

Synthese von substituierten 2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2*H*-benzopyranen und ihre Überführung in Polymethinderivate

Tobias Werner*, Dieter Greif, Manfred Pulst und Manfred Weissenfels

Fachbereich Chemie, Wissenschaftsbereich Organische Chemie, Universität Leipzig, Talstraße 35, D-04103 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland

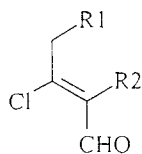
Synthesis of Substituted 2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylene)-2*H*-benzopyrans and Their Transformation into Polymethine Derivatives

Summary. 3-Chloro-2-ethoxycarbonyl crotonic aldehyde **C** reacts with several 2-hydroxybenzene carbaldehydes and 2-hydroxy-naphthalene-1-carbaldehyde, respectively, to give 2-(ethoxycarbonyl-formyl-methylene)-2*H*-benzopyrans **1a–h** under mild conditions. With exception of **1c** and **1d** these compounds are mixtures of *E–Z* isomers. **1a–h** easily undergo reactions, e.g. with aniline and derivatives to give **2a–e**, with various CH-acidic compounds to give **3a–h** and with 2-alkyl-4,6-diphenyl pyrylium salts to give **4a–e**. In the presence of alcoholic hydrochloric acid, compounds **1** are converted into symmetrical 2,2'-benzopyrylotrimethine salts **5a–e** which exhibit longwave absorptions from 640–705 nm. These polymethine dyes with ester groups in the methine chain exhibit a remarkable thermal stability.

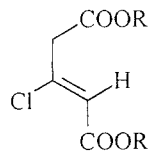
Keywords. 3-Chloro-2-ethoxycarbonyl crotonic aldehyde; 2*H*-Benzopyrans; Pyrylium salts; Polymethine dyes; Grob-Fragmentation.

Einleitung

Akzeptorsubstituierte 2-Chlorpropene vom Typ **A** und **B** sind geeignete C₂-Bausteine für die Synthese von Pyran-Thiopyran-Derivaten mit reaktiven Seitenketten in 2-Position des Ringsystems, die für Folgereaktionen zur Verfügung stehen.



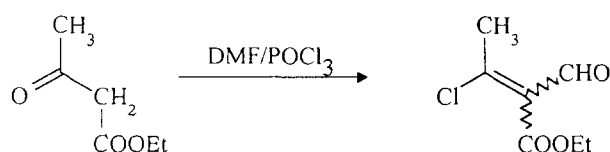
A



B

* Korrespondenz: Dr. T. Werner, AVL List GmbH, Kleiststraße 48, A-8020 Graz, Österreich

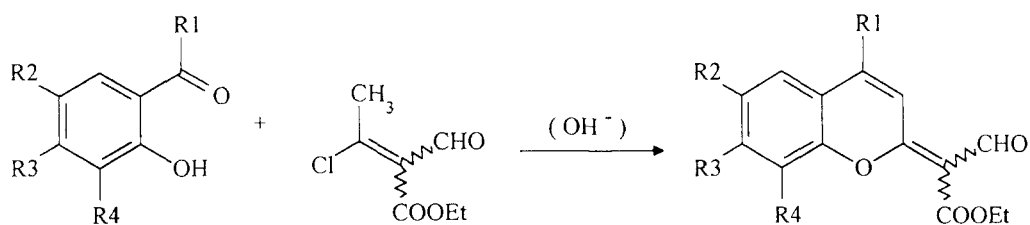
Bei zahlreichen Synthesen erwies sich **A** wegen der hohen Akzeptorwirkung der Aldehydgruppe als besonders geeignet [1–3]. Auf der Suche nach neuen Bausteinen fanden wir, daß auch 2-Chlorpropen-1,3-dicarbonsäuredimethylester ($R = CH_3$) über eine sehr gute Reaktivität des Chloratoms als Abgangsgruppe sowie über eine genügend hohe CH-Acidität der Methylengruppe auf Basis des Vinylogieprinzips verfügt. Nach Cyclisierung unter Verwendung von **B** kann zudem nachträglich eine Formylgruppe [4] bzw. eine aza-analoge Dimethylammoniumgruppierung ($-CH=N^+Me_2$) eingeführt werden [5]. Die Produkte erwiesen sich jedoch als unerwartet reaktionsträge bzw. gehen Hydrolysereaktionen unter Abspaltung der Seitenkette ein [5]. Als Begründung dafür nehmen wir sterische Hinderung durch die Estergruppe in 3-Position an. Zur Untersuchung des Sachverhaltes sollte deshalb diese Estergruppe eliminiert bzw. die Position Wasserstoff besetzt sein. Als Baustein bot sich dafür das bereits in der Literatur beschriebene Vilsmeier-Chlorformylierungsprodukt **C**, hergestellt aus Acetessigsäureethylester [6, 7], an.



