

SPEKTROSKOPISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN HETEROZYKLISCHEN SPIROVERBINDUNGEN

G. ARNOLD und G. PAAL
AEG-Telefunken Forschungsinstitut, 79 Ulm

(Received in Germany 12 November 1970; Received in the UK for publication 23 November 1970)

Zusammenfassung—Die IR-spektroskopischen Eigenschaften von Indolinospiropyranen und Indolino-spiro[1.4]oxazinen sowie von Benzthiazolo- und Benzoxazolospiropyranen werden gegenübergestellt und diskutiert. Abschliessend wird die Präparation der neuen Spiroverbindungen beschrieben.

Abstract—IR spectroscopical properties of indolinospiropyrans and indolino spiro[1.4]oxazines and of benzthiazolo and benzoxazolo spiropyrans are compared and discussed. Finally the preparation of the new spirocompounds are described.

SPIROPYRANE und Spiro-oxazine haben infolge ihrer photochromen Eigenschaften eine besondere Bedeutung für optische Aufzeichnungsverfahren. Die Empfindlichkeit dieser Spiroverbindungen gegenüber einer eine Dissoziation bewirkenden Strahlung hängt u.a. von der Ladungsverteilung und damit von der Struktur im Spirosystem ab. Es wurden deshalb unterschiedlich substituierte Indolinospiropyrane, Benzthiazolospiropyrane, die entsprechenden Spiro(1,4)oxazine und Benzoxazolospiropyrane präpariert und IR-spektroskopisch untersucht, um Hinweise über den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Ladungsverteilung im Spirosystem zu erhalten.

Spektroskopischer Vergleich zwischen heterozyklischen Spiropyranen und Spiro[1.4]oxazinen

Zunächst sollen die IR-Spektren von 3 unterschiedlich substituierten Indolinospironaphthopyranen (I, III, V) und einem Benzthiazolospironaphthopyran (VII) mit den Spektren der entsprechenden Spiro[1.4]oxazine verglichen werden.

Die für diese Verbindungen charakteristischen IR-Absorptionsfrequenzen $\nu[\text{cm}^{-1}]$, die eine Abhängigkeit von der Substitution bzw. vom Substituenten zeigen, sind in Tab. 1 gegenübergestellt.

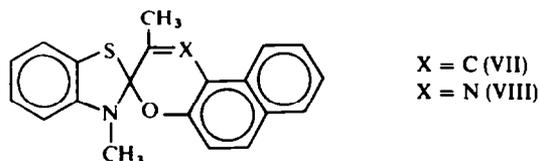
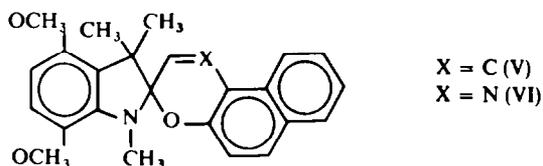
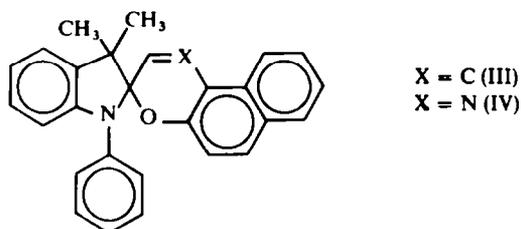
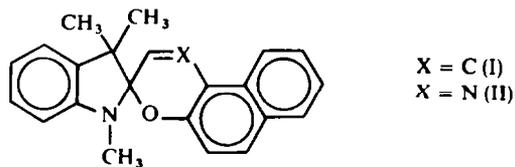
Vergleich zwischen I und II. Die Valenzschwingungen der aromatischen C--H-Bindungen um 3060 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sowie der aliphatischen C—H-Bindungen um 2970 cm^{-1} und 2820 cm^{-1} werden beim Übergang vom Spiropyran zum Spirooxazin in der Frequenz angehoben. Den gleichen Frequenzgang zeigen auch die aliphatischen C—H-Deformationsschwingungen um 1390 cm^{-1} und die aromatischen C—H-Deformationsschwingungen zwischen $1000\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$, um 1110 cm^{-1} und um 750 cm^{-1} . Da sich die Änderung im Pyranring auch auf das Indolinosystem auswirkt und beide Systeme nicht miteinander in Konjugation stehen, müssen die Verbindungen I und II bezüglich des Spiro-C-Atoms eine unterschiedliche Verwindung besitzen.

TABELLE I

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
X = C	X = N	X = C	X = N	X = C	X = N	X = C	X = N	X = C	X = N	X = C	X = N	X = C	X = N	X = C	X = N
3053	3060	3067	3065	3068	3063	3075	3086	3058	3053	3063	3066	3058	3066	2998	2970
3038	3030	3050	3053	3002	3003	2998	2998	3002	2990	2998	2998	2965	2970	2998	2943
2998	3010	2995	2990	2945	2935	2945	2935	2945	2973	2935	2943	2942	2943	2942	2905
2970	2975	2978	2973	2908	2910	2908	2910	2908	2930	2910	2918	2918	2918	2827	2825
2937	2935	2940	2930	2836	2836	2836	2836	2836	2908	2836	1646	1651	1651	1651	1625
2900	2895	2912	2908	1643	1626	1646	1622	1646	1622	1626	1646	1651	1651	1651	1625
2815	1823	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1642	1620	1643	1622	1646	1626	1646	1622	1646	1622	1626	1646	1651	1651	1651	1625

