

ÜBER *o*-HYDROXYARYLVINYLPYRYLIUMSALZE—I

C. SCHIELE,* A. WILHELM, D. HENDRIKS, M. STEPEC und G. PAAL

AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut 79 Ulm/Donau

(Received in Germany 19 February 1968; accepted for publication 4 March 1968)

Zusammenfassung—Im Rahmen unserer Untersuchungen an Spiropyranen wird über die Darstellung strukturspezifisch aufgebaute *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumsalze berichtet.

Abstract—In continuation of our investigations concerning spiropyrans this paper deals with the defined synthesis of *o*-hydroxyarylvinylpyryliumsalts.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften von Spiropyranen, die literaturanalog¹ aus Keton und Aldehyd dargestellt worden waren, fanden wir Unstimmigkeiten im Verhalten, die teilweise darauf zurückgeführt werden mussten, dass die beschriebenen Verbindungen offensichtlich nicht die ihnen zugeschriebenen Strukturen aufwiesen. Besonders deutlich traten diese Unstimmigkeiten bei 2,2'- bzw. 3,3'-identisch substituierten Spirobipyranen im Verlauf des von uns gewählten Prüfverfahrens, nämlich der Titration in Eisessig gelöster "Spirane" mit 0.1-n-HClO₄ in Eisessig zutage, wie Tabelle 1 ausweist.

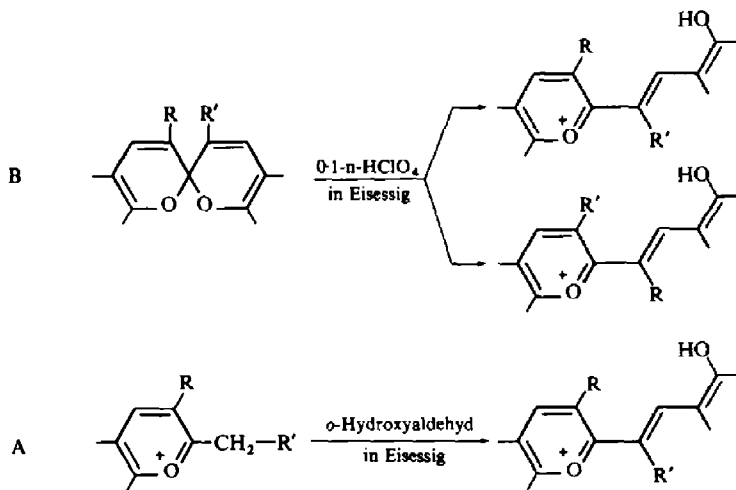
TABELLE I

System	R = R' =	Schmp.	Titrierbarkeit
2,2'-Spirobi-[2 <i>H</i> -1-benzopyran] substituiert in 3- und 3'-Stellung	H—	102°; ² 100–102° ³	—
	CH ₃ —	239–240° (Zers.)	—
	C ₆ H ₅ —	197° ⁴	—
	—(CH ₂) ₂ —	218–219° ⁵	+
	—(CH ₂) ₃ —	159° ⁵	+
	—(CH ₂) ₄ —	215°	—
3,3'-Spirobi-[3 <i>H</i> -naphtho-[2.1-b]pyran] substituiert in 2- und 2'-Stellung	H—	257° ⁶	+
	CH ₃ —	238°; ⁷ 237–238° ⁸	—
	C ₆ H ₅ —	248°; ⁴ 247–248° ⁸	—
	—(CH ₂) ₂ —	229–230°; ⁹ 241° ¹⁰	+
	—(CH ₂) ₃ —	233–234°; ⁷ 238° ⁸	+
	—(CH ₂) ₄ —	245–246° ⁹	—

Aus diesem Grunde begannen wir zunächst das Verhalten der Spiropyranen zugrunde liegenden *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumsalze systematisch zu untersuchen. Im ersten Teil dieser Arbeit soll nun über die Eigenschaften auf dem Wege A aus 2*H*-1-Benzopyrylium- und 3*H*-Naphtho[2.1-b]pyryliumsalzen strukturspezifisch synthetisierter Arylvinylpyryliumsalze wie auch auf dem Wege B aus 2,2'-Spirobi-

* Neue Auschrift: Chemische Landesuntersuchungsanstalt 7 Stuttgart.

[2*H*-1-benzopyranen] und 3,3'-Spirobi[3*H*-naphtho[2.1-*b*]pyranen] hergestellter *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumsalze berichtet werden.



In einer weiteren Folge werden die Eigenschaften der auf dem Wege A hergestellten 3-substituierten 3*H*-Naphtho[2.1-*b*]pyryliumsalze mit denen analog synthetisierter 2-substituierter 2*H*-Naphtho[1.2-*b*]pyryliumsalze verglichen.

Präparativ wurde bei diesen Untersuchungen das Ergebnis des Prüfverfahrens insofern bestätigt, als im Gegensatz zum Verhalten des 2,3-Tri- und 2,3-Tetramethylen-naphtho[2.1-*b*]pyryliumperchlorats (9 und 10) weder die Umsetzung des 2,3-Penta- noch die des 2,3-Hexamethylen-naphtho[2.1-*b*]pyryliumperchlorats (11 und 12) mit den hier eingesetzten Oxyaldehyden zu den erwünschten *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumperchloraten führte. Die Verbindungen 11 und 12 lieferten dabei unter Normalbedingungen (vgl. die allgemeine Vorschrift) das eingesetzte Pyryliumperchlorat zurück, während eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen (z. B. die Kondensation in siedendem Eisessig) in jedem Falle zu spröden Harzen, die bis 350° keine Schmelze erkennen liessen, führte. Erfolglos blieben ferner Versuche zum strukturspezifischen Aufbau von *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumsalzen über das 2-Methyl- und 2-Äthyl-1-benzopyryliumperchlorat, die wir beide nicht analysenrein darstellen konnten.

