

SYNTHESE HÖHER ANELLIERTER BENZO- UND
3H-NAPHTHO[2,1-b]PYRANE

Cajetan Schiele und Manfred Ruch⁺
Forschungsinstitut der TELEFUNKEN AG Ulm/Donau

(Received 28 June 1966)

Die Darstellung substituierter Spiropyrane erfolgte bisher wohl vor allem zur Erforschung der Phänomenologie der bei diesem System zu beobachtenden Phototropie und Thermochromie⁽¹⁾. Wenig Interesse fand demgegenüber bislang das Verhalten der unsubstituierten Grundkörper. Um nun Aufschlüsse über die Änderung der Bindungsverhältnisse im Pyranring beim Vorliegen ankondensierter höher anellierter aromatischer Systeme zu erhalten, wurden von uns die nachfolgend beschriebenen Verbindungen erstmals dargestellt. Ihre Darstellung erfolgte in Analogie zu Dilthey⁽²⁾ und Wizinger und Wenning⁽³⁾ durch HCl-Kondensation der entsprechenden Vinylmethylketone mit 2-Oxyanthraldehyd(1), 2-Oxyphenanthrenaldehyd(1) und 3-Oxyphenanthrenaldehyd(4).

Während bei den ersten beiden Oxyaldehyden die Kondensation zu den entsprechenden Piryliumsalzen und deren Zyclisierung gelang, war das beim 3-Oxyphenanthrenaldehyd(4) nicht der Fall. Hier konnte dann beim Versuch der Darstellung des Spirobipyrans IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass bei der Kondensation von 2 Molen Oxyaldehyd mit Aceton zwar das Vinylketon gebildet wird, die Kondensation jedoch nicht bis zum Piryliumsalz durchläuft. Aus 2-Oxyphenanthrenaldehyd(1) wird dagegen das Spirobipyran wieder glatt erhalten.

⁺ Teil einer Ingenieurarbeit für das Technikum für Chemie und Physik Prof.Dr.Grübler, Isny

Spiro[2H-1-benzopyran-2,3'-(3'H)anthraceno[2,1-b]pyran]

0,0075 Mol (1,65 g) 2-Oxyanthraldehyd(1) und 0,0075 Mol o-Hydroxystyrylmethylketon wurden nach Zusatz von 25 ml Äthanol und 5 ml Acetanhydrid bei Eiskühlung durch Einleiten von trockenem HCl-Gas kondensiert. Zur Cyclisierung wurde das bei einigem Stehen abgeschiedene Pyryliumsalz auf Eis mit NH_4OH versetzt, wobei sich ein Farbumschlag von blaugrün nach braun zeigte. Nach längerem Auskochen des angefallenen Rohspirans in NH_4OH wurde heiß filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Die zur Reinigung mit Äthanol ausgekochte und aus Essigester kristallisierte Substanz fiel in dunkelgelbgrünen Mikrokriställchen mit einem Schmp. von $196-197^\circ$ an. Diese zeigten eine braune Schmelze. Ausbeute 18% d.Th. Mit H_2SO_4 konz. zeigte die Verbindung Blaufärbung, die auf Zusatz von CH_3OH nach blauviolett umschlug.

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (348,38) Ber.: C 86,18 H 4,63

Gef.: C 87,05 H 4,65

IR-Spektrum (KBr): 1651 (C=C); 983,947 ($\text{C}_{\text{Spiro}}-\text{O}$); 1237 (C-O); 832,781,756,740 (ν_{CH})

Spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2'H)phenanthreno[2,1-b]pyran]

0,0075 Mol (1,65 g) 2-Oxyphenanthrenaldehyd(1) und 0,0075 Mol o-Hydroxystyrylmethylketon wurden unter den angegebenen Bedingungen kondensiert. Das erhaltene rotviolette Pyryliumsalz zeigte bei Behandlung mit NH_4OH einen Farbumschlag nach gelbbraun. Nach Auskochen des Rohspirans mit Äthanol und Kristallisation aus Essigester zeigten die anfallenden hellgrünen Mikrokriställchen einen Schmp. von $221-223^\circ$. Ihre Schmelze war braun. Ausbeute 16% d.Th. Mit H_2SO_4 konz. zeigte die Substanz eine tiefdunkelrote Färbung.