 $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ $\nu(\text{C-H}) \text{ C-CH}_3$ $\nu(\text{C-H}) \text{ N-3H}_3, \text{ OCH}_3$ $\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$

Ringvalenzschwingungen									
1617	1606	1605	1609	1618	1612				
1608	—	1598	1600	—	—				
1587	1592	1588	1596	1588	1589				
1573	1568	1573	1570	1583	1582				
1517	1508	(1510)	—	1578	1572				
—	—	1500	1501	1515	1508				
1488	1485	—	—	1503	—				
1481	—	—	—	—	1472				
1360	1359	1354	1361	1355	1342				
1303	1303	1317	1301	1302	1307				$\nu(\text{C}-\text{N})$
1249	1251	1247	1247	1232	1222				$\nu(\text{C}=\text{O})$
—	—	—	—	—	—				
1106	1119	1129	1124	1117	1127				$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$
1084	1083	1082	1082	1089	1092				
934	959	943	969	930	912				$\nu(\text{O}-\text{C}-\text{N})$
—	—	—	—	887	855				$\nu(\text{O}-\text{C}-\text{S})$
818	814	812	810	817	818				$\nu(\text{C}-\text{H})$ Naphthring
—	—	—	—	—	—				$\nu(\text{C}-\text{H})$ Benzring
773	778	776	788	778	784				Naphthring
—	—	—	—	—	—				$\nu(\text{C}-\text{H})$ Phenylring
744	749	755	749	747	752				$\nu(\text{C}-\text{H})$ Naphthring
736	744	—	—	741	747				$\nu(\text{C}-\text{H})$ Benzring
—	—	—	—	—	—				Phenylgerüstschw.
—	—	—	—	—	—				



Aus den beim Übergang von $X = C$ nach $X = N$ beobachteten Frequenzerhöhungen ist zu schliessen, dass bei diesem Übergang die Verwinklung des Systems zunimmt. Sie ist die Folge einer stärkeren Verwinklung des 1,4-Oxazinringes gegenüber einem analogen Pyranring. Der Grund hierfür liegt in der grösseren Elektronegativität des Stickstoffatoms, wodurch die bindenden Elektronen stärker zum Stickstoffatom gezogen werden und für eine Überlappung der Elektronenräume eine grössere Verwinklung des Ringes erforderlich wird. Aus der erhöhten $\nu(\text{C—H})$ -Frequenz der $\text{CH}_3\text{—N}$ -Gruppe ist zu entnehmen, dass der Heteroring des Indolinsystems für $X = N$ auch stärker verwinkelt wird und dadurch der Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe auf N—CH_3 beschränkt bleibt. Für diese stärkere Verwinklung spricht auch die Frequenzänderung der Valenzschwingung um $930\text{—}960\text{ cm}^{-1}$, die der O—C—N -Gruppierung zuzuordnen ist. Diese Absorption wird beim Übergang von $X = C$ nach $X = N$ um 25 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben. In dieser Frequenzerhöhung kommt eine abnehmende Beteiligung der C—N -Bindung an dieser Schwingung zum Ausdruck. Die Frequenz verschiebt sich so allmählich zu der einer $\nu(\text{C—O})$ -Schwingung, die im allgemeinen zwischen $1000\text{—}1100\text{ cm}^{-1}$ liegt. Die Intensitätsabnahme der $\nu(\text{O—C—N})$ -Absorption von $X = C$ nach $X = N$ weist auf eine Polaritätsabnahme in der O—C—N -Gruppe hin.

Vergleich zwischen III und IV. Durch die N-Phenyl-Substitution wird das Stickstoffatom in ein partiell konjugiertes System Aromat—N—Phenyl einbezogen. Die

daraus resultierende Ladungsdelokalisierung hat einen Frequenzanstieg der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption zur Folge. Neben dieser Ladungsdichteänderung bewirkt der Übergang von I nach III auch eine starke Polaritätsänderung in der C—N-Bindung. Und zwar nimmt die Polarität der C—N-Bindung von I nach III, d. h. mit zunehmender Ladungsdelokalisierung ab, was in einer Intensitätsabnahme der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption zum Ausdruck kommt. Die sich infolge der N-Phenyl-Substitution ausbildende partielle Konjugation im Systemteil Aromat—N—Phenyl hat eine starke Deformation des

Bindungswinkels O—C—N-zur Folge. Sie wird durch die Frequenz der $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{N})$ -Absorption bestätigt, die für III und IV wesentlich höher liegt als für I und II. Diese Absorption zeigt beim Übergang von III nach IV einen weiteren Frequenzanstieg analog zu den Verbindungen I und II, der durch die weitere Verwinklung des Gesamtsystems bezüglich des Spiro-C-Atoms infolge des Überganges von X = C nach X = N bewirkt wird. Die Absorptionen liegen jetzt bei 1049 cm^{-1} bzw. 1067 cm^{-1} und sind somit praktisch einer symmetrischen C—O-Valenzschwingung zuzuordnen. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionen zwischen $1248\text{--}1313\text{ cm}^{-1}$ sinken in der Frequenz dagegen beim Übergang vom Pyran zum Oxazin hin ab, was durch eine zunehmende Ladungslokalisierung, d. h. durch eine abnehmende Konjugation im System erklärt werden kann. Die partielle Konjugation des Systemteils Aromat—N—Phenyl wird also teilweise durch die Systemverwinklung aufgehoben,

die durch das Oxazin-Stickstoffatom induziert wird. Dieser Befund wird auch durch die beiden Deformationsschwingungen des Phenyls um 760 cm^{-1} und 700 cm^{-1} bestätigt, deren Frequenz von III nach IV ansteigt und damit auf die abnehmende Konjugation zwischen der Phenylgruppe und dem Aromaten hinweist.

