

SPIROBIPYRANE DURCH CYCLISIERUNG VON *o*-HYDROXYARYLVINYLPYRYLIUMSALZEN

G. PAAL und A. WILHELM

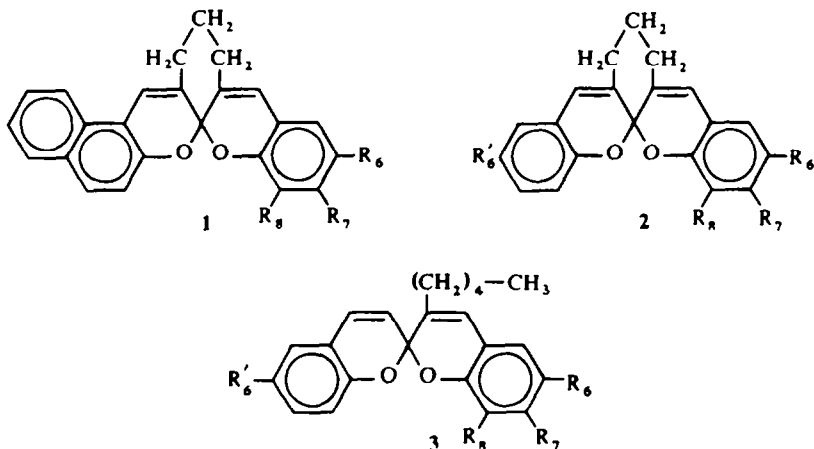
AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut, 79 Ulm

(Received in Germany 22 July 1970; Received in the UK for publication 17 August 1970)

Zusammenfassung—Es wird über die Darstellung neuer Spirobipyrene und ihre *o*-Hydroxyarylvinylypyryliumperchlorate berichtet. Charakteristische UV und IR Absorptionen werden angegeben.

Abstract—The preparation of new spirobipyrens and their *o*-hydroxyarylvinylypyryliumperchlorates are reported. Characteristic UV and IR data are given.

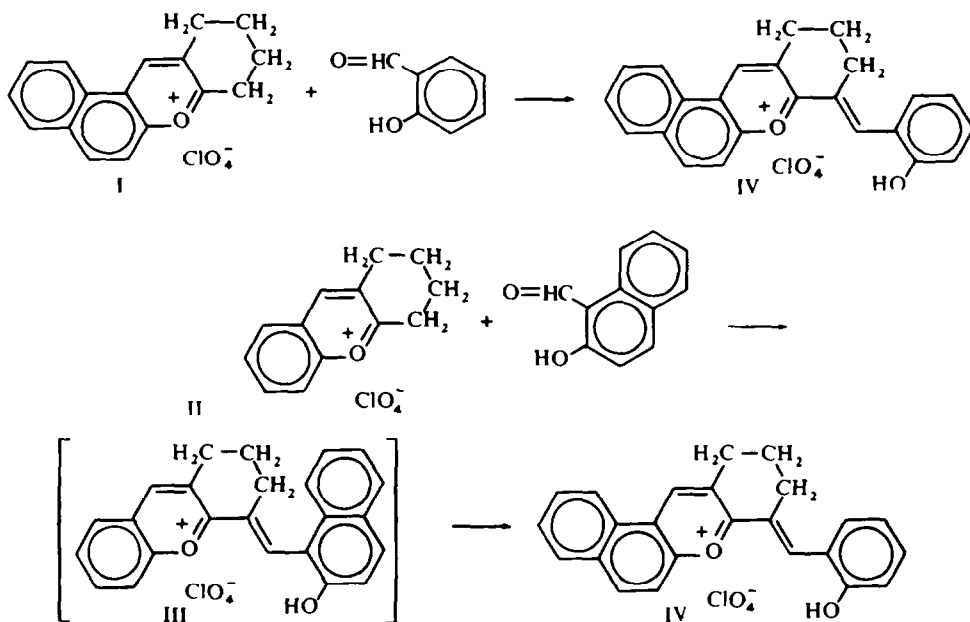
IM RAHMEN unserer Untersuchungen an Spirobipyrenen haben wir einige neue am Aromaten beiderseitig unterschiedlich substituierte Spirobipyrene vom Typ 1–3 synthetisiert, deren Daten hier mitgeteilt werden sollen.



Die Darstellung der Spirobipyrene erfolgte durch Cyclisierung von *o*-Hydroxyarylvinylypyryliumsalzen (1), deren Daten ebenfalls angegeben werden.

