



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 586 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 493/04  
C 07 D 311/92

## DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                                                                                                     |      |            |      |            |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------------|------|------------|
| (21) | DD C 07 D / 321 894 2                                                                               | (22) | 17. 11. 88 | (44) | 05. 09. 91 |
| (71) | siehe (73)                                                                                          |      |            |      |            |
| (72) | Steinführer, Torsten, Dipl.-Chem.; Weißenfels, Manfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE          |      |            |      |            |
| (73) | Karl-Marx-Universität Leipzig, Karl-Marx-Platz, O - 7010 Leipzig, DE                                |      |            |      |            |
| (74) | Karl-Marx-Universität, Büro für Neuerungen und Schutzrechte, Goethestraße 3-5, O - 7010 Leipzig, DE |      |            |      |            |

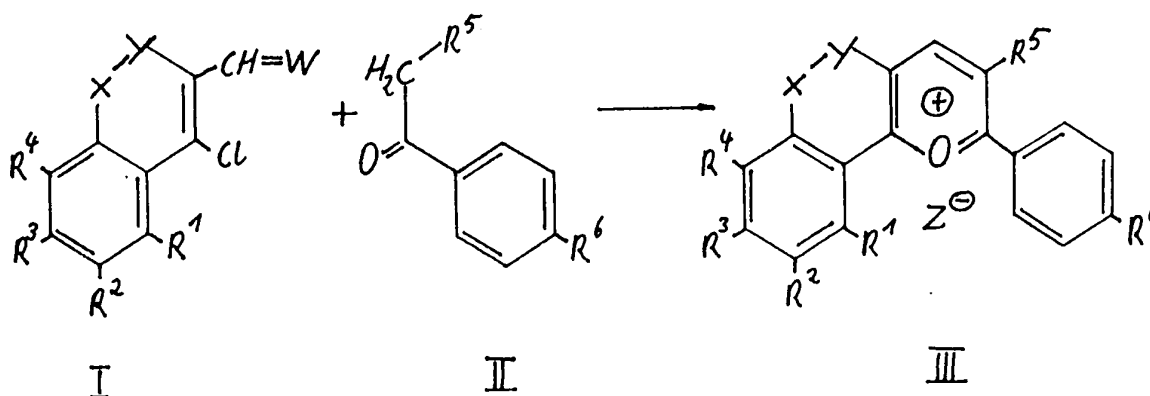
## (54) Verfahren zur Herstellung von verbrückten Pyryliumsalzen

(55) Pyryliumsalze; subst. 4-Chlor-3-formyl-cumarine; subst. 4-Chlor-3-formyl-[1]benzopyrane; subst. 1-Chlor-2-formyl-[3,4]-dihydro-naphthalene;  $\beta$ -Chlorvinylmethinimmoniumsalze; subst. Acetophenone; Fluoreszenzfarbstoffe; Marker; Laserfarbstoffe

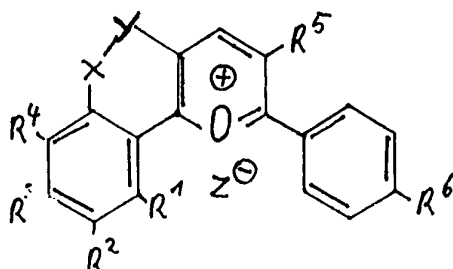
(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der organischen Synthesechemie und hat ein Verfahren zum Ziel, mit dem verbrückte Pyryliumsalze III, in denen  $R^1$  bis  $R^4$  gleich oder verschieden Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Hetaryl- oder Heterocycloalkylrest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion oder jeweils zwei benachbarte Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  zusammen einen aromatischen Ring,  $R^5$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste,  $R^6$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion, W ein Strukturelement der allgemeinen Formel O oder  $^+N(CH_3)_2$ , X eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $-O-$ , Y eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $-C=O$  und Z $^-$  ein Säurerestanion, z. B.  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $BF_4^-$  oder  $CF_3COO^-$ , sind, durch den Umsatz substituierter Acetophenone II mit entsprechend substituierten, ein  $\beta$ -Chlorvinylaldehyd-Strukturelement enthaltenden Verbindungen des Typs I hergestellt werden können. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbrückte Pyryliumsalze der Formel III herzustellen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man überwiegend gut zugängliche substituierte Acetophenone der Formel II in der  $R^5$  und  $R^6$  die gleiche Bedeutung haben wie oben, mit Verbindungen der Formel I in der  $R^1$  bis  $R^4$ , W, 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.

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von verbrückten Pyryliumsalzen der Formel III, in der  $R^1$  bis  $R^4$  gleich oder verschieden Wasserstoff, eine Alkyl-, Aryl-, Hetaryl- oder Heterocycloalkylrest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion oder jeweils zwei benachbarte Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  zusammen einen aromatischen Ring,  $R^5$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste,  $R^6$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion, W ein Strukturelement der allgemeinen Formel O oder  $^+N(CH_3)_2$ , X eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $-O-$ , Y eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $C=O$  und  $Z^-$  eine Säurerestanion, z. B.  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $BF_4^-$  oder  $CF_3COO^-$  sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einer Verfahrensstufe Acetophenone der Formel II, in denen  $R^5$  und  $R^6$  die gleiche Bedeutung haben wie oben, mit Verbindungen des Typs I, in denen  $R^1$  bis  $R^4$ , W, 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 verbrückten Pyryliumsalzen der allgemeinen Formel III, in der  $R^1$  bis  $R^4$  gleich oder verschieden Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Hetaryl- oder Heterocycloalkylrest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion oder jeweils zwei benachbarte Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  zusammen einen aromatischen Ring,  $R^5$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste,  $R^6$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylrest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion, X eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $-O-$ , Y eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $C=O$  und  $Z^-$  ein Säurerestanion, z. B.  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $BF_4^-$  oder  $CF_3COO^-$ , bedeuten. Verbindungen des Typs III sind von Interesse für den Einsatz als Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe. Aufgrund verschiedener Abwandlungsmöglichkeiten sind Verbindungen des Typs III organische Zwischenverbindungen für weitere spezielle Farbstoffsynthesen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Substituierte verbrückte Pyryliumsalze der allgemeinen Formel III, in denen  $R^1$  bis  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , X, Y und  $Z^-$  die bereits beschriebene Bedeutung haben, sind bisher auf die beschriebene Art und Weise noch nicht hergestellt worden.