Vergleich zwischen V und VI. Gegenüber den Verbindungen I–IV wird bei V und VI die Frequenz der $\nu(\text{C}=\text{C})$ - bzw. der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption angehoben. Die beiden Methoxy-Substituenten induzieren offensichtlich eine Ladungsdichte-Erhöhung im angrenzenden Heteroring, aus der eine zunehmende Verwinklung des Pyranringes resultiert und als deren Folge eine fixiertere Doppelbindung beobachtet wird. Infolge dieser stärkeren Verwinklung sinkt der Anteil der C—N-Bindung an der $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{N})$ -Absorption, so dass die Frequenz um ca. 10 cm^{-1} ansteigt. Wie bei den ersten beiden Vergleichen wird auch hier beim Übergang vom Pyran zum Oxazin eine weitere Frequenzerhöhung der $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{N})$ -Absorption um 26 cm^{-1} beobachtet.

Die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionen zwischen $1300\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ werden durch die Dimethoxy-Substitution und der daraus folgenden Konjugationserhöhung im angrenzenden Heteroring bei V stark beeinflusst. Die beobachteten Frequenzänderungen werden jedoch durch den Übergang von X = C nach X = N und der damit verbundenen stärkeren Ladungslokalisierung weitgehend rückgängig gemacht.

Im Gegensatz zu den Verbindungen I–IV wird bei den beiden Dimethoxy-substituierten Verbindungen beim Übergang vom Pyran zum Oxazin Frequenzabnahme der aromatischen C—H-Deformationsschwingung des Naphthalinringes um 750 cm^{-1} beobachtet. Dieses inverse Verhalten wird durch die hohe Frequenzlage dieser $\gamma(\text{C}=\text{H})$ -Absorption für V bewirkt. Die Ursache hierfür ist offensichtlich im

starken Elektronendonatorcharakter der beiden Methoxysubstituenten zu suchen, deren Einfluss bei VI durch die Verwinklung infolge des Überganges von $X = C$ nach $X = N$ herabgesetzt wird.

Vergleich zwischen VII und VIII. Der Übergang vom Indolino- zum Benzthiazol-System bewirkt einen deutlichen Frequenzanstieg der aromatischen C—H-Valenzschwingungen, die beim Übergang vom Spiropyran zum Spiro[1.4]oxazin nochmals in der Frequenz angehoben werden. Auch die Ringvalenzschwingungen um 1600 cm^{-1} liegen bei den Benzthiazol-Verbindungen VII und VIII bei einer höheren Frequenz als bei den entsprechenden Indolino-Verbindungen I und II. Ein analoges Verhalten wird auch für die aromatischen C—H-Deformationsschwingungen um 1100 cm^{-1} und 750 cm^{-1} beobachtet. Diese Befunde lassen sich durch eine bei den Benzthiazol-Verbindungen stärkere Ladungslokalisierung erklären. Für diese Deutung spricht auch die höhere Frequenzlage der $\nu(\text{C}=\text{C})$ - bzw. der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption, obwohl die Ladungsdichte in diesen beiden Bindungen ebenfalls durch die Methylsubstitution etwas angehoben wird.

Neben der einer O—C—N-Gruppe zuzuordnenden Absorption um 930 cm^{-1} wird bei den Benzthiazol-Verbindungen VII und VIII noch eine weitere Absorption vergleichbarer Intensität bei niederen Frequenzen ($850\text{--}890\text{ cm}^{-1}$) beobachtet, die vermutlich einer $\nu(\text{O}—\text{C}—\text{S})$ -Schwingung zuzuordnen ist. Beide Absorptionen werden beim Übergang vom Spiropyran zum Spiro(1.4)oxazin nach niederen Frequenzen verschoben ($930, 887\text{ cm}^{-1}$ (VII) \rightarrow $912, 855\text{ cm}^{-1}$ (VIII)), während die $\nu(\text{C}—\text{N})$ -Absorption um 1300 cm^{-1} in der Frequenz ansteigt. Beide Beobachtungen deuten auf eine Ladungsdelokalisierung im Spiro[1.4]oxazin (VIII) hin, die auch in der Ringvalenzschwingung um $1610\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ zum Ausdruck kommt, da diese für VIII um 6 cm^{-1} niedriger liegt als für VII.

Die Einführung des Oxazin-Stickstoffs hat einen Frequenz- und Intensitätsanstieg der asymmetrischen C—H-Valenzschwingungen der $\text{CH}_3\text{—C}$ -Gruppe zur Folge. Das Stickstoffatom bewirkt demnach infolge seiner grösseren Elektro negativität eine Polaritäts- und Ladungserhöhung in der $\text{CH}_3\text{—C}$ -Gruppe.

Spektroskopischer Vergleich zwischen Benzthiazolo- und Benzoxazolospiropyranen

Analog zu den Untersuchungen des Kapitels 1 werden hier die IR-Spektren von heterozyklischen Spiropyranen der nachfolgenden Formen hinsichtlich der durch unterschiedliche Substitution bewirkten Strukturveränderungen diskutiert.

