



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 316 706 3

(22) 13.06.88

(44) 25.10.89

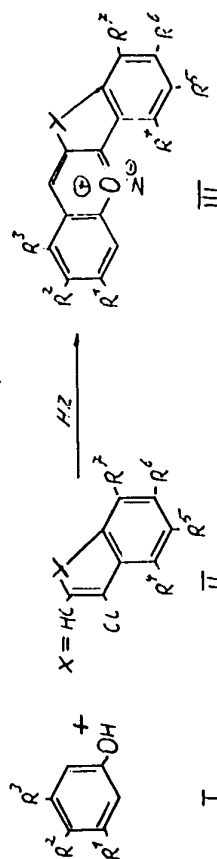
(71) Karl-Marx-Universität, Karl-Marx-Platz, Leipzig, 7010, DD

(72) Czerney, Peter, Dr. rer. nat.; Steinführer, Torsten, Dipl.-Chem.; Weißenfels, Manfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 3,2'-verbrückten Flavyliumsalzen

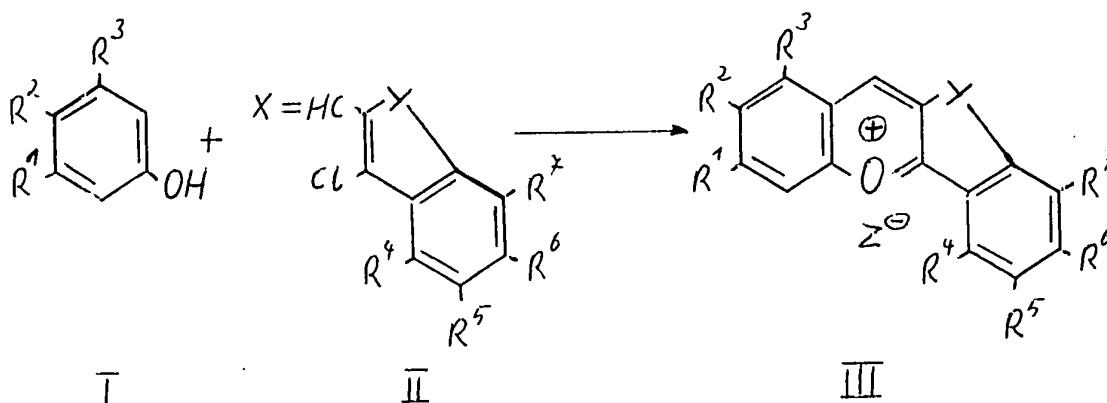
(55) Flavyliumsalze, Benzopyryliumsalze, 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthyliumsalze, subst. 4-Chlor-3-formyl-cumarine, subst. 4-Chlor-3-formyl-1-benzopyrane, subst. 1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydronaphthalene, β -Chlorvinylmethinimmoniumsalze, subst. Phenole, Fluoreszenzfarbstoffe, Laserfarbstoffe

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der organischen Synthesechemie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,2'-verbrückten Flavyliumsalzen III, in denen R^1-R^7 gleich oder verschiedenen Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Hetaryl- oder Heterocycloalkyl-Rest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion oder zwei der Substituenten R^1-R^3 bzw. R^4-R^7 zusammen einen aromatischen Ring, X ein Rest der allg. Formel 0 oder $^+N(CH_3)_2$, Y eine Methylenkette der allg. Formel $-(CH_2)_n-$ mit $n = 1-3$ oder eine $-CH_2-O-$ bzw. $-CO-C$ Gruppierung und Z^- ein Säurerestanion, z. B. ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , $FeCl_4^-$, BF_4^- oder CF_3COO^- , sind, durch den Umsatz substituierter Phenole I mit entsprechend substituierten, ein β -Chlorvinylaldehyd-Strukturelement enthaltenden Verbindungen des Typs II. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man überwiegend gut zugängliche Phenole der Formel I, in denen R^1-R^3 die gleiche Bedeutung haben wie oben, mit Verbindungen der Formel II, in denen R^4-R^7 , X und Y die gleiche Bedeutung haben wie oben, in einem Kondensationsschritt in Eisessig mit einer entsprechenden Säure HZ, in der Z die gleiche Bedeutung wie oben hat, in der Siedehitze umsetzt und die nach Abkühlen des Reaktionsgemisches ausgeschiedenen Produkte der Formel III abtrennt und in an sich bekannter Art und Weise reinigt. Formeln I bis III

