

ÜBER *o*-HYDROXYARYLVINYLPYRYLIUMSALZE—II

C. SCHIELE,* G. PAAL, G. ARNOLD und M. STEPEC

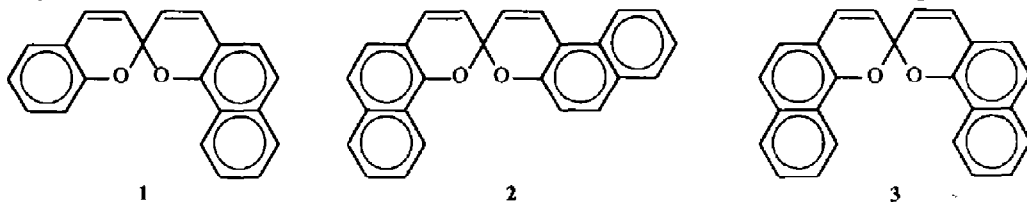
AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut 79 Ulm/Donau

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

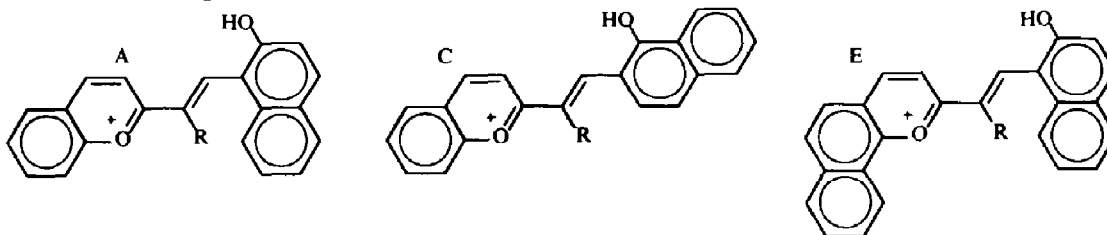
Zusammenfassung—Es wird über die Eigenschaften 2-substituierter Naphtho[1.2-b]pyrylium- wie auch von (1-Hydroxy-2-naphthyl)vinylpyryliumsalzen berichtet. Ihr Verhalten wird mit dem der im ersten Teil beschriebenen Verbindungen verglichen.

Abstract—The properties of 2-substituted naphtho[1.2-b]pyrylium- and (1-hydroxy-2-naphthyl)vinylpyryliumsalts are reported, their behaviour is compared with that of the part I compounds.

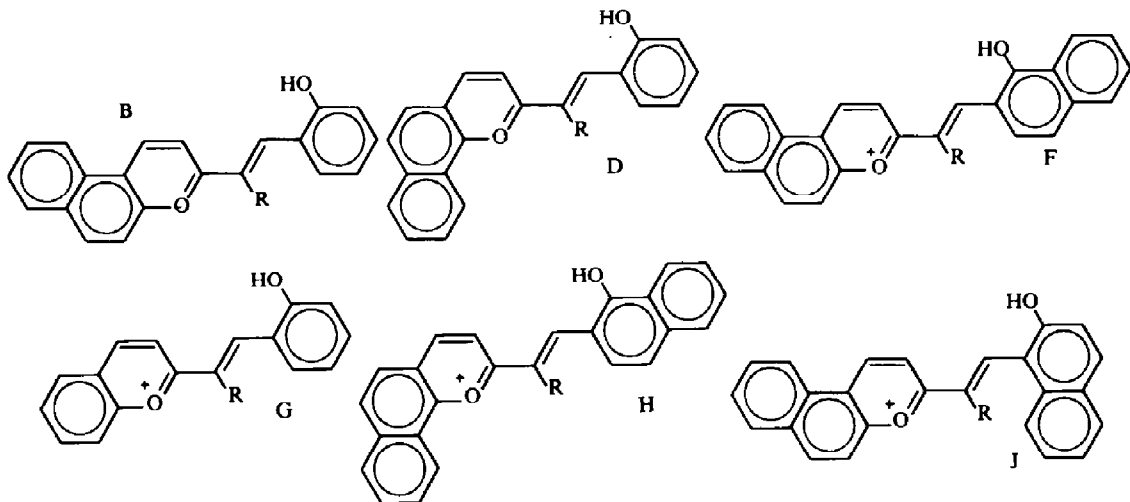
MEHRFACH substituierte Spiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-(2'*H*)naphtho[1.2-b]pyrane] und Spiro[2*H*-naphtho[1.2-b]pyran-2,3'-(3'*H*)naphtho[2.1-b]pyrane] wurden bereits vor längerer Zeit beschrieben.¹ Bei früheren Versuchen, unsubstituierte oder einfach substituierte Spirane der Typen 1, 2 und 3 literaturanalog² darzustellen, waren jedoch die ihnen zugrunde liegenden *o*-Hydroxyarylvinylpyryliumsalze nicht in der gewünschten Reinheit zu erhalten, so dass wir uns auch hier zur Erfassung ihrer



