(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461 (11) 0153 690

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

Int.Cl.³ 3(51) C 07 D265/36

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) WP C 07 D/ 222 988 (22) 31.07.80 (44) 27.01.82

71) siehe (72)
72) REICHENBAECHER, MANFRED,DIPL.-CHEM.;GRUMMT, ULRICH, W.,DR., RER.NAT.DIPL.-CHEM.; PAETZOLD, ROLAND,PROF., DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM;EPPERLEIN, JOACHIM,DR., DIPL.-CHEM.;DD;
73) siehe (72)
74) FR.-SCHILLER-UNI. JENA, DIREKTORAT FUER FORSCHUNG, BFNS, 6900 JENA, AUGUST-BEBEL-STR. 4

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHOTOCHROMEN 1.4-2H-OXAZINEN UND SPIROPHENANTHRO-1.4-2H-OXAZINEN

57)Es wurde gefunden, daß neuartige 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine der allgemeinen Formeln,die aufgrund ihrer Struktur photochrome Eigenschaften mit großen spektralen Aenderungen und hoher Reversibilitaet besitzen, durch ein Verfahren hergestellt werden koennen, das gekennzeichnet ist dadurch, daß Phenanthrenchinonmonoxim sowie Naphthochinonmonoxim oder deren Derivate mit 1.1' -Diarylethylenen oder Alkylidenheterocyclen bzw. deren Vorstufen, den quaternaeren Salzen der allgemeinen Strukturen, in denen R_1, R_2, R_3, Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Cyan-, Nitro-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Carbalkoxy-, Carbonsaeuregruppen;R_4 Wasserstoff, Alkyl-, Arylgruppe;R -$N(Alkyl)_2$; $N(C_2H_4OH)(C_2H_4CN)$; -$N(C_2H_4OH)_2$; $N(C_2H_4CN)_2$ -$N(CH_2)_4O$; -O-Alkyl;X -eine Alkylimino-, Aryliminogruppe oder Schwefel; Y -eine Dialkylmethylengruppe oder Schwefel; Z -Jodid, Perchlorat, p-Toluensulfonat bedeuten, in an sich bekannter Weise bei Gegenwart saurer oder basischer Kondensationsmittel umgesetzt werden. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen einfachen Reaktionsweg mit hohen Ausbeuten sowie geringen, leicht entfernbaren Nebenprodukten aus und ist aufgrund der vielfaeltigen Moeglichkeiten fuer die Synthese vieler neuartiger Grundkoerper, wie 1.4-2H-Naphthoxazine, Indolinospirophenanthro-1.4-2H-oxazine, Benzthiazolino-1.4-2H-oxazine, Benzdithiolino-1.4-2H-oxazine und mannigfaltiger Derivate dieser anwendbar. - Formeln -

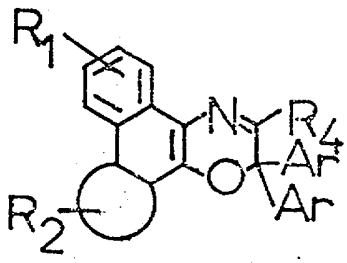
Zur PS Nr. 153.690.
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges. z. Pat.Ges.)

BNSDOCID: <DD 153690B I >

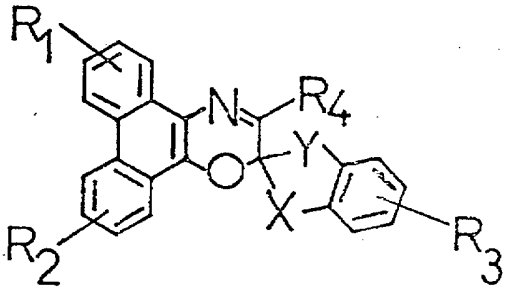
Verfahren zur Herstellung von photochromen 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von photochromen 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen, die folgende allgemeine Strukturen besitzen können:



und



Verbindungen dieser Typen besitzen infolge der Möglichkeit der lichtinduzierten reversiblen Ringöffnung unter Ausbildung farbtiefer Azamerocyanine photochrome Eigenschaften, d.h. sie verändern beim Belichten reversibel ihr Elektronenabsorptionsspektrum. Diese Änderung ist sowohl in kristalliner Form, in Lösung oder in Polymereinbettung möglich. Diese Eigenschaften gestatten den Einsatz solcher Verbindungen als photochrome Medien für vielerlei Anwendungsgebiete. Voraussetzung dafür ist u. a. eine genügend große Wellenlängendifferenz zwischen der aktivierten und nicht aktivierten Form, relativ hohe Empfindlichkeit, hohe Reversibilität, gute Lichttransparenz der nicht aktivierten Form und hohe optische Dichten der aktivierten Form.

Um alle diese Forderungen optimieren zu können, ist die Synthese jeweils einer breiten Palette von Verbindungen mit geeigneten Substituenten notwendig. Dies ist bisher vorwiegend bei

BNSDOCID: <DD 153690B >

Spiropyranen der Indolinoreihe vorgenommen worden (vrgl. hierzu beispielsweise H.G. Brown, Photochromism, Wiley-Int. (1971)), wobei insbesondere eine Vielzahl von Derivaten durch Einführung von Substituenten im Benzopyranteil des Indolinospiropyrangrundkörpers zwecks Verbesserung der geforderten Parameter synthetisiert wurden. Dies macht die Synthese von substituierten o-Hydroxyaldehyden als Ausgangsstoffe notwendig, die meist über viele Stufen mit teilweise geringen Ausbeuten und oft unter jeweiliger Bildung verschiedener Isomere mit schwierigen und zeitaufwendigen Trennungsprozessen verläuft.

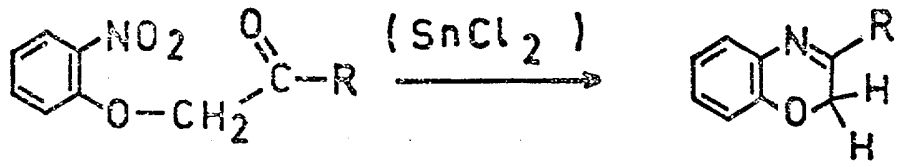
Die Darstellung der erfindungsgemäßen 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine erfolgt in guten Ausbeuten aus synthetisch leicht zugänglichen Phenanthrenchinonmonoximen ohne Anfall größerer Mengen Neben- bzw. Abprodukten durch Kondensation mit Methylenbasen. Da im Phenanthrenteil des Moleküls 8 Positionen prinzipiell für Substituenten zur Verfügung stehen und verschiedenartige Alkylidenheterocyclen zur Kondensation eingesetzt werden können, ist eine überaus breite Palette von substituierten 1.4-2H-Oxazinen bzw. Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen verschiedener Grundkörper zugänglich.

Die erfindungsgemäßen 1.4-2H-Oxazine sowie Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine sind in der Regel photochrom und zeichnen sich neben großen spektralen Änderungen zwischen der aktivierten und nicht aktivierten Form, relativ hoher Empfindlichkeit der aktinischen Form, einfacher Synthesewege mit guten Ausbeuten und geringen Nebenprodukten insbesondere durch eine bemerkenswert hohe Reversibilität mit guten, durch Substituenten- und Medienwahl weitgehend variierbaren Eigenschaften aus.

BNSDOCID: <DD 153690B >

1 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Darstellung von 1.4-2H-Oxazinen ist in der Literatur folgender Reaktionsweg beschrieben:



Diese Reaktion verläuft nur mit schlechten Ausbeuten, ist von Nebenreaktionen begleitet und ist vor allem für die Synthese von in 2-Stellung geeignet substituierten photochromen 1.4-2H-Oxazinen, die farbtiefe Azamerocyanine durch lichtinduzierte Ringöffnung bilden können, nicht geeignet.
Die Synthese der erfindungsgemäßen, bisher unbekannten 1.4-2H-Phenanthroxazine ist auf diese Weise nicht realisierbar, da die dafür notwendigen Ausgangsprodukte (insbesondere die in 9.10-Stellung durch OH- und NO_2-Gruppen substituierten Phenanthrenverbindungen) bisher unbekannt sind. Für die Synthese der erfindungsgemäßen Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine existiert bisher kein Syntheseweg, da diese Verbindungsklasse noch nicht beschrieben wurde.

