terschied in der Wellenlänge der Farbbande nimmt mit steigendem Elektronendonator-Charakter des Substituenten zu. Zwischen den Verbindungen mit $R = -OCH_3$ und $R = -Br$ bzw. $-Cl$ beträgt der Wellenlängenunterschied der Farbbande bei 4-Substitution 44 nm und ist somit mit dem $\Delta\lambda$ von **3** bei 5-Substitution vergleichbar. Die Frequenz der $\nu(C=C)$ -Absorption liegt bei Elektronendonator-Substitution in 4-Stellung bei **1** höher als in 5-Stellung. Für die $\nu(C=O)$ -Absorption wird der inverse Frequenzgang beobachtet. Der stärkere Substituenteneinfluß bei 4-Substitution gegenüber 5-Substitution ist darauf zurückzuführen, daß erstere *p*-ständig und letztere *m*-ständig zum Pyryliumsystemteil erfolgt.

Für $R = -H$ und $-CH_3$ nimmt die Brückenbindung der *o*-Hydroxy-Gruppe von **1** über **2** nach **3**

zu. In der gleichen Reihenfolge sinkt die $\nu(C=O)$ -Frequenz ab und die $\nu(Cl-O)$ -Frequenz steigt an. Die Kopplung der *o*-Hydroxy-Gruppe mit dem Pyryliumsauerstoff über das Anion ist demnach bei **3** am größten. Die Kopplung nimmt dann über **2** nach **1** wahrscheinlich deswegen ab, weil in dieser Richtung das Gesamtsystem planarer wird und dadurch der Substituenteneinfluß sich auf das Gesamtsystem verteilt. Für Substituenten mit stärkerem mesomeren Substituenteneffekt wird die obige Reihenfolge derart abgeändert, daß die Planarität des Styrylpyryliumsystems von **2** über **3** nach **1** ansteigt.

Abschließend sei dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die Förderung der Untersuchungen und den Herren Dr. C. SCHIELE und G. PAAL für die Darstellung der *o*-Hydroxystyrylpyrylium-perchlorate gedankt.

Zum Verhalten von Spirobipyranen und ihren farbigen Formen

CAJETAN SCHIELE *

AEG-Telefunken Forschungsinstitut Ulm/Donau

(Z. Naturforschg. **24 b**, 976—988 [1969]; eingegangen am 7. März 1969)

Ten types of symmetrically and asymmetrically synthesized spirobipyranes and their basic *o*-hydroxyarylvinylpyryliumsalts were investigated. A clearer understanding was achieved of the mechanisms involved in the processes from ring opening to the formation of colored species. The investigations were concerned with unsubstituted asymmetric spirobipyranes as well as those substituted in α -position to the spiro-C-atom in one of the double bonds of the pyran ring-systems. The purpose was to understand the behaviour of the compounds by measuring changes in their structural parameters.

Spirobipyrane und Trimethylindolinospiropyrane werden bis heute in der Literatur ohne Differenzierung behandelt, deshalb werden auch zum Verhalten von Spiropyranen recht unterschiedliche Aussagen gemacht¹⁻⁴. Die meisten Autoren schlagen eine Merocyaninformulierung bei der Bildung farbiger Formen vor, DILTHEY⁵ und WIZINGER⁶ hingegen formulieren eine ionische Dissoziation und begründeten diese durch eine chemische Beweisführung. Keine dieser Ansichten schien uns jedoch das Verhalten von Spirobipyranen klar genug zu interpretieren:

Eine Merocyaninformulierung ist unbefriedigend, weil sich bei ihr die Lage der Absorptionsmaxima durch Lösungsmittel unterschiedlicher DK verschieben lassen sollte, was aber bei Raumtemperatur bei Spirobipyranen nicht der Fall ist. Es wurde zudem von HÜNIG und ROSENTHAL⁷ gezeigt, daß bei Merocyaninen, bei denen der Aromat in ein konjugiertes System eingeschaltet ist, deren Verhalten außer von der Natur der Endgruppen in entscheidendem Maße von der Entaromatisierungs-Tendenz des Aromaten abhängt.

* Neue Anschrift: Chemische Landesuntersuchungsanstalt 7 Stuttgart, Kienestr. 18.

¹ G. KORTÜM, Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie, Weinheim 1966, Seite 468.

² M. PESTEMER, Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie, Weinheim 1966, Seite 481.

³ E. FISCHER, Fortschritte der chemischen Forschung, **Band 7/3**, Seite 626.

⁴ E. B. KNOTT, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3038.

⁵ W. DILTHEY, C. BERRER, E. HÖLTERHOFF u. H. WÜBKEN, J. prakt. Chem. **114**, 179 [1926].

⁶ R. WIZINGER u. H. WENNING, Helv. chim. Acta **23**, 247 [1940].

⁷ S. HÜNIG u. O. ROSENTHAL, Liebigs Ann. Chem. **592**, 161 [1955].

Die Diltthey'sche Formulierung stellt trotz Beweisführung nicht völlig zufrieden, weil sich mit ihr zwar bei ein und derselben Verbindung verschiedene Absorptionsmaxima erklären lassen, *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze verschiedener Strukturen jedoch weder präparativ dargestellt noch aus spektroskopischen Befunden sicher nachgewiesen werden konnten.

Wie bei den vor kurzem analysierten Trimethylindolinospiropyranen⁸ wurde deshalb das Entstehen der farbigen Formen von Spirobipyranen experimentell untersucht. Geht man hierbei der chemischen Beweisführung von DILTHEY⁵ folgend davon aus, daß als Normalprozeß für das Entstehen einer farbigen Form eine ionische intramolekulare Dissoziation anzunehmen ist, so ergeben sich bei Spirobipyranen für das Molekül die in Formel 1 skizzierten Möglichkeiten. Alle bei Thermo-, Solvato- und Photochromie, wie auch bei der Einwirkung von Säuren zu beobachtenden farbigen Formen sollten demnach auf dem Vorhandensein der in Formel 1 skizzierten nicht protonierten oder protonierten intramolekular dissoziierten Strukturen B und C beruhen. Das Vorliegen anderer (sterisch mehr behinderter) Strukturen ist bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen kaum anzunehmen.

