

Über Dihydrofuryliumfarbsalze, 3. Mitt.:

Eine einfache Synthese von Dihydrofuryliumfarbsalzen durch Kondensation von tertiären aromatischen Aminen und unsymmetrischen Diaryläthylenen mit ungesättigten γ -Lactonen*

Von

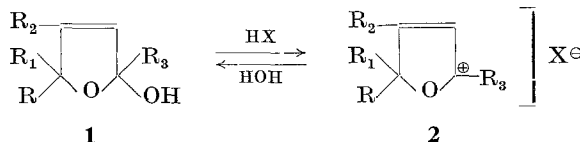
A. Fabrycy und K. Kozlowski

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Szczecin

(Eingegangen am 14. April 1966)

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Dihydrofuryliumsalze wurde eine neue Darstellungsmethode gefunden. Diese Methode stellt eine weitere Möglichkeit zum Ausbau der Chemie dieser aus theoretischen Gründen sehr interessanten aber bis heute noch ziemlich wenig bekannten Verbindungsreihe vor. Es wurden einige neuartige Farbsalze erhalten und der Einfluß von Substituenten auf das λ_{\max} diskutiert.

Die Dihydrofuryliumsalze **2** und die entsprechenden Basen **1** stellen eine interessante, aber bis heute noch ziemlich wenig bekannte und erforschte Körperklasse dar. Diese Verbindungen sind in vielen Eigenschaften den Pyrylium- und besonders den Benzopyryliumsalzen sehr ähnlich¹⁻³. Die Existenz und Beständigkeit von Dihydrofuryliumsalzen ist



* Herrn Prof. Dr. R. Wizinger zum 70. Geburtstage gewidmet.

¹ E. D. Venus-Daniłova und A. Fabrycy, J. obschtsch. Chim. [UdSSR] **26**, 884 (1956); Chem. Abstr. **50**, 14721.

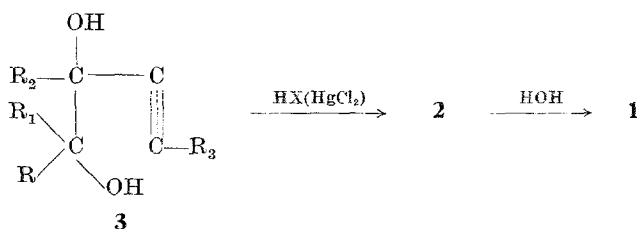
² E. D. Venus-Daniłova, A. Fabrycy und A. N. Orłova, l. c. **26**, 1160 (1956); Chem. Abstr. **50**, 14721.

³ A. Fabrycy, Zesz. Nauk Politechniki Slaskiej, Chemia **1959**, Nr. 3, 3.

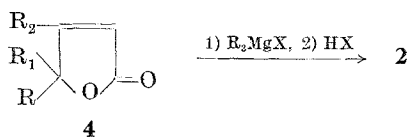
aus theoretischen Gründen sehr interessant, weil sie ihre Stabilität nicht der Annäherung an den aromatischen Zustand verdanken können.

Bis vor Kurzem waren die Dihydrofuryliumsalze auf einem einzigen Weg über die Cyclisierung von α -ditertiären Acetylen glykolen (**3**) zugänglich^{4, 5} Die Ausbeuten waren leider nicht immer befriedigend und in manchen Fällen führte die Reaktion zu ganz anderen Produkten, so daß keine Spur von Dihydrofuranol entstand⁶⁻⁸.

Wie die ausführlichen Untersuchungen von *Venus-Danilova* gezeigt haben, hängt die Reaktionsrichtung hauptsächlich vom Charakter der Substituenten R, R₁, R₂ und R₃ ab³⁻⁵.



Vor kurzem haben wir nun eine neue Methode zur Darstellung der Dihydrofuryliumsalze gefunden. Sie beruht auf der Einwirkung von Grignardverbindungen auf ungesättigte γ -Lactone (**4**)^{9, 10}.



Nach dieser Methode können alle Dihydrofuranole erhalten werden, auch solche, die nach der klassischen Cyclisierung der Acetylen glykole nicht zugänglich sind^{10, 11}.

Im Rahmen von ausführlichen Forschungen über Piryliumsalze stellte *Wizinger* fest, daß sich Flavylium- bzw. Piryliumsalze leicht durch

⁴ E. D. *Venus-Danilova*, L. A. *Pavlova* und A. *Fabrycy*, Wiestnik Leningr. Universiteta [3], No. **16**, 117 (1956, UdSSR).

⁵ E. D. *Venus-Danilova*, Trudy Leningr. Technolog. Instyt. **60**, 32 (1960, UdSSR).