Bei der Darstellung einiger an der olefinischen Doppelbindung cycloalkyl-substituierter *o*-Hydroxyarylvinylypyryliumperchlorate haben wir festgestellt, dass trotz des strukturspezifischen Aufbaus des Moleküls (2) nicht die erwartete Struktur auftrat, so z. B. bei der Kondensation von 2,3-Tetramethylen-naphtho[2.1-*b*]pyryliumperchlorat I mit Salicylaldehyd und von 2,3-Tetramethylen-benzo(1)pyryliumperchlorat II mit 2-Hydroxy-naphthaldehyd(1) haben wir identische Produkte erhalten, die wir als 3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxystyryl]-naphtho[2.1-*b*]pyryliumperchlorat IV identifizieren konnten. Dieser Befund dürfte darauf zurückzuführen sein, dass durch die

Cycloalkylsubstitution keines der beiden möglichen Pyryliumsysteme ausgezeichnet ist, und so bildet sich das weniger verwinkelte Naphthopyryliumsystem aus, das eine ausgeprägtere Ladungsdelokalisierung ermöglicht und deshalb energetisch günstiger ist.



Es erscheint wahrscheinlich, dass die Umlagerung von III über das Spiropyran verläuft, da bei allen Farbsalzen die Existenz folgenden Gleichgewichtes nachdewiesen werden konnte:



EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert, sie wurden mit einem Koffer Heitzschmikroskop bestimmt. Die Elementaranalysen wurden mit einem F & M—CHN—Analysator durchgeführt. Die IR-Spektren wurden in KBr mit einem Beckmann IR 7 Spektrophotometer, die UV-VIS Spektren mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 137 aufgenommen. Hierzu wurden die Spirobipyrene in Dioxan, die Farbsalze in CH₃OH/HClO₄ 70% 9:1 gelöst.

0-Hydroxyarylvinylnaphthopyryliumperchlorate

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-5-methoxystyryl]-naphtho [2.1-b] pyryliumperchlorat. [C₂₅H₂₁O₃]ClO₄ (468-90), Rötlichgrüne Nadeln vom Schmp. 203°. (Ber: C, 64.02; H, 4.51. Gef: C, 64.00; H, 4.70 %); IR(KBr): 3407 (OH), 1617 (C=C), 1543 (C=O), 1111, 1099 (Cl—O), 1044 cm⁻¹ (C—OH); λ^{max} 553 nm.

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-5-methylstyryl]-naphtho [2.1-b] pyryliumperchlorat. [C₂₅H₂₁O₂] ClO₄ (452-90), Dunkelgrüne Nadeln von Schmp. 195°. Ber: C, 66.30; H, 4.68. Gef: C, 66.20; H, 4.60 %); IR(KBr): 3295 (OH), 1617 (C=C), 1539 (C=O), 1116, 1094 (Cl—O), 1052 cm⁻¹ (C—OH); λ^{max} 540 nm.

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-5-bromstyryl]-naphtho [2.1-b] pyryliumperchlorat. $[C_{24}H_{18}O_2Br] ClO_4$ (517-77), Grüne Nadeln vom Schmp. 197°. (Ber: C, 55-67; H, 3-49. Gef: C, 55-60; H, 3-40); IR(KBr): 3335 (OH), 1617 (C=C), 1552 (C=O), 1107, 1095, (Cl—O), 1056 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 520 nm.

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-4-methoxystyryl]-naphtho [2.1-b] pyryliumperchlorat. $[C_{23}H_{21}O_3] ClO_4$ (468-90), Dunkelgrüne Mikrokristalle vom Schmp. 216–218°. (Ber: C, 64-02; H, 4-51. Gef: C, 64-40; H, 4-40 %); IR(KBr): 3430 (OH), 1536 (C=O), 1104, 1096 (Cl—O), 1057 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 583 nm.

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-4-methylstyryl]-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat. $[C_{23}H_{21}O_2] ClO_4$ (452-90), Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 200–201°. (Ber: C, 66-29; H, 4-67. Gef: C, 66-50; H, 4-90 %); IR(KBr): 3324 (OH), 1617 (C=C), 1542 (C=O), 1118 1096 (Cl—O), 1052 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 550 nm.