Formel 1

Um einen Überblick über das Verhalten von Spirobipyranen zu gewinnen, wurden die Daten folgender substituierter und unsubstituierter Verbindungen der Typen 1 – 10 erfaßt:

- 1 2.2'-Spirobi[2H-1-benzopyrane],
- 2 Spiro[2H-1-benzopyran-2.2'-(2'H)naphtho[1.2-b]pyrane],

- 3 Spiro[2H-1-benzopyran-2.3'-(3'H)naphtho[2.1-b]pyrane],
- 4 Spiro[2H-1-benzopyran-2.2'-(2'-phenanthreno[2.1-b]pyran],
- 5 Spiro[2H-1-benzopyran-2.3'-(3'H)anthraceno[2.1-b]pyran],
- 6 2.2'-Spirobi[2H-naphtho[1.2-b]pyrane],
- 7 Spiro[2H-naphtho[1.2-b]pyran-2.3'-(3'H)naphtho[2.1-b]pyrane],
- 8 3.3'-Spirobi[3H-naphtho[2.1-b]pyrane],
- 9 Spiro[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3.2'-(2'H)phenanthreno[2.1-b]pyran],
- 10 Spiro[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3.3'-(3'H)anthraceno[2.1-b]pyran].

Von diesen zeigten die am Pyranring unsubstituierten Verbindungen 3, 4 und 5 in saurer Lösung einen deutlichen Gang der Lage ihrer längstwelligsten Absorptionsbande, der bei 7, 9 und 10 nicht zu beobachten war. Da allerdings im Gegensatz zu Trimethylindolinospiropyranen dieser Gang nicht im Verlaufe einer Hell-Dunkel-Reaktion⁸ zu beobachten war, erhob sich die Frage, ob die Frequenzverschie-

Tab. 1. Lage der längstwelligsten Absorptionsbande bei asymmetrischen, unsubstituierten Spirobipyranen in 0,1-m. methanolischer HClO₄.

Abb. 1. Gang der längstwelligsten Absorptionsbande beim Spiro[2H-1-benzopyran-2.3'-(3'H)anthraceno[2.1-b]pyran] 5 in 0,1-m. methanolischer HClO₄. Registrieren des Spektrums alle 3 Minuten.

⁸ C. SCHIELE u. G. ARNOLD, Z. Naturforschg. **23b**, 628 [1968].

Formel 2

bung nicht einer Isomerisierung des Systems (Formel 2) auf Grund einer Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes der zunächst nach Typ a dissoziierten Molekel durch Umwandlung in eine Molekel vom Typ b zuzuordnen sein sollte. Der isosbestische Punkt (Abb. 1) beweist, daß bei Beginn und am Ende der spektroskopisch verfolgten Umlagerung strukturell verschiedene Individuen vorliegen.

Um ein möglichst umfassendes Material zur Interpretation des Verhaltens von Spirobipyranen heranzuziehen, wurden zunächst die aus eigenen Messungen und der vorliegenden Literatur erhaltenen Daten der farbigen Formen von Spirobipyranen zusammengefaßt. Einen Überblick über die sowohl beim Auftreten von Thermochromie wie auch beim Einwirken von Säuren und UV-Bestrahlung in Lösungen verschiedener Temperaturen zu beobachtenden Absorptionsmaxima liefert Tab. 2.

Das so aus Literaturwerten⁹⁻¹⁴ und eigenen Messungen¹⁵⁻¹⁹ erhaltene Bild ist nicht eindeutig, ob-

Tab. 2. Nach Ringöffnung beobachtete Absorptionsmaxima am Pyranring substituierter (—) und unsubstituierter (---) Spirobipyrane der Typen 1–10. Δ = Eigenmessung, $\bullet$ = Messung anderer Autoren.

⁹ Y. HIRSHBERG u. E. FISCHER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 297.

¹⁰ E. FISCHER u. Y. HIRSHBERG, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4522.

¹¹ R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG u. E. FISCHER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 156.

¹² Y. HIRSHBERG, J. chem. Physics **27**, 758 [1957].

¹³ Y. HIRSHBERG u. E. FISCHER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3129.

¹⁴ O. CHAUDÉ, Cahiers de Physique **50**, 17; **51**, 6; **52**, 3 [1954].

¹⁵ C. SCHIELE, A. WILHELM, D. HENDRIKS, M. STEPEC u. G. PAAL, Tetrahedron [London] **24**, 5029 [1968].

¹⁶ C. SCHIELE, G. PAAL, G. ARNOLD u. M. STEPEC, Tetrahedron [London] **24**, 5037 [1968].

¹⁷ Unveröffentlichte Arbeiten von M. STEPEC.

¹⁸ Unveröffentlichte Arbeiten von K. HALFAR.

¹⁹ Unveröffentlichte Arbeiten von B. KÜBLER.

wohl sich die Auswahl der Daten der an Verbindungen der Typen **1** – **10** gemachten Beobachtungen auf die unsubstituierten oder lediglich am Pyranring substituierten Verbindungen beschränkt. Als Auswirkung einer derartigen Substitution in α -Stellung zum Spiro-C-Atom ist im wesentlichen eine nur auf sterische Gründe zurückzuführende Beeinflussung des Verhaltens sowohl der Spirobipyrene wie auch der ihnen zugrunde liegenden (und aus ihnen wieder erhältlichen) *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze anzunehmen. Sie war also im weiteren getrennt von der auf Aromatensubstitution zurückzuführenden Beeinflussung zu untersuchen.

Auswertung der Daten von *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen

Messungen an *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen^{15, 16} ergaben folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenz unsubstituierter *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze weicht in charakteristischer Weise von der vinylsubstituierter *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze ab, wie mit den nachfolgend angeführten Beispielen gezeigt wird.

Pyryliumperchlorat	$\nu(\text{C}=\text{O})$ in cm^{-1}
3-[<i>o</i> -Hydroxystyryl] naphtho[2.1-b]-	1527
3-[(1-Hydroxy-2-naphthyl) vinyl] naphtho[2.1-b]-	1521
3-[(2-Hydroxy-1-naphthyl) vinyl] naphtho[2.1-b]-	1521
3-[\beta-n-Amyl- <i>o</i> -hydroxystyryl] naphtho[2.1-b]-	1548

3-[\beta-n-Amyl-(1-hydroxy-2-naphthyl) vinyl] naphtho[2.1-b]-	1538
3-[\beta-n-Amyl-(2-hydroxy-1-naphthyl) vinyl] naphtho[2.1-b]-	1536

2. Die Lage des Absorptionsmaximums wird im wesentlichen vom phenolischen Teil des Moleküls bestimmt. Die bei unseren strukturspezifischen Synthesen untersuchten Verbindungstypen **1** – **3** und **6** – **8** zeigen die in Formel 3 skizzierten Lagen der langwelligsten Absorptionsbanden in 0,1-*m*-methanolischer HClO_4 ^{15, 16}. Für die substitutionsabhängige Lage der Maxima gilt generell: Unsubstituierte < alkylvinylsubstituierte < arylvinylsubstituierte Verbindung.