Ziel der Erfindung

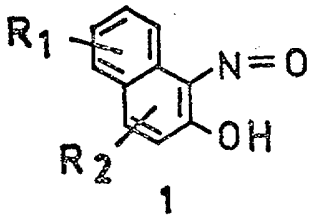
Das Ziel der Erfindung besteht darin, auf einfachem Wege die Synthese von neuartigen 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen in einer breiten Vielfalt zu ermöglichen. Die erfindungsgemäßen 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine sollen dabei vorzugsweise photochrome Eigenschaften mit großer Wellenlängendifferenz zwischen der aktivierten und nicht aktivierten Form, hoher Empfindlichkeit und hoher Reversibilität besitzen.

BNSDOCID: <DD 1536908 I >

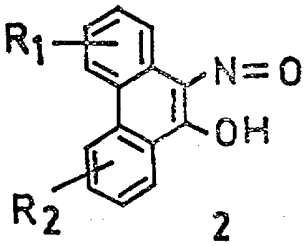
1 Darlegung des Wesens der Erfindung

Die bekannten Synthesen zur Darstellung von 1.4-2H-Oxazinen sind für die Darstellung von solchen Vertretern, die auf Grund ihrer Struktur eine lichtinduzierte, thermisch reversible Ringöffnungs-/schlußreaktion unter Ausbildung farbtiefer Azamerocyanine eingehen können, nicht geeignet.

Es wurde gefunden, daß man an sich bekannte o-Chinonmonoxime des Phenanthrens und Naphthalins sowie deren Derivate der Formeln 1 und 2,



1



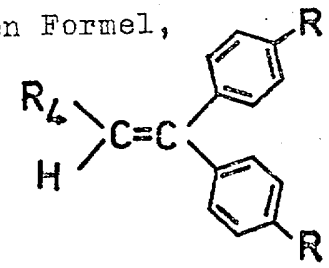
2

in denen

R_1, R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Cyan-, Nitro-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Carbalkoxy-, Carbonsäuregruppen

bedeuten,

für die Herstellung von 1.4-2H-Oxazinen mit an sich bekannten 1.1'-Diarylethylenen der allgemeinen Formel,



in der

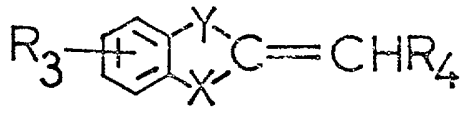
R_4 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe

R $-N(Alkyl)_2$; $-N(C_2H_4OH)(C_2H_4CN)$; $-N(C_2H_4OH)_2$; $-N(CH_2)_4O$; $-O$-Alkyl

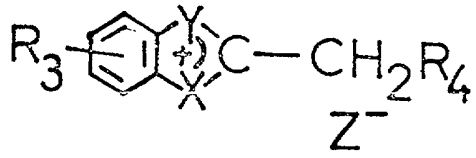
bedeuten

und für die Synthese von Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen die Verbindungen der Formel 1 und 2 mit an sich bekannten Alkylidenheterocyclen der allgemeinen Formel

BNSDOCID: <DD 153690B >



oder den Salzen der allgemeinen Formel



in denen

R_3 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Nitro-, Alkoxy-, Carbalkoxy-, Carbonsäuregruppen

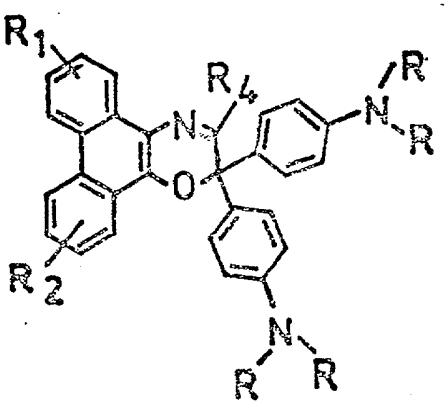
R_4 Wasserstoff, eine lang- oder kurzkettige Alkyl- oder Arylgruppe