Eigenschaften zur strukturspezifischen Synthese³ über die entsprechenden 2-substituierten Naphtho[1.2-b]pyrylium-, 3-substituierten Naphtho[2.1-b]pyrylium- und 2-substituierten Benzopyryliumsalze und deren anschließende Kondensation mit 1-Oxynaphthaldehyd(2) entschlossen. Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Pyrylium- und Arylvinylpyryliumsalze wurden bereits angegeben,³ auch für eine sinnvolle Interpretation der unter identischen Bedingungen erhaltenen UV/VIS-Daten gilt das dort Vermerkte. Aus dem Vergleich des Verhaltens von Arylvinylpyryliumsalzen der nachfolgend skizzierten Typen A–J lassen sich nun folgende Gesetzmässigkeiten ableiten:



* Neue Anschrift: Chemische Landesuntersuchungsanstalt 7 Stuttgart.



Die Lage des zu beobachtenden Absorptionsmaximums wird im wesentlichen vom phenolischen Teil des Moleküls bestimmt, wobei die Typ A und C-Verbindungen etwa 60–70 nm langwelliger liegende Absorptionsmaxima als die entsprechenden Typ B und D-Verbindungen aufweisen. Analog dazu verschiebt sich das Absorptionsmaximum langwellig in der Reihenfolge G, H, J. In allen Fällen liegt bei $R = C_6H_5$ das Absorptionsmaximum etwa 10 nm langwelliger als bei $R = \text{Alkyl}$.

Bei Typ E-Verbindungen liegt das Absorptionsmaximum etwa 10–15 nm langwelliger als bei Typ F-Verbindungen, während Typ J-Verbindungen ihr Maximum etwa 5 nm langwelliger als Typ H-Verbindungen zeigen.

Substitution des Phenylrestes führt bei Typ B-Verbindungen mit $R = n\text{-Amyl}$ zu Lagen der Absorptionsmaxima von 586 nm (4-OH) bis 508 nm (5- NO_2), bei analogen Typ D-Verbindungen von 593 nm (4-OH) bis 502 nm (5- NO_2).

EXPERIMENTELLES

2-[β -*n*-Amyl-(1-hydroxy-2-naphthyl)vinyl]1-benzopyryliumperchlorat 1. Dunkelgrüne Stäbchen vom Schmp. 182°. (Ber: C, 66.60; H, 5.37. $C_{26}H_{25}O_2$)ClO₄ (468.94) Gef: C, 66.5; H, 5.1%; IR (KBr): 3415, 3225 (OH); 2963, 2935, 2875, 2863 (Alkyl); 1617 (C=C); 1540 (C=O); 1094, 624 (ClO₄); 1036, 1027 (C—O); 811, 763, 747 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 215 (4.66); 255 (4.62); 263 (4.66); 306 breit (3.86); um 334 (3.60); 350 (3.53); um 440 breit (3.30); 582 nm breit (lg ϵ 3.73).

2-[β -*n*-Amyl-(2-naphthyl)vinyl]1-benzopyryliumperchlorat 2. Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 220–222°. (Ber: C, 68.94; H, 5.56. $C_{26}H_{25}O$)ClO₄ (452.94) Gef: C, 69.2; H, 5.5%; IR (KBr): 2960, 2938, 2866 (Alkyl); 1619 (C=C); 1548 (C=O); 1431 (Alkyl); 1092, 623 (ClO₄); 858, 819, 767, 755 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 225 (4.62); 278 (4.25); 314 (4.05); 505 nm (lg ϵ 4.64).

2-[β -Phenyl-(1-hydroxy-2-naphthyl)vinyl]1-benzopyryliumperchlorat 3. Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 215–219°. (Ber: C, 68.29; H, 4.03. $C_{27}H_{19}O_2$)ClO₄ (474.90) Gef: C, 68.0; H, 4.2%; IR (KBr): 3380, 3273 (OH); 1620 (C=C); 1540 (C=O); 1110, 624 (ClO₄); 1042, 1031 (C—O); 804, 780, 756, 747, 707 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 217 (4.63); 256 (4.68); 264 (4.74); 287 breit (4.32); 350 (3.58); 590 nm breit (2.78).

