot{a}thylpyridiniumjodid \ 12 \ (a) \ 230 \ (4\cdot78); \ 283 \ (4\cdot09); \ 344 \ (3\cdot60); \ 432 \ nm \\ (lg \ \varepsilon \ 4\cdot20); \ (b) \ 224 \ (4\cdot50); \ 252 \ (4\cdot53); \ 296 \ (4\cdot11); \ um \ 368 \ (3\cdot89); \ 550 \ nm \ (lg \ \varepsilon \ 4\cdot50); \ (c) \ um \ 357 \ (3\cdot68); \ 448 \ (4\cdot32); \\ 628 \ nm \ (lg \ \varepsilon \ 3\cdot83); \ (d) \ 230 \ (4\cdot78); \ 282 \ (4\cdot09); \ 343 \ (3\cdot64); \ 426 \ nm \ (lg \ \varepsilon \ 4\cdot07). \end{array}$

2-o-Hydroxystyrylchinolin 13 (a) 225 (445); 284 (4·28); 350-360 nm breit (lg ε 4·34); (b) 220 (4·51); 238 (4·33); 305 (4·20); 406 nm (lg ε 4·31); (c) 364 nm (lg ε 4·41); (d) 255 (3·98); 298 (4·21); 408 nm (lg ε 4·51).

2-o-Hydroxystyryl-N-methylchinoliniummethosulfat 14 (a) um 256 (4·03); 299 (4·25); 410 nm (lg ε 4·46); (b) 221 (4·52); 238 (4·46); 305 (4·24); 408 nm (lg ε 4·35); (c) 364 nm (lg ε 4·40); (d) um 252 (4·03); 298 (4·23); 408 nm (lg ε 4·49).

2-0-Hydroxystyryl-N-äthylchinoliniumjodid 15 (a) 300 (4·09); 410 nm (lg ε 4·25); (b) 236 (4·56); um 306 (4·03); 319 (3·98); 410 nm (3·96); (c) 364 nm (lg ε 4·20); (d) 245 (4·31); 299 (4·13); 406 nm (lg ε 4·34).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylchinolin 16 (a) 229 (4.75); 256 (4.48); um 330 (3.98); 377 nm (lg ɛ 4.21);

(b) 230 (4·62); 247 (4·72); um 297 (4·16); um 331 (3·90); 436 nm (lg ε 4·14); (c) um 329 (4·01); 384 nm (lg ε 4·32); (d) 231 (4·73); 275 (4·27); 323 breit (4·06); 452 nm (lg ε 4·43).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methylchinoliniummethosulfat 17 (a) 231, 274, 322 und 456 nm; (b) 246 und 430 nm; (c) 325 und 383 nm; (d) 273, 321 und 446 nm.

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-āthylchinoliniumäthylsulfat **18** (a) 231 (4·74); 274 (4·30); 322 (4·05); 455 nm (lg ε 4·45); (b) 229 (4·65); 248 (4·72); 440 nm (lg ε 4·23); (c) um 330 (4·01); 385 nm (lg ε 4·35); (d) 230 (4·75); 274 (4·30); 323 (4·06); 454 nm (lg ε 4·46).

4-o-Hydroxystyrylchinolin 19 (a) 207 (468); 233 (445); um 320-350 nm breit (lg ε 3:98-3:96); (b) 236 (4:39); 330 breit (3:95); 418 nm (lg ε 4:17); (c) 357 nm (lg ε 4:26); (d) 244 (4:29); um 328 (3:89); 418 nm (lg ε 4:32).

4-o-Hydroxystyryl-N-methylchinoliniumjodid **20** (a) um 243 (4·30); um 334 (3·90); 426 nm (lg ε 4·31); (b) um 244 (4·38); um 320 (3·83); 394 (4·01); 560 nm (lg ε 4·30); (c) 333 (3·83); 444 nm (lg ε 4·25); (d) 243 (4·34); 333 (3·89); 422 nm (lg ε 4·29).

4-o-Hydroxystyryl-N-äthylchinoliniumäthylsulfat 21 (a) 243 (4·33); um 333 (3·97); 420 nm (lg ε 4·23); (b) 236 (4·46); 330 (3·99); 420 nm (lg ε 4·22); (c) 358 nm (lg ε 4·29); (d) 244 (4·32); 330 (3·94); 418 nm (lg ε 4·33).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylchinolin 22 (a) 211 (4·72); 234 (4·73); um 332 (3·95); 379 nm breit (lg ε 4·17); (b) 248 (4·61); um 295 (4·08); 455 nm (lg ε 4·10); (c) um 335 (3·95); 379 nm (lg ε 4·18); (d) 218 (4·58); 236 (4·72); um 322 (3·95); 462 nm (lg ε 4·24).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methylchinoliniumjodid **23** (a) 223 (4·69); 235 (4·72); um 325 (3·94); 474 (4·27); um 640 nm (lg ε 3·30); (b) 217 (4·62); 246 (4·59); 304 (3·95); 386 (3·81); 632 nm (lg ε 4·59); (c) um 334 (3·86); 494 (4·13); 652 (4·11); 696 nm (lg ε 4·26); (d) 224 (4·70); 235 (4·73); um 326 (3·94); 470 nm (lg ε 4·20).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-äthylchinoliniumäthylsulfat **24** (a) 215 (4·63); 236 (4·74); um 323 (3·97); 466 nm (lg ε 4·20); (b) 216 (4·64); 248 (4·62); 455 nm (lg ε 4·11); (c) um 332 (3·95); 383 nm (lg ε 4·20); (d) um 220 (4·60); 236 (4·75); 321 (3·96); 463 nm (lg ε 4·20).