Die auf dem Wege A erhaltenen *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumsalze erwiesen sich im allgemeinen mit den auf dem Wege B erhaltenen als identisch. Differenzen in der Lage der $\nu(\text{OH})$ und $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei den Verbindungspaaren 17/41 und 30/55 lassen jedoch bei der Bezeichnung der auf den Wege B erhaltenen Verbindungen solange Vorbehalte als zweckmässig erscheinen, bis deren Struktur zweifelsfrei festgelegt ist.

EXPERIMENTELLES

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pyryliumperchlorate. 0.03 Mol Aldehyd werden in 0.15 Mol Keton gelöst und unter Rühren bei Eiswasserkühlung tropfenweise mit 50 ml konz. H₂SO₄ versetzt. Die Schwefelsäure wird so eingetropt, dass die Temperatur der Lösung nicht über +12° ansteigt; anschliessend werden bei einer Temperatur von maximal +15° 50 ml 70% HClO₄ zugegeben. Das Reaktions-

gemischt wird danach auf Eis gegossen, die ausgefallenen Pyryliumperchlorate nach 4–5-stündigem Stehen abgesaugt, mit Äthylacetat oder Äther gründlich gewaschen und aus Eisessig unter Zugabe einiger Tropfen Perchlorsäure kristallisiert. Abweichende Darstellungsweisen sind bei den betreffenden Verbindungen erwähnt. Die UV/VIS-Absorption der Pyryliumperchlorate wurde in Eisessig/HClO₄ 99:1 (gesättigte Lösung) bestimmt.

2-Benzyl-1-benzopyryliumperchlorat 1. Rotbraune Kristallnadeln vom Schmp. 196–198°. (Ber: C, 59.91; H, 4.09. C₁₆H₁₃O)ClO₄ (320.71) Gef: C, 59.8; H, 4.3%; IR (KBr): 2935 (CH₂); 1618 (C=C); 1413 (C=O); 1438 (CH₂); 1093, 625 (ClO₄); 755, 767, 705 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 251, 345 nm (breit).

2-n-Hexyl-1-benzopyryliumperchlorat 2. Rosa Mikrokriställchen vom Schmp. 147–149°. (Ber: C, 57.23; H, 6.09. C₁₅H₁₉O)ClO₄ (314.77) Gef: C, 57.3; H, 6.2%; IR (KBr): 2965, 2939, 2878, 2865, 2853 (Alkyl); 1617 (C=C); 1434 (C=O); 1443, 1384 (Alkyl); 1089, 625 (ClO₄); 776 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 245, 338 nm.

2-Benzyl-naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 3. Dunkelgrüne Kristallprügel, die bei 223–225° grünschwartz unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 64.79; H, 4.08. C₂₀H₁₅O)ClO₄ (370.80) Gef: C, 64.6; H, 3.9%; IR (KBr): 2930 (CH₂); 1634 (C=C); 1416 (C=O); 1094, 624 (ClO₄); 829, 781, 763, 750, 705, 697 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 295, 380 nm (breit).

2-n-Hexyl-naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 4. Gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 154–155°. (Ber: C, 62.54; H, 5.81. C₁₉H₂₁O)ClO₄ (364.84) Gef: C, 62.3; H, 6.0%; IR (KBr): 2962, 2936, 2869, 2862 (Alkyl); 1634 (C=C); 1419 (C=O); 1429, 1384 (Alkyl); 1092, 624 (ClO₄); 831, 759, 702 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 294, 365 nm.

3-Benzyl-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 5. Gelbe Kristallwürfel vom Schmp. 226–230°. (Ber: C, 64.79; H, 4.08. C₂₀H₁₅O)ClO₄ (370.80) Gef: C, 64.5; H, 4.1%; IR (KBr): 2936 (CH₂); 1617 (C=C); 1408 (C=O); 1091, 624 (ClO₄); 831, 789, 770, 763, 704 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 295, 420 nm.

3-n-Hexyl-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 6. Grüne Kristallnadeln vom Schmp. 176–180°. (Ber: C, 62.54; H, 5.81. C₁₉H₂₁O)ClO₄ (364.84) Gef: C, 62.7; H, 5.8%; IR (KBr): 2956, 2936, 2878, 2868 (Alkyl); 1617 (C=C); 1416 (C=O); 1450, 1380 (Alkyl); 1089, 624 (ClO₄); 827, 786, 768 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 295, 408 nm.

3-Äthyl-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 7. Grüne Kristallnadeln vom Schmp. 238–243°. (Ber: C, 58.35; H, 4.25. C₁₅H₁₃O)ClO₄ (308.71) Gef: C, 58.5; H, 4.3%; IR (KBr): 2920 (Alkyl); 1616 (C=C); 1407 (C=O); 1328 (Alkyl); 1091, 625 (ClO₄); 831, 790, 775 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 295, 408 nm.

3-Methyl-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 8. Durch Titration von Methyl-(2-hydroxy-1-naphthyl) vinylketon mit 0.1-n-HClO₄ in Eisessig dargestellt. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 174–178°. (Ber: C, 57.06; H, 3.76. C₁₄H₁₁O)ClO₄ (294.70) Gef: C, 57.2; H, 3.6%; IR (KBr): 2923 (CH₃); 1617 (C=C); 1565 (Konjugation); 1535 (C=O); 1383 (CH₃); 1086, 624 (ClO₄); 829, 782, 771 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 294, 408 nm.