⁶ E. D. *Venus-Danilova*, E. P. *Britschko* und L. A. *Pavlova*, J. obschtsch. Chim. **19**, 951 (1949, UdSSR). Chem. Abstr. **44**, 3472.

⁷ E. D. *Venus-Danilova* und L. A. *Pavlova*, l. c., **19**, 1755 (1949); Chem. Abstr. **44**, 3472.

⁸ W. I. *Serkova*, A. A. *Antonova* und E. D. *Venus-Danilova*, l. c., **32**, 1771 (1962).

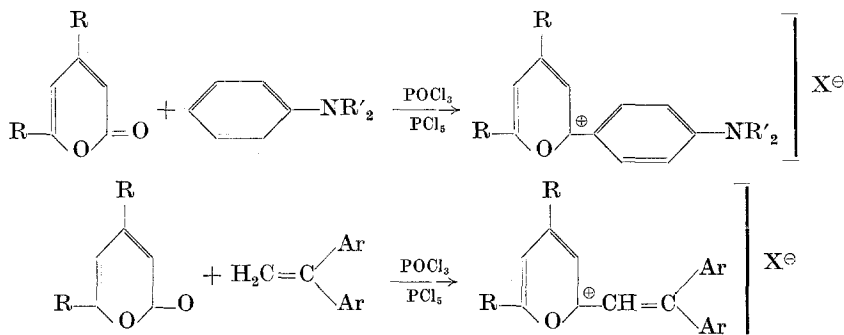
⁹ A. *Fabrycy* und K. *Kozlowski*, l. c., **33**, 3768 (1963).

¹⁰ K. *Kozlowski*, Dissertat. Techn. Hochschule Szczecin (1965).

¹¹ A. *Fabrycy* und K. *Kozlowski*, Roczniki Chemii, im Druck.

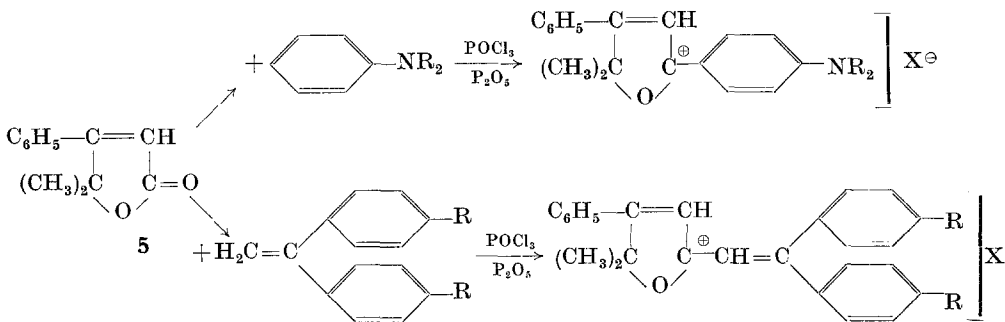
Kondensation von Flavonen bzw. Diphenylpyronen mit tertiären aromatischen Aminen bzw. unsymm. Diaryläthylenen darstellen lassen.

Bei den Flavonen genügt es, die Komponenten in POCl_3 einige Minuten zu erwärmen; nach Verdünnen mit Eisessig kann man den Farbstoff mit wäßriger NaClO_4 -Lösung ausfällen¹². Die α - und γ -Pyrone reagieren schwerer, und als Kondensationsmittel muß ein Gemisch von POCl_3 und PCl_5 angewendet werden; die erforderliche Reaktionsdauer kann bis zu 3 Stunden verlängert sein¹³.



Ausbeuten werden von den Autoren nicht angegeben.

Wir versuchten nun, in ganz analoger Weise die Dihydrofuryliumsalze aus Lacton (5) und aromatischen Aminen oder unsymm. Diaryläthylenen zu gewinnen. Dabei haben wir aber festgestellt, daß die Kondensation unter den von *Wizinger* angegebenen Bedingungen nicht vor sich geht. Bei zu kurzer Erhitzung gewinnt man die Ausgangsprodukte zurück, mehrstündiges Kochen des Gemisches führt zu fast völliger Verharzung; auch bei Veränderung der Mengenverhältnisse hatten wir keinen Erfolg. Erst nach vielfachen Versuchen kamen wir zum Ziel: es zeigte sich, daß im Falle des Lactons 4 als Kondensationsmittel eine Mischung von POCl_3 mit P_2O_5 angewandt werden muß.



¹² R. *Wizinger* und A. *Luthiger*, *Helv. Chim. Acta* **36**, 526 (1953).

¹³ R. *Wizinger*, A. *Grüne* und E. *Jacobi*, ebenda **39**, 1 (1956).