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-4-chlorstyryl]-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat. $[C_{24}H_{18}O_2Cl] ClO_4$ (473-32), Dunkelgrüne Prismen vom Schmp. 206–207°. (Ber: C, 60-90; H, 3-83. Gef: C, 60-80; H, 4-00 %); IR(KBr): 3272 (OH), 1617 (C=C), 1546 (C=O), 1117, 1088 (Cl—O), 1048 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 720 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-methoxystyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{24}H_{27}O_4] ClO_4$ (478-93), Dunkelrote Mikrokristalle vom Schmp. 211°. (Ber: C, 60-18; H, 5-69. Gef: C, 60-00; H, 5-70 %); IR(KBr): 3420 (OH), 1615 (C=C), 1546 (C=O), 1111, 1094 (Cl—O), 1056 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 562 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-methylstyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{24}H_{27}O_3] ClO_4$ (462-93), Braune Mikrokristalle vom Schmp. 187°. (Ber: C, 62-26; H, 5-88. Gef: C, 62-50; H, 5-90 %); IR(KBr): 3220 (OH), 1616 (C=C), 1547 (C=O), 1115, 1094 (Cl—O), 1049 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 541 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxystyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{23}H_{25}O_3] ClO_4$ (448-90), Dunkelrote Mikrokristalle vom Schmp. 197°. (Ber: C, 61-54; H, 5-61. Gef: C, 61-80; H, 5-60 %); IR(KBr): 3285 (OH), 1617 (C=C), 1547 (C=O), 1117, 1095 (Cl—O), 1053 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 530 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-bromstyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{23}H_{24}O_3Br] ClO_4$ (527-81), Rote Nadelchen vom Schmp. 218–220°. (Ber: C, 52-34; H, 4-58. Gef: C, 52-20; H, 4-70 %); IR(KBr): 3308 (OH), 1617 (C=C), 1548 (C=O), 1113, 1093 (Cl—O), 1051 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 527 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-methoxystyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{23}H_{25}O_3] ClO_4$ (448-90), Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 207°. (Ber: C, 61-53; H, 5-61. Gef: C, 61-40; H, 5-50 %); IR(KBr): 3268 (OH), 1618 (C=C), 1544 (C=O), 1111, 1092 (Cl—O), 1048 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 556 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-methylstyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{23}H_{25}O_2] ClO_4$ (432-90), Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 218°. (Ber: C, 63-80; H, 5-82. Gef: C, 64-00; H, 5-70. IR(KBr): 3243 (OH), 1619 (C=C), 1544 (C=O), 1103 (Cl—O), 1050 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 534 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-bromstyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{22}H_{22}O_2Br] ClO_4$ (497-79), Rote Nadeln vom Schmp. 205°. (Ber: C, 53-08; H, 4-45. Gef: C, 52-90; H, 4-20 %); IR(KBr): 3195 (OH), 1619 (C=C), 1544 (C=O), 1111, 1088 (Cl—O), 1045 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 511 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-5-nitrostyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{22}H_{22}O_4N] ClO_4$ (463-88), Rote Nadeln vom Schmp. 193°. (Ber: C, 56-95; H, 4-56; N, 3-02. Gef: C, 56-50; H, 4-70; N, 3-10 %); IR(KBr): 3170 (OH), 1621 (C=C), 1549 (C=O), 1091 (Cl—O), 1040 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 479 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-3,5-dibromstyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{22}H_{21}O_2Br_2] ClO_4$ (576-69), Rote Nadeln vom Schmp. 153°. (Ber: C, 45-85; H, 3-67. Gef: C, 45-60; H, 3-50 %); IR(KBr): 3440 (OH), 1619 (C=C), 1549 (C=O), 1110, 1092 (Cl—O), 1028 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 480 nm.

2-(3,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-5-methoxystyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{21}H_{19}O_3] ClO_4$ (418-84), Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 168–170°. (Ber: C, 60.21; H, 4.57. Gef: C, 60.20; H, 4.40 %); IR(KBr): 3300 (OH), 1617 (C=C), 1540 (C=O), 1108 (Cl—O), 1054 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 520 nm.

2-(3,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-5-methylstyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{21}H_{19}O_2] ClO_4$ (402-84), Grüne Nadeln vom Schmp. 178°. (Ber: C, 62.61; H, 4.75. Gef: C, 62.50; H, 4.80 %); IR(KBr): 3280 (OH), 1621 (C=C), 1536 (C=O), 1108 (Cl—O), 1056 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 517 nm.