2,3-Trimethylen-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 9. Dunkelgrüne Nadeln, die bei 217–220° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 59.91; H, 4.08. C₁₆H₁₃O)ClO₄ (320.74) Gef: C, 60.1; H, 4.1%; IR (KBr): 2970, 2930, 2910, 2850 (CH₂); 1616 (C=C); 1408 (C=O); 1092, 625 (ClO₄); 826, 791, 775 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 297, 417 nm.

2,3-Tetramethylen-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 10. Braungüne Stäbchen die bei 218–222° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 60.99; H, 4.51. C₁₇H₁₅O)ClO₄ (334.77) Gef: C, 60.7; H, 4.7%; IR (KBr): 2958, 2898 (CH₂); 1616 (C=C); 1410 (C=O); 1091, 623 (ClO₄); 822, 816, 792, 772 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 296, 413 nm.

2,3-Pentamethylen-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 11. Gelbgrüne Kristallprügel vom Schmp. 209–211°. (Ber: C, 61.98; H, 4.91. C₁₈H₁₇O)ClO₄ (348.79) Gef: C, 62.2; H, 5.1%; IR (KBr): 2970, 2950, 2870 (CH₂); 1616 (C=C); 1443 (CH₂); 1410 (C=O); 1095, 623 (ClO₄); 830, 790, 774, 766 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 297, 410 nm.

2,3-Hexamethylen-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 12. Gelbe Nadeln vom Schmp. 222–224°. (Ber: C, 62.90; H, 5.28. C₁₉H₁₉O)ClO₄ (362.79) Gef: C, 63.2; H, 5.1%; IR (KBr): 2930, 2865 (CH₂); 1617 (C=C); 1450, 1442 (CH₂); 1410 (C=O); 1089, 624 (ClO₄); 835, 824, 791, 777, 759 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 297, 414 nm.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Arylvinylpyryliumperchloraten. 0.01 Mol Pyryliumperchlorat und 0.03 Mol Oxaldehyd werden im Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, in 300 ml Eisessig und 1 ml 60% HClO₄ 6 Stunden auf der Temperatur eines kochenden Wasserbades gehalten. Die entstandenen Arylvinylpyryliumperchlorate scheiden sich dabei kristallin aus. Das Rohkristallisat wird nach Abkühlen der Lösung abgenutscht und mit Eisessig gewaschen, anschließend in Benzol digeriert und das so erhaltene vorgereinigte Produkt aus Eisessig kristallisiert. Abweichende Darstellungsweisen

sind bei den betreffenden Verbindungen erwähnt. Die UV/VIS-Absorption der Arylvinylpyryliumperchlorate wurde in 0·1-m methanolischer HClO₄ (Methanol/1-n wässrige (HClO₄ 9:1) bestimmt.

2-[β-n-Amyl-o-hydroxystyryl]-1-benzopyryliumperchlorat **13**. Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 195–196°. (Ber: C, 63·08; H, 5·53. C₂₂H₂₃O₂)ClO₄ (418·88) Gef: C, 63·0; H, 5·5%; IR (KBr): 3210 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1622 (C=C); 1544 (C=O); 1266 (C—O); 1113, 621 (ClO₄); 1036 (C—O); 771 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 206 (4·58); um 256 (4·14); 306 (3·93); 516 nm (lg ε 4·20).

2-[β-n-Amyl-styryl]-1-benzopyryliumperchlorat **14**. Rote Prismen vom Schmp. 190°. (Ber: C, 65·59; H, 5·75. C₂₂H₂₃O)ClO₄ (402·88) Gef: C, 66·0; H, 5·9%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1623 (C=C); 1549 (C=O); 1435 (Alkyl); 1090, 624 (ClO₄); 772, 761, 749, 682 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: um 250 (3·99); 299 (3·62); um 347 (3·57); 468 nm (lg ε 3·86).

2-[β-n-Amyl-(2-hydroxy-1-naphthyl)vinyl]-1-benzopyryliumperchlorat **15**. Grüne Kristallnadeln mit Metallglanz vom Schmp. 180–185°. Ber: C, 66·60; H, 5·37. C₂₆H₂₅O₂)ClO₄ (468·94) Gef: C, 66·8; H, 5·2%; IR (KBr): 3318 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1618 (C=C); 1535 (C=O); 1420 (Alkyl); 1256 (C—O); 1113, 624 (ClO₄); 1037 (C—O); 867, 831, 761 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 241 (4·83); um 257 (4·25); 299 (3·86); 311 (3·86); 348 (3·50); 592 nm (lg ε 3·49).

2-[β-n-Amyl-(1-naphthyl)vinyl]-1-benzopyryliumperchlorat **16**. Dunkelgrüne Kristallnadeln vom Schmp. 191°. (Ber: C, 68·94; H, 5·56. C₂₆H₂₅O)ClO₄ (452·94) Gef: C, 69·1; H, 5·5%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1619 (C=C); 1547 (C=O); 1434 (Alkyl); 1236 (C—O); 1087, 624 (ClO₄); 804, 777, 765 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 217 (4·72); um 292 breit (4·02); um 378 breit (3·83); 525 nm (lg ε 4·44).

2-[β-Phenyl-o-hydroxystyryl]-1-benzopyryliumperchlorat **17**. Dunkelgrüne Blättchen vom Schmp. 216–217°. (Ber: C, 65·02; H, 4·03. C₂₃H₁₇O₂)ClO₄ (424·84) Gef: C, 65·0; H, 4·3%; IR (KBr): 3228 (OH); 1622 (C=C); 1544 (C=O); 1267 (C—O); 1112, 624 (ClO₄); 1048, 1040 (C—O); 773, 765, 701 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 206 (4·63); um 267 (4·23); um 283 (4·24); 528 nm breit (lg ε 3·38).