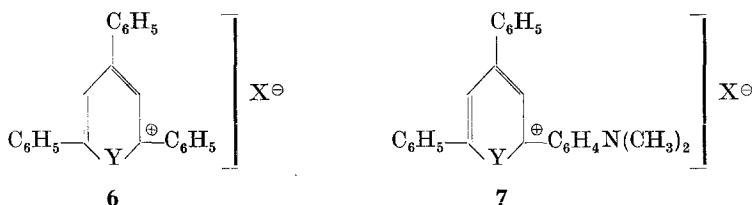
Alle erhaltenen Farbsalze haben wir in Form der schwerlöslichen Perchlorate gefaßt. Die Ausbeute, bez. auf reines Dihydrofuryliumfarbsalz, liegen zwischen 10,2% für Diphenyläthylen und 57,0% für p,p'-Dianisyläthylen.

Tabelle I

	Konstitution	Lösungsfarbe in Eisessig	λ_{\max}	E_{\max} kCal/Mol
I—T		orangerot	488	58,6
II—T		rot	495	57,7
III—T		rot	500	57,2
IV—T		orange	455	62,8
V—T		rot	498	57,4
VI—T		rot	502	56,9

In Tab. I haben wir die Formeln und Werte von λ_{\max} und E_{\max} sowie die Lösungsfarbe in Eisessig zusammengestellt. Unser Farbsalz I—T

ist das erste Dihydrofuryliumsalz mit der Dimethylaminogruppe. 5,5-Dimethyl-2,4-diphenyldihydrofuryliumperchlorat selbst zeigt λ_{\max} 398 m μ . Die Einführung der Dimethylaminogruppe hat also einen bathochromen Effekt von 90 m μ zur Folge. Dieser Wert ist relativ klein, wenn man mit den ähnlichen Pyridinium-, Pirylium- bzw. Thiopyryliumsalzen **6** und **7** vergleicht; bei diesen Verbindungen führt die Einführung von Dimethylaminogruppen in p-Stellung des α -ständigen Benzolkerns zu viel größeren Effekten^{14, 15}.



Aus dem längstwelligen Absorptionsband läßt sich bekanntlich die erste Anregungsenergie berechnen. Wie aus Tab. II hervorgeht, sprechen im energetischen Maß die Pyridinium-, Pirylium- und Thiopyryliumkationen ungefähr gleich stark auf die Einführung einer Dimethylaminogruppe an, während bei den Dihydrofuryliumsalzen dieser Wert weniger als die Hälfte (13,2 kCal/Mol) erreicht. Das Phänomen des gleich großen Einflusses von Auxochromen wurde von *Kelemen* und *Wizinger*¹⁶ auch bei der Hemicyaninen der Pirylium- und Pyridiniumreihe beobachtet.

Tabelle II

Y	Triphenylreihe, 6		Diphenyl- α -p-dimethyl- aminophenylreihe, 7		Verschiebung	
	λ_{\max} in m μ	E_{\max} kCal/Mol	λ_{\max} in m μ	E_{\max} kCal/Mol	λ_{\max} in m μ	E_{\max} kCal/Mol
N—CH ₃	306	93,4	441	64,8	135	28,6
O	360	79,4	563	50,8	203	28,6
S	370	76,2	610	46,9	235	29,3

Interessant ist auch ein Vergleich der Farbsalze IV—T und V—T mit den in der vorherigen Mitteilung beschriebenen Produkten¹¹. Die jetzt erhaltenen Salze unterscheiden sich nur durch die Anwesenheit von Phenyl—anstatt Wasserstoff — in der Vinylengruppe. Der Austausch von Wasserstoff gegen Phenyl ruft nur einen kleinen bathochromen Effekt von 21 bzw. 18 m μ hervor, was 2,8 und 2,2 kCal/Mol entspricht. Die relativ

¹² R. *Wizinger*, S. *Losinger* und P. *Ulrich*, *Helv. chim. Acta* **39**, 5 (1956).

¹⁵ R. *Wizinger* und P. *Ulrich*, ebenda **39**, 20 (1956).

¹⁶ J. *Kelemen* und R. *Wizinger*, ebenda **45**, 1918 (1962).

kleine Farbvertiefung beim Austausch einer Vinylen- gegen die Phenylvinylengruppe wurde früher von *Wizinger*¹² auch in der Reihe der Piryliumhemicyanine beobachtet.

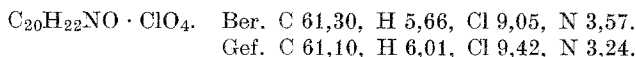
Bemerkenswert ist, daß auch in der Dihydrofuryliumreihe die Einführung einer zweiten Methoxygruppe nur einen kleinen bathochromen Effekt (4 m μ) zur Folge hat, während die erste CH₃O-Gruppe eine Farbvertiefung von 43 m μ hervorruft.