Wenig oder gar nicht geeignet für unsere Ringschlußreaktionen sind elektronegativ substituierte 2-Chlor-alkene [8], in denen mit einer Ausnahme die erforderliche aktivierte CH_3 -Gruppe fehlt.

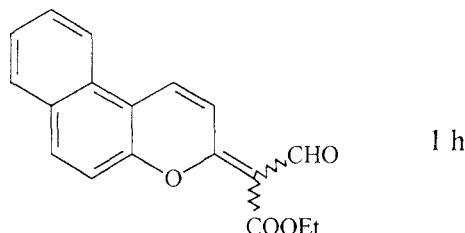
Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **C** reagiert mit Salicylaldehyd, substituierten und kondensierten Vertretern dieser Stoffklasse bzw. auch 2-Hydroxy-acetophenonen in befriedigenden bis guten Ausbeuten zu den Titelverbindungen **1a–g**. Die Reaktionen liefen in Ethanol und in Gegenwart äquimolarer Mengen Kaliumhydroxid bei 60–70 °C innerhalb von 2 bis 4 Stunden problemlos ab, wobei die Bedingungen wegen der Empfindlichkeit des Bausteins **C** genau eingehalten werden müssen.



	1 a-g						
1	a	b	c	d	e	f	g
R1	H	H	CH ₃	H	H	H	H
R2	H	H	H	H	Cl	Br	Br
R3	H	H	H	Et ₂ N	H	H	H
R4	H	CH ₃ O	H	H	H	H	Br

1-Formyl-2-hydroxy-naphthalin konnte mit **C** unter Bildung des Kondensationsproduktes **1h** umgesetzt werden.



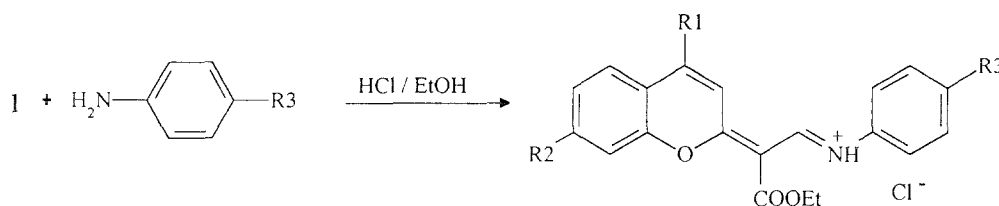
Denkbare, noch nicht cyclisierte Zwischenprodukte konnten – wie in allen von uns untersuchten Beispielen von Benzopyransynthesen – nicht gefunden werden. Aus dieser Tatsache sowie auf Grundlage der zum Teil guten Ausbeuten erklären wir die erforderliche Aktivierung des Chloratoms als Abgangsgruppe in einem A–E-Mechanismus beim Angriff des Phenolations am C-Atom 3 von **C**. Ebenso muß die CH-Acidität der endständigen Methylgruppe, verursacht durch die beiden Akzeptorgruppen, als hoch eingeschätzt werden.

Die gelb-orangen Substanzen **1a–g** (λ_{\max} -Werte 410–480 nm) weisen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwei Singulets für die Formylprotonen (nahe 10 ppm) auf, was als typisch für *E-Z*-Isomerengemische anzusehen ist [9]. Bei temperaturabhängigen Messungen gehen die Singulets bei einer Koaleszenztemperatur $T_c \sim 316\text{ K}$ in ein breites Signal über. Daraus läßt sich eine relativ niedrige Energiebarriere für die *E-Z*-Isomerisierung von $G_c^\ddagger \sim 78\text{ kJ/mol}$ berechnen. Eine Zuordnung der Signale war bisher nicht eindeutig möglich, wird jedoch im Detail untersucht.

Die Einführung der Estergruppe anstelle der früher untersuchten Verbindungen mit Alkyl- oder Arylresten an der *exo*-Methylengruppe führte zu der angestrebten Erhöhung der Löslichkeit von **1**, zugleich bedeutet sie jedoch auch eine erhöhte Empfindlichkeit bei basenkatalysierten Kondensationsreaktionen, so daß milde Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen erprobt werden mußten. Letzlich sind jedoch bei diesen in 3-Position unsubstituierten Benzopyranderivaten sowohl basisch als auch sauer katalysierte Folgereaktionen möglich.

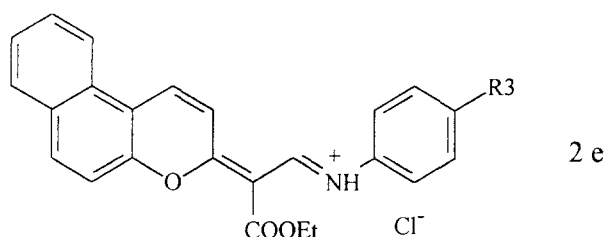
Reaktionen mit Anilin-Hydrochloriden

Anilin bzw. *p*-Anisidin reagierten mit **1** in Gegenwart alkoholischer Salzsäure zu den hemicyaninartigen Produkten **2a–e**.