3. Die bei *o*-Hydroxystyrylpyrylium-Salzen bei Substitution des Phenylrestes zu beobachtende Verschiebung der Absorptionsmaxima zeigt denselben Gang, wie er bei analog substituierten Trimethylindolinospiropyranen⁸ beobachtet wurde.

Tab. 3. Gang der langwelligsten Absorptionsbande mit der Substitution des Phenylrestes *para* zur OH-Gruppe bei 3-[\beta-n-Amyl-*o*-hydroxystyryl] naphtho[2.1-b] pyryliumperchloraten (●), 2-[\beta-n-Amyl-*o*-hydroxystyryl] naphtho[1.2-b] pyryliumperchloraten (○) und 3-(*o*-Hydroxystyryl) naphtho[2.1-b] pyryliumperchloraten (△). Auftragung gegen die σ -Konstante des Phenylsubstituenten.

Phenyl-substituent	σ_I	σ_M	ν (OH)	ν (C=C)	ν (C=O)	ν (Cl—O)	ν (C—O)	log ϵ der langwelligsten Bande ^{15, 16}
3- $[\beta$ - <i>n</i> -Amyl- <i>o</i> -hydroxystyryl]-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorate								
CH ₃ -	— 0,05		3290	1608	1547	626, 1097	1049	4,60
H-	$\pm$ 0		3260, 3200	1615	1548	624, 1112	1050, 1040	4,57
Br-	+ 0,45		3195	1607	1544	622, 1105	1053	4,38
HO-		— 0,61	3375	1616	1545	628, 1117	1065	4,45
CH ₃ O-		— 0,50	3245	1607	1546	623, 1117	1050, 1034	4,46
NO ₂ -		+ 0,15		1617	1554	624, 1083		4,64
2- $[\beta$ - <i>n</i> -Amyl- <i>o</i> -hydroxystyryl]-naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorate								
CH ₃ -	— 0,05		3278	1632	1546	623, 1103	1051	4,42
H-	$\pm$ 0		3215	1633	1545	622, 1109	1050, 1034	4,40
Br-	+ 0,45		3145	1628	1541	622, 1105	1029	4,30
HO-		— 0,61	3395	1633	1544	625, 1089	1062	4,26
CH ₃		— 0,50	3326	1632	1543	625, 1105	1062, 1036	4,29
NO ₂ -		+ 0,15		1630	1553	624, 1085		4,32

Tab. 4. Änderung charakteristischer Moleküldaten in Abhängigkeit vom σ_I - und σ_M -Effekt des Phenylsubstituenten.

Wie Tab. 4 zeigt, sind die Änderungen der Eigenschaften solcher *o*-Hydroxystyrylpyrylium-Salze dabei auf den Einfluß definierbarer Substituenteneffekte zurückzuführen, es lassen sich Unterschiede in der Einwirkung der einzelnen Substituenten auf Teilstücke des Systems erkennen.

Beim Vergleich der aus vinylsubstituierten Spirobipyranen in saurer Lösung entstehenden farbigen Formen mit den den Spiranen zugrunde liegenden *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen¹⁷ zeigte sich schließlich, daß die Absorptionsmaxima der aus den vinylsubstituierten Spirobipyranen in saurer Lösung gebildeten Farbformen denen der *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze entsprechen. Damit kann bei asymmetrisch aufgebauten Spirobipyranen klar angegeben werden, an welcher Stelle der Ringaufbruch erfolgt. Im Gegensatz zu den unsubstituierten Grundkörpern wurde bei alkyl- und arylvinylsubstituierten Spirobipyranen kein Gang der längstwelligsten Absorptionsbande beobachtet. Eine Ausnahme, die später ihre Erklärung findet, bildet dabei jedoch das 2'-Methyl-spiro[2H-1-benzopyran-2.3'-(3'H)naphtho[2.1-b]pyran]. Wir versuchten nun die in Formel 2 formulierte Umlagerung von Spirobenzopyranen zu klären. Als Modellsubstanz wählten wir das aus der Reihe der höher anellierte Spirobipyranen am einfachsten darstellbare Spiro[2H-1-benzopyran-2.3'-(3'H)naphtho[2.1-b]pyran] **3**, bei dem zunächst bei der Aufnahme des Spektrums in saurer Lösung eine Verschiebung des Maximums von 540 nach 520 nm beobachtet wurde. Die Kontrolle des zeitlichen Ablaufes dieser Verschiebung ließ bei **3** jedoch unmittelbar nach HClO₄-Zugabe ein anfängliches Maxi-

mum bei 570 nm erkennen; ihre Auswertung führte zu dem Ergebnis, daß die Umlagerung von **3** wie auch seinen Derivaten aus einer Naphtholatstruktur in eine Phenolatstruktur als Reaktion 1. Ordnung mit den folgenden Aktivierungsenergien abläuft¹⁸: 6-Methyl-**3** = 15,4 $\pm$ 2,2 Kcal/Mol, 6-Brom-**3** = 17,5 $\pm$ 2,5 Kcal/Mol und **3** = 20,0 $\pm$ 3,0 Kcal/Mol.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse ist es nötig klarzustellen, welche Vorgänge verfolgt wurden. Intermediär sollten sich (Formel 4) zunächst zwitterionische Phenolat- wie auch Naphtholat-Strukturen ausbilden, aus denen durch Protonenanlagerung die eigentlichen *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze entstehen. Unseren Messungen zufolge stellt sich nun auf Säurezugabe zu Lösungen von Spirodi- β -naphthopyranen **8** das Gleichgewicht Spiropyran/Pyryliumsalz nahezu spontan ein, es wird auch eine sehr schnell ablaufende Zyklisierung bei *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen dieses Typs beobachtet. Das Gleichgewicht stellt sich bei Spirodibenzopyranen jedoch erst in einer deutlichen Zeitreaktion ein, analog dazu läuft auch die Zyklisierung von *o*-Hydroxystyrylpyrylium-Salzen dieses Typs langsamer ab. Da demzufolge die Reaktionsschritte $A \xrightleftharpoons[1a]{1} B_X \xrightleftharpoons[2a]{2} C_X$ sehr schnell ablaufen, die Reaktionsschritte $A \xrightleftharpoons[1a]{3} B_{Ph} \xrightleftharpoons[3a]{3} C_{Ph}$ jedoch langsam, sollte sich die gemessene Reaktionsordnung auf die Nachlieferung von Phenolatstrukturen aus A beziehen, die gemessene Aktivierungsenergie auf den Prozeß $A \rightarrow C_{Ph}$. Die beobachtete Wellenlängenverschiebung bei dieser Naphtholat-Phenolat-Umlagerung kann also aus

Formel 4

einer Verschiebung des ursprünglich bestehenden Dissoziationsgleichgewichtes heraus erklärt werden.