3-[β -*n*-Amyl-(1-hydroxy-2-naphthyl)vinyl]naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 4. Dunkelgrüne Kristallnadeln vom Schmp. 206–210°. (Ber: C, 69.44; H, 5.24. $C_{30}H_{27}O_2$)ClO₄ (519.00) Gef: C, 69.6; H, 5.2%; IR (KBr): 3300 (OH); 3000–2850 (Alkyl); um 1617 (C=C); 1538 (C=O); 1094, 626 (ClO₄); 1038, 1027 (C—O); 833, 809, 760, 752, 721 cm^{-1} (γ CH); UV/VIS: 218 (4.68); um 237 (4.63); 265 (4.41); um 299 (4.13); um 307 (4.13); 350 breit (4.09); 590 nm breit (lg ϵ 4.59).

3-[β -*n*-Amyl-(2-naphthylvinyl)naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 5. Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 156°. (Ber: C, 71.63; H, 5.41. C₃₀H₂₇O)ClO₄ (503.00) Gef: C, 71.7; H, 5.4%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1624 (C=C); 1549 (C=O); 1090, 624 (ClO₄); 857, 828, 820, 770, 750 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 215 (4.72); 260 (4.38); 307 (4.21); 338 breit (4.24); 526 nm (lg ϵ 4.74).

3-[β -Phenyl-(1-hydroxy-2-naphthylvinyl)naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 6. Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 245–246°. (Ber: C, 70.94; H, 4.03. C₃₁H₂₁O₂)ClO₄ (524.96) Gef: C, 71.1; H, 4.2%; IR (KBr): 1618 (C=C); 1539 (C=O); 1113, 624 (ClO₄); 1035, 1027 (C=O); 831, 803, 775, 753, 708 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 240 (4.70); 256 (4.72); 265 (4.72); um 312 (4.20); um 323 (4.20); 351 (4.20); 600 nm breit (lg ϵ 4.01).

3-[1-Hydroxy-2-naphthylvinyl)naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 7. Grüne Blättchen die ab 250° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 66.90; H, 3.81. C₂₅H₁₇O₂)ClO₄ (448.87) Gef: C, 67.0; H, 3.7%; IR (KBr): 3400 (OH); 1606 (C=C); 1521 (C=O); 1190, 1048 (C=O); 1115, 621 (ClO₄); 826, 805, 761, 723 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: um 213 (4.66); 265 (4.26); um 274 (4.22); 300 (4.09); 307 (4.09); um 352 (4.09); um 455 (4.03); 574 nm (lg ϵ 4.65).

3-(2, β -Dimethylen)-[(1-hydroxy-2-naphthylvinyl)naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 8. Dunkelgrüne Nadeln die bis 350° nicht schmelzen. (Ber: C, 68.29; H, 4.03. C₂₇H₁₉O₂)ClO₄ (474.90) Gef: C, 68.1; H, 4.2%; IR (KBr): 3380 (OH); 1621 (C=C); 1535 (C=O); 1256, 1196, 1043 (C=O); 1108, 623 (ClO₄); 843, 800, 751, 731, 697 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: um 268 (4.27); 355 breit (4.03); 464 (4.02); 604 nm (lg ϵ 4.66).

3-(2, β -Trimethylen)-[(1-hydroxy-2-naphthylvinyl)naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat 9. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 193–197°. (Ber: C, 68.80; H, 4.33. C₂₈H₂₁O₂)ClO₄ (488.93) Gef: C, 68.5; H, 4.2%; IR (KBr): 3420 (OH); 2967, 2955 (CH₂); 1619 (C=C); 1538 (C=O); 1188, 1037, 1025 (C=O); 1108, 623 (ClO₄); 814, 750, 723 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 218 (4.68); 238 (4.77); 256 (4.54); 266 (4.57); um 300 (4.12); um 312 (4.12); 333 (4.02); 348 (4.02); 456 breit (3.73); 576 nm (lg ϵ 4.19).

2-[β -*n*-Amyl-*o*-hydroxystyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 10. Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 208°. (Ber: C, 66.60; H, 5.37. C₂₆H₂₅O₂)ClO₄ (468.94) Gef: C, 66.8; H, 5.1%; IR (KBr): 3215 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1633 (C=C); 1545 (C=O); 1440, 1389 (Alkyl); 1109, 622 (ClO₄); 1050, 1034 (C=O); 809, 759, 746 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 212 (4.59); 233 (4.59); 256 (4.40); 265 (4.45); um 335 (4.15); 538 nm (lg ϵ 4.40).