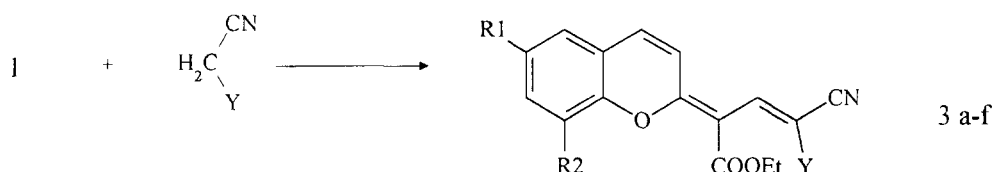
2 a-d

2	a	b	c	d
R ¹	H	CH ₃	H	H
R ²	H	H	Et ₂ N	H
R ³	H	H	H	CH ₃ O

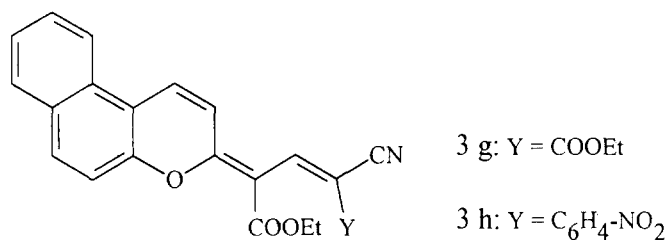


Reaktionen mit CH-aciden Nucleophilen

Knoevnagel-Kondensationsreaktionen waren mit Malodinitril, Cyanessigsäureethylester und mit 4-Nitrobenzylcyanid möglich, wobei die Verbindungen **3a–h** isoliert wurden.



3	a	b	c	d	e	f
R ¹	Br	H	H	H	Br	H
R ²	H	CH ₃ O	H	H	H	CH ₃ O
Y	CN	CN	COOEt	C ₆ H ₄ -NO ₂	C ₆ H ₄ -NO ₂	C ₆ H ₄ -NO ₂

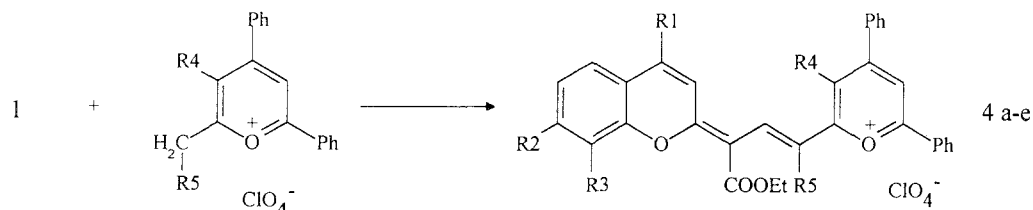


Die von 62–20% stufenweise Abnahme der Ausbeuten der Knoevenagelreaktionen erlaubt eine qualitative Einschätzung der Carbonylaktivität von **1** gegenüber den unterschiedlichen CH-aciden Nucleophilen: Wegen der verschiedenen Reaktionsbedingungen, die notwendigerweise gewählt werden mußten, sind Vergleiche jedoch mit Vorsicht anzusetzen. Die Produkte **3a–h** können als Neutrocyanine aufgefaßt werden, die Absorptionsmaxima liegen zwischen 500 und 520 nm. Aus NMR-Untersuchungen geht hervor, daß der Polymethincharakter offenbar schon soweit ausgeprägt ist, daß eine ausgeglichene π -Bindungsordnung die *E-Z*-Isomerisierungsbarriere weit unter Raumtemperatur herabsetzt, d. h. kein *E-Z*-Isomerengemisch beobachtet werden kann.

Unsymmetrische kationische Polymethinfarbstoffe

Kondensationsreaktionen von **1** mit 2-Alkyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalzen in Acetanhydrid/Eisessig führten zu relativ langwellig absorbierenden Farbsalzen **4a–e** ($\lambda_{\text{max}} = 623\text{--}780\text{ nm}$), wobei besonders für **4c** die große bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 780\text{ nm}$) auffällt. Die Position der Diethylaminogruppe läßt die Formulierung von mesomeren Grenzstrukturen zu, in

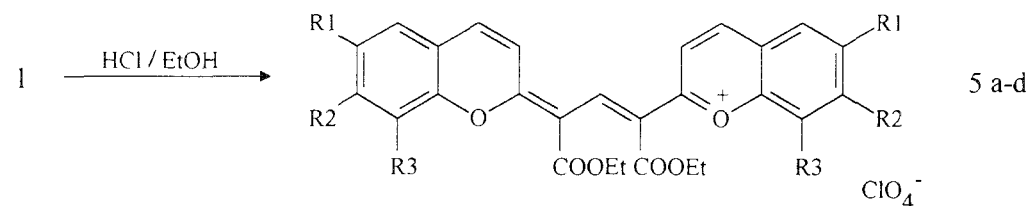
denen die positive Ladung entweder am N-Atom dieser Gruppe oder am O-Atom des Pyryliumringes lokalisiert werden kann. Damit kann die Donor-Akzeptor-Wirkung des Systems offensichtlich beachtlich verstärkt werden.