2-[β-Phenyl-(2-hydroxy-1-naphthyl)vinyl]-1-benzopyryliumperchlorat **18**. Braungrüne, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 219–222°. (Ber: C, 68·29; H, 4·03. C₂₇H₁₉O₂)ClO₄ (474·90) Gef: C, 68·5; H, 4·1%; IR (KBr): 3225 (OH); 1619 (C=C); 1535 (C=O); 1261 (C—O); 1109, 625 (ClO₄); 1054, 1039 (C—O); 825, 777, 761, 754, 707 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 242 (4·84); um 287 (4·32); um 297 (4·32); 312 (4·28); 348 (3·83); 600 nm breit (lg ε 2·50).

3-[β-n-Amyl-o-hydroxystyryl]naphtho[2·1-b]pyryliumperchlorat **19**. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 206–209°. (Ber: C, 66·60; H, 5·37. C₂₆H₂₅O₂)ClO₄ (468·94) Gef: C, 66·5; H, 5·3%; IR (KBr): 3260, 3200 (OH); 2960, 2935, 2870 (Alkyl); 1615 (C=C); 1548 (C=O); 1442 (Alkyl); 1112, 624 (ClO₄); 1050, 1040 (C—O); 820, 783, 754 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: um 240 (4·48); 243 (4·49); 305 breit (4·04); um 335 breit (4·01); 536 nm (lg ε 4·57).

3-[β-n-Amyl-styryl]naphtho[2·1-b]pyryliumperchlorat **20**. Dunkelgrüne Kristallprismen vom Schmp. 175°. (Ber: C, 68·94; H, 5·56. C₂₆H₂₅O)ClO₄ (452·94) Gef: C, 69·1; H, 5·4%; IR (KBr): 2963, 2933, 2868 (Alkyl); 1617 (C=C); 1553 (C=O); 1443 (Alkyl); 1096, 625 (ClO₄); 827, 787, 763, 686 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 304 (4·18); um 323 breit (4·04); 502 nm (lg ε 4·62).

3-[β-n-Amyl-(2-hydroxy-1-naphthyl)vinyl]naphtho[2·1-b]pyryliumperchlorat **21**. Dunkelgrüne Nadeln, die bei 267–270° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 69·44; H, 5·24. C₃₀H₂₇O₂)ClO₄ (519·00) Gef: C, 69·5; H, 5·4%; IR (KBr): 3162 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1619 (C=C); 1536 (C=O); 1103, 623 (ClO₄); 1261, 1049, 1037 (C—O); 822, 748 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 246 (4·81); 298 (4·08); 312 (4·11); 348 (3·97); 596 nm (lg ε 4·56).

3-[β-n-Amyl-(1-naphthyl)vinyl]naphtho[2·1-b]pyryliumperchlorat **22**. Rotbraune Mikrokriställchen vom Schmp. 200°. (Ber: C, 71·63; H, 5·41. C₃₀H₂₇O)ClO₄ (503·00) Gef: C, 71·7; H, 5·4%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); um 1616 (C=C); 1550 (C=O); 1089, 623 (ClO₄); 832, 801, 776, 761 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 217 (4·80); 308 (4·13); 536 nm (lg ε 4·59).

3-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-methoxystyryl]naphtho[2·1-b]pyryliumperchlorat **23**. Dunkelbraune Kristallnadeln vom Schmp. 232°. (Ber: C, 64·99; H, 5·45. C₂₇H₂₇O₃)ClO₄ (498·94) Gef: C, 65·0; H, 5·4%; IR (KBr): 3245 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1607 (C=C); 1546 (C=O); 1251, 1208, 1050, 1034 (C—O); 1117, 623 (ClO₄); 839, 820, 784, 760 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 214 (4·56); 240 (4·50); 306 (4·06); 345 breit (4·02); um 470 (4·11); 560 nm (lg ε 4·46).

3-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-methylstyryl]naphtho[2·1-b]pyryliumperchlorat **24**. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 235–236°. (Ber: C, 67·15; H, 5·63. C₂₇H₂₇O₂)ClO₄ (482·94) Gef: C, 67·3; H, 5·6%; IR (KBr): 3290 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1608 (C=C); 1547 (C=O); 1225, 1204, 1049 (C—O); 1097, 626 (ClO₄); 826, 787, 761, 752 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 213 (4·57); 238 (4·49); 305 (4·07); 339 breit (4·06); 547 nm (lg ε 4·60).

3-[β -*n*-Amyl-2-hydroxy-5-bromstyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **25**. Dunkelgrüne Kristallnadeln vom Schmp. 239°. (Ber: C, 57.00; H, 4.40. $C_{26}H_{24}O_2Br$)ClO₄ (547.82) Gef: C, 57.0; H, 4.3%; IR (KBr): 3195 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1607 (C=C); 1544 (C=O); 1181, 1053 (C—O); 1105, 622 (ClO₄); 830, 815, 784, 755 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: um 217 (4.60); 243 (4.69); 306 breit (4.08); 333 breit (3.99); 531 nm (lg ϵ 4.38).

3-[β -*n*-Amyl-2-hydroxy-5-nitrostyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **26**. Zunächst grünrote Mischphase feiner Nadelchen vom Schmp. 140–144°. Die Soxhletextraktion mit Benzol liefert als Rückstand grüne Nadeln vom Schmp. 192–195°, aus dem Benzolextrakt rote Mikrokriställchen vom Schmp. 215–220°. (Ber: C, 60.76; H, 4.71; N, 2.73. $C_{26}H_{24}O_4N$)ClO₄ (513.94) Gef: C, 61.0; H, 4.6; N, 2.8%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1617 (C=C); 1554 (C=O); 1534 (NO₂); 1083, 624 (ClO₄); 839, 829, 785, 747 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 215 (4.56); 230 (4.52); 305 (4.38); 508 nm (lg ϵ 4.64).