Die charakteristischen IR-Absorptionsfrequenzen $\nu[\text{cm}^{-1}]$ dieser Verbindungen, in denen Ladungsdichteunterschiede zum Ausdruck kommen, sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleich zwischen IX, X und XI. Die beiden Benzoxazolospiropyrane unterscheiden sich von dem Benzthiazolospiropyran durch eine um ca. 8 cm^{-1} höhere Frequenz der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption der Doppelbindung des Pyranringes, durch höhere Frequenzen der Ringvalenzschwingungen des Benzoxazol-systemteils um 1600 cm^{-1} und der aromatischen Deformationsschwingungen um 1100 cm^{-1} . Gleichzeitig mit der Frequenz steigt auch die Intensität der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption beim Übergang von $X = S$ nach $X = O$ an. Diese Befunde sind alle die Folge einer stärkeren Ladungslokalisierung für $X = O$, durch die eine stärkere Isolierung des Benzoxazol-Systems gegenüber dem Benzopyran-System im Vergleich zum Benz-

TABELLE 2

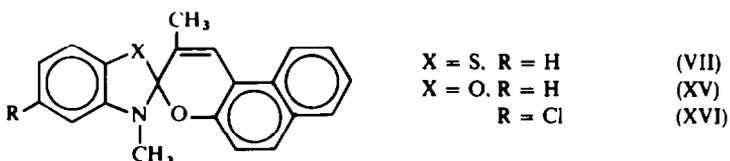
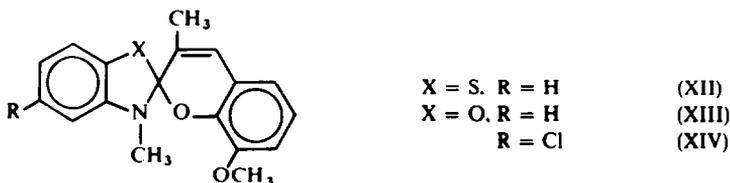
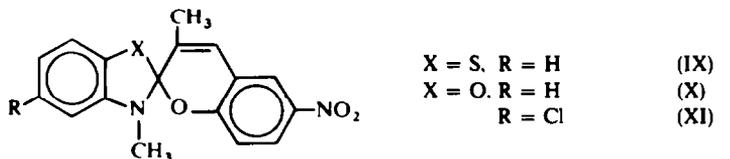
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	VII	XV	XVI	
	3105	3118	3095	3070	3064	3072	3075	3070	3078	
	3080	3085	3078	3047	3021	3052	3058	--	3060	$\nu(\text{C} \cdots \text{H})_{\text{arom.}}$
	2997	2987	2980	3006	2984	2992	2998	3000	2980	
	2970	2975	2958	2979	2959	2963	2965	2970	2960	
	2830	2848	2830	1656	1664	1656	2827	2838	2818	
	1655	1663	1664	1624	1624	1620	1651	1657	1658	$\nu(\text{C} \cdots \text{H})_{\text{C}^{\text{sp}}\text{H}}$
	1613	1616	1625				1618	1626		$\nu(\text{C}=\text{C})$
	1585	1606	1602	1605	1603	1600	1583	1603	1620	
	1578	1584	1579	1579	1580	1578	1578	1576	1609	
	1473	1493	1473	1476	1493	1487	1476	1490	1591	
	1369	1369	1363	1357	1375	1360	1356	1343	1580	
	1302	1305	1313	1304	1305	1304	1302	1313	1502	
	--	1248	1270			1267			1364	
	1266	1232	1237	1226	1232	1228	1232	1238	1316	
	1118	1131	1135	1124	1129	1128	1117	1125	1239	
	1091	1104	1103	1107	1113	1094	1089	1104	1128	
	922	892		920	915	933	930	907	1112	
	866	872	856	893	879	820	887	867	924	
	821	822	821	--	--	--	814	812		
	745	738	--	750	750	--	741	731		
							747	737	808	
									--	
									756	

Ringvalenzschwingungen

 $\nu(\text{C} \cdots \text{N})$
 $\nu(\text{C} \cdots \text{O})$
 $\delta(\text{C} \cdots \text{H})_{\text{arom.}}$
 $\nu(\text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{N})$
 $\nu(\text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{X})$
 $\nu(\text{C} \cdots \text{H})$ 2H-Atome

 $\nu(\text{C} \cdots \text{H})$ 4H-Atome

 $\nu(\text{C} \cdots \text{H})$ 4H-Atome



thiazol-System bewirkt wird. Aus diesem Grund hat auch die zusätzliche Chlor-Substitution bei XI keinen Einfluss auf die olefinische Doppelbindung und die Frequenzen der übrigen genannten IR-Absorptionen. Das Sauerstoffatom im Benzoxazol bewirkt gegenüber dem Schwefelatom des Benzthiazols ausserdem noch eine Ladungsdichteerhöhung in diesem Systemteil, als deren Folge die $\nu(C-N)$ -Absorptionen in der Frequenz angehoben werden.

Die höheren Frequenzen der Aromatenabsorptionen um 1600 cm^{-1} für das Benzoxazol-System gegenüber denen der analogen Absorptionen des Benzopyran-Systems führen zu einer starken Bandenaufspaltung in diesem Absorptionsbereich.