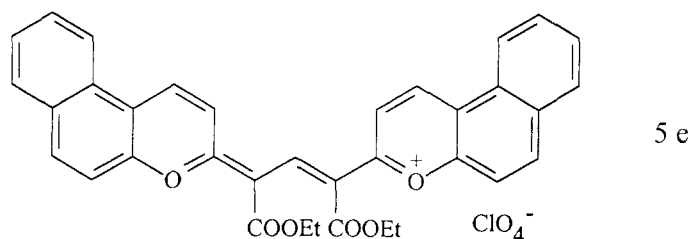
4	a	b	c	d	e
R1	H	CH ₃	H	H	CH ₃
R2	H	H	Et ₂ N	H	H
R3	H	H	H	CH ₃ O	H
R4	H	H	H	H	H
R5	H	H	H	H	(CH ₂) ₃

Symmetrische kationische Polymethinfarbstoffe

In wasserfreier ethanolischer Salzsäure reagieren die Edukte **1** zu den symmetrischen 2,2'-Benzopyrylotrimethinfarbsalzen **5a-e**, deren längstwellige Absorptionsmaxima im Bereich von 640–705 nm liegen.



5	a	b	c	d
R1	H	Br	H	H
R2	H	H	Et ₂ N	H
R3	H	H	H	CH ₃ O



Der Mechanismus dieser Umsetzung, die bei 40 °C innerhalb einiger Minuten abgeschlossen ist und überwiegend gute Ausbeuten liefert, wurde von verschiedenen Autoren diskutiert und beschrieben [10, 11], wobei wir uns nach erneutem Nachweis von Ethylformiat als Eliminierungsprodukt auf den Grob'schen Fragmentierungsmechanismus stützen [12–15].

Polymethinfarbstoffe mit Ester- bzw. Akzeptorgruppen in der Methinkette werden als instabil beschrieben [16], eine Aussage, die für **5a–e** nicht zutrifft. Die Verbindungen sind aus Ethanol/Ether- bzw. Chloroform/Ether-Mischungen umkristallisierbar und bei Feuchtigkeitsausschluß überraschend stabil.

Experimenteller Teil

Mikroheiztisch nach Boetius; CHN–O-Rapid-Analyzer von Heraeus; IR: Specord M 80, Carl-Zeiss, Jena; Specord UV/VIS Carl-Zeiss, Jena, Beckmann DK-2a, Modell 330, Perkin Elmer; ^1H - und ^{13}C -NMR: Bs 587 A, Tesla (80 oder 20 MHz, Tetramethylsilan als interner Standard); MS: Varian Mat CH6 (70 eV, direkte Probenzufuhr), FAB (Fast Atomic Bombardment) MS VG ZAB-HSQ, Vacuum Generators, Raumtemperatur, Stoßgas Argon.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyrane 1a–h

Unter Rühren und Wasserkühlung werden eine Lösung von 1,94 g (11 mmol) 3-Chlor-2-formylcrotonsäureethylester in 50 ml Ethanol zu einer Lösung von 10 mmol des entsprechenden Salicylaldehyds bzw. 2-Hydroxyacetophenons und 11 mmol Kaliumhydroxid in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (5:1) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Mischung wird für 2–4 h auf 60–70 °C erhitzt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die ausgeschiedenen Produkte werden abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethanol, Wasser/Ethanol oder aus Petroläther/Essigester umkristallisiert.

2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyran (1a)

Ausb.: 1,2 g (50%). Schmp.: 117–119 °C (Ethanol/Wasser). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 410 nm (4.19). IR (KBr): γ = 1710 cm^{-1} (O–C=O), 1680 cm^{-1} (CH=O). ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.40 (t, 3H, CH_3), 4.35 (q, 2H, CH_2), 10.01 und 10.22 (2s, 1H, CHO). MS, m/z : 244 (M^+ , 90), 218 (65), 199 (100), 171 (62), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244.2). Ber. C 68.85, H 4.96; gef. C 68.73, H 5.15.