3-[β -*n*-Amyl-2,5-dihydroxystyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **27**. Dunkelbraune Mikrokriställchen vom Schmp. 247–251°. (Ber: C, 64.40; H, 5.20. $C_{26}H_{22}O_5$)ClO₄ (484.94) Gef: C, 64.2; H, 5.3%; IR (KBr): 3373 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1616 (C=C); 1545 (C=O); 1204, 1065 (C—O); 1117, 628 (ClO₄); 818, 752 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 203 (4.58); um 240 (4.49); 306 (4.10); um 345 (4.05); 475 (4.21); 560 nm (lg ϵ 4.45).

3-[β -*n*-Amyl-2,4-dihydroxystyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **28**. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 260–262° nach Extraktion mit Methylisobutylketon. (Ber: C, 64.40; H, 5.20. $C_{26}H_{22}O_5$)ClO₄ (484.94) Gef: C, 64.1; H, 5.2%; IR (KBr): 3285 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1614 (C=C); 1540 (C=O); 1182, 1053 (C—O); 1088, 622 (ClO₄); 816, 806, 783, 756, 748 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: um 250 (4.26); 308 (3.85); 350 breit (4.13); 586 nm (lg ϵ 4.87).

3-[β -Phenyl-*o*-hydroxystyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **29**. Metallisch glänzende olivgrüne Stäbchen vom Schmp. 246–249°. (Ber: C, 68.29; H, 4.03. $C_{27}H_{18}O_2$)ClO₄ (474.90) Gef: C, 68.5; H, 4.0%; IR (KBr): 3248 (OH); 1614 (C=C); 1544 (C=O); 1111, 624 (ClO₄); 1050 (C—O); 829, 781, 765, 749, 706 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 240 (4.62); um 257 (4.52); 310 (4.25); um 327 (4.21); um 344 (4.21); 544 nm (lg ϵ 4.40).

3-[β -Phenyl-2-hydroxy-1-naphthylvinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **30**. Grüne Stäbchen, die sich bei 257–261° zersetzen. (Ber: C, 70.94; H, 4.03. $C_{31}H_{21}O_2$)ClO₄ (524.96) Gef: C, 70.7; H, 4.1%; IR (KBr): 3185 (OH); 1618 (C=C); 1535 (C=O); 1112, 623 (ClO₄); 1261, 1048, 1035 (C—O); 831, 825, 774, 749, 708 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 244 (4.96); 313 (4.32); 348 (4.26); 615 nm breit (lg ϵ 3.76).

3-[*o*-Hydroxystyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **31**. Grüne Nadeln die bei 225–230° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 63.25; H, 3.79. $C_{21}H_{13}O_2$)ClO₄ (398.80) Gef: C, 63.5; H, 3.6%; IR (KBr): 3303 (OH); 1613 (C=C); 1527 (C=O); 1237, 1197, 1051, 1035 (C—O); 1100, 624 (ClO₄); 826, 782, 760 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 210 (4.57); 306 (3.98); 335 (4.12); 523 nm (lg ϵ 4.66).

3-[2-Hydroxy-1-naphthylvinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **32**. Goldbraune Nadeln vom Schmp. 232–239°. (Ber: C, 66.90; H, 3.81. $C_{25}H_{17}O_2$)ClO₄ (448.87) Gef: C, 67.2; H, 3.7%; IR (KBr): 3235 (OH); 1620 (C=C); 1521 (C=O); 1110, 1091, 627 (ClO₄); 1047, 1035 (C—O); 823, 817, 775, 751 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 231 (4.73); um 320 (4.09); 584 nm (lg ϵ 4.65).

3-(2, β -Dimethylen)[*o*-hydroxystyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **33**. Dunkelgrüne Blättchen vom Schmp. 222–226°. (Ber: C, 65.02; H, 4.03. $C_{23}H_{17}O_2$)ClO₄ (424.84) Gef: C, 65.1; H, 4.0%; IR (KBr): 3360 (OH); 1615 (C=C); 1542 (C=O); 1257, 1050 (C—O); 1107, 1093, 624 (ClO₄); 823, 784, 754 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 218 (4.55); 307 (3.90); 340 (4.02); 552 nm (lg ϵ 4.67).

3-(2, β -Dimethylen)[2-hydroxy-1-naphthylvinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **34**. Dunkelbraune Mikronadelchen, die bei 244–245° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 68.29; H, 4.03. $C_{27}H_{18}O_2$)ClO₄ (474.90) Gef: C, 68.4; H, 4.1%; IR (KBr): 3268 (OH); 1620 (C=C); 1540 (C=O); 1057 (C—O); 1108, 625 (ClO₄); 822, 819, 786, 760, 750, 717 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 233 (4.78); 305 (3.98); 335 (3.98); 438 (3.81); 576 nm (lg ϵ 4.38).

3-(2, β -Trimethylen)[*o*-hydroxystyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **35**. Dunkelgrüne Mikrokriställchen, die sich bei 220–224° unter Gasentwicklung zersetzen. (Ber: C, 65.68; H, 4.35. $C_{24}H_{19}O_2$)ClO₄ (438.86) Gef: C, 65.5; H, 4.1%; IR (KBr): 3328 (OH); 1618 (C=C); 1543 (C=O); 1046 (C—O); 1108, 626 (ClO₄); 820, 785, 765 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 242 (4.61); 306 (4.07); 333 (3.98); 526 nm (lg ϵ 4.41).