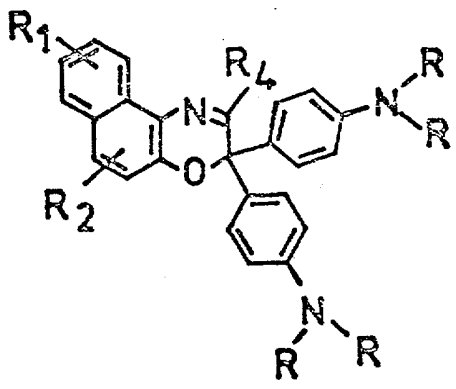
Y eine Dialkylmethylengruppe oder Schwefel

X eine Alkylimino- (Alkyl-N=), Aryliminogruppe (Aryl-N=) oder Schwefel

Z^- Jodid, Perchlorat oder p-Toluensulfonat

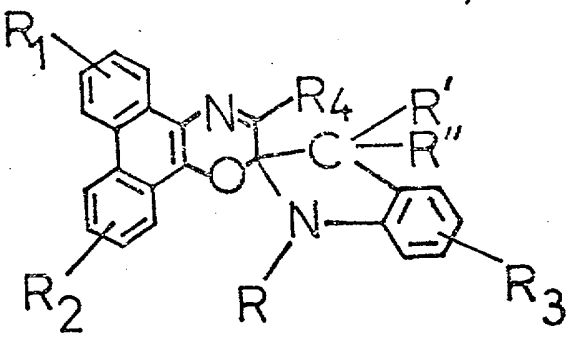
bedeuten,
zu neuartigen photochromen 1.4-2H-Oxazinen, vorzugsweise 2.2′-Bis(p-dialkylaminophenyl)-phenanthro-1.4-2H-oxazinen sowie 2.2′-Bis(p-dialkylaminophenyl)-naphtho-1.4-2H-oxazinen der Formeln



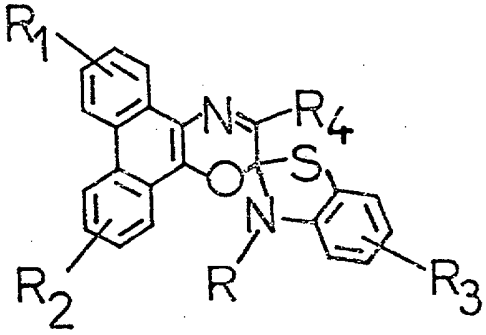


BNSDOCID: <DD 153690B I >

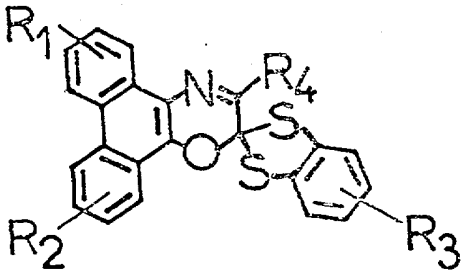
oder aber zu neuartigen Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen, vorzugsweise Indolinospirophenanthro-1.4-2H-oxazinen, insbesondere solche der Formel



oder Benzthiazolinospirophenanthro-1.4-2H-oxazinen, insbesondere solche der Formeln