Zur Frage der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei den Dihydrofuryliumfarbsalzen werden wir, sobald umfangreicheres Versuchsmaterial vorliegt, noch zurückkehren.

Experimenteller Teil

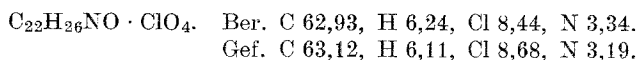
5,5-Dimethyl-4-phenyl-2-p-dimethylaminophenyl-dihydrofuryliumperchlorat I—T

1,88 g 5,5-Dimethyl-4-phenyl-2,5-dihydrofuran-2-on^{10, 11}, 1,21 g Dimethylanilin und 2 g P₂O₅ werden mit 15 cm³ POCl₃ 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in 500 cm³ Wasser eingegossen, das Ganze auf 80° erhitzt und heiß filtriert. Nach der Abkühlung wird eine Lösung von 2 g NaClO₄ in 10 cm³ Wasser zugegeben und das ausgeschiedene Farbstoffperchlorat aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. an reinem Farbsalz 25,5%. Dunkelgrüne, metallisch glänzende Kriställchen, Schmp. 150—151° (Zers.).



5,5-Dimethyl-4-phenyl-2-p-diäthylaminophenyl-dihydrofuryliumperchlorat II—T

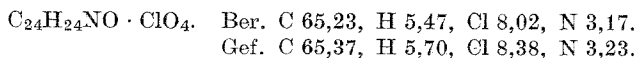
Analog I—T aus 0,94 g Lacton **5** (0,005 Mol), 0,75 g (0,005 Mol) Diäthylanilin, 8 cm³ POCl₃ und 1,5 g P₂O₅. Umkristallisieren aus Eisessig; 18,6% Ausb. Dunkelgrüne, metallisch glänzende Kriställchen. Schmp. 186—187° (Zers.).



5,5-Dimethyl-4-phenyl-2-[4'-(1'-dimethylamino)-naphthyl]-dihydrofuryliumperchlorat III—T

Analog I—T und II—T aus 0,94 g Lacton **5**, 0,85 g N,N-Dimethyl- α -naphthylamin, 8 cm³ POCl₃ und 1,5 g P₂O₅. Ausb. an reinem Salz 18,0%.

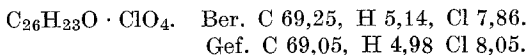
Das Perchlorat kristallisiert aus Eisessig viel schwieriger als die beiden vorhergehenden. Violettrotes Pulver, Schmp. 198—199° (Zers.).



5,5-Dimethyl-4-phenyl-2(\beta-diphenylvinyl)-dihydrofuryliumperchlorat IV—T

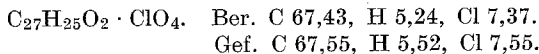
1,88 g Lacton **5** (0,01 Mol), 1,8 g unsymm. Diphenyläthylen (0,01 Mol), 2,5 g P₂O₅ und 15 cm³ POCl₃ werden 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 400 cm³ kaltes

Wasser eingegossen. Die amorphe harzige Fällung wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 8 cm³ Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 2 cm³ 60proz. HClO₄ scheidet sich das schwerlösliche Perchlorat in Form von gelben glänzenden Kriställchen ab; Umkristallisieren aus Eisessig. Ausb. ber. auf reines Farbsalz 10,2%. Schmp. 192—193° (Zers.).



5,5-Dimethyl-4-phenyl-2-(β-phenyl-β-p-anisylvinyl)-dihydrofuryliumperchlorat
V—T

Analog IV—T aus 1,88 g Lacton **5** (0,01 Mol), 2,1 g unsymm. Phenyl-p-anisyläthylen (0,01 Mol), 2 g P₂O₅ und 15 cm³ POCl₃. Erhitzungsdauer 90 Min., Umkristallisieren aus Eisessig. Orangerote, schön ausgebildete glänzende Nadelchen. Schmp. 215—216° (Zers.); Ausb. 32,2%.



5,5-Dimethyl-4-phenyl-2(β-di-p-anisylvinyl)-dihydrofuryliumperchlorat VI—T

Analog IV—T und V—T aus 0,94 g (0,005 Mol) Lacton **5**, 1,1 g (0,005 Mol) unsymm. p,p'-Dianisyläthylen, 8 cm³ POCl₃ und 1,2 g P₂O₅. Erhitzungsdauer 2 Stdn. Umkristallisieren aus Eisessig, Ausb. 57%. Violetrote glänzende Kriställchen. Schmp. 185—186° (Zers.).