2-0-Hydroxystyrylbenzthiazol **25** (a) 220 (4:40); um 313 (4:19); 356 nm (lg ε 4:38); (b) 222 (4:45); 322 breit (4:09); 415 nm (lg ε 4:12); (c) 364 nm (lg ε 4:45); (d) um 212 (4:45); um 358 nm breit (lg ε 4:23).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylbenzthiazol **26** (a) 230 (4·73); um 283 breit (4·07); um 335 breit (4·00); 385 nm (lg ε 4·19); (b) 215 (4·56); 226 (4·58); 233 (4·60); 246 (4·66); 340 (4·28); um 350 (3·76); 440 nm (lg ε 3·82); (c) 343 (4·11); 391 nm (lg ε 4·39); (d) 231 (4·70); um 327 breit (3·97); 454 nm (lg ε 4·05).

2-(2-Hydroxy-1-naphthylvinyl-N-methylbenzthiazoliummethosulfat **27** (a) 230 (4·65); 330-340 breit (3·99); 386 nm (lg ε 4·18); (b) 246 (4·64); 290 (4·25); um 350 (3·77); um 446 (3·78); um 580 nm (lg ε 3·38); (c) 342 (4·06); 392 (4·31); um 594 (lg ε 2·90); (d) 230 (4·77); um 298 (4·09); um 442 nm (lg ε 3·50).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-äthylbenzthiazoliumäthylsulfat **28** (a) 231 (4·83); 285–295 breit (4·18); 380 nm (lg ε 3·85); (b) 227 (4·62); 247 (4·68); 289 (4·33); um 350 (3·88); 450 nm (lg ε 4·13); (c) 342 (4·13); 394 nm (lg ε 4·38); (d) 231 (4·83); um 296 (4·15); um 440 nm (lg ε 3·64).

N-o-Hydroxybenzyliden-2-aminopyridin **29** (a) um 220 (4·18); um 272 (3·96); 306 (4·03); 348 nm (lg ε 3·95); (b) 234 (4·35); 271 (3·81); 298 (3·75); 384 nm (lg ε 3·82); (c) 354 nm breit (lg ε 4·05); (d) 218 (4·26); 258 (3·98); 311 nm breit (lg ε 3·90).

N-2-Hydroxy-1-naphthylmethylen-2-aminopyridin **30** (a) 231 (4·60); 258 (4·10); 317 (4·05); 438 (4·20); 458 nm (lg ε 4·20); (b) 215 (4·38); 234 (4·49); 259 (4·38); um 293 breit (3·93); 400 nm (lg ε 3·91); (c) 322 (4·04); 440 (4·16); 464 nm (lg ε 4·14); (d) 222 (4·74); 315 (4·05); um 363 nm breit (lg ε 3·68).

N-o-Hydroxybenzyliden-2-aminobenzthiazol 31 (a) 219 (4·50); 270–285 breit (4·02); 370–380 nm breit (lg ε 4·09); (b) 218 (4·48); um 268 (3·92); um 325–335 breit (3·90); 448 nm (lg ε 4·09); (c) 381 nm (lg ε 4·27); (d) 203 (4·68); 215 (4·61); 257 (4·28); 281 (3·80); 288 (3·86); 325–335 nm breit (lg ε 3·50).

N-2-Hydroxy-1-naphthylmethylen-2-aminobenzthiazol **32** (a) 226 (4·64); 257 (4·06); 345-365 breit (3·90); 424 nm (lg ε 4·23); (b) 220 (4·61); um 240 (4·46); 274 (4·20); 283 (4·19); 333 (4·07); 474 nm (lg ε 4·38); (c) 345-365 breit (3·97); 425 nm (lg ε 4·30); (d) 221 (4·84); 281 (3·87); 288 (3·90); 321 (3·85); um 360 nm breit (lg ε 3·73).

LITERATUR

¹ C. Schiele und D. Staudacher, Tetrahedron 24, 471 (1968)

² C. Schiele, D. Staudacher, D. Hendriks und G. Arnold, Tetrahedron 24, 5017 (1968).