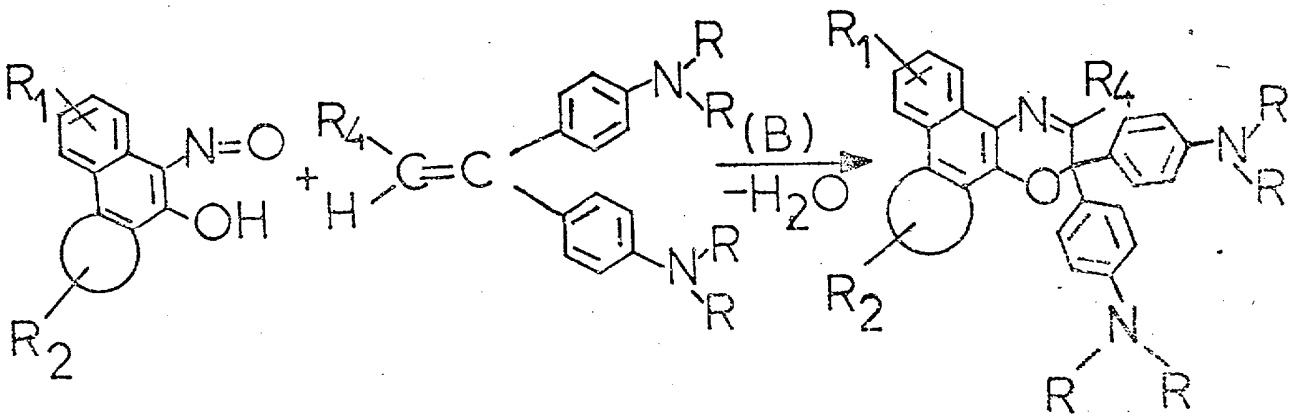
oder aber Bendithiolinospirophenanthro-1.4-2H-oxazinen, insbesondere solche der Formel



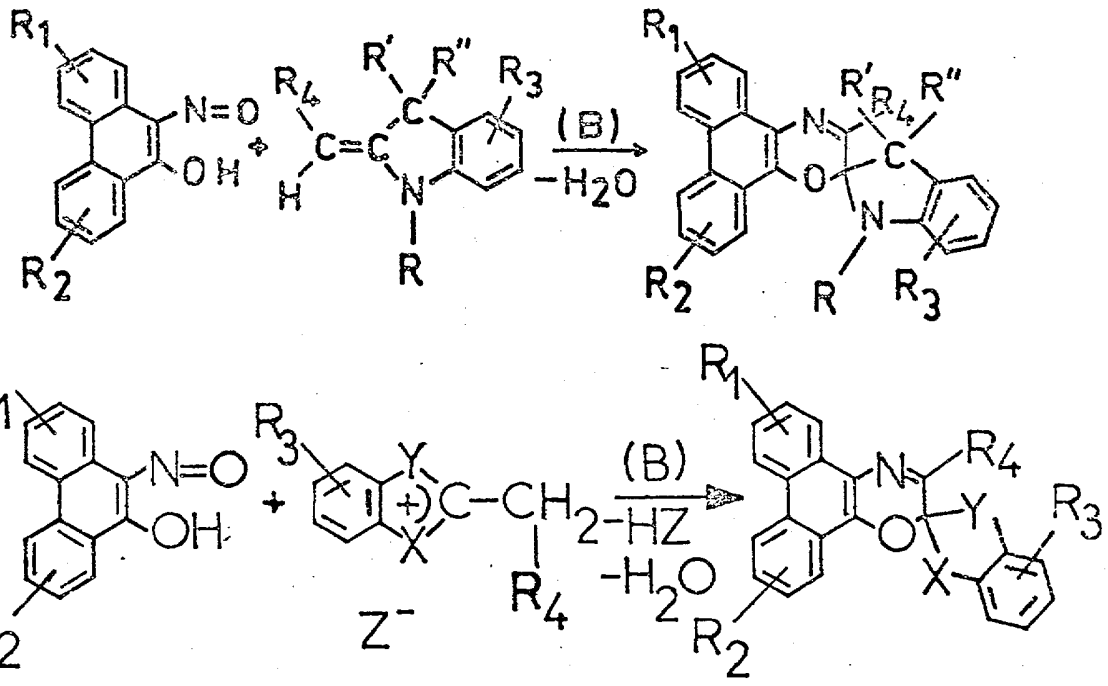
umsetzt.