2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-8-methoxy-2H-benzopyran (1b)

Ausb.: 1,4 g (51%). Schmp.: 130–132 °C (Ethanol). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 415 nm (4.01). IR (KBr): γ = 1730 cm^{-1} (O–C=O), 1660 cm^{-1} (CH=O). ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.47 (t, 3H, CH_3), 4.38 (q, 2H, CH_2), 10.10 und 10.28 (2s, 1H, CHO). MS, m/z : 274 (M^+ , 83), 245 (68), 218 (95), 200 (100), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (274.3). Ber. C 65.69, H 5.15; gef. C 64.96, H 4.99.

Benzol[5,6-f]-2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyran (1c)

Ausb.: 1,7 g (57%). Schmp.: 148–149 °C (Ethanol). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 442 nm (4.33). IR (KBr): γ = 1700 cm^{-1} (O–C=O), 1660 cm^{-1} (CH=O). ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.43 (t, 3H, CH_3), 4.40 (q, 2H, CH_2), 10.09 und 10.22 (2s, 1H, CHO). MS, m/z : 294 (M^+ , 79), 265 (52), 238 (43), 220 (100); $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (294.3). Ber. C 73.46, H 4.80; gef. C 73.89, H 4.83.

2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-4-methyl-2H-benzopyran (1d)

Ausb.: 0,5 g (20%). Schmp.: 114–116 °C (Petroläther/Essigester). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 410 nm (4.27). IR (KBr): γ = 1720 cm^{-1} (O–C=O), 1660 cm^{-1} (CH=O). ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.39 (t, 3H, CH_3), 2.47 (q, 3H, CH_3), 4.34 (q, 2H, CH_2), 10.09 (s, 1H, CHO). MS, m/z : 258 (M^+ , 24), 229 (26), 185 (27), 129 (100), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (258.3). Ber. C 69.76, H 5.46; gef. C 69.89, H 5.50.

2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-7-diethylamino-2H-benzopyran (1e)

Ausb.: 0.6 g (18%). Schmp.: 94–96 °C (Petroleumäther/Essigester). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 480 \text{ nm}$ (4.21). IR (KBr): $\gamma = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (O–C=O), 1630 cm^{-1} (CH=O). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.10$ (t, 3H, CH₃), 1.46 (q, 3H, CH₃), 3.40 (q, 2H, CH₂), 4.30 (q, 2H, CH₂), 10.10 (s, 1H, CH=O). MS, *m/z*: 315 (*M*⁺, 50), 286 (22), 242 (24), 129 (100), C₁₈H₂₁NO₄ (315.4). Ber. C 68.55, H 6.71, N 4.44; gef. C 68.67, H 6.59, N 4.31.

6-Chlor-2-(ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyran (1f)

Ausb.: 1.6 g (59%). Schmp.: 136–138 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 410 \text{ nm}$ (4.01). IR (KBr): $\gamma = 1720 \text{ cm}^{-1}$ (O–C=O), 1670 cm^{-1} (CH=O). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.45$ (t, 3H, CH₃), 4.41 (q, 2H, CH₂), 10.04 und 10.21 (2s, 1H, CHO). MS, *m/z*: 278 (*M*⁺, 21), 232 (20), 204 (100), 178 (26). C₁₄H₁₁O₄Cl (278.7). Ber. C 60.34, H 3.98; gef. C 59.47, H 3.92.

6-Brom-2-(ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyran (1g)

Ausb.: 2.9 g (90%). Schmp.: 122–124 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 412 \text{ nm}$ (4.15). IR (KBr): $\gamma = 1740 \text{ cm}^{-1}$ (O–C=O), 1710 cm^{-1} (CH=O). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (t, 3H, CH₃), 4.31 (q, 2H, CH₂), 10.00 und 10.15 (2s, 1H, CHO). MS, *m/z*: 323 (*M*⁺, 28), 295 (36), 266 (43), 251 (100). C₁₄H₁₁O₄Br (323.2). Ber. C 52.04, H 3.43, Br 24.73; gef. C 51.35, H 3.62, Br 24.70.

6,8-Dibrom-2-(ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyran (1h)

Ausb.: 3.1 g (77%). Schmp.: 143–144 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 413 \text{ nm}$ (4.10). IR (KBr): $\gamma = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (O–C=O), 1700 cm^{-1} (CH=O). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.49$ (t, 3H, CH₃), 4.38 (q, 2H, CH₂), 10.02 und 10.18 (2s, 1H, CHO). MS, *m/z*: 402 (*M*⁺, 39), 251 (100). C₁₄H₁₀O₄Br₂ (402.0). Ber. C 41.82, H 2.51, Br 39.75; gef. C 41.50, H 2.60, Br 38.91.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der substituierten**2-(Anilino-vinyliden)-2H-benzopyryliumsalze 2a–e*

20 mmol der entsprechenden Verbindung **1** werden mit der äquimolaren Menge Anilin bzw. Anisidin in Methanol gelöst und mit einer Bürette wird die stöchiometrische Menge einer 0.2 N Salzsäure zugegeben. Die feinen, tiefroten Niederschläge der Azomethinhydrochloride werden abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus Chloroform/Ether umkristallisiert.