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-3,5-dibromstyryl]-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat. $[C_{24}H_{17}O_2Br_2] ClO_4$ (593-66), Rote Mikrokristalle vom Schmp. 204–206°. (Ber: C, 48.58; H, 2.88. Gef: C, 48.80; H, 2.85 %); IR(KBr): 3285 (OH), 1610 (C=C), 1560 (C=O), 1125, 1098 (Cl—O), 1037 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 493 nm.

2-(3,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-4-methoxystyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{21}H_{19}O_3] ClO_4$ (418-83), Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 185–187°. (Ber: C, 60.21; H, 4.57. Gef: C, 60.40; H, 4.70 %); IR(KBr): 3270 (OH), 1608 (C=C), 1531 (C=O), 1105 (Cl—O), 1048 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 520 nm.

2-(3,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-4-methylstyryl]-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{21}H_{19}O_2] ClO_4$ (402-83), Dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 169–170°. (Ber: C, 62.45; H, 4.75. Gef: C, 62.80; H, 4.65 %); IR(KBr): 3380 (OH), 1626 (C=C), 1543 (C=O), 1098 (Cl—O), 1057 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 524 nm.

3-(2,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-3,5-dichlorstyryl]-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat. $[C_{24}H_{17}O_2] ClO_4$ (507-77), Rote Mikrokristalle vom Schmp. 196–197°. (Ber: C, 56.76; H, 3.37. Gef: C, 58.5; H, 3.35 %); IR(KBr): 3380 (OH), 1616 (C=C), 1554 (C=O), 1114, 1090 (Cl—O), 1066 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 498 nm.

Konnte trotz mehrfacher Kristallisation nicht analysenrein erhalten werden.

3-[β-n-Amyl-2-hydroxy-3,5-dichlorstyryl]-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat. $[C_{26}H_{23}O_2Cl_2] ClO_4$ (537-85), Dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 192–195°. (Ber: C, 58.04; H, 4.31. Gef: C, 58.02; H, 4.02 %); IR(KBr): 3300 (OH), 1614 (C=C), 1550 (C=O), 1098 (Cl—O), 1059 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 506 nm.

2-[β-n-Amyl-2-hydroxy-4-methylstyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{24}H_{27}O_3] ClO_4$ (462-93), Grüne Mikrokristalle vom Schmp. 197–199°. (Ber: C, 62.26; H, 5.88. Gef: C, 62.3; H, 5.9 %); IR(KBr): 3270 (OH), 1622 (C=C), 1543 (C=O), 1107 (Cl—O), 1053 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 542 nm.

2-(3,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-5-methylstyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{22}H_{21}O_3] ClO_4$ (432-87), Schwarze Nadeln vom Schmp. 176–177°. (Ber: C, 61.03; H, 4.89. Gef: C, 61.2; H, 4.86 %); IR(KBr): 3298 (OH), 1618 (C=C), 1539 (C=O), 1109 (Cl—O), 1040 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 538 nm.

2-(3,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-4-methylstyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{22}H_{21}O_3] ClO_4$ (432-87), Grünschwärze Mikrokristalle vom Schmp. 190–195°. (Ber: C, 61.03; H, 4.89. Gef: C, 60.95; H, 4.86 %); IR(KBr): 3400 (OH), 1611 (C=C), 1535 (C=O), 1102 (Cl—O), 1506 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 546 nm.

2-(3,β-Trimethylen)-[2-hydroxy-5-methoxystyryl]-6-methoxy-benzo(1)pyryliumperchlorat. $[C_{22}H_{21}O_4] ClO_4$ (448-88), Schwarze Mikrokristalle vom Schmp. 184–186°. (Ber: C, 58.86; H, 4.71. Gef: C, 58.7; H, 4.57 %); IR(KBr): 3350 (OH), 1614 (C=C), 1538 (C=O), 1107 (Cl—O), 1065 cm^{-1} (C—OH); λ^{max} 554 nm.

Spirobipyrane

2,3'-Trimethylen-6'-methoxy-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2'H-benzo(1)pyran]. $C_{25}H_{20}O_3$ (368-44), Weiße Nadeln vom Schmp. 170°. (Ber: C, 81.50; H, 5.48. Gef: C, 81.40; H, 5.60 %); IR(KBr): 1661, 1653 (C=C), 1224 (C—O), 956, 942 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 239 breit (4-84), 246 (4-87) 266 breit (4-19) 301 (3-92) 313 (4-09) 355 (3-90) 349 nm (3-81) (log ε).

