

ZUR DARSTELLBARKEIT VON SPIROBENZTHIAZOLOPYRANEN

G. ARNOLD und G. PAAL

AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut, 79 Ulm/Do.

(Received in Germany 27 August 1969; Received in the UK for publication 1 September 1969)

Zusammenfassung—IR-spektroskopische Untersuchungen ergeben für das Kondensationsprodukt aus N-Methyl-2-Methylbenzthiazoliumsalz und 2-Hydroxynaphthaldehyd (I) eine Ammoniumstruktur gegenüber einer Carboniumstruktur für das analoge Kondensationsprodukt bei Verwendung von N-Methyl-2-Äthylbenzthiazoliumsalz. Als Folge dieser unterschiedlichen Ladungsverteilung im Heteroring wird beim Vorliegen einer Carboniumstruktur eine Zyklisierung zum Spiropyran beobachtet, wogegen beim Vorliegen einer Ammoniumstruktur die Zyklisierungsversuche nur ein stark gefärbtes Spirain liefern.

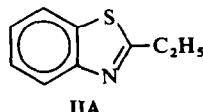
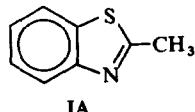
Abstract—IR-spectroscopic investigations show that the condensation product of N-methyl-2-methylbenzthiazolium salt and 2-hydroxynaphthaldehyde (I) has an ammonium structure contrary to the carbonium structure of the analogous condensation product using N-methyl-2-ethylbenzthiazolium salt. As a result of the different charge distribution in the heterocycle, the existence of a carbonium structure causes a spiropyran by cyclization and on the contrary the ammonium structure yields only a coloured ionic spirain.

Zur Darstellbarkeit von Spirobenzthiazolopyranen

EIGENE Messungen^{1,2} bestätigten den von Wizinger³ und von Knott⁴ angegebenen Befund, dass Kondensationsprodukte von 2-Methylbenzthiazolium-N-Alkylsalzen mit 2-Hydroxynaphthaldehyd (I) sich nicht zu den entsprechenden N-Alkyl-Spirobenzthiazolonaphthopyren zyklisieren lassen. Andererseits wird jedoch in der Literatur⁴⁻⁶ von Spirobenzthiazolopyranen berichtet, die bei der Zyklisierung von Kondensationsprodukten aus 2-Äthylbenzthiazolium-N-Alkylsalzen mit 2-Hydroxynaphthaldehyd (I) bzw. mit substituierten Salizylaldehyden entstehen.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Zyklisierbarkeit wurden die IR-Spektren des 2-Methyl- bzw. 2-Äthyl-benzthiazols, deren N-Methyltosylate und der entsprechenden o-hydroxyarylvinylsubstituierten Derivate untersucht, um Anhaltspunkte über eine unterschiedliche Ladungsdichtevertteilung im Heterozyklus zu bekommen.

Benzthiazole.

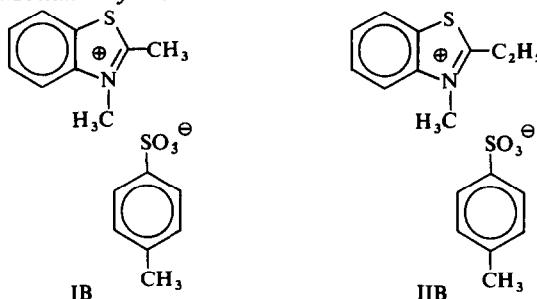


Die wichtigsten IR-Absorptionsfrequenzen $\nu[\text{cm}^{-1}]$ sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

IA	IIA	Zuordnung
1597	1598	
1560	1558	
1529	1522	
1457	1455	
1435	1435	
1312	1316	$\nu(\text{C}=\text{N})$
939	948	Ringgerüstschwingungen
760	760	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ Benzolring
730	739	Ringgerüstschwingungen

Die Ring-Valenzschwingungen des Benzthiazolsystems zwischen 1450 und 1560 cm^{-1} sind bei IA gegenüber IIA um 2 cm^{-1} in der Frequenz angehoben. Eine noch stärkere Zunahme zeigt die Absorption um $1525-1530\text{ cm}^{-1}$, die nach Bassignana *et al.*⁷ vorwiegend der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. In dieser Frequenzerhöhung kommt deutlich der Hyperkonjugationseffekt der Methyl-Gruppe zum Ausdruck.