Zwischen vinylsubstituierten und nicht vinylsubstituierten *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen wurden vorstehend unterschiedliche $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen aufgezeigt. Für das Vorliegen einer starken Hybridisierung in nicht vinylsubstituierten *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen spricht neben der niedrig liegenden $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenz die gegenüber vinylsubstituierten *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen kurzwellig verschobene $\nu(\text{OH})$ wie auch das kurzwellig verschobene Absorptionsmaximum, aus denen das Vorliegen einer brückengebundenen 6-Ringstruktur C vom Typ α abgeleitet werden kann, obwohl auch das gleichzeitige Vorliegen einer β -Struktur nicht auszuschließen ist.

Andere Verhältnisse liegen bei vinylsubstituierten Pyryliumsalzen vor. Hier ist durch den Substituenten für C die Ausbildung einer brückengebundenen 6-Ringstruktur vom Typ α nicht mehr möglich, aus sterischen Gründen eine derart weitgehende Hybridisierung wie bei nicht vinylsubstituierten Systemen kaum mehr vorstellbar; die das Verhalten vinylsubstituierter *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumsalze charakterisierende Struktur C ist auch der angehobenen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ zufolge eine ausgeprägtere, lokalisierte Carboniumstruktur. Beobachtet wird zudem neben einem gegenüber nicht vinylsubstituierten Verbindungen längerwellig verschobenen Absorptionsmaximum eine je nach Substitution mehr oder minder starke Abweichung des Arylvinylrestes von der Planarität. Bei nahezu konstanter Frequenzlage der olefinischen $\nu(\text{C}=\text{C})$ ist jedoch ein Gang in $\nu(\text{OH})$ wie auch $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ festzustellen. Dies macht für vinylsubstituierte *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze ein Vorliegen in einer Struktur C vom Typ β wahr-

scheinlich. Aus den folgenden Moleküldaten sollen die hier gezogenen Schlüsse verdeutlicht werden.

Nachdem das Verhalten der unsubstituierten Grundkörper auf die in Formel 2 skizzierten Umlagerungen zurückgeführt werden konnte, bemühten wir uns nun, das bei einigen vinylsubstituierten Spirobipyranen beobachtete Auftreten verschiedener Absorptionsmaxima aufzuklären. Betrachtet man als Modellsubstanzen symmetrische vinylsubstituierte *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze, bei denen keine Umlagerung der vorher beschriebenen Art möglich ist, so zeigen die in Acetonitril gelösten Pyryliumperchlorate des Spirantyps **8** zunächst die den präparativ hergestellten Farbsalzen entsprechenden Maxima. Eine Bestrahlung unter einer etwa 25 cm entfernt aufgebauten normalen 60-Watt-Glühlampe über einen längeren Zeitraum hinweg verschiebt das Maximum jedoch kurzwellig, wobei gleichzeitig die zu beobachtende Extinktion abfällt. Anzunehmen ist dabei wieder, daß hier allein das Auftreten der Strukturen B und C wahrscheinlich ist. Bei Berücksichtigung des zur Verschiebung des Absorptionsmaximums ausreichenden Energiebetrags kann nur der Schluß gezogen werden, daß der beobachtete Prozeß der Übergang von Struktur C aus einer *anti*- in eine *syn*-Form ist.

Formel 5

Substituent R =	ν (OH)	ν (C=C)	ν (C $\equiv$ O)	ν (Cl—O)	ν (C—O)	λ und $\log \epsilon$ der langwelligsten Bande ^{15,16}
2-[β -R- <i>o</i> -hydroxystyryl]-1-benzopyryliumperchlorate (Spirantyp 1)						
H-			nicht dargestellt			
n-C ₅ H ₁₁ -	3210	1622	1544	621, 1113	1036	516 4,20
C ₆ H ₅ -	3228	1622	1544	624, 1112	1048, 1040	528 3,38
2-[β -R-(1-hydroxy-2-naphthyl vinyl)-1-benzopyryliumperchlorate (Spirantyp 2)						
H-			nicht dargestellt			
n-C ₅ H ₁₁ -	3415, 3225	1617	1540	624, 1094	1036, 1027	582 3,73
C ₆ H ₅ -	3380, 3273	1620	1540	624, 1110	1042, 1031	590 2,78
2-[β -R-(2-hydroxy-1-naphthyl vinyl)-1-benzopyryliumperchlorate (Spirantyp 3)						
H-			nicht dargestellt			
n-C ₅ H ₁₁ -	3318	1618	1535	624, 1113	1037	592 3,49
C ₆ H ₅ -	3225	1619	1535	625, 1109	1054, 1039	600 2,50
2-[β -R- <i>o</i> -hydroxystyryl]-naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorate (Spirantyp 2)						
H-			nicht dargestellt			
n-C ₅ H ₁₁ -	3215	1633	1545	622, 1109	1050, 1034	538 4,40
C ₆ H ₅ -	3265	1629	1541	623, 1116	1052	550 4,13
2-[β -R-(1-hydroxy-2-naphthyl vinyl)-naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorate (Spirantyp 6)						
H-			nicht dargestellt			
n-C ₅ H ₁₁ -	3190	1620	1540	624, 1110	1028	594 4,46
C ₆ H ₅ -	3268	1622	1537	623, 1114	1026	607 3,82
2-[β -R-(2-hydroxy-1-naphthyl vinyl)-naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorate (Spirantyp 7)						
H-			nicht dargestellt			
n-C ₅ H ₁₁ -	3210	1631	1539	623, 1093	1047, 1036	605 4,20
C ₆ H ₅ -	3160	1616	1532	624, 1114	1038	620 3,25
3-[β -R- <i>o</i> -hydroxystyryl]-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorate (Spirantyp 3)						
H-	3303	1613	1527	624, 1100	1051, 1035	523 4,66
n-C ₅ H ₁₁ -	3260, 3200	1615	1548	624, 1112	1050, 1040	536 4,57
C ₆ H ₅ -	3248	1614	1544	624, 1111	1050	544 4,40
3-[β -R-(1-hydroxy-2-naphthyl vinyl)-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorate (Spirantyp 7)						
H-	3400	1606	1521	621, 1115	1048	574 4,65
n-C ₅ H ₁₁ -	3300	1617	1538	626, 1094	1038, 1027	590 4,59
C ₆ H ₅ -		1618	1539	624, 1113	1035, 1027	600 4,01
3-[β -R-(2-hydroxy-1-naphthyl vinyl)-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorate (Spirantyp 8)						
H-	3235	1620	1521	627, 1091, 1110	1047, 1035	584 4,65
n-C ₅ H ₁₁ -	3162	1619	1536	623, 1103	1049, 1037	596 4,56
C ₆ H ₅ -	3185	1618	1535	623, 1112	1048, 1035	615 3,76

Tab. 5. Gang charakteristischer Meßwerte bei vinylsubstituierten *o*-Hydroxyarylvinylypyryliumperchloraten.