Bei den Benzoxazolospiropyranen tritt eine breite, intensive Absorption zwischen $850\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ auf, die in ihrer Struktur mit der $\nu(O-C-O)$ -Absorption in Spirobipyranen vergleichbar ist und auch bei den Verbindungen X und XI dieser Schwingung zugeordnet wird. Durch den 5-Ring-Heterozyklus wird eine stärkere Ladungslokalisierung im Spirosystem induziert, so dass die Ladungsdichte in der $O-C-O$ -Gruppe niedriger ist als bei den Spirobipyranen und die tiefere Frequenzlage der $\nu(O-C-O)$ -Absorption daraus resultiert. Die grössere Ladungsdichte des Sauerstoffatoms gegenüber dem Schwefelatom hat dagegen eine höhere Frequenzlage der $\nu(O-C-O)$ - gegenüber der $\nu(O-C-S)$ -Absorption zur Folge. Der Chlor-Substituent in *p*-Stellung zum Benzoxazol-Sauerstoff bewirkt infolge seines Elektronenakzeptoreffekts eine Ladungsdichteabnahme an diesem Sauerstoffatom, die in der Frequenzerniedrigung der $\nu(O-C-O)$ -Absorption ($X: 872\text{ cm}^{-1} \rightarrow XI: 856\text{ cm}^{-1}$) ihren Ausdruck findet. Für IX wird eine ähnliche Absorption bei 866 cm^{-1} beobachtet, die vermutlich einer entsprechenden $\nu(O-C-S)$ -Absorption zuzuordnen ist, die infolge des schweren Schwefelatoms niederfrequenter liegen muss als die $\nu(O-C-O)$ -Absorption. Die drei Verbindungen IX, X und XI müssen schliesslich noch eine $\nu(O-C-N)$ -Absorption besitzen, die bei dem entsprechenden Indolino-spiropyran bei 953 cm^{-1} beobachtet wird. Sie wird bei dem Übergang von X =

$\nu(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ nach $\text{X} = \text{S}$ und $\text{X} = \text{O}$ nach niederen Frequenzen verschoben und wird zwischen $920\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Die Frequenzen der aromatischen $\nu(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorptionen, der aliphatischen $\nu(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorptionen um 2970 cm^{-1} und 2930 cm^{-1} , sowie der aliphatischen $\delta(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorption um 1380 cm^{-1} steigen von XI über IX nach X an und zeigen damit den gleichen Frequenzgang wie die $\nu(\text{O}\text{---}\text{C}\text{---}\text{X})$ -Absorption. Die durch $\text{X} = \text{O}$ induzierte Ladungsdichteerhöhung im Benzoxazol-System wird durch die Chlorsubstitution also teilweise wieder rückgängig gemacht. Der gleiche Einfluss wird auch für die $\nu(\text{N}\text{---}\text{O})$ -Absorption um 1520 cm^{-1} beobachtet.

Vergleich zwischen XII, XIII und XIV. Die aromatischen $\nu(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorptionen zwischen $3020\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$ steigen in der Frequenz von XIII über XII nach XIV an und zeigen damit ein inverses Verhalten gegenüber den analogen nitrosubstituierten Verbindungen. Den gleichen Unterschied beobachtet man auch für die aromatische $\delta(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorption um 1100 cm^{-1} und für die $\nu(\text{O}\text{---}\text{C}\text{---}\text{N})$ -Absorption um 920 cm^{-1} . Der Substituent am Benzopyran-System hat durch seine unterschiedliche Stellung und durch einen sehr unterschiedlichen Substituenteneffekt einen starken Einfluss auf die Ladungsverteilung im Gesamtsystem. Während bei der 6- NO_2 -Substitution der Chlorsubstituent keinen Einfluss auf die olefinische Doppelbindung hatte, so bewirkt er bei 8- OCH_3 -Substitution eine Frequenzerniedrigung der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption. Auch die Ringvalenzschwingungen um 1620 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} werden durch $\text{R} = \text{-Cl}$ in der Frequenz erniedrigt. Es muss also ein Ladungsausgleich über das gesamte System durch die Donatorsubstitution in 8-Stellung ermöglicht werden.

Sowohl die $\nu(\text{O}\text{---}\text{C}\text{---}\text{N})$ - als auch die $\nu(\text{O}\text{---}\text{C}\text{---}\text{X})$ -Absorption liegen für die 8-Methoxy-Substitution mit ihrem starken Elektronendonator-Effekt bei höheren Frequenzen als bei der 6-Nitro-Substitution, die infolge ihres Elektronenakzeptor-Charakters eine Ladungsdichteabnahme am Pyransauerstoff bewirkt.

Die Ringvalenzschwingung um 1480 cm^{-1} besitzt bei den Verbindungen XIII und XIV infolge einer stärkeren Ladungslokalisierung eine höhere Frequenz als bei XII. Diese Frequenzerhöhung wird bei XIV durch den Akzeptor-Charakter des Chlor-Substituenten teilweise wieder rückgängig gemacht. Entsprechend dieser unterschiedlichen Ladungsdichte innerhalb des Systems ändert sich auch die Polarität in den verschiedenen Bindungen, so dass die $\nu(\text{C}\text{---}\text{N})$ -Absorption um 1300 cm^{-1} für XIII am intensivsten ist und dann über XIV nach XII absinkt.

Die Struktur der aliphatischen $\nu(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorptionen zwischen $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ist für XII und XIII fast identisch. Durch $\text{R} = \text{-Cl}$ wird dagegen ein Intensitätsanstieg dieser Banden beobachtet, wobei die Absorptionsbande um 2960 cm^{-1} eine besonders starke Zunahme zeigt. Es handelt sich hierbei um die asymmetrische $\nu(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorption der $\text{CH}_3\text{---}\text{C}$ -Gruppe. Mit der olefinischen Bindung wird also auch die angrenzende Methylgruppe durch den Akzeptor-Effekt des Cl-Substituenten beeinflusst. Der induzierte Elektronensog hat eine Polaritätserhöhung und damit einen Intensitätsanstieg der $\nu(\text{C}\text{---}\text{H})$ -Absorption zur Folge.