2-[β -*n*-Amyl-styryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 11. Rotgoldene Prismen vom Schmp. 243–245°. (Ber: C, 68.94; H, 5.56. C₂₆H₂₅O)ClO₄ (452.94) Gef: C, 69.0; H, 5.6%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1630 (C=C); 1548 (C=O); 1087, 623 (ClO₄); 1441, 1388 (Alkyl); 818, 814, 767, 744, 686 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 233 (4.66); 310 (4.11); 335 (4.19); 499 nm (lg ϵ 4.42).

2-[β -*n*-Amyl-(1-hydroxy-2-naphthylvinyl)naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 12. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 238–241°. (Ber: C, 69.44; H, 5.24. C₃₀H₂₇O₂)ClO₄ (519.00) Gef: C, 71.6; H, 5.2%; IR (KBr): 3190 (OH); 2967, 2937, 2875 (Alkyl); 1620 (C=C); 1540 (C=O); 1387 (Alkyl); 1110, 624 (ClO₄); 1028 (C=O); 811, 753 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: um 231 (4.70); 254 (4.57); 267 (4.54); um 308 (4.09); 350 (4.18); 420 (3.88); 594 nm (lg ϵ 4.46).

2-[β -*n*-Amyl-(2-naphthylvinyl)naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 13. Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 269–271°. (Ber: C, 71.63; H, 5.41. C₃₀H₂₇O)ClO₄ Gef: C, 71.5; H, 5.5%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1630 (C=C); 1548 (C=O); 1388 (Alkyl); 1086, 622 (ClO₄); 818, 769, 755 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 234 (4.74); 343 (4.25); 531 nm (lg ϵ 4.57).

2-[β -*n*-Amyl-(2-hydroxy-1-naphthylvinyl)naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 14. Goldgrüne Prismen vom Schmp. 237–240°. (Ber: C, 69.44; H, 5.24. C₃₀H₂₇O₂)ClO₄ (519.00) Gef: C, 69.2; H, 5.2%; IR (KBr): 3210 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1631 (C=C); 1539 (C=O); 1389 (Alkyl); 1259, 1248 (C=O); 1093, 623 (ClO₄); 1047, 1036 (C=O); 830, 813, 754 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 236 (4.82); 257 (4.61); 265 (4.65); 312 (4.08); 349 (3.91); 605 nm (lg ϵ 4.20).

2-[β -*n*-Amyl-(1-naphthylvinyl)naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 15. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 240°. (Ber: C, 71.63; H, 5.41. C₃₀H₂₇O)ClO₄ (503.00) Gef: C, 71.5; H, 5.6%; IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1629 (C=C); 1549 (C=O); 1388 (Alkyl); 1091, 623 (ClO₄); 818, 802, 775, 750 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 222 (4.83); 317 (4.13); 540 nm (lg ϵ 4.42).

2-[β -*n*-Amyl-2-hydroxy-5-methoxystyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 16. Dunkelbraune Mikrokriställchen vom Schmp. 206°. (Ber: C, 64.99; H, 5.45. C₂₇H₂₇O₃)ClO₄ (498.94) Gef: C, 64.8; H, 5.2%; IR (KBr): 3326 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1632 (C=C); 1543 (C=O); 1234, 1062, 1036 (C=O); 1105, 625 (ClO₄); 828, 816, 764, 754, 706 cm⁻¹ (γ CH); UV/VIS: 231 (4.65); 256 (4.33); 265 (4.37); 342 breit (4.14); 568 nm (lg ϵ 4.29).

2-[β -*n*-Amyl-2-hydroxy-5-methylstyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 17. Dunkelgrüne Kristallnadeln vom Schmp. 210–211°. (Ber: C, 67.15; H, 5.63. C₂₇H₂₇O₂)ClO₄ (482.94) Gef: C, 67.2; H, 5.4%;

IR (KBr): 3278 (OH); 2964, 2928, 2865 (Alkyl); 1632 (C=C); 1546 (C≡O); 1226, 1051 (C—O); 1103, 623 (ClO₄); 818, 760, 706 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: um 218 (4·60); 231 (4·61); 256 (4·38); 266 (4·42); 341 breit (4·14); um 418 (3·80); 554 nm (lg ε 4·42).

2-[β-n-An-1,2-hydroxy-5-bromstyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 18. Dunkelgrüne Kristallnadeln vom Schmp. 195–197°. (Ber: C, 57·00; H, 4·40. C₂₆H₂₄O₂Br]ClO₄ (547·82) Gef: C, 57·2; H, 4·3 %); IR (KBr): 3143 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1628 (C=C); 1541 (C≡O); 1180, 1029 (C—O); 1105, 622 (ClO₄); 826, 820, 756 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 217 (4·68); 229 (4·68); 256 (4·51); 265 (4·55); 333 breit (4·14); 534 nm (lg ε 4·30).