Daraus ist zu folgern, daß mit dem Abbau der stabilen C₂-Struktur eine der Zyklisierung vorgelagerte C₁-Struktur beobachtbar wurde, aus der bei HX-Abspaltung (Reaktionsschritt 4) auch eine andere B-Struktur resultieren sollte. Mit der Beobachtung stimmt überein, daß mit dem Auftreten der C₁-Struktur und der damit verbundenen weiteren Abweichung von der Planarität auch eine herabgesetzte Übergangswahrscheinlichkeit verbunden sein muß; durch die Aufhebung der Brückenbindung muß zudem die Wahrscheinlichkeit für die Rezyklisierungsschritte 4/5 ansteigen. Die Wellenlängen- bzw. Extinktionsgänge verschiedener Kontrollsubstanzen werden nachfolgend gegeben.

Bemerkenswert ist die enge Verknüpfung der sterischen Verhältnisse des Moleküls mit dem beobachteten Verhalten. Diese allein sollten als Ursache für das Auftreten des zur kurzwelligen Verschiebung des

Absorptionsmaximums führenden Reaktionsschrittes 3 bei den Verbindungen 1–4 angesehen werden, der bei 5–12 nicht beobachtet werden konnte; analog 1–4 wäre bei einem langsamen Ablauf des Reaktionsschrittes 3 auch bei den Verbindungen 5–12 eine kurzwellige Verschiebung ihrer Maxima zu erwarten gewesen.

Es wurde oben bereits abgeleitet, daß mit dem Aufheben der durch Brückenbindung stabilisierten *anti*-Anordnung (Formel 5) die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Rezyklisierungsschritte 4/5

o-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salz	Wellenlänge *	Extinktion *	
		im Hellen	im Dunkeln
1) 3-[β -n-Amyl-(2-hydroxy-1-naphthyl) vinyl] naphtho[2.1-b]pyrylium-perchlorat	580—565 ¹³⁰	sa ¹³⁰	a ¹⁵⁰
2) 3-[β -Phenyl-(2-hydroxy-1-naphthyl) vinyl] naphtho[2.1-b]pyrylium-perchlorat	593—547 ¹³⁰	sa ¹³⁰	a ¹⁵⁰
3) 2-[β -n-Amyl-(2-hydroxy-1-naphthyl) vinyl]-1-benzopyrylium-perchlorat	573—540 ²⁸⁸	sa ²⁸⁸	a ²⁸⁸
4) 2-[β -Phenyl-(2-hydroxy-1-naphthyl) vinyl]-1-benzopyrylium-perchlorat	589—535 ¹⁹²	sa ¹⁹²	sa ¹⁹² **
5) 3-[β -n-Amyl-o-hydroxystyryl] naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat	524 ⁹⁰	sa ⁹⁰	a ⁹⁰
6) 3-[β -Phenyl-o-hydroxystyryl] naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat	535 ⁹⁰	sa ⁹⁰	a ⁹⁰
7) 2-[β -n-Amyl-o-hydroxystyryl]-1-benzopyryliumperchlorat	505 ¹³⁰	c ¹³⁰	c ¹⁵⁰
8) 2-[β -Phenyl-o-hydroxystyryl]-1-benzopyryliumperchlorat	515 ¹³⁰	c ¹³⁰	c ¹⁵⁰
9) 2-[β -n-Amyl-(1-hydroxy-2-naphthyl) vinyl] naphtho[1.2-b]pyrylium-perchlorat	580 ³¹⁰	a ³¹⁰	c ³¹⁰
10) 2-[β -Phenyl-(1-hydroxy-2-naphthyl) vinyl] naphtho[1.2-b]pyrylium-perchlorat	593 ³¹⁰	a ³¹⁰	c ³¹⁰
11) 2-[β -n-Amyl-(1-hydroxy-2-naphthyl) vinyl]-1-benzopyrylium-perchlorat	566 ²⁸⁶	a ²⁸⁶	a ²⁸⁸
12) 2-[β -Phenyl-(1-hydroxy-2-naphthyl) vinyl]-1-benzopyrylium-perchlorat	580 ¹²⁰	sa ¹²⁰	a ²⁸⁸

Tab. 6. Wellenlängen- und Extinktionsgänge verschiedener o-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze in Acetonitril. * Die Indexzahlen geben die Beobachtungszeit in Stdn. an. ** Breites Maximum zwischen 535 und 590 nm. sa = stärker abnehmend ($\Delta A > -0,15$), a = geringfügig abnehmend (ΔA bis $-0,15$), c = praktisch konstant ($\Delta A < -0,03$).

durch das Vorliegen der nicht in dem Maße wie die C₂-Struktur planar einstellbaren C₁-Struktur ansteigen sollte. Wie bei den in Naphtholatstrukturen vorliegenden, sollte jedoch auch bei den in Phenolatstrukturen vorliegenden o-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen zumindest bei Messungen an in Polymeren eingebetteten Substanzen erwartet werden, daß derartige C₁-Strukturen noch nachgewiesen werden könnten. Ihr Auftreten wäre gleichfalls etwa 60 nm kurzwelliger als das der entsprechenden C₂-Strukturen zu erwarten. Die sowohl bei Verbindungen der Typen **1**–**3** wie auch **6**–**8** auftretenden Absorptionen im Erwartungsbereich lassen jedoch keine Zuordnung zu phenolischen C₁-Strukturen zu¹⁹. Anzunehmen ist deshalb, daß die bei β -Naphtholatstrukturen beobachtete *anti-syn*-Umlagerung ein durch sterische Hinderung meßbar gewordener Teilschritt der Rezyklisierungsfolge ist, die demnach auf dem Wege C₂ $\xrightarrow{3}$ C₁ $\xrightarrow{4}$ B₁ $\xrightarrow{5}$ A ablaufen sollte.