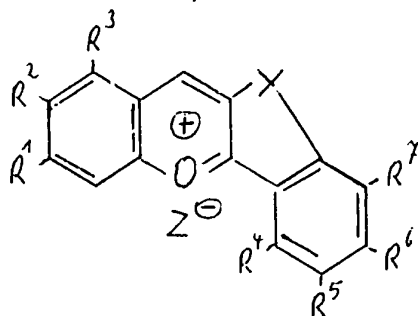


Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 3,2'-verbrückten Flavyliumsalzen der Formel III, in der R^1 – R^7 gleich oder verschieden Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Hetaryl- oder Heterocycloalkyl-Rest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion oder zwei der Substituenten R^1 – R^3 bzw. R^4 – R^7 zusammen einen aromatischen Ring, X ein Rest der allg. Formel 0 oder $^+N(CH_3)_2$, Y eine Methylenkette der allg. Formel $-(CH_2)_n-$ mit $n = 1 - 3$ oder eine $-CH_2-O-$ bzw. $-CO-O-$ Gruppierung und Z^- ein Säurerestanionen, z. B. ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , $FeCl_4^-$, BF_4^- oder CF_3COO^- , sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einer einzigen Verfahrensstufe Phenole der Formel I, in denen R^1 bis R^3 die gleiche Bedeutung haben wie oben, mit Verbindungen des Typs II, in denen R^4 bis R^7 , X und Y die gleiche Bedeutung haben wie oben, in einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt Eisessig, in Gegenwart einer Säure HZ, in der Z die gleiche Bedeutung hat wie oben, in der Siedehitze umgesetzt und nach Abkühlen des Reaktionsgemisches die ausgefallenen Produkte III abgetrennt und aus Eisessig oder Acetonitril umkristallisiert werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,2'-verbrückten Flavyliumsalzen der allgemeinen Formel III, in denen R^1 bis R^3 , R^4 bis R^7 , Y und Z^- die bereits beschriebene Bedeutung besitzen.
 Aufgrund verschiedener Abwandlungsmöglichkeiten sind Verbindungen des Typs III organische Zwischenverbindungen für spezielle Farbstoffsynthesen. Außerdem sind sie von Interesse für den Einsatz als Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Substituierte 3,2'-verbrückte Flavyliumsalze der allgemeinen Formel III, in denen R^1 bis R^3 , R^4 bis R^7 , Y und Z^- die bereits beschriebene Bedeutung haben, sind bisher in der Literatur zu einem nur geringen Teil beschrieben worden. Soweit sie bekannt sind, wurden sie aus verschiedenen substituierten Salicylaldehyden und Arylmethylketonen, darunter auch cyclisch verbrückte Verbindungen wie Indanone, Tetralone und Benzo- bzw. Naptho-pyranone, synthetisiert (J. Andrieux, J.-P. Battioni, M. Giraud und D. Molko: Bull. Soc. Chem. France 1973, 2093; P. Czerney und H. Hartmann: J. prakt. Chem. 325 [1983] 161; T. G. Deligeorgiev, P. Nikolov und N. Tyutyulkov: Z. Naturforsch. 42a [1987] 43).