3-(2, β -Trimethylen)[2-hydroxy-1-naphthylvinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **36**. Dunkelbraune Mikrokriställchen, die sich ab 202° unter Gasentwicklung zersetzen. (Ber: C, 68.80; H, 4.33. $C_{28}H_{21}O_2$)ClO₄ (488.93) Gef: C, 68.5; H, 4.3%; IR (KBr): 3420, 3255 (OH); 2970 (CH₂); 1619 (C=C); 1544 (C=O); 1190, 1044 (C—O); 1112, 624 (ClO₄); 831, 820, 782, 758, 743 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 247 (4.86); 300 (4.09); 313 (4.08); 333 (3.99); 348 (3.94); 438 breit (3.75); 556 nm (lg ϵ 4.05).

3-[β -Methyl-*o*-hydroxystyryl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat **37**. Braunolivgrüne Nadelchen vom

Schmp. 289–293°. (Ber: C, 64.00; H, 4.16. $C_{22}H_{17}O_2ClO_4$ (412.83) Gef: C, 64.2; H 4.2%; IR (KBr): 3296 (OH); 1616 (C=C); 1551 (C=O); 1201, 1054, 1041 (C—O); 1116, 625 (ClO_4); 824, 782, 769, 752 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 214 (4.49); 242 (4.48); 306 breit (3.84); 335 breit (3.84); 535 nm (lg ϵ 4.58).

Darstellung von o-Hydroxyarylvinylpyryliumperchloraten aus Spiranen durch Titration. Ausgehend von etwa 2 g Spiran in 180 ml Eisessig wurden durch potentiometrische Titration mit 0.1-n-HClO₄ in Eisessig die entsprechenden (in kaltem Eisessig schwer löslichen) o-Hydroxyarylvinylpyryliumperchlorate dargestellt. Dabei diente eine gesättigte Kalomelektrode als Bezugs- und eine Glaselektrode als Messelektrode. Das Potential wurde mit einem pH-Meter "Beckmann Zeromatic" gemessen. Um zu vermeiden, dass bei den langsam verlaufenden Reaktionen nichtumgesetzte Perchlorsäure den Äquivalenzpunkt vortäuscht, erfolgte die HClO₄-Zugabe sehr langsam. Zur Reinigung wurden die anfallenden o-Hydroxyarylvinylpyryliumperchlorate mit Äther oder Essigester gewaschen. Wegen Vorbehalten bezüglich der Stellung des Substituenten (vgl. Formel I), werden sie hier als x-Verbindungen aufgeführt.

Aus 3- oder 3'-substituierten 2,2'-Spirobi[2H-1-benzopyranen] erhaltene 3- oder β -substituierte 2-o-Hydroxystyryl-1-benzopyryliumperchlorate

x-Methyl- 38. Rotbraune Mikrokriställchen, die bei 278–282° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 59.59; H, 4.17. $C_{18}H_{15}O_2ClO_4$ (362.77) Gef: C, 59.5; H, 4.1%; IR (KBr): 3320 (OH); 1623 (C=C); 1540 (C=O); 1254, 1056 (C—O); 1109, 625 (ClO_4); 770, 758 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: um 222 (4.45); um 258 (4.12); 305 (3.64); 514 nm (lg ϵ 4.11).

x-n-Butyl- 39. Braunrote Mikrokriställchen vom Schmp. 185–187°. (Ber: C, 62.30; H, 5.24. $C_{21}H_{21}O_2ClO_4$ (404.82) Gef: C, 62.5; H, 5.3%; IR (KBr): 3236 (OH); 1620 (C=C); 1540 (C=O); 1266, 1037 (C—O); 1111, 625 (ClO_4); 772 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 205 (4.51); um 256 (4.03); 305 (3.93); 514 nm (lg ϵ 4.37).

x-n-Amyl- 40. Rotbraune Mikrokristalle vom Schmp. 174–175°. (Ber: C, 63.08; H, 5.53. $C_{22}H_{23}O_2ClO_4$ (418.88) Gef: C, 63.2; H, 5.7%; IR (KBr): 3215 (OH); 1622 (C=C); 1544 (C=O); 1266, 1036 (C—O); 1114, 621 (ClO_4); 771, 766 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 206 (4.50); um 258 (4.04); 305 (3.90); 514 nm (lg ϵ 4.24).

x-Phenyl- 41. Braunrote Mikrokristalle vom Schmp. 206–208°. (Ber: C, 65.02; H, 4.03. $C_{23}H_{17}O_2ClO_4$ (424.84) Gef: C, 65.4; H, 4.3%; IR (KBr): 3295 (OH); 1621 (C=C); 1541 (C=O); 1268, 1062 (C—O); 1099, 626 (ClO_4); 774, 762, 706 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: um 220 (4.50); um 269 (4.21); um 288 (4.22); 526 nm breit (lg ϵ 3.50).

2-(3, β -Dimethylen)[o-hydroxystyryl]-1-benzopyryliumperchlorat 42. Braune Mikrokriställchen vom Schmp. 197–200°. (Ber: C, 60.88; H, 4.04. $C_{19}H_{15}O_2ClO_4$ (374.76) Gef: C, 61.0; H, 3.9%; IR (KBr): 3320 (OH); 1620 (C=C); 1544 (C=O); 1247, 1060 (C—O); 1105, 620 (ClO_4); 765, 757 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: um 250–260 (3.76); 307 (3.97); 534 nm (lg ϵ 4.56).