Beim 2'-Methyl-**3** als einziger vinylsubstituierter Verbindung wurde nun, dem Vergleich mit dem Absorptionsmaximum seines o-Hydroxyarylvinylpyryliumchlorats zufolge, gleichfalls eine Naphtholat-Phenolat-Umlagerung beobachtet; gemessen wurde hierfür eine Aktivierungsenergie von 13,6 $\pm$ 2,0 Kcal/Mol. Bei der Verfolgung dieser Umlagerung war jedoch unter der langwelligen Flanke keine der Naphtholatstruktur entsprechende Bande um

580 nm festzustellen, zu beobachten war vielmehr am Flankenende eine schwache Bande bei 620 nm. Ihr Auftreten sollte nun so interpretiert werden, daß sich sowohl die Strukturen B₁ und B₂ wie auch B₂ und C₂ in einem von der Art des Lösungsmittels und dessen Polarität abhängigen Gleichgewicht befinden, das in einer die Weiterreaktion von B_{1/2} einschränkenden Phase (rigid solvent) meßbar zu B₂, in einer diese zulassenden Phase (Lösung) jedoch weitgehend zu C₂ hin verschoben ist. Das Auftreten der 620-er-Bande und damit einer B₂-Struktur beim 2'-Methyl-**3** sollte deshalb als Folge einer sterisch leicht behinderten Rezyklisierung von B₁-Naphtholatstrukturen angesehen werden, durch die assoziierte B₂-Strukturen noch eine Zeit lang neben der Ausbildung der Phenolatstrukturen C₂ her beobachtet werden können. Aus dieser Interpretation ergibt sich eine Antwort auf die Frage, warum eine Naphtholat-Phenolat-Umlagerung beim 2'-Methyl-**3** noch beobachtet wird, beim 2'-n-Amyl-**3** nicht mehr: Die Ursache hierfür ist in den durch den Substituenten bedingten sterischen Verhältnissen der C₂-Struktur zu erblicken, die die Reaktionsfolge C₂ $\rightarrow$ C₁ bei einem raumfüllenderen Substituenten stärker behindern bzw. völlig unterbinden. In Analogie zu den Messungen in Lösung wird auch bei UV-Bestrahlung des in Polyvinylacetat unter Zusatz einer halogenierten organischen Verbindung eingebetteten 2'-Methyl-**3** neben dem Maximum bei 535 nm an der langwellig

deutlich asymmetrischen Flanke ein Bereich mit veringierter Steilheit zwischen etwa 610 und 690 nm beobachtet. Derart langwellige, jedoch selten klar ausgeprägte Absorptionsmaxima wurden auch bei anderen Spirobipyranen festgestellt¹⁹. Ihre Extinktionen waren in jedem Falle geringer als bei den den Salzstrukturen C zuzuordnenden Banden.

Legt man dem nunmehr besser überschaubaren Verhalten von Spirobipyranen die von HEILIGMAN-RIM et al.²⁰ entwickelten Vorstellungen zugrunde, so sollten sich alle strukturellen Veränderungen auf dem Wege vom Spiran zum *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salz und zurück nach dem in Formel 7 dargestellten Schema formulieren lassen. Das nach HEILIGMAN-RIM sowohl bei Ringöffnung zunächst entstehende wie auch dem Ringschluß vorgelagerte *cis*-Isomer (X-Isomer), „in dem die starke sterische Abstoßung durch die elektrostatische Anziehung zwischen negativ geladenem Sauerstoff- und positiv ge-

ladenem - - - - Kohlenstoffatom aufgewogen würde“ ($X_{1/2}$ *syn*, *anti*), dürfte im Verlaufe unserer bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen kaum beobachtet worden sein. Die Messungen an **3** und seinen Derivaten wie auch an den in Polymere eingebetteten Spirobipyranen¹⁹ rechtfertigen vielmehr den Schluß, daß lediglich assoziierte Strukturen B_{2a-d} so langlebig sind, daß ihre Existenz im Spektrum nachgewiesen werden konnte. Alle langwelliger als die den C_2 -Strukturen entsprechenden Maxima liegenden Absorptionen sollten demnach den verschiedenen aus B_{2a-d} möglichen Assoziaten zugeordnet werden.

Formel 7 zeigt aber weitergehende Zusammenhänge zwischen Spirantyp und Struktur des aus ihm zu erwartenden *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzes auf. So sind aus cycloalkylsubstituierten Spirobipyranen nur C_{2b} - und C_{2c} -Strukturen zu erwarten, während monovinylsubstituierte Spirobipyrane zwar for-

²⁰ R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG u. E. FISCHER, J. physic. Chem. **66**, 2465, 2470 [1962].

mal die Strukturen C_{2a-d} liefern können, dem Verhalten monovinylsubstituierter Verbindungen der Typen **2** und **3** zufolge bei diesen jedoch nur die Strukturen C_{2a} und C_{2b} beobachtet werden. Wie am Beispiel des 2'-Methyl-**3** ersichtlich wird, bei dem das Vorliegen einer oder beider Strukturen C_{2c} und C_{2d} abgeleitet wurde, sollte diese Beschränkung der formal möglichen Strukturen im wesentlichen auf den sterischen Effekt des Vinylsubstituenten zurückzuführen sein. Die den IR-Spektren nach zum Anion hin vorliegende Brückenbindung bei C_2 -Strukturen ist demzufolge als Auswirkung einer bestimmten räumlichen Anordnung des Moleküls anzusehen. Somit wird die Stabilität von C_2 -Strukturen ausschließlich durch sterische Faktoren bestimmt, die auch bei *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzen aus monovinylsubstituierten Spirobipyranen das Vorliegen der Strukturen C_{2c} und C_{2d} wegen der mit wachsender Größe des Substituenten R zunehmenden Abdrängung des Anions vom Carboniumkohlenstoff unwahrscheinlich machen. Dieser Schluß sollte Anlaß sein, zu überprüfen, inwieweit verschiedene R,R'-substituierte, in der Literatur beschriebene Spirobipyrane mit raumerfüllenden Substituenten tatsächlich erhalten worden sind.

Beim Auftreten von Thermochromie (Absorptionsmaximum im allgemeinen mit dem des entsprechenden *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salzes identisch) ist das Vorliegen der den C_2 -Strukturen entsprechenden nicht assoziierten B_2 -Strukturen anzunehmen. Da der Weg von oder zu farbigen Formen des Moleküls jedoch generell über die bei der Ringöffnung wie auch beim Ringschluß zu durchlaufenden B_1 -Strukturen führen sollte, bei denen die Möglichkeit einer *trans-cis*-Umlagerung des Moleküls in Bezug auf die Anordnung des Vinylsubstituenten des aufgebrochenen Pyranringes zum Sauerstoffatom des erhalten gebliebenen Pyranringes bestehen muß, können also nach keiner Zyklisierung oder Rezyklisierung definierte Spirane der Strukturen A_1 oder A_2 erwartet werden — erwartet werden kann zunächst nur ein Isomerengemisch $A_{1/2}$.