N-Methyl-Benzthiazoliumtosylate.



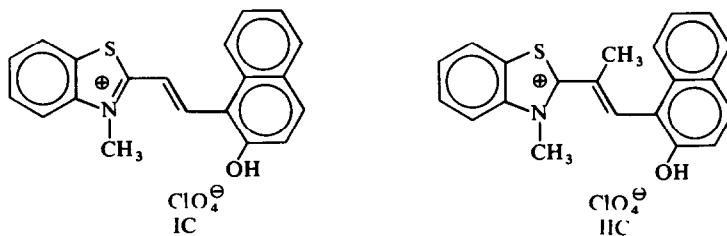
Die charakteristischen IR-Absorptionsfrequenzen $\nu[\text{cm}^{-1}]$ sind in der folgenden Tabelle angegeben:

IB	IIB	Zuordnung
1596	1596	
1583	1587	
1525	1525	
1493	1495	
1455	1459	
1343	1341	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1216	1212	$\nu(\text{S}-\text{O})$
1120	1113	$\delta(\text{C}-\text{H})$ Tosylat
1032	1034	$\nu(\text{S}-\text{O})$
816	823	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ Tosylat
783	766	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ Benzthiazol
683	678	Gerüstschwingung $\text{R}-\text{SO}_3$

Im Gegensatz zu der bei IA und IIA auftretenden intensiven $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption um 1525 cm^{-1} wird bei den entsprechenden *N*-Methylsalzen IB und IIB nur eine

Absorption geringer Intensität in diesem Bereich beobachtet, die hier einer Ringvalenzschwingung zuzuordnen ist. Diese Schwingungen liegen bei den N-Methylsalzen IB und IIB teilweise bei niedrigeren Frequenzen als bei den Ausgangsverbindungen IA und IIA. Daraus folgt zusammen mit dem Nichtauftreten einer $\text{C}=\text{N}$ -Absorption und der um ca. 30 cm^{-1} höheren Frequenzlage der C—N-Valenzschwingung bei dem N-Methyltosylat IB und IIB, dass bei diesen Salzen eine partielle Ladungsdelokalisierung im Benzthiazolsystem vorliegt. Analog zu den 2-alkylsubstituierten Benzthiazolen wird bei dem 2-Methyl-Benzthiazoliumtosylat (IB) im Gegensatz zum 2-Äthyl-Benzthiazoliumtosylat (IIB) eine höhere Frequenz für die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption beobachtet. Das gleiche Frequenzverhalten zeigt auch die aromatische $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Absorption zwischen $760-783 \text{ cm}^{-1}$. Die 2-Methyl-Substitution bewirkt also zusätzlich zur Ladungsdelokalisierung infolge der Salzbildung noch eine Ladungshomogenisierung aufgrund des Hyperkonjugationseffektes der Methylgruppe. Dieser Einfluss kommt ebenfalls in der unterschiedlichen Wechselwirkung des Anions mit dem Benzthiazoliumsystem zum Ausdruck, indem die für das Anion $\text{R}-\text{SO}_3^\ominus$ charakteristischen IR-Absorptionsfrequenzen um 1215 cm^{-1} und um 680 cm^{-1} für IB um 5 cm^{-1} höher liegen als für IIB. Die Ladungsdichte ist also im Anion bei IB grösser als bei IIB und das Anion ist demnach bei IB stärker ionisch zum Kation gebunden als bei IIB.