Vergleich zwischen VII, XV und XVI. Gegenüber den Spirobenzopyranen IX–XIV liegt die Frequenz der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption der olefinischen Doppelbindung bei den Spironaphtho[2.1b]pyranen um *ca* 5 cm^{-1} niedriger. Diese Frequenzerniedrigung ist eine Folge der Konjugationserhöhung im Pyranring, die durch die geringere Starrheit des Naphthalinringsystems gegenüber dem Benzolring bewirkt wird. Der

bisherige Unterschied zwischen den Benzthiazolo- und Benzoxazolospiropyranen bleibt auch hier in der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Frequenz erhalten.

Beim Übergang von VII nach XV wird durch die Einführung des Sauerstoffatoms in den Heteroring die Ladungsdichte im angrenzenden Aromaten erhöht, so dass dessen Ringvalenzschwingungen bei höheren Frequenzen absorbieren. Auch die Ladungsdichte in der Aromat—N-Bindung um 1300 cm^{-1} wird im Benzoxazol-System angehoben. Frequenzerhöhungen werden auch bei den aliphatischen $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Absorptionen zwischen $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die beiden CH_3 -Gruppen zuzuordnen sind und damit das gleiche Frequenzverhalten zeigen wie die benachbarte $\text{C}=\text{C}$ -Bindung bzw. Aromat-N-Bindung.

Die aromatischen $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Absorptionen um 750 cm^{-1} werden für beide Aromaten in der Frequenz um 10 cm^{-1} erniedrigt, wenn S durch O ersetzt wird. Eine Frequenzerniedrigung um ca. 20 cm^{-1} wird auch bei der $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{X})$ - und der $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{N})$ -Absorption beobachtet. Das Spiropyran-System ist also bei XV bezüglich des Spiro-C-Atoms verwinkelter als bei VII. Dieser Befund wird auch durch die unterschiedliche $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Frequenz unterstützt. Die Ladungen sind dadurch lokalisierter, so dass sich die niedrigeren $\gamma(\text{CH})$ -Frequenzen um 740 cm^{-1} erklären lassen.

Die Einführung des Cl-Substituenten (XVI) führt zu einer Frequenz- und Intensitätserniedrigung der $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Absorptionen der CH_3 -Gruppen. Eine starke Intensitätserniedrigung wird auch für die aliphatische $\delta(\text{C}-\text{H})$ -Absorption um 1387 cm^{-1} und für die $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Absorption um 1315 cm^{-1} beobachtet. Die Ringvalenzschwingungen zeigen das gleiche Verhalten, während ihre Frequenzen zwischen 1580 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} ansteigen. Ein Frequenzanstieg wird auch für die aromatischen $\delta(\text{C}-\text{H})$ -Absorptionen zwischen $1080\text{--}1215\text{ cm}^{-1}$ und für die $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{N})$ -Absorptionen beobachtet.

Durch den Elektronenakzeptor-Charakter des Cl-Substituenten wird die Ladungsdichte im angrenzenden Hetero-Ring abgebaut, wodurch die Verwinklung des Spirosystems zunimmt. Die Folge davon sind fixiertere Bindungen, durch die die einzelnen Frequenzänderungen erklärt werden können. Infolge der lokalisierteren Bindungen sind mit den Schwingungen auch geringere Polaritätsänderungen verbunden, aus denen geringere Absorptionsintensitäten resultieren.

Zusammenfassende Betrachtung über die untersuchten heterozyklischen Spiroverbindungen

Sowohl die Indolinospiropyrane als auch die Indolinospiro[1.4]oxazine können durch Substitutionsänderungen am Indolinosystem erheblich in der Ladungsverteilung und damit in der Struktur beeinflusst werden. Für beide Verbindungsgruppen liegt die Frequenz der $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{N})$ -Absorption bei den Trimethylindolino-Verbindungen I und II am niedrigsten und steigt dann durch die 4,7-Dimethoxy-Substitution um ca. 10 cm^{-1} an. Der Übergang von der N-Methyl- zur N-Phenyl-Substitution bringt sogar eine Frequenzzunahme von ca. 110 cm^{-1} . Während der Frequenzanstieg infolge der Dimethoxy-Substitution auf deren Elektronendonator-Effekt zurückzuführen ist, wird durch die N-Phenyl-Substitution diese Gruppe in eine partielle Ringkonjugation einbezogen, so dass der Anteil der $\text{C}_{\text{Spiro}}-\text{N}$ -Bindung an der $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{N})$ -Absorption stark herabgesetzt wird. Der Übergang von den Indolino-Verbindungen zu den analogen Benzthiazol-Verbindungen liefert niedrigere $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{N})$ -Frequenzen, während die $\nu(\text{C}=\text{X})$ -Frequenzen ansteigen.

Die Kopplung zwischen den beiden Systemhälften bezüglich des Spiro-C-Atoms nimmt bei den Spiropyranen I, III, V und VII in folgender Reihenfolge zu: III, I, V und VII, so dass in dieser Reihenfolge eine abnehmende Öffnungswahrscheinlichkeit für die $C_{\text{Spiro}}\text{—O}$ -Bindung erwartet werden sollte. Für die analogen Spiro[1.4]oxazine sollte die gleiche Tendenz zu beobachten sein. Messungen der UV-Empfindlichkeit von Spiropyran- und Spiro[1.4]oxazin-Schichten bestätigen die Voraussage im Falle der Spiropyrane. Für die Indolino-Spiro[1.4]oxazine wurde dagegen eine inverse Reihenfolge für die Empfindlichkeitswerte gefunden. Die Ursache ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass der Oxazinring gegenüber einem Pyranring stärker verwinkelt ist und infolge der grösseren Elektronegativität des Stickstoffatoms der Substitutionseinfluss auf das Oxazinsystem sich in seiner Wirkung umkehrt.