Auswertung der Daten von Spirobipyranen

Bei der Aufnahme der Spektren vergleichbarer, an einem der beiden Pyranringe monoalkylsubstitu-

ierter asymmetrischer Spirobipyrane ließen sich gewisse Wellenlängenverschiebungen im Bereich der Aromatenabsorption zwischen R- und R'-substituierten Spiranen erkennen. Mit den Abb. 2 a – c werden die Spektren symmetrischer, vinylsubstituierter Spirobipyrane der Typen **1**, **6** und **8**, mit den Abb. 3 a – c die Spektren asymmetrischer, vinylsubstituierter Spirobipyrane der Typen **2**, **3** und **7** wiedergegeben.

Eine Auswertung der an Spirobipyranen der Typen **1** – **3** und **6** – **8** in Dioxan gemessenen Absorptionen²¹ zeigt nun, daß fast alle auftretenden Banden auf das Vorliegen bzw. Dominieren von Absorptionen der in diesen Systemen enthaltenen Grundkörper²² zurückgeführt werden können. Eine Bande zwischen 300 und 320 nm läßt sich jedoch nach diesem Schema nicht mehr zuordnen. Wir vermuten deshalb, daß diese Bande aus einer „Spirokonjugation“²³ herrührt. Eine Rechtfertigung für diese Zuordnung kann aus der Analyse am Phenylrest substituierter Spirobenzopyrane der Typen **2** und **3** abgeleitet werden. Dem IR-Befund nach zeigen hier 6-substituierte Typ-**2**-Verbindungen beim Übergang von einer Elektronendonator- zu einer Elektronenakzeptor-Substitution einen Anstieg in der Ladungsdichte der Aromat-Pyransauerstoff-Bindung. Parallel dazu ist ein offensichtlich vom mesomeren Effekt des Substituenten abhängiges Abnehmen der Extinktionen der am langwelligsten liegenden Bandentypen 3 und 4 zu beobachten.

Da abgeleitet wurde, daß bei der Zyklisierung der Spirobipyranen zugrunde liegenden *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salze immer Isomerengemische der Strukturen A_1 und A_2 anfallen sollten, kann daraus gefolgert werden, daß eine aus einer erhöhten Ladungsdichte in der Aromat-Pyransauerstoff-Bindung resultierende „Planarisierung“ der O – C – O-Achse oder einer O – C – C-Achse (Formel 7) zwangsläufig zu einer gegensinnigen Deformation der C – C – C-Achse oder anderen O – C – C-Achse und damit zu einer Verminderung der Übergangswahrscheinlichkeit über das Gesamtsystem führen muß. Dasselbe Bild zeigt die Untersuchung 6-substituierter Typ-**3**-Verbindungen, bei 7-substituierten Typ-**3**-Verbindungen sind die Zusammenhänge nicht so deutlich erkennbar. In Analogie zu Tri-

²¹ C. SCHIELE, A. WILHELM u. G. PAAL, Liebigs Ann. Chem. **722**, 162 [1969]

²² Y. YUKAWA, Handbook of organic structural analysis, W. A. Benjamin Inc., New York 1965.

²³ H. E. SIMMONS u. T. FUKUNAGA, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5208 [1967].

Abb. 2 a. 3-n-Amyl-1; $c=m/8000$. Teilsystembande 1 a um 258, 2 a um 267, Konjugationsbande 3 um 300 nm.

Abb. 2 b. 3-n-Amyl-6, $c=m/8000$. Teilsystembande 1 a um 258, 2 a um 267, Konjugationsbanden 3 um 310 und 320, Gesamtsystembanden 4 um 335 und 350 nm.

Abb. 2 c. 2-n-Amyl-8, $c=m/8000$. Teilsystembande 1 b um 246, 2b um 300, Konjugationsbande 3 um 313, Gesamtsystembanden 4 um 335 und 350 nm.

Abb. 3 a. — 3-n-Amyl-2 und - - - 3'-n-Amyl-2, $c=m/8000$. Teilsystembande 1 a um 258, 2 a um 267, Konjugationsbanden 3 um 310 und 320, Gesamtsystembanden 4 um 335 und 350 nm.

Abb. 3 b. — 3-n-Amyl-3 und - - - 2'-n-Amyl-3, $c=m/8000$. Teilsystembande 1 b um 246, 2 b um 300, Konjugationsbande 3 um 313, Gesamtsystembanden 4 um 335 und 350 nm.

Abb. 3 c. — 3-n-Amyl-7 und - - - 2'-n-Amyl-7, $c=m/8000$. Teilsystembande 1 a um 258, 2 a um 267, Konjugationsbanden 3 um 300 und 313, Gesamtsystembanden 4 um 335 und 350 nm.

Korrektur zu den Abb. 3 a–c beim Druck: statt B lies 2, statt C lies 3, statt E lies 7.

methyldolinospiropyranen⁸ zeigen auch hier die NO_2 -substituierten Spirobenzopyrane ein aus dem Rahmen fallendes Verhalten.

Eine weitere Auswertung der Spektren zeigt, daß bei den nur in einer A_1 -Struktur möglichen Cycloalkyl-Derivaten der verschiedenen Spirobipyrene die

einem am Spiro-C-Atom stark verspannten Molekül entsprechenden hochliegenden $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ -Frequenzen gemessen werden; eine deutliche Änderung im Ausmaß der Valenzwinkeldeformation beim Übergang vom Di- zum Trimethylen-Derivat kann erkannt werden. Bemerkenswert ist bei Cycloalkyl-

Spiran	ν (C=C)	ν (=C—O)	ν (O—C—O)	Thermo- chromie
3-Methyl-1	1666, 1646	1230	946	—
3-n-Amyl-1	1641	1234, 1224	946, 938	—
3-Phenyl-1	1632	1231	969	—
2-iso-Propyl-8	1653, 1640	1232	944, 919	(+)
2-n-Butyl-8	1652, 1640	1233	943, 916	(+)
2-iso-Butyl-8	1643	1234	962, 917	(+)
2-n-Amyl-8	1650, 1640	1234	947, 915	(+)
2-(3-Methyl)buten(Δ2.3)yl-8	1642	1233	946, 918	(+)
2-n-Octyl-8	1645	1233	944, 919	(+)
2-Phenyl-8	1631	1236	923	—
3-n-Amyl-6	1654	1220	926	+
3-Phenyl-6	1647, 1643	1226	939	(+)
3.3'-Dimethylen-1	1666	1214	966	—
3.3'-Trimethylen-1	1663	1220	947	—
2.2'-Dimethylen-8	1654	1231	966	—
2.2'-Trimethylen-8	1661	1232	948	—
3.2'-Dimethylen-3	1657	1219	963	—
3.2'-Trimethylen-3	1658	1223	943	—
3-Methyl-3	1650	1234	946	—
2'-Methyl-3	1660, 1647	1230	956, 943	—
3-n-Amyl-3	1645	1234	942	—
2'-n-Amyl-3	1658, 1645	1236	926, 921	(+)
3-Phenyl-3	1646, 1631	1232	945	—
2'-Phenyl-3	1637, 1629	1231	935, 921	(+)
3-n-Amyl-2	1650	1240	943	—
3'-n-Amyl-2	1654	1240, 1228	935	+
3-Phenyl-2	1642	1239	969, 961	—
3'-Phenyl-2	1648, 1637	1229	951, 925, 910	+
3-n-Amyl-7	1657	1241	954, 929	+
2'-n-Amyl-7	1658, 1646	1239	924	(+)
3-Phenyl-7	1654	1243	932, 909	(+)
2'-Phenyl-7	1646, 1642	1240	932	—