2-(3, β -Trimethylen)[o-hydroxystyryl]-1-benzopyryliumperchlorat 43. Rotbraune, metallisch glänzende Mikrokriställchen vom Schmp. 172–174°. (Ber: C, 61.78; H, 4.41. $C_{20}H_{17}O_2ClO_4$ (388.79) Gef: C, 61.9; H, 4.6%; IR (KBr): 3285 (OH); 1615 (C=C); 1536 (C=O); 1258, 1054 (C—O); 1109, 624 (ClO_4); 779, 766, 757 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 223 (4.55); 259 (4.30); um 268 (4.19); 296–306 (3.76); 520 nm (lg ϵ 3.50).

Aus 2- oder 2'-substituierten 3,3'-Spirobi[3H-naphtho[2.1-b]pyranen] erhaltene 2- oder β -substituierte 3-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorate

x-Methyl- 44. Grauschwarze Mikrokriställchen, die bei 270–280° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 67.46; H, 4.13. $C_{26}H_{19}O_2ClO_4$ (462.89) Gef: C, 67.5; H, 4.1%; IR (KBr): 3250 (OH); 1618 (C=C); 1540 (C=O); 1265, 1045, 1022 (C—O); 1091, 625 (ClO_4); 822, 778, 747 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 246 (4.86); 298 (4.06); 312 (4.09); 333 (3.98); 348 (3.92); 596 nm (lg ϵ 4.47).

x-Äthyl- 45. Grünbraune Mikrokristalle, die bei 263–270° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 68.00; H, 4.44. $C_{27}H_{21}O_2ClO_4$ (476.92) Gef: C, 67.9; H, 4.3%; IR (KBr): 3238 (OH); 1620 (C=C); 1539 (C=O); 1266, 1052, 1036 (C—O); 1103, 625 (ClO_4); 826, 780, 749 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 246 (4.84); 298 (4.05); 312 (4.10); 333 (3.94); 348 (3.93); 596 nm (lg ϵ 4.47).

x-n-Propyl- 46. Dunkelgrüne Mikrokristalle vom Schmp. 258–261°. (Ber: C, 68.50; H, 4.72. $C_{28}H_{23}O_2ClO_4$ Gef: C, 68.5; H, 4.6%; IR (KBr): 3203 (OH); 1618 (C=C); 1537 (C=O); 1260, 1039 (C—O); 1118, 625 (ClO_4); 825, 820, 778, 783, 748 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 245 (4.79); 311 (4.06); 333 (3.94); 347 (3.92); 596 nm (lg ϵ 4.50).

x-iso-Propyl- 47. Braungrüne Mikrokristalle, die sich bei 274–276° zersetzen. (Ber: C, 68.50; H, 4.72. $C_{28}H_{23}O_2ClO_4$ (490.92) Gef: C, 68.3; H, 4.7%; IR (KBr): 3185 (OH); 1620 (C=C); 1536 (C=O); 1267, 1052, 1040 (C—O); 1105, 624 (ClO_4); 837, 829, 785, 770, 765, 752 (γ CH); UV/VIS: 246 (4.47); 598 nm (lg ϵ 4.40).

x-n-Butyl- 48. Grüne, metallisch glänzende Mikrokristalle vom Schmp. 247–250°. (Ber: C, 68.97; H, 4.99. C₂₉H₂₅O₂]ClO₄ (504.97) Gef: C, 68.7; H, 5.0%; IR (KBr): 3240 (OH); 1618 (C=C); 1540 (C=O); 1261, 1047, 1034 (C—O); 1093, 625 (ClO₄); 827, 788, 784, 762, 754 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 246 (4.76); 311 (4.05); 348 (3.90); 596 nm (lg ε 4.53).

x-iso-Butyl- 49. Braune Mikrokristalle mit schwachem Metallglanz vom Schmp. 252–255°. (Ber: C, 68.97; H, 4.99. C₂₉H₂₅O₂]ClO₄ (504.97) Gef: C, 66.5; H, 4.9%; IR (KBr): 3233 (OH); 1618 (C=C); 1538 (C=O); 1263, 1051, 1033 (C—O); 1088, 624 (ClO₄); 817, 783, 776, 749 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 246 (4.75); 312 (4.04); 334 (3.93); 602 nm (lg ε 4.54).

x-n-Amyl- 50. Dunkelbraune Mikrokristalle, die bei 264° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 69.44; H, 5.24. C₃₀H₂₇O₂]ClO₄ (519.00) Gef: C, 69.6; H, 5.3%; IR (KBr): 3170 (OH); 1619 (C=C); 1538 (C=O); 1263, 1050, 1038 (C—O); 1106, 624 (ClO₄); 824, 788, 749 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 245 (4.75); 311 (4.04); 348 (3.88); 598 nm (lg ε 4.51).

x-3-Methylbuten (Δ,2,3)-yl- 51. Dunkelgrüne, schwach metallisch glänzende Kristalle vom Schmp. 212–215°. (Ber: C, 69.70; H, 4.87. C₃₀H₂₅O₂]ClO₄ (516.98) Gef: C, 67.0; H, 4.7%; IR (KBr): 3215 (OH); 1618 (C=C); 1538 (C=O); 1265, 1047, 1038 (C—O); 1100, 624 (ClO₄); 826, 787, 783, 761 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 245 (4.76); 312 (4.03); 333 (3.94); 348 (3.86); 602 nm (lg ε 4.45).

x-n-Hexyl- 52. Dunkelgrüne Mikrokriställchen, die bei 220–225° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 69.86; H, 5.48. C₃₁H₂₉O₂]ClO₄ (533.02) Gef: C, 69.5; H, 5.3%; IR (KBr): 3155 (OH); 1618 (C=C); 1540 (C=O); 1262, 1033 (C—O); 1094, 623 (ClO₄); 822, 780, 777, 748 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 246 (4.76); 312 (3.92); 348 (3.72); 598 nm (lg ε 4.52).