2a: Ausb.: 0.4 g (55%). Schmp.: 180–182 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$. C₂₀H₁₈NO₃Cl (355.8). Ber. C 67.51, H 5.10, N 3.94, Cl 9.96; gef. C 67.40, H 5.19, N 3.99, Cl 10.02.

2b: Ausb.: 0.5 g (38%). Schmp.: 191–193 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$. C₂₁H₂₀NO₃Cl (369.9). Ber. C 68.20, H 5.46, N 3.79, Cl 9.59; gef. C 67.62, H 6.01, N 3.81, Cl 9.70.

2c: Ausb.: 0.2 g (31%). Schmp.: 102–106 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$. C₂₄H₂₇N₂O₃Cl (355.8). Ber. C 67.44, H 6.32, N 6.56, Cl 8.30; gef. C 67.39, H 6.51, N 6.78, Cl 8.56.

2d: Ausb.: 0.5 g (65%). Schmp.: 187–190 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 492 \text{ nm}$. C₂₁H₂₀NO₄Cl (385.9). Ber. C 65.37, H 5.22, N 3.63, Cl 9.19; gef. C 65.70, H 5.36, N 3.66, Cl 9.02.

2e: Ausb.: 0.5 g (60%). Schmp.: 202–204 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$. C₂₄H₂₀NO₄Cl (405.9). Ber. C 70.93, H 4.93, N 3.45, Cl 8.73; gef. C 71.34, H 5.12, N 3.56, Cl 8.64.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Trimethin- Neurocyanine 3a–h

Variante A. Zu einem Gemisch aus 1.8 g (11 mmol) 4-Nitrobenzylcyanid und 20 ml absolutem Methanol werden 10 mmol der entsprechenden Verbindung **1** und 2 ml gereinigtes Pyridin gegeben. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf 100 ml Eiswasser gegeben. Die Rohprodukte werden abgesaugt und umkristallisiert.

Variante B. Das Gemisch aus 10 mmol der entsprechenden Verbindung **1** und 11 mmol der entsprechenden CH-aciden Komponente (1.8 g 4-Nitrobenzylcyanid bzw. 1.2 g Cyanessigsäureethylester) wird in 20 ml Acetanhydrid/Eisessig (1:2) auf 80 °C erwärmt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung gekühlt 50 ml Diethylether zugegeben. Die Rohprodukte werden abgesaugt und umkristallisiert.

Variante C. Zu einem Gemisch aus 0.7 g (11 mmol) Malonsäuredinitril und 30 ml Acetanhydrid/Piperidin (2:1) werden 10 mmol der entsprechenden Verbindung **1** gegeben. Die Mischung wird 3 h auf 90 °C erhitzt und intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wird analog zu Variante B aufgearbeitet.

6-Brom-2-(3,3-dicyano-1-ethoxycarbonyl-vinyliden)-2H-benzopyran (3a)

Variante C: Ausb.: 2.3 g (57%). Schmp.: 160–162 °C (Methanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 439 \text{ nm}$ (4.52). MS, *m/z*: 371 (*M*⁺, 54). C₁₇H₁₁N₂O₃Br (371.2). Ber. C 54.96, H 2.95, N 7.54; gef. C 54.50, H 2.80, N 7.63.

2-(3,3-Dicyano-1-ethoxycarbonyl-vinyliden)-8-methoxy-2H-benzopyran (3b)

Variante C: Ausb.: 2.2 g (62%). Schmp.: 170–173 °C (Methanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 459 \text{ nm}$ (qual.). MS, *m/z*: 322 (45). C₁₈H₁₄N₂O₄ (322.3). Ber. C 67.07, H 4.38, N 8.69; gef. C 67.95, H 4.12, N 8.02.

2-(3-Cyano-1-diethoxycarbonyl-vinyliden)-2H-benzopyran (3c)

Variante B: Ausb.: 1.8 g (54%). Schmp.: 143–147 °C (Methanol). UV/VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 448 \text{ nm}$ (qual.). MS, *m/z*: 339 (*M*⁺, 49). C₁₉H₁₇NO₅ (339.4). Ber. C 67.25, H 5.05, N 4.13; gef. C 67.42, H 5.11, N 4.07.

2-[1-Ethoxycarbonyl-3-(4-nitrophenyl)-vinyliden]-2H-benzopyran (3d)

Variante A: Ausb.: 0.8 g (20%). Schmp.: 189–198 °C (Acetonitril). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 520 \text{ nm}$ (qual.). MS, *m/z*: 388 (*M*⁺, 62). C₂₂H₁₆N₂O₅ (388.4). Ber. C 68.04, H 4.15, N 7.22; gef. C 68.21, H 4.05, N 7.02.