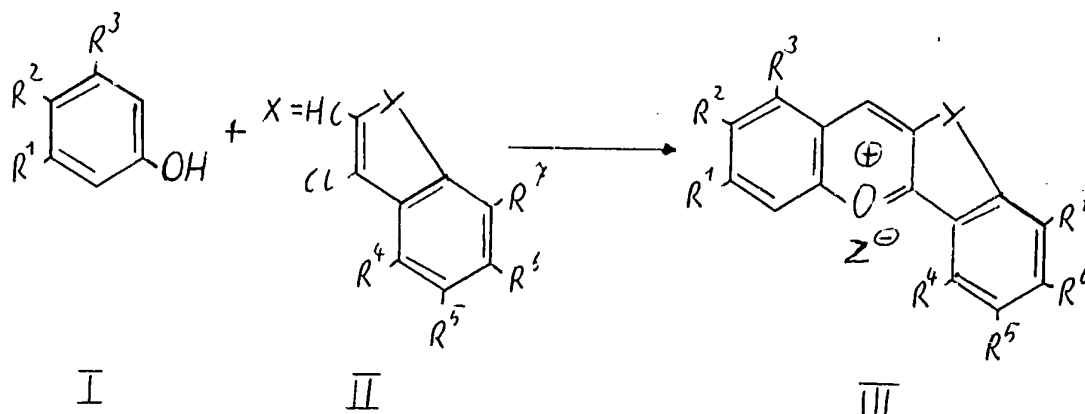
Nachteile der bekannten Verfahren sind einerseits die sehr schwierige synthetische Zugänglichkeit der erforderlichen substituierten Salicylaldehyde und damit eine wesentliche Einschränkung des erforderlichen Substituentenmusters, andererseits der „nichtselektive“ Verlauf der Kondensationsreaktionen bei Verwendung cyclisch verbrückter Ketone, verbunden mit Einschränkungen für die erforderliche hohe Reinheit der Farbstoffe.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen 3,2'-verbrückte Flavyliumsalze mit einem breiten Substituentenmuster in hoher Ausbeute und in hoher Reinheit herzustellen und somit vielseitig verwendbare Fluoreszenzfarbstoffe und potentielle Laserfarbstoffe verfügbar zu machen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von 3,2'-verbrückten Flavyliumsalzen III, in denen R^1 - R^7 gleich oder verschieden Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Hetaryl- oder Heterocycloalkyl-Rest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion oder zwei der Substituenten R^1 - R^3 bzw. R^4 - R^7 zusammen einen aromatischen Ring, X ein Rest der allg. Formel 0 oder $^+N(CH_3)_2$, Y eine Methylenkette der allg. Formel $-(CH_2)_n-$ mit $n = 1 - 3$ oder eine $-CH_2-O-$ bzw. $-CO-O-$ Gruppierung und Z^- ein Säurerestanion, z. B. Cl_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , $FeCl_4^-$, BF_4^- oder CF_3COO^- , sind, aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen zu entwickeln, bei dem unerwünschte Nebenreaktionen ausgeschlossen werden. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Endprodukte III in einem einzigen Kondensationsschritt aus sehr gut bis gut zugänglichen Phenolen der Formel I und Verbindungen der Formel II, letztere hergestellt durch Vilsmeier-Arnold-Reaktion aus substituierten 4-Hydroxycumarinen, Indanonen, Tetralonen, Benzo- bzw. Naphthopyranonen, durch Erhitzen in einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt Eisessig, und in Gegenwart einer Säure HZ hergestellt werden. An Stelle der Chlor-formyl-Verbindungen II ($X = O$) werden auch die im Verlaufe der Vilsmeier-Arnold-Reaktion auftretenden Zwischenprodukte II ($X = ^+N(CH_3)_2$), sogenannte β -Chlorvinylimmoniumsalze, mit den wie oben beschriebenen Substituenten R^4 bis R^7 eingesetzt. Die nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches ausgefallenen Produkte III werden abgetrennt und in an sich bekannter Weise durch Umkristallisieren gereinigt und getrocknet.



Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Darstellung von 11-Dimethylamino-cumarino[4,3-b] [1]-benzopyryliumperchlorat

$5 \cdot 10^{-3}$ mol 4-Chlor-3-formyl-cumarin und $5 \cdot 10^{-3}$ mol 3-Dimethylaminophenol werden in 10 ml Eisessig und 3 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst und die Mischung wird eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen, gegebenenfalls nach Zugabe von Ether, fällt das Produkt aus. Nach dem Abtrennen und Waschen mit Alkohol und Ether wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 60%, rotbrauner Feststoff

Fp.: Zers. bei $260^\circ C$ (Acetonitril); λ_{max} : 552 nm (qual.)

IR: ν in cm^{-1} : 1710, 1610, 1115, 630

Beispiel 2

Darstellung von 8H-Naphtho[1',2':5,6]pyrano[4,3-b] [1]-benzopyryliumperchlorat

$5 \cdot 10^{-3}$ mol 4-Chlor-2H-naphtho[1',2':5,6]pyran-3-carbaldehyd und $5 \cdot 10^{-3}$ mol Phenol werden in 10 ml Eisessig und 3 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst und die Mischung wird eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen, gegebenenfalls nach Zugabe von Ether, fällt das Produkt aus. Man trennt ab, wäscht mit Alkohol und Ether und kristallisiert aus Eisessig um.

Ausbeute: 90%, roter Feststoff

Fp.: $256^\circ C$ (Eisessig); λ_{max} : 504 (lgc: 4,44)

IR: ν in cm^{-1} : 1595, 1565, 1100, 610

Beispiel 3

Darstellung von 4-Methoxy-6,7-dihydro-naphtho[4,3-b] [1]benzo-pyryliumperchlorat

$5 \cdot 10^{-3}$ mol 1-Chlor-2-formyl-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen und $5 \cdot 10^{-3}$ mol 3-Methoxy-phenol werden in 10 ml Eisessig und 3 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst und die Mischung wird eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen, gegebenenfalls nach Zugabe von Ether, fällt das Produkt aus. Man trennt ab, wäscht mit Alkohol und Ether und kristallisiert aus Eisessig um.

Ausbeute: 70%, rot-oranger Feststoff

Fp.: $258-260^\circ C$ (Eisessig); λ_{max} : 483 nm (lgc: 4,6)

IR: ν in cm^{-1} : 1630, 1608, 1580, 1090, 625

Tabelle 2: 3,2-verbrückte Flavylumsalze der Formel III

Ausf. Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Y	Ausb. /%/	Fp. /°C/
1	NMe ₂	H	H	H	H	H	H	-CO-O-	60	Zers. bei 260
2	H	H	H	-(CH=CH) ₂ -	H	H	H	-CH ₂ -O-	90	256
3	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -	70	258-260
4	H	H	H	H	H	NMe ₂	H	-CO-O-	85	300
5	H	-(CH ₂ =CH) ₂ -	H	H	H	-NMe ₂	H	-CO-O-	80	300
6	NMe ₂	H	H	H	H	Pip	H	-CO-O-	80	zers.
7	NMe ₂	H	H	H	H	NMe ₂	H	-CO-O-	82	zers.
8	OCH ₃	H	H	H	H	NMe ₂	H	-CO-O-	87	zers.
9	H	-(CH=CH) ₂ -	-(CH=CH) ₂ -	H	H	H	H	-CH ₂ -O-	85	289
10	NEt ₂	H	H	-(CH=CH) ₂ -	H	H	H	-CH ₂ -O-	80	360
11	OCH ₃	H	H	H	H	H	H	-(CH ₂) ₂ -	80	283-288
12	NMe ₂	H	H	H	H	OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -	76	zers.
13	NEt ₂	H	H	H	H	OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -	80	250-252
14	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -	85	249
15	OH	H	H	H	H	OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -	80	271
16	H	-(CH=CH) ₂ -	H	H	H	OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -	80	272