Als nächste Stufe zum Spiropyran müssen die beiden Naphthylintverbindungen IC und IIC diskutiert werden:



Die charakteristischen IR-Absorptionsfrequenzen $\nu[\text{cm}^{-1}]$ sind in der Tabelle zusammengestellt:

IC	IIC	Zuordnung
3215	3280	$\nu(\text{OH})$
	1633	$\nu(\text{C}=\text{C})$ olef.
1620	1623	
1604	1601	
1585	1582	
1567	—	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1503	1508	Ringvalenzschwingungen
1348	1344	
1341	1334	
1113	1100	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1042	1051	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
945	952	
920	930	
843		Ringgerüstschwingungen
827	825	$\gamma(\text{CH})_2$ benachbarte H-Atome
	764	$\gamma(\text{CH})_4$ benachbarte H-Atome Benzsystem
752	755	$\gamma(\text{CH})_4$ benachbarte H-Atome Naphthosystem

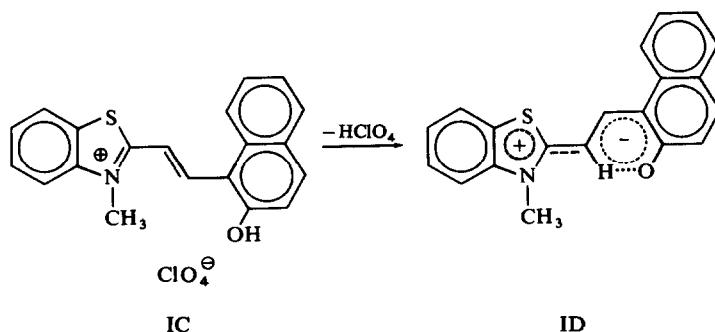
Die bei IC auftretende intensive Absorptionsbande bei 1567 cm^{-1} ist der Valenzschwingung einer polaren C=N-Bindung zuzuordnen. Eine entsprechende Absorption fehlt bei IIC vollkommen.

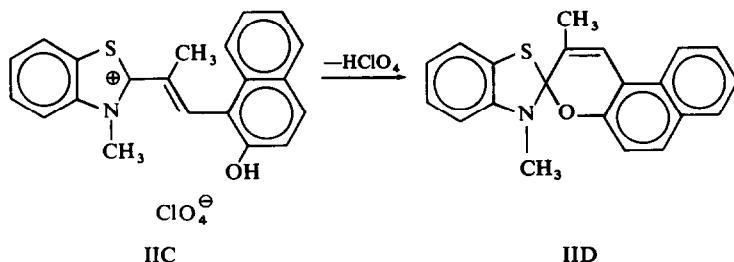
Dieser Begund kann so gedeutet werden, dass bei IC eine partielle Ammoniumstruktur und bei IIC eine Carboniumstruktur vorliegt. Es muss dann bei IC eine grössere Konjugation existieren als für IIC, was auch durch die Lage der langwelligsten Absorption im Sichtbaren bestätigt wird, die für IC bei $\lambda_{\text{CH}_3\text{OH}} = 460\text{ nm}$ und für IIC bei $\lambda_{\text{CH}_3\text{OH}} = 392\text{ nm}$ liegt. Der grosse Wellenlängenunterschied kann nicht allein durch eine Konjugationserhöhung des Systems um die C=N-Bindung bei IC erklärt werden. Die Ausbildung der Ammonium-Struktur muss demnach eine partielle Aromatisierung des Hetero-Ringes bewirken, die auch durch die für IC angehobene Frequenz der $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Absorption bestätigt wird. Die Ringgerüstschwingungen um $902\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ liegen dafür etwas niedriger. Für die aromatische $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Absorptionen der 4 benachbarten H-Atome wird bei IC nur eine gemeinsame Bande bei 752 cm^{-1} gegenüber zwei Banden bei 764 cm^{-1} und 755 cm^{-1} für IIC beobachtet. Bei IIC sind die beiden aromatischen Systeme isolierter, so dass die strukturellen Unterschiede ihren sichtbaren Ausdruck finden.

Der partielle Ladungsausgleich bei IC hat eine Ladungsdichteverringerung in der C—OH-Bindung zur Folge, die ihrerseits eine stärkere H-Brückenbindung der Hydroxylgruppe bewirkt. Die unterschiedliche Verteilung der kationischen Ladung in den Verbindungen IC und IIC wird auch in der Frequenz der $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ -Absorption des Anions sichtbar, die um 13 cm^{-1} variiert. Das Anion ist demnach bei IC weniger kovalent gebunden als bei IIC.

Wegen der aus den spektroskopischen Befunden folgenden Ammonium-Struktur für IC und der Carbonium-Struktur für IIC, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Zyklisierung zum Spiropyran für IIC, bei dem am 2-Kohlenstoffatom eine freie Valenz zur Verfügung steht, wesentlich grösser als für IC, bei dem der Heterozyklus eine partielle Aromatizität besitzt.