x-n-Heptyl- 53. Graugrüne Mikrokristalle vom Schmp. 201–203° (Ber: C, 70.26; H, 5.71. C₃₂H₃₁O₂]ClO₄ (547.05) Gef: C, 70.1; H, 5.6%; IR (KBr): 3226 (OH); 1618 (C=C); 1540 (C=O); 1261, 1050, 1032 (C—O); 1092, 623 (ClO₄); 823, 782, 778, 746 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 246 (4.79); 312 (4.08); 334 (3.95); 348 (3.91); 600 nm (lg ε 4.51).

x-n-Octyl- 54. Braune Mikrokristalle mit schwachem Metallglanz vom Schmp. 112–115°. (Ber: C, 70.64; H, 5.93. C₃₃H₃₃O₂]ClO₄ Gef: C, 70.5; H, 6.0%; IR (KBr): 3210 (OH); 1619 (C=C); 1540 (C=O); 1264, 1048, 1035 (C—O); 1092, 624 (ClO₄); 824, 786, 777, 755 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 246 (4.79); 312 (4.06); 333 (3.92); 348 (3.90); 600 nm (lg ε 4.49).

x-Phenyl- 55. Dunkelbraune Kristalle die bei 254–260° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 70.94; H, 4.03. C₃₁H₂₁O₂]ClO₄ (524.96) Gef: C, 71.1; H, 4.0%; IR (KBr): 3275 (OH); 1617 (C=C); 1539 (C=O); 1266, 1054 (C—O); 1107, 623 (ClO₄); 832, 788, 785, 762, 750 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 244 (4.97); 313 (4.31); 348 (4.25); 612 nm (lg ε 3.68).

3-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 56. Braune Mikrokristalle, die bei 222–230° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 66.90; H, 3.81. C₂₅H₁₇O₂]ClO₄ (448.87) Gef: C, 66.5; H, 3.9%; IR (KBr): 3250 (OH); 1619 (C=C); 1520 (C=O); 1265, 1051, 1034 (C—O); 1089, 624 (ClO₄); 823, 774, 750 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 231 (4.68); um 244 (4.55); um 323 (3.99); 584 nm (lg ε 4.61).

3-(2,β-Dimethylen)[(2-hydroxy-1-naphthyl)vinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 57. Grauschwarze Mikrokriställchen ohne Schmelze bis 350° (Ber: C, 68.29; H, 4.03. C₂₇H₁₉O₂]ClO₄ (474.90) Gef: C, 68.5; H, 4.0%; IR (KBr): 3270 (OH); 1620 (C=C); 1542 (C=O); 1057 (C—O); 1108, 625 (ClO₄); 823, 817, 786, 760, 750 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 233 (4.81); 306 (3.96); 337 (3.98); 440 (3.75); 580 nm (lg ε 4.43).

3-(2,β-Trimethylen)[(2-hydroxy-1-naphthyl)vinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 58. Rotbraune Mikrokriställchen vom Schmp. 195–200°. (Ber: C, 68.80; H, 4.33. C₂₈H₂₁O₂]ClO₄ (488.93) Gef: C, 68.2; H, 4.4%; IR (KBr): 3240 (OH); 1619 (C=C); 1552 (C=O); 1048 (C—O); 1111, 626 (ClO₄); 826, 817, 784, 760, 752 cm⁻¹ (γCH); UV VIS: 246 (4.87); 299 (4.09); 312 (4.09); 333 (3.99); 348 (3.94); 556 nm (lg ε 4.08).

Bezüglich der in Methanol/HClO₄ vermessenen Absorptionen der *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumperchlorate muss abschliessend bemerkt werden, dass Banden mit $\lambda \leq 350$ nm im wesentlichen den entsprechenden Spiropyranen zugeordnet werden müssen; die Extinktionen der für die *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumperchlorate charakteristischen längstwelligen Bande entsprechen also denen eines weitgehend zum Pyryliumsalz hin verschobenen Gleichgewichtes zwischen Spiropyran und Pyryliumsalz,¹¹ das sich im allgemeinen über einen Zeitraum von 30–60 Minuten hinweg nur unwesentlich zum Spiropyran hin verschiebt.

Danksagung—Unser besonderer Dank gilt Herrn G. Arnold für die Auswertung der zahlreichen, angefallenen IR-Spektren.

LITERATUR

- ¹ A. Mustafa, *Chem. Rev.* **43**, 509 (1948).
- ² H. Decker und H. Felser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 2997 (1908).
- ³ E. D. Bergmann, A. Weizmann und E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5009 (1950).
- ⁴ R. Dickinson, I. M. Heilbron und F. O'Brien, *J. Chem. Soc.* 2077 (1928).
- ⁵ W. Borsche und A. Geyer, *Liebigs Ann.* **393**, 29 (1912).
- ⁶ W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken, *J. Prakt. Chem.* **114**, 179 (1926).
- ⁷ R. Dickinson und I. M. Heilbron, *J. Chem. Soc.* 1699 (1927).
- ⁸ W. Dilthey und H. Wübken, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61**, 963 (1928).
- ⁹ I. M. Heilbron, R. N. Heslop und F. Irving, *J. Chem. Soc.* 430 (1933).
- ¹⁰ O. Chaudé, *Cah. Phys.* **52**, 3 (1954).
- ¹¹ H. P. Vollmer, G. Kruse und C. Schiele, *Z. Naturforschg.* **21b**, 1001 (1966).