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (348,38) Ber.: C 86,18 H 4,63

Gef.: C 87,10 H 4,62

IR-Spektrum (KBr): 1646 (C=C); 951,943 ($\text{C}_{\text{Spiro}}-\text{O}$); 1242 (C-O); 831,816,797,755 (ν_{CH})

Spiro[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,3'-(3'H)anthraceno
[2,1-b]pyran]

Die Darstellung erfolgte wie beschrieben aus 0,0075 Mol 2-Oxy-anthraldehyd(1) und 0,0075 Mol 1-[o-Hydroxynaphthyl]vinylmethylketon. Das bei der Zyklisierung des grünblauen Pyryliumsalzes mit NH_4OH resultierende braune Rohspiran lieferte nach Auskochen mit Äthanol und Kristallisation aus Essigester dunkelgelbe Kristallnadeln vom Schmp. $250-252^\circ$, die bei der Schmelze eine braune Farbe aufwiesen. Ausbeute 10% d.Th. Mit H_2SO_4 konz. zeigte die Substanz Braunfärbung, die auf Zusatz von CH_3OH nach blaugrün umschlug.

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (398,43) Ber.: C 87,42 H 4,56

Gef.: C 87,45 H 4,47

IR-Spektrum (KBr): 1650 (C=C); 995,926 ($\text{C}_{\text{Spiro}}-\text{O}$); 1235 (C-O); 832,817,789,744,739 (ν_{CH})

Spiro[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-(2'H)phenanthreno
[2,1-b]pyran]

Aus der Kondensation von 0,0075 Mol (1,65 g) 2-Oxyphenanthrenaldehyd(1) mit 0,0075 Mol (1,6 g) 1-[o-Hydroxynaphthyl]vinylmethylketon resultierte ein blauviolettes Pyryliumsalz, das nach der Zyklisierung mit NH_4OH ein gelbes Rohspiran lieferte. Die bereits beschriebene Aufarbeitung führte zu graugrünen Mikrokriställchen, die bei $265-266^\circ$ braun schmolzen. Mit H_2SO_4 konz. entwickelt die Substanz eine tiefrote Farbe, Zugabe von CH_3OH führt zu einer Farbvertiefung. Ausbeute 22% d.Th.

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (398,43) Ber.: C 87,42 H 4,56

Gef.: C 87,45 H 4,41

IR-Spektrum (KBr): 1645 (C=C); 974,916 ($\text{C}_{\text{Spiro}}-\text{O}$); 1235 (C-O); 831,818,791,767,752 (ν_{CH})

2,2'-Spirobi[2H-phenanthreno[2,1-b]pyran]

Auch hier erfolgte die Darstellung wie beschrieben aus 0,015 Mol (3,3 g) 2-Oxyphenanthrenaldehyd(1) und 500 mg Aceton. Das bei der Zyklisierung des blauvioletten Pyryliumsalzes mit Am-

moniaklösung resultierende gelbgrüne Rohspiran lieferte bei der üblichen Aufarbeitung durch Auskochen mit Äthanol und Kristallisation aus Essigester graugrüne Mikrokriställchen mit einem Schmp. $> 300^{\circ}$. Ausbeute 15% d.Th. Mit H_2SO_4 konz. zeigte die Verbindung Braunrotfärbung die auf Zusatz von CH_3OH nach violett umschlägt.

$C_{33}H_{20}O_2$ (448,49) Ber.: C 88,37 H 4,50

Gef.: C 88,00 H 4,52

IR-Spektrum (KBr): 1644 (C=C); 918 ($C_{Spiro}-O$); 1239 (C-O);
833,818,795,757 (ν_{CH})

Herrn G. Arnold danken wir für die Auswertung der zahlreichen bereits bei der Synthesekontrolle angefallenen IR-Spektren, Herrn D. Hendriks für die Ausführung des Analysen.

Literaturverzeichnis

- (1) A. Mustafa, Chem.Reviews 43, 509 (1948)
- (2) W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken,
J.prakt.Chemie 114, 179 (1926)
- (3) R. Wizinger und H. Wenning,
Helv.chim.Acta 23, 247 (1940)