2,3'-Trimethylen-6'-methyl-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2'H-benzo(1)pyran]. $C_{25}H_{20}O_2$ (352-44), Weiße Nadeln vom Schmp. 210°. (Ber: C, 85.20; H, 5.72. Gef: C, 85.30; H, 5.70 %); IR(KBr): 1659, 1652 (C=C), 1226 (C—O), 953, 941 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 244 (4-85) 259 breit (4-30) 272 breit (4-15) 299 (4-02) 314 (4-03) 334 (3-63) 349 nm (3-76) (log ε).

2,3'-Trimethylen-6'-brom-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2'H-benzo(1)pyran] C₂₄H₁₇O₂Br (417-29), Weisse Nadeln vom Schmp. 193°. (Ber: C, 69.07; H, 4.11. Gef: C, 68.70; H, 4.10 %); IR(KBr): 1659, 1651 (C=C), 1226 (C=O), 944 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 240 breit (4.94) 245 (4.97) 259 breit (4.30) 271 breit (4.20) 300 (3.96) 313 (4.09) 334 (3.74) 348 nm (3.82) (log ε).

2,3'-Trimethylen-7'-methoxy-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2'H-benzo(1)pyran] C₂₅H₂₀O₃ (368.44), Weissgrüne Nadeln vom Schmp. 251°. (Ber: C, 81.50; H, 5.48. Gef: C, 81.30; H, 5.30 %); IR(KBr): 1677, 1657 (C=C), 1236 (C=O), 949, 931 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 245 (4.84) 280 (4.20) 290 breit (4.15) 300 (4.15) 310 (4.11) 334 (3.67) 349 nm (3.75) (log ε).

2,3'-Trimethylen-7'-methyl-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2'H-benzo(1)pyran]. C₂₅H₂₀O₂ (352.44), Weisse Nadeln vom Schmp. 278–280°. (Ber: C, 85.20; H, 5.72. Gef: C, 85.30; H, 5.80 %); IR(KBr): 1668, 1658 (C=C), 1236 (C=O), 949, 931 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 245 (4.86), 270 (4.26), 299 (4.09), 312 (4.07), 334 (3.75), 347 nm (3.81) (log ε).

2,3'-Trimethylen-7'-chlor-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2'H-benzo(1)pyran]. C₂₄H₁₇O₂Cl (372.85), Hellgrüne Nadeln vom Schmp. 269°. (Ber: C, 77.31; H, 4.59. Gef: C, 77.40; H, 4.60 %); IR(KBr): 1667, 1657, (C=C), 1223 (C=O), 946, 939 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 245 (4.84), 266 breit (4.25), 276 breit (4.19), 300 (4.07), 312 (4.06), 333 (3.67), 347 nm (3.78) (log ε).

3'-n-Amyl-6,6'-dimethoxy-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. C₂₄H₂₆O₄ (378.47), Hellgelbe Mikrokristalle vom Schmp. 115°. (Ber: C, 76.15; H, 6.93. Gef: C, 76.10; H, 7.10 %); IR(KBr): 1641 (C=C), 1232 (C=O), 956, 937 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 238 (4.48), 261 breit (4.19), 325 nm (3.75) (log ε).

3'-n-Amyl-6-methoxy-6'-methyl-2,2'-spirobi[2H-benzo(1)pyran]. C₂₄H₂₆O₃ (362.47), Grauweiße Mikrokristalle vom Schmp. 45°. (Ber: C, 79.51; H, 7.23. Gef: C, 79.80; H, 7.10 %); IR(KBr): 1652, 1641 (C=C), 1236 (C=O), 954, 936 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 232 (4.56), 246 breit (4.39), 257 breit (4.31), 267 breit (4.19), 319 nm (3.74) (log ε).

3'-n-Amyl-6-methoxy-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. C₂₃H₂₄O₃ (348.44), Weissgraue Mikrokristalle vom Schmp. 78°. (Ber: C, 79.28; H, 6.93. Gef: C, 79.3; H, 7.00 %); IR(KBr): 1652, 1641 (C=C), 1228 (C=O), 954, 933 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 224 (4.52), 258 (4.27), 267 breit (4.16), 312 (3.62), 343 nm (3.14) (log ε).