Die untersuchten Spiro[1.4]oxazine sind aplanarer als die analogen Spiropyrane, so dass in den Spiro[1.4]oxazinen eine grössere Ladungslokalisierung existiert. Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind die photochromen Spiroverbindungen mit stärker lokalisierten Ladungen, d. h. fixierten Bindungen, durch UV-Bestrahlung leichter zu öffnen. Danach sollten die Spiro[1.4]oxazine eine grössere UV-Empfindlichkeit besitzen als die entsprechenden Spiropyrane. Diese Deutung der IR-spektroskopischen Ergebnisse konnte durch die bereits erwähnten Messungen der UV-Empfindlichkeit an den die Spiroverbindungen enthaltenden polymeren Schichten bestätigt werden. Da jedoch die Extinktionen der Farbformen der Spiro[1.4]oxazine im Sichtbaren um eine Grössenordnung kleiner sind als die der Farbformen der analogen Spiropyrane, sind die Spiro[1.4]oxazine bezüglich der erreichbaren Verfärbung schlechter als die Spiropyrane.

Bei den Benzthiazolospiryranen IX und XII und den Benzoxazolospiryranen X und XIII wird die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption des Pyranringes durch die Substitution am angrenzenden Benzolring nicht beeinflusst, sie liegt jedoch bei den Benzoxazolospiryranen bei einer höheren Frequenz. Die darin zum Ausdruck kommende stärkere Ladungslokalisierung im Pyranring weist auf eine grössere Isolierung der beiden Spirosystemhälften in den Benzoxazolospiryranen hin. Bestätigt wird dieser Befund durch die Frequenz der $\nu(\text{N}=\text{O})$ -Absorptionen der NO_2 -Gruppe, die infolge der stärkeren Isolierung der Spirosystemhälften im Benzoxazolospiryran höher liegen als bei den analogen Benzthiazolospiryranen. Durch die *p*-Stellung der Nitro-Gruppe zum Pyransauerstoff hat dieser Substituent einen starken Einfluss auf die spezifischen Spiro-Absorptionen. So hat der starke Akzeptor-Charakter der NO_2 -Gruppe die niedrigste $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{N})$ - und $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{X})$ -Frequenz innerhalb der untersuchten heterozyklischen Spiropyrane zur Folge, die durch die Chlor-Substitution in *p*-Stellung zum X-Atom bei XI noch weiter erniedrigt werden.

Bei den Spironaphthopyranen bewirkt der Naphthalinring eine Konjugationserhöhung im Pyranring, die niedrigere $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Frequenzen zur Folge hat. Eine ähnliche Frequenzänderung wird bei XIV durch die Cl-Substitution hervorgerufen, wobei es sich jedoch um einen Akzeptor-Effekt des Cl-Substituenten handelt, der infolge der Methoxy-Substitution in 8-Stellung auch im Benzopyransystem zur Wirkung kommt. Bei den beiden Verbindungen XIV und XVI verursacht der Cl-Substituent durch einen Elektronenabzug aus dem angrenzenden Heteroring eine zunehmende Verwinklung der Hetero-Spiro-Bindungen, so dass deren Absorptionsfrequenzen in Richtung auf eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption—also nach höheren

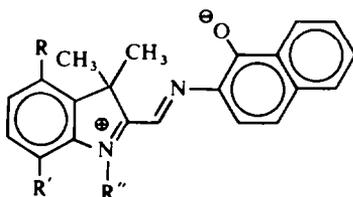
Frequenzen verschoben werden. Die Folge davon ist eine zunehmende Wahrscheinlichkeit für die Ringöffnung der Spiropyrane, die auch durch Messungen der UV-Empfindlichkeit bestätigt werden konnte.

PRÄPARATION UND ANALYSENDATEN

Präparation der untersuchten Verbindungen

Indolinospiropyrane. Zur Darstellung der Indolinospiropyrane wurden 0·01 mol Fischersche Base mit 0·03 mol des entsprechenden aromatischen *o*-Hydroxyaldehyds in 100 ml abs. Äthanol 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisierte das Indolinospiropyran aus und wurde aus Äthanol bis zur Analysenreinheit kristallisiert. Das benötigte 4,7-Dimethoxy-1,3,3-trimethylindol wurde nach Ref 1, das N-Phenyl-3,3-dimethylindol nach Ref 2 dargestellt.