Die Reaktionen laufen nach folgendem Schema ab:

- 1.4-2H-Oxazine



- Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine



Die Kondensation wird zweckmäßigerweise in bei den Reaktionstemperaturen flüssigen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls in Gegenwart basischer oder saurer Kondensationsmittel, wie Piperidin, Pyridin, Eisessig bzw. Lewissäuren, wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$ mit für Kondensationsreaktionen der vorliegenden Art an sich bekannten Mengen und unter üblichen Kondensationsbedingungen durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 50 - 120°C gegebenenfalls unter anaeroben Bedingungen ausgeführt. Die aus der Lösung sich abscheidenden bzw. nach entsprechender Aufarbeitung kristallisierten Oxazine und Spirooxazine stellen gelbe bis braune Verbindungen dar, die auf übliche Weise vorzugsweise durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt werden. Sie geben in den bekannten organischen Lösungsmitteln je nach der Polarität farblose bis schwach gelbe bzw. blaue bis grünblaue Lösungen, davon abhängig, ob die ringgeschlossene oder die farbige Azamerocyaninform das thermodynamisch stabilere Isomere darstellt. Die farblosen bis schwach gelben Lösungen bzw. festen Lösungen, falls die erfindungsgemäßen Oxazine bzw. Spirooxazine in einer Polymermatrix eingebettet wurden, verfärben sich bei Bestrahlung mit UV-Licht oder aber durch Temperaturerhöhung oder aber bei Kontakt mit sauren Trägersubstanzen wie Kieselgel, reversibel intensiv

BNSDOCID: <DD 153690B I >

blau bis grünblau. Die vorher farbtiefen Lösungen können mit sichtbarem Licht geeigneter Wellenlänge reversibel entfärbt werden.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Synthese neuartiger photochromer 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine erläutern, ohne sie in irgend einer Weise einzuschränken.

Beispiel 1

0,01 Mol Phenanthrenchinonmonoxim und 0,01 Mol 1.1'-Bis(p-dimethylaminophenyl)ethylen werden in 50 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Man gibt einige Tropfen Eisessig zu und kocht unter Stickstoffatmosphäre 8 Stunden am Rückfluß. Danach wird mit 1 N NaOH versetzt und mit Ether mehrfach extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, danach wird das Lösungsmittel abgedampft. Der zurückbleibende Niederschlag wird aus Ethanol umkristalliert. Man erhält gelbbraune Kristalle, Fp. 126°C, die sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen (Ausbeute: 55 % d. Th.).

Elementanalysen:

C	H	N
81,4 %	6,15 %	8,92 % theor.
81,2 %	6,2 %	8,74 % prakt.

Massenspektrum: 471 m/e (Molpeak)

UV/VIS Spektrum: Farblose Form: λ_{max}= 260 nm (Ethanol),
Farbform: λ_{max}= 610 nm (Ethanol)

BNSDOCID: <DD 153690B I >

Beispiel 2

1,75 g 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Fischersche Base) und 2,85 g 2.7-Dinitrophenanthrenchinonmonoxim werden in ca. 50 ml wasserfreiem Ethanol zwei Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das entstandene Reaktionsprodukt mit wenig wasserfreiem Ethanol gewaschen, in Benzen gelöst und mit 1 N NaOH ausgeschüttelt. Der aus Benzen gewonnene Festkörper ist 1'.3'.3'-Trimethylindolino-spiro-6.11-dinitrophenanthro-1.4-2H-oxazin.

Massenspektrum (Peakmatching):
Molpeak:
exp.: 468, 1449
ber.: 468, 1434 (für $C_{26}H_{20}N_4O_5$)

Beispiel 3

1.2-Dimethylbenzthiazoliumjodid und Phenanthrenchinonmonoxim werden im molaren Verhältnis in wasserfreiem Ethanol unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wird wie im Beispiel 2 aufgearbeitet. Das entstandene Reaktionsprodukt ist 1'-Methylbenzthiazolinospiro-phenanthroxazin (Ausbeute: 60 % d. Th.). Es zeigt in Benzen und anderen organischen Lösungsmitteln inverse Photochromie von blau nach farblos.