3'-n-Amyl-6-methoxy-6'-brom-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. C₂₃H₂₃O₃Br (427.35), Weisse Nadeln vom Schmp. 93°. (Ber: C, 64.64; H, 5.43. Gef: C, 64.50; H, 5.40 %); IR(KBr): 1652, 1640 (C=C), 1237 (C=O), 952, 935 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 236 (4.62), 250 breit (4.39), 262 breit (4.30), 319 nm (3.74), (log ε).

3'-n-Amyl-6'-methoxy-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. C₂₃H₂₄O₃ (348.44), Weisse Nadeln vom Schmp. 78°. (Ber: C, 79.28; H, 6.94. Gef: C, 79.40; H, 6.90 %); IR(KBr): 1660, 1643 (C=C), 1228 (C=O), 950, 939 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 235 (4.60), 248 breit (4.41), 258 breit (4.38), 300 breit (3.68), 309 (3.73), 328 nm breit (3.60), (log ε).

3'-n-Amyl-6'-methyl-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. C₂₃H₂₄O₂ (332.44), Weisse Nadeln vom Schmp. 60°. (Ber: C, 83.09; H, 7.28. Gef: C, 84.10; H, 7.60 %); IR(KBr): 1661, 1641 (C=C), 1231 (C=O), 949, 937 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 230 (4.51), 260 (4.22), 269 breit (4.15), 300 breit (3.64) 310 nm breit (3.64) (log ε).

3'-n-Amyl-6'-brom-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. C₂₂H₂₁O₂Br (381.32), Weisse Nadeln vom Schmp. 69°. (Ber: C, 66.50; H, 5.33. Gef: C, 66.80; H, 5.10 %); IR(KBr): 1663, 1639 (C=C), 1227 (C=O), 950, 938 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 232 (4.57), 260 breit (4.27), 269 breit (4.15), 298 breit (3.64), 310 nm breit (3.64), (log ε).

3'-n-Amyl-6'-nitro-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. C₂₂H₂₁O₄N (363.41), Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 138°. (Ber: C, 72.70; H, 5.83; N, 3.86. Gef: C, 73.10; H, 5.80; N, 4.10 %); IR(KBr): 1649 (C=C), 1228 (C=O), 963, 950 cm⁻¹ (O—C—O); UV(Dioxan): 253 breit (4.38), 260 (4.40), 305 breit (3.98), 311 breit (3.97), 325 nm breit (3.78) (log ε).

3'-n-Amyl-6',8'-dibrom-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{22}H_{20}O_2Br_2$ (477-24), Weisse Nadeln vom Schmp. 65°. (Ber: C, 55.36; H, 4.22. Gef: C, 55.20; H, 4.00 %); IR(KBr): 1657, 1642 (C=C), 1221 (C—O), 964, 951 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 233 (4.62), 261 breit (4.38), 269 (4.28), 300 breit (3.68), 309 breit (3.68), 329 nm breit (3.38) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-6'-methoxy-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{21}H_{18}O_3$ (318-37), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 158°. (Ber: C, 79.23; H, 5.70. Gef: C, 79.10; H, 5.60 %); IR(KBr): 1657 (C=C), 1226 (C—O), 960,951 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 231 breit (4.60), 258 (4.40), 268 breit (4.34), 297 breit (3.73), 307 (3.79), 336 nm breit (3.51) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-6'-methyl-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{21}H_{18}O_2$ (302-37), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 140°. (Ber: C, 83.41; H, 6.01. Gef: C, 83.60; H, 6.10 %); IR(KBr): 1662,1638 (C=C), 1220 (C—O), 950,936 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 225 breit (4.65), 260 (4.40), 269 breit (4.33), 296 breit (3.79), 308 breit (3.81), 316 nm breit (3.50) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-6'-brom-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{20}H_{15}O_2Br$ (367-25), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 130°. (Ber: C, 65.41; H, 4.12. Gef: C, 65.40; H, 4.40 %); IR(KBr): 1659, 1638 (C=C), 1221 (C—O), 951.941 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 230 (4.69), 259 (4.42), 269 breit (4.33), 296 breit (3.80), 306 (3.83), 320 nm breit (3.45) (log ϵ).