6-Brom-2-[1-ethoxycarbonyl-3-(4-nitrophenyl)-vinyliden]-2H-benzopyran (3e)

Variante B: Ausb.: 1.6 g (36%). Schmp.: 196–198 °C (Acetonitril). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 525 \text{ nm}$ (4.51). MS, *m/z*: 467 (*M*⁺, 55). C₂₂H₁₅N₂O₅ (467.3). Ber. C 56.55, H 3.24, N 6.00; gef. C 57.07, H 3.18, N 5.92.

2-[1-Ethoxycarbonyl-3-(4-nitrophenyl)-vinyliden]-8-methoxy-2H-benzopyran (3f)

Variante A: Ausb.: 1.0 g (25%). Schmp.: 203–206 °C (Acetonitril). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 527 \text{ nm}$ (4.29). MS, *m/z*: 418 (*M*⁺, 49). C₂₃H₁₈N₂O₆ (418.4). Ber. C 66.02, H 4.30, N 6.69; gef. C 66.20, H 4.46, N 6.28.

Benzo[5,6-f]-2-(3-cyano-1,3-diethoxycarbonyl-vinyliden)-2H-benzopyran (3g)

Variante B: Ausb.: 1.5 g (39%). Schmp.: 157–159 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃COOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 480 nm (4.78). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 (t, 3H, CH₃), 1.49 (t, 3H, CH₃), 4.38 (q, 2H, CH₃), 7.5–8.3 (m, 8H, Arom.), 8.5 (s, 1H, –CH=). MS, *m/z*: 389 (*M*⁺, 38). C₂₃H₁₉N₂O₅ (389.4). Ber. C 70.94, H 4.92, N 3.60; gef. C 71.03, H 4.87, N 3.56.

Benzo[5,6-f]-2-[3-cyano-1-ethoxycarbonyl-(4-nitrophenyl)-vinyliden]-2H-benzopyran (3h)

Variante A: Ausb.: 1.8 g (40%). Schmp.: 210–212 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 550 nm (qual.). MS, *m/z*: 438 (*M*⁺, 46). C₂₆H₁₈N₂O₅ (438.5). Ber. C 71.16, H 4.11, N 6.39; gef. C 71.45, H 4.07, N 6.22.

Alle aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **3** entsprachen dem Spektrum von Verbindung **3g**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der unsymmetrischen kationischen Polymethinfarbsalze 4a–e

1 mmol der entsprechenden Verbindung **1** werden mit 1 mmol des 2-Alkylpyryliumsalzes in 15 ml Acetanhydrid 10–20 min bei 90 °C gerührt. Die schwerlöslichen Kristalle werden abge saugt durch Heißeextraktion mit Ethanol und Waschen mit Ether gereinigt. Die Produkte wurden in einer Trockenpistole bei 78 °C über CaCl₂ getrocknet.

4a: Ausb.: 0.35 g (61%). Schmp.: 195–197 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 625 nm (4.39). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87 (t, 3H, CH₃), 4.35 (q, 2H, –CH₂), 7.20 (d, 1H, –CH=) 8.39 (d, 1H, =CH–). MS, *m/z*: 573 (*M*⁺, 14). C₃₂H₂₅O₈Cl (573.0). Ber. C 67.08, H 4.40, Cl 6.18; gef. C 66.69, H 4.90, Cl 6.36.

4b: Ausb.: 0.4 g (71%). Schmp.: 204–206 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 685 nm (4.11). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3H, CH₃), 7.08 (d, 1H, –CH=), 8.45 (d, 1H, –CH=) MS, *m/z*: 586 (*M*⁺, 29). C₃₃H₂₇O₈Cl (587.0). Ber. C 67.52, H 4.64, Cl 6.04; gef. C 67.00, H 4.63, Cl 6.00.

4c: Ausb.: 0.3 g (42%). Schmp.: 166–169 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 780 nm (4.69). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (t, 3H, CH₃), 3.20 (q, 2H, –CH₂). MS, *m/z*: 644 (*M*⁺, 11). C₃₆H₃₄NO₈Cl (644.1). Ber. C 67.13, H 5.32, N 2.17, Cl 5.50; gef. C 67.04, H 5.57, N 1.93, Cl 5.49.

4d: Ausb.: 0.3 g (48%). Schmp.: 201–203 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 623 nm (4.41). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.01 (s, 3H, CH₃), 7.20 (d, 1H, –CH=), 8.45 (d, 1H, –CH=) MS, *m/z*: 603 (*M*⁺, 34). C₃₃H₂₇O₉Cl (603.0). Ber. C 65.67, H 4.51; gef. C 66.04, H 4.49.