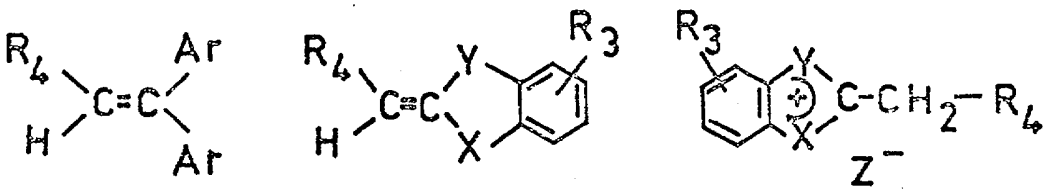
Beispiel 4

Dithioliumperchlorat, dargestellt nach bekannter Vorschrift aus Ethylendithiol und Acetylchlorid, wird mit Phenanthrenchinonmonoxim im äquimolaren Verhältnis in Nitromethan bei Gegenwart von Piperidin 8 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 2.
Man erhält mit 80 % Ausbeute Dithiolinospirophenanthro-1.4-2H-oxazin (Fp=290°C). Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse und massenspektrometrisch gesichert. Eine Lösung in Toluen färbt sich bei Einwirkung von UV-Licht reversibel blau.

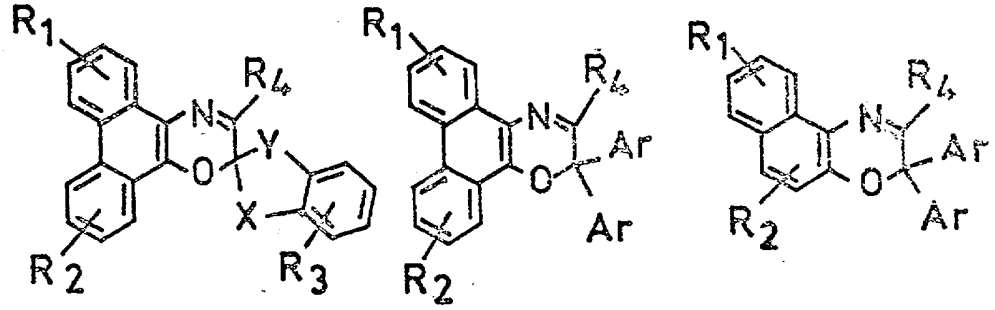
BNSDOCID: <DD 153690B I >

1 Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von photochromen 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen gekennzeichnet dadurch, daß Phenanthrenchinonmonoxim oder Naphthochinonmonoxim sowie deren Derivate mit 1.1'-Bis (p-dialkylaminophenyl)ethylenen, 1.1'-Bis (p-alkoxyphenyl)ethylenen oder Alkylidenheterocyclen bzw. deren Vorstufen, den quaternären Salzen der folgenden allgemeinen Strukturen



in an sich bekannter Weise bei Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, wie Eisessig, Piperidin, Pyridin bzw. Lewissäuren, wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$ in an sich bekannten Mengen und unter üblichen Bedingungen zu den neuartigen 1.4-2H-Oxazinen bzw. Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen folgender allgemeiner Strukturen,



in denen

R_1, R_2, R_3 Wasserstoff, Alkyl-, Nitro-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Carbalkoxy- oder Cyangruppen,

R_4 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe,

Ar einen in p-Stellung durch folgende Gruppen substituierten Benzenkern:

- $N(Alkyl)_2$; $-N(C_2H_4OH)(C_2H_4CN)$; $-N(C_2H_4OH)_2$; $-N(C_2H_4CN)_2$; $-N(CH_2)_4O$; -O-Alkyl

BNSDOCID: <DD 153690B I >

X eine Alkylimino- oder Aryliminogruppe (Alkyl-N oder Aryl-N) oder Schwefel,

Y eine Dialkylmethylengruppe oder Schwefel

bedeuten,

kondensiert werden.

BNSDOCID: <DD 153690B I >