Indolinospironaphthoxazine. Die Spiro[1.4]Oxazine wurden durch Kondensation von 0·01 mol der betreffenden Fischerschen Base mit äquimolaren Mengen 1-Nitrosonaphthol-2 in 150 ml abs. Äthanol unter Rückfluss erhitzt dargestellt. Nach längerem Stehen kristallisierte ein dunkelbraunes Produkt aus, das mit wenig Methanol gewaschen und aus Petroläther bis zur Analysenreinheit kristallisiert wurde. Versuche zur Darstellung entsprechender Spirooxazine aus 2-Nitrosonaphthol-1 führten zu stark gefärbten, in Petroläther und Äther unlöslichen Produkten, die wahrscheinlich Zwitterionen der nachfolgenden Struktur sind:



Benzthiazolospiropyrane. 2-Äthylbenzthiazol wurde mit stöchiometrischer Menge *p*-Toluolsulfonsäuremethylester auf 130° erhitzt. Das entstandene N-Methyl-2-äthylbenzthiazoliumtosylat wurde aus Aceton umkristallisiert. 0·1 mol des Kristallisats wurde mit 100 ml 5N wässriger NaOH-Lösung versetzt, wobei als dunkelrotes Öl N-Methyl-2-äthylidenbenzthiazol entstand.

0·01 mol N-Methyl-2-äthylidenbenzthiazol wurde mit 0·03 mol aromatischem *o*-Hydroxyaldehyd in 100 ml abs. Äthanol 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisierte das entsprechende Benzthiazolospiropyran aus, das aus Äthol bis zur Analysenreinheit kristallisiert wurde.

Benzoxazolospiropyrane. Das entsprechend substituierte 2-Äthylbenzoxazol wurde mit stöchiometrischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäuremethylester auf 130° erhitzt. Das entstandene N-Methyl-2-äthylbenzoxazoliumsalz wurde aus Aceton umkristallisiert.

0·01 mol des Kristallisats wurde in 50 ml Pyridin in Gegenwart von katalytischen Mengen Piperidin mit 0·02 mol des entsprechenden *o*-Hydroxyaldehyds 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das entstandene Benzoxazolospiropyran wurde mit Wasser ausgefällt und aus Äthanol bis zur Analysenreinheit umkristallisiert.

Benzthiazolospironaphthoxazin. 0·01 mol N-Methyl-2-äthylidenbenzthiazol wurde mit äquimolarer Menge 1-Nitrosonaphthol-2 in 150 ml abs. Äthanol unter Rückfluss erhitzt. Nach längerem Stehen kristallisierte ein dunkelbraunes Produkt aus, das mit Methanol gewaschen und aus Petroläther bis zur Analysenreinheit kristallisiert wurde.

Das entsprechende Benzoxazolospironaphthoxazin konnte von uns nach dieser Methode nicht dargestellt werden.

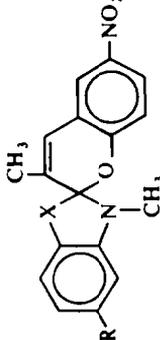
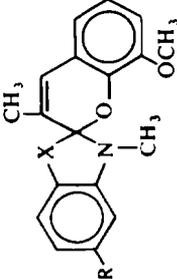
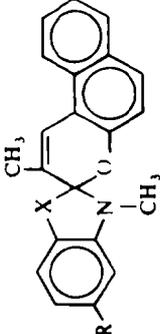
Charakteristische Daten der untersuchten Spiro-Verbindungen

In den beiden Tabellen 3 und 4 sind zur Charakterisierung der neu präparierten Spiroverbindungen die Schmelzpunkte und die Werte der Elementaranalyse zusammengestellt. Die wesentlichen IR-Absorptionsfrequenzen sind in den Tabellen 1 und 2 gegenübergestellt und in den Kapiteln 1 und 2 bereits ausführlich diskutiert worden.

TABELLE 3

Nr.	X	Bruttoformel	Molgew.	Schmp. [°C]	C [%]		H [%]		N [%]	
					Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I II	C N	C ₂₃ H ₂₁ NO C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O	327.43 328.42	181-182 124-125	84.35 80.42	84.4 80.6	6.46 6.14	6.75 6.11	4.28 8.53	4.2 8.56
III IV	C N	C ₂₈ H ₂₃ NO C ₃₇ H ₂₂ N ₂ O	389.50 390.49	254-258 215-217	86.34 83.04	86.6 83.3	5.95 5.68	6.07 6.12	3.60 7.17	3.89 7.01
V VI	C N	C ₂₅ H ₂₅ NO ₃ C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃	387.49 388.47	151-155 159-163	77.48 74.20	77.4 73.9	6.50 6.23	6.90 6.39	3.62 7.21	3.59 7.25
VII VIII	C N	C ₂₁ H ₁₇ NOS C ₂₀ H ₁₆ N ₂ OS	331.44 332.42	142-143 166-168	76.09 73.21	75.9 72.8	5.17 4.68	5.24 4.82	4.23 8.13	4.15 8.19

TABELLE 4

Nr.	X	R	Bruttoformel	Molgew.	Schmp. [°C]	C [%]		H [%]		N [%]	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
IX X XI	S O O	H H Cl		326.39	156	62.54	62.6	4.33	4.27	8.58	8.44
				310.32	118-120	65.76	65.8	4.55	4.72	9.03	9.02
				344.77	145-150	59.63	59.5	3.80	3.89	8.12	7.96
XII XIII XIV	S O O	H H Cl		311.41	137-139	69.64	70.0	5.20	5.18	4.51	4.53
				295.34	124-126	73.17	73.1	5.80	6.06	4.74	4.79
				329.79	140-142	65.65	65.8	4.89	4.99	4.24	4.02
VII XV XVI	S O O	H H Cl		331.44	142-143	76.09	75.9	5.17	5.24	4.23	4.15
				315.37	151-153	79.96	79.6	5.43	5.51	4.44	4.40
				349.82	135-140	72.07	72.3	4.61	4.53	4.00	3.96

LITERATUR

¹ DAS 1 251 348

² Brit. Patent 883 803

Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung gefördert.