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-nitrostyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 19. Rotbraune Prismen vom Schmp. 227–232°. (Ber: C, 60·76; H, 4·71; N, 2·73. C₂₆H₂₄O₄N]ClO₄ (513·94) Gef: C, 60·9; H, 4·5; N, 2·8 %); IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl); 1630 (C=C); 1553 (C=O); 1533 (NO₂): 1085, 624 (ClO₄); 817, 803, 759, 707 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 210 (4·61); 234 (4·59); 256 (4·49); 265 (4·52); um 308 (4·19); 502 nm (lg ε 4·32).

2-[β-n-Amyl-2,5-dihydroxystyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 20. Dunkelgrüne Mikrokriställchen vom Schmp. 209–214°. (Ber: C, 64·40; H, 5·20. C₂₆H₂₅O₃]ClO₄ (484·94) Gef: C, 64·6; H, 5·2 %); IR (KBr): 3395 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1633 (C=C); 1544 (C=O); 1389 (Alkyl); 1261, 1183, 1062 (C—O); 1089, 625 (ClO₄); 815, 749 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 232 (4·64); 257 (4·36); 266 (4·40); 343 (4·11); um 420 (3·90); 570 nm (lg ε 4·26).

2-[β-n-Amyl-2,4-dihydroxystyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 21. Dunkelgrüne Stäbchen vom Schmp. 248–253°. (Ber: C, 64·40; H, 5·20. C₂₆H₂₅O₃]ClO₄ (484·94) Gef: C, 64·5; H, 5·2 %); IR (KBr): 3590, 3435, 3285 (OH); 3000–2850 (Alkyl); 1635 (C=C); 1540 (C=O); 1241, 1180, 1056 (C—O); 1093, 626 (ClO₄); 809, 755 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 209 (4·60); 236 (4·63); 353 (4·23); um 425 (3·81); 593 nm (lg ε 4·71).

2-[β-Phenyl-(1-hydroxy-2-naphthyl)vinyl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 22. Dunkelbraune, metallisch glänzende Prismen, die ab 245° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 70·94; H, 4·03. C₃₁H₂₁O₂]ClO₄ (524·96) Gef: C, 70·9; H, 4·0 %); IR (KBr): 3268 (OH); 1622 (C=C); 1537 (C=O); 1261, 1026 (C—O); 1114, 623 (ClO₄); 810, 779, 759, 751, 707, 671 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 220 (4·73); 264 (4·76); 276 (4·60); um 323 (4·20); 335 (4·20); 351 (4·16); 607 nm breit (lg ε 3·82).

2-[β-Phenyl-o-hydroxystyryl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 23. Rote Mikrokristalle, die ab 257° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 68·29; H, 4·03. C₂₇H₁₉O₂]ClO₄ (474·90) Gef: C, 68·2; H, 4·2 %); IR (KBr): 3265 (OH); 1629 (C=C); 1541 (C=O); 1258, 1052 (C—O); 1116, 623 (ClO₄); 817, 776, 760, 749, 702, 673 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 215 (4·67); 276 (4·51); um 340 breit (4·17); 550 nm breit (lg ε 4·13).

2-[β-Phenyl-(2-hydroxy-1-naphthyl)vinyl]naphtho[1.2-b]pyryliumperchlorat 24. Rotgoldene Nadeln, die bei 259–262° unter Zersetzung schmelzen. (Ber: C, 70·94; H, 4·03. C₃₁H₂₁O₂]ClO₄ (524·96) Gef: C, 70·7; H, 4·0 %); IR (KBr): 3160 (OH); 1616 (C=C); 1532 (C=O); 1250, 1038 (C—O); 1114, 624 (ClO₄); 824, 765, 750, 711, 671 cm⁻¹ (γCH); UV/VIS: 224 (4·78); 235 (4·77); 242 (4·75); um 280 (4·64); 313 (4·25); 334 (4·25); 348 (4·20); 620 nm breit (lg ε 3·25).

Danksagung—Wir danken abschliessend Herrn D. Hendriks für die Durchführung der Analysen, Herrn K. Halfar für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren.

LITERATUR

¹ I. M. Heilbron, R. N. Heslop und F. Irving, *J. Chem. Soc.* 430 (1933).

² A. Mustafa, *Chem. Rev.* 43, 509 (1948).

³ C. Schiele, A. Wilhelm, D. Hendriks, M. Stepec und G. Paal, *Tetrahedron* 24, 5029 (1968). (Part I)