2,3'-Trimethylen-6',8'-dibrom-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2H-benzo(1)pyran]. $C_{24}H_{16}O_2Br_2$ (496-22), Weisse Nadeln vom Schmp. 229–230°. (Ber: C, 58.09; H, 3.25. Gef: C, 58.30; H, 3.20 %); IR(KBr): 1667, 1658 (C=C), 1226 (C—O), 945 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 240 breit (4.90), 240 breit (4.93), 264 breit (4.30), 274 breit (4.24), 300 (4.10), 312 (4.16), 332 (3.86), 346 nm breit (3.91) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-7'-methoxy-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{21}H_{18}O_3$ (318-37), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 130°. (Ber: C, 79.23; H, 5.70. Gef: C, 79.00; H, 5.65 %); IR(KBr): 1662 (C=C), 1228 (C—O), 970,940 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 228 breit (4.61), 260 breit (4.38), 270 (4.38), 297 (4.10), 308 nm (4.02) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-7'-methyl-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{21}H_{18}O_2$ (302-37), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 128°. (Ber: C, 83.41; H, 6.01. Gef: C, 83.90; H, 5.70 %); IR(KBr): 1664 (C=C), 1228 (C—O), 962,936 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 226 (4.64), 261 (4.38), 270 breit (4.37), 298 (3.91), 308 nm breit (3.86) (log ϵ).

2,3'-Trimethylen-6',8'-dichlor-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-3,2'-2H-benzo(1)pyran]. $C_{24}H_{16}O_2Cl_2$ (407-30), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 235–237°. (Ber: C, 70.75; H, 3.96. Gef: C, 71.00; H, 4.17; IR(KBr): 1669, 1660 (C=C), 1225 (C—O), 943 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 244 (4.94), 262 (4.30), 273 (4.23), 300 (4.11), 312 (4.16), 332 (3.86), 346 nm (3.92) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-6-methoxy-6'-methyl-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{22}H_{20}O_3$ (332-40), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 166–167°. (Ber: C, 79.47; H, 6.06. Gef: C, 70.3; H, 5.97 %); IR(KBr): 1658 (C=C), 1226 (C—O), 960,954 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 231 (4.59), 259 (4.37), 267 breit (4.32), 305 breit (3.82), 313 (3.83), 332 nm breit (3.45) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-6-methoxy-7'-methoxy-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{22}H_{20}O_4$ (348-40), Hellgelbe Mikrokristalle vom Schmp. 120–122°. (Ber: C, 75.83; H, 5.78. Gef: C, 75.8; H, 5.98 %); IR(KBr): 1671, 1660 (C=C), 1222 (C—O), 972, 933 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 231 (4.57), 258 breit (4.30), 267 (4.33), 280 breit (4.13), 296 (3.96), 307 (3.98), 331 nm (3.50) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-6-methoxy-7'-methyl-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{22}H_{20}O_3$ (332-40), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 177–179°. (Ber: C, 79.47; H, 6.06. Gef: C, 79.3; H, 6.03 %); IR(KBr): 1662 (C=C), 1224 (C—O), 966,934 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 232 breit (4.59), 260 (4.37), 297 breit (3.78), 307 (3.83), 331 nm breit (3.48) (log ϵ).

3,3'-Trimethylen-6,6'-dimethoxy-2,2'-spirobi-[2H-benzo(1)pyran]. $C_{22}H_{20}O_4$ (348-40), Weisse Mikrokristalle vom Schmp. 198–203°. (Ber: C, 75.84; H, 5.78. Gef: C, 76.15; H, 5.97%); IR(KBr): 1658 (C=C), 1227 (C—O), 962,951 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 236 (4.62), 258 (4.35), 266 breit (4.33), 319 nm (3.90) (log ϵ).

3'-*n*-Amyl-6',8'-dichlor-spiro-[3H-naphtho[2.1-b]pyran-2,3'-2'H-benzo(1)pyran]. $C_{26}H_{22}O_2Cl_2$ (437.38), Grünlich-weiße Mikrokristalle vom Schmp. 112°. (Ber: C, 71.39; H, 5.07. Gef: C, 71.6; H, 5.25%); IR(KBr): 1651, 1642 (C=C), 1236, 1226 (C—O), 911 cm^{-1} (O—C—O); UV(Dioxan): 245 (4.82), 269 breit (4.09), 287 breit (3.87), 300 (4.02) 312 (4.07), 331 (3.84), 347 nm (3.87) (log ϵ).

Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung gefördert. Unser besonderer Dank gilt Herrn Arnold für die Auswertung der zahlreichen IR Spektren.

LITERATUR

- ¹ Schiele, Wilhelm und Paal, *Liebigs Ann.* **722**, 162–172 (1969)
- ² Schiele, Wilhelm, Hendriks, Stepec und Paal, *Tetrahedron* **24** page 5029–5036 (1968)