4e: Ausb.: 0.25 g (39%). Schmp.: 212–214 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 690 nm (3.97), 650 (4.44). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (s, 3H, CH₃), 7.15 (d, 1H, –CH=), 8.29 (d, 1H, –CH=) MS, *m/z*: 627 (*M*⁺, 16). C₃₆H₃₁O₈Cl (627.0). Ber. C 68.97, H 4.98, Cl 5.65; gef. C 68.87, H 4.91, Cl 5.67.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der symmetrischen**2-(1',3'-Ethoxycarbonyl-3'-2H-benzopyran)-trimethin-1'-yl)-benzopyrylium-perchlorate 5a–e*

10 mmol des jeweiligen getrockneten 2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyrans wird in 20 ml wasserfreier, gesättigter ethanolischer Salzsäure gelöst und ca. 2 min auf 40 °C erwärmt. Die grüne Reaktionslösung wird 24 h bei 0 °C gekühlt und anschließend der ausgeschiedene Niederschlag scharf abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und umkristallisiert. Die Verbindung **5a** konnte auf diesem Wege nur nach Umkristallisation aus ethanolischer Perchlorsäure rein dargestellt werden.

5a: Ausb.: 3.80 g (70%). Schmp.: 249–252 °C (Ethanol/Ether). UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 640 nm (4.21). FAB/MS, *m/z*: 543 (*M*⁺, 12) C₂₇H₂₃O₁₀Cl (542.9). Ber. C 59.73, H 4.27, Halogen 6.53; gef. C 59.80, H 4.21, Halogen 6.49.

5b: Ausb.: 3.80 g (70%). Schmp.: 249–252 °C (Ethanol/Ether). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 640 \text{ nm}$ (4.21). FAB/MS, m/z : 543 (M^+ , 12) C₂₇H₂₃O₁₀Cl (542.9). Ber. C 59.73, H 4.27, Halogen 6.53; gef. C 59.80, H 4.21, Halogen 6.44.

5c: Ausb.: 4.35 g (18%). Schmp.: 261–263 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 693 \text{ nm}$ (4.42). C₃₅H₄₁N₂O₆Cl (621.18). FAB/MS, m/z : 621 (M^+ , 21). Ber. C 67.68, H 6.66, N 4.51, Cl 5.71; gef. C 67.90, H 6.60, N 4.12, Cl 5.90.

5d: Ausb.: 4.05 g (75%). Schmp.: 209–214 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 655 \text{ nm}$ (4.14). FAB/MS, m/z : 538 (M^+ , 26). C₂₉H₂₇O₈Cl (538.0). Ber. C 64.75, H 4.87, Cl 6.59; gef. C 64.39, H 4.92, Cl 6.56.

5e: Ausb.: 4.51 g (78%). Schmp.: 209–214 °C (Ethanol). UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 705 \text{ nm}$ (4.77). FAB/MS, m/z : 579 (M^+ , 11). C₃₅H₂₇O₆Cl (579.0). Ber. C 72.60, H 4.70, Cl 6.12; gef. C 68.37, H 4.23, Cl 5.51.

Literatur

- [1] Weissenfels M., Pulst M. (1968) *Tetrahedron Lett.* **1986**: 3045
- [2] Weissenfels M., Pulst M. (1972) *Tetrahedron* **28**: 5197
- [3] Weissenfels M., Hense H. J. (1978) *J. prakt. Chem.* **320**: 497
- [4] Greif D., Pulst M., Weissenfels M., Scheinmann F. (1991) *J. prakt. Chem.* **333**: 863
- [5] Weissenfels M., Pulst M., Greif D., Werner T. (1990) *Z. Chem.* **30**: 19
- [6] Schmidt K. H. (1962) Dissertation. Nürnberg
- [7] Gagan J. M. F., Allen G. L., Lloyd D. (1970) *J. Chem. Soc. C*: 2484
- [8] Friedrich K., Thieme H. K. (1973) *Synthesis* **1973**: 111
- [9] Werner T. (1990) Dissertation. Leipzig
- [10] Khedija H., Strzelecka H., Simalty M. (1973) *Bull. Soc. Chim. France* **1973**: 218
- [11] Bach G. (1971) *Wiss. Zeitschr. TU Dresden* **20**: 725
- [12] Grob C. A., Baumann W. (1955) *Helv. Chim. Acta* **38**: 594
- [13] Grob C. A. (1969) *Angew. Chemie* **81**: 543
- [14] Hense H. J. (1974) Dissertation. Universität Leipzig
- [15] Weissenfels M., Pulst M., Greif D., Hollborn B. (1989) *J. prakt. Chem.* **331**: 736
- [16] Sic E. D., Umanskaja L. P. (1968) *Ukrain. Khim. Zh.* **34**: 604

Eingegangen 25. Februar 1993. Angenommen 1. April 1993