Tab. 8. Charakteristische IR-Daten am Pyranring substituierter Spirobipyrene.

Derivaten vor allem, daß sie jeweils eindeutige ν (O—C—O)-Absorptionen aufweisen und keine der Verbindungen in siedendem Essigester Thermochromie zeigt.

Aus den in Tab. 8 zusammengefaßten Daten lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

1. Die unseren bisherigen Befunden und Folgerungen nach in einer A_1 -Struktur vorliegenden, nicht thermochromen Spirobipyrene zeigen eindeutige ν (O—C—O)-Absorptionen. Mit dem Vorliegen einer solchen Struktur scheint zudem eine Lage der ν (O—C—O) über 940 cm^{-1} verknüpft zu sein. Langweiliger zu beobachtende ν (O—C—O)-Absorptionen sollten demnach einer A_2 -Struktur zugeordnet werden.

2. Die in A_2 -Strukturen vorliegenden Spirobipyrene, bei denen Thermochromie auftreten kann, zeigen eine unterhalb 940 cm^{-1} auftretende ν (O—C—O). Deren Lage wird jedoch in Abhängigkeit vom Spirantyp sowohl von der Art der zu einer Deformation der Valenzwinkel am Spiro-C-Atom führenden Sub-

stitution an einer der Pyranring-Doppelbindungen wie auch (Tab. 7) von einer zu Elektronendichte-Änderungen im Pyranring führenden Substitution des anellierten Aromaten beeinflußt.

Unsere Messungen an in Polymere eingebetteten Spirobipyranen¹⁹ ließen dazu eine interessante Korrelation erkennen: Je ausgeprägter eine Verbindung thermochromierte, desto schlechter war der Grad der Umsetzung zum *o*-Hydroxyarylvinylpyrylium-Salz bei UV-Bestrahlung unter Zusatz einer halogenierten organischen Verbindung. Der Grund dafür sollte darin gesehen werden, daß eine intramolekulare Dissoziation durch kT um so wahrscheinlicher ist, je weniger verspannt das Molekül am Spiro-C-Atom vorliegt. Damit steigt aber auch die Wahrscheinlichkeit für eine Rezyklisierung, die bei sehr verspannt vorliegenden Molekülen nurmehr sehr gering sein kann. Daß diese Annahme richtig sein sollte, zeigt der an Verbindungen des Typs **3** gefundene Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie für den Übergang $A_2 \rightarrow C_2$ und der die Verspannung am

ν (C=C)	ν (=C—O)	ν (O—C—O)	Teilsystem- bande 2a (267) bzw. 2 b (300)	Konjugations- banden 3	Gesamtsystembanden 4	Thermo- chromie
Spiro[2 H-1-benzopyran-2,2'-(2' H)naphtho[1,2-b]pyrane] 2						
3-n-Amyl-6-methoxy- 2	1657, 1647	1236	267 (4,79)	320 (3,96)	333 (3,90)	—
3-n-Amyl-6-methyl- 2	1659, 1647	1241	267 (4,78)	310, 320 (3,93)	350 (3,64)	—
3-n-Amyl- 2	1650	1240	267 (4,79)	310 (3,91)	334 (3,76)	—
3-n-Amyl-6-brom- 2	1657, 1648	1246	267 (4,78)	310, 320 (3,92)	350 (3,60)	—
3-n-Amyl-6-nitro- 2	1651	1254	267 (4,75)	310, 320 (3,89)	334 (3,75)	—
Spiro[2 H-1-benzopyran-2,3'-(3' H)naphtho[2,1-b]pyrane] 3						
3-n-Amyl-6-methoxy- 3	1653, 1644	1230	301 (4,02)	314 (4,09)	336 (3,93)	—
3-n-Amyl-6-methyl- 3	1647, 1234	1234	301 (4,06)	314 (4,11)	350 (3,87)	—
3-n-Amyl-6-methyl- 3	1647	1234	301 (4,06)	314 (4,11)	336 (3,81)	—
3-n-Amyl- 3	1645	1234	301 (4,02)	314 (4,08)	350 (3,89)	—
3-n-Amyl-6-brom- 3	1645	1234	301 (4,02)	314 (4,05)	335 (3,79)	—
3-n-Amyl-6-nitro- 3	1647	1236	301 (4,18)	313 (4,22)	349 (3,83)	—
6-Methyl- 3	1646	1230	300 (4,00)	312 (4,06)	334 (3,72)	(+)
6-Brom- 3	1644	1236	300 (3,98)	313 (4,02)	348 (4,02)	—
3-n-Amyl-7-methoxy- 3	1645	1241	300 (3,99)	312 (4,05)	335 (3,66)	—
3-n-Amyl-7-methyl- 3	1645	1241	299 (4,20)	310 (4,17)	334 (3,75)	—
3-n-Amyl-7-chlor- 3	1645	1239	300 (4,08)	313 (4,09)	349 (3,89)	—
	1645	1230	301 (4,11)	313 (4,12)	335 (3,79)	—
					348 (3,89)	—

Spiro-C-Atom anzeigenden Lage der ν (O—C—O). Lediglich die die niederste ν (O—C—O) aufweisende Verbindung zeigt Thermochromie in siedendem Essigester.

Tab. 9. Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie für $A_2 \rightarrow C_2$ und der Lage der ν (O—C—O) bei einigen Spiranen des Typs 3.

Die Mitarbeit von Herrn G. ARNOLD, der die zahlreichen, im Verlauf dieser Untersuchung angefallenen IR-Spektren auswertete, sei dankend anerkannt.

Tab. 7. Gang charakteristischer Meßwerte bei systematisch substituierten Spirobipyranen.