Dieses Resultat konnte experimentell bestätigt werden. Wird eine methanolische Lösung von IC mit einer methanolischen KOH-Lösung versetzt, so erhält man eine klare, intensiv violettfarbene Lösung ($\lambda = 570\text{ nm}$). IIC zeigt bei dieser Behandlung dagegen eine sofortige Entfärbung. Die Säureabspaltung liefert bei IC offensichtlich eine Spirain-Struktur (ID), wogegen aus IIC nach der Abspaltung von HClO_4 durch sofortigen Ringschluss das Spiropyran der Struktur IID entsteht.





Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den *o*-Hydroxyarylvinylypyliumsalzen gemacht, bei denen eine Erhöhung der Elektronendichte im Pyryliumring und der damit verbundenen Ladungsdelokalisierung zu einer erschwerten Zyklisierbarkeit zum Spiropyran bzw. zur Ausbildung der Spirain-Struktur führt.

Es ist somit also verständlich, dass ausgehend von N-Alkyl-2-Methylbenzthiazoliumsalzen bisher keine Spirobenzthiazolopyrane dargestellt werden konnten.

In der folgenden Tabelle sind die für die unterschiedlichen Strukturen ID und IID spezifischen IR-Absorptionsfrequenzen ν [cm⁻¹] angegeben:

EXPERIMENTELLER TEIL

2-Methylbenzthiazol (IA) wurde mit *p*-Toluolsulfinsäure Methylester quaterniert. Das entstandene IB wurde aus Aceton umkristallisiert (m.p. : 179–181°)

IB wurde mit wässriger NaOH versetzt. Das entstandene Festprodukt wurde in Äthanol mit 2-Hydroxynaphthaldehyd 1 kondensiert, wobei dunkelgrüne, metallisch glänzende Kristalle (IA) mit m.p. : 231–233° entstanden.

ID wurde in Eisessig mit HClO₄ (70%) versetzt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle waren IC mit m.p. : 252–255°. Die Zyklisierungsversuche von IC führten wieder zu ID.

2-Äthylbenzthiazol (IIA) wurde mit *p*-Toluolsulfinsäure Methylester quaterniert. Das entstandene IIB wurde aus Aceton umkristallisiert (m.p. : 147–148°) und mit wässriger NaOH versetzt. Das so gewonnene Öl wurde in Äthanol mit 2-Hydroxynaphthaldehyd 1 kondensiert. Aus der Lösung kristallisierte

ID	IID	Zuordnungen
2500	—	ν (O—H) Chelat
1658	—	ν (C=O) Chelat
—	1651	ν (C=C) CH=CH ₂
1629	—	ν (C=C) CH=CH
1610	1618	
1599	1583	
1572	1578	
1514	1515	
1459	1576	
1537	—	ν (C—N)
1298	1302	ν (C—N)
	1232	ν (C—O)
	930	ν (O—C—N)
820	817	γ (C—H) Naphthalinring
752	747	γ (C—H) Naphthalinring
742	741	γ (C—H) Benzthiazoiring

das IID aus, das aus Äthanol mehrfach umkristallisiert wurde (m.p.: 142–143°). IID wurde in Eisessig mit HClO_4 (70%) versetzt, wobei das IIC mit m.p.: 238–239° entstand. Bei Zyklisierung lieferte es wieder IID.

Danksagung—Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung gefördert.

LITERATUR

- ¹ C. Schiele, D. Staudacher, D. Hendriks und G. Arnold, *Tetrahedron* **24**, 5017 (1968).
- ² C. Schiele, D. Staudacher, K. Halfar und G. Arnold, *Ibid.* **24**, 5023 (1968).
- ³ R. Wizinger und H. Wenning, *Helv. Chim. Acta* **23**, 247 (1940).
- ⁴ E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* 3038 (1951).
- ⁵ Brit. Patent 887 902.
- ⁶ R. Guglielmetti und J. Metzger, *Bull. Soc. Chim.* 2824 (1967).
- ⁷ P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gaudino und P. Merli, *Spectrochim. Acta* **21**, 605 (1965).