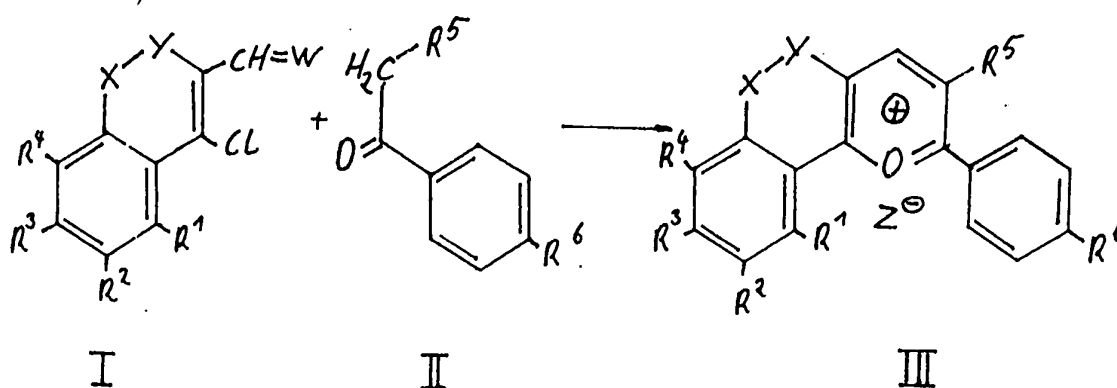
**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen verbrückte Pyryliumsalze 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 verbrückten Pyryliumsalzen III, in denen  $R^1$  bis  $R^4$  gleich oder verschieden Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Hetaryl- oder Heterocycloalkylrest, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion oder jeweils zwei benachbarte Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  zusammen einen aromatischen Ring,  $R^5$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste,  $R^6$  Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine Halogen-, Nitro- oder Aminofunktion, W ein Strukturelement der allgemeinen Formel O oder  $^+N(CH_3)_2$ , X eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $-O-$ , Y eine Funktion der allgemeinen Formel  $-CH_2-$  oder  $C=O$  und  $Z^-$  ein Säurerestanion, z.B.  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $BF_4^-$  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 Verbindungen der Formel II und Verbindungen der Formel I, letztere hergestellt durch Vilsmeier-Haack-Arnold-Reaktion aus substituierten 4-Hydroxy-cumarinen, 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 I ( $X=O$ ) werden auch die im Verlaufe der Vilsmeier-Haack-Arnold-Reaktion auftretenden Zwischenprodukte I ( $X = ^+N(CH_3)_2$ ), sogenannte  $\beta$ -Chlorvinylmethinimmoniumsalze, mit den wie oben beschriebenen Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  eingesetzt. Die nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches ausgefallenen Produkte III werden abgetrennt und in an sich bekannter Weise gereinigt und getrocknet.



### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

Darstellung von 2-(4-Dimethylamino-phenyl)-8-dimethylaminopyrro[3,2-c][1]benzopyran-5-on-perchlorat  
 $5 \cdot 10^{-3}$  mol 4-Chlor-7-dimethylamino-3-formyl-cumarin und  $5 \cdot 10^{-3}$  mol 4-Dimethylamino-acetophenon werden in 10 ml Eisessig und 3 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst. Die Mischung wird eine Stunde zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen, gegebenenfalls nach Zugabe von Ether, fällt das Produkt aus. Nach dem Abtrennen und Waschen mit Alkohol und Ether wird aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 80% schwarz-grüner Feststoff

Fp.: zers. bei  $260^\circ C$  (Eisessig);  $\lambda_{max}$   $CH_3CN$  = 628 nm (lg  $\epsilon$ : 3,96)

IR:  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ : 1720, 1615, 1100, 625

#### Beispiel 2

Darstellung von 2-(Biphen-4-yl)-naphtho[1',2':5,6]pyrano-[3,4-e]pyryliumperchlorat  
 $3 \cdot 10^{-3}$  mol 4-Chlor-2-H-naphtho[1',2':5,6]pyran-3-carbaldehyd und  $3 \cdot 10^{-3}$  mol 4-Phenyl-acetophenon 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 Ether und kristallisiert aus Eisessig um.

Ausbeute: 20%, roter Feststoff

Fp.:  $229-232^\circ C$  (Eisessig);  $\lambda_{max}$   $CH_3CN$  = 512 nm (lg  $\epsilon$ : 4,27)

IR:  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ : 1630, 1455, 1125, 630

#### Beispiel 3

Darstellung von 2-(Biphen-4-yl)-8-methoxy-5,6-dihydro-naphtho[3,4-e]pyryliumperchlorat  
 $3 \cdot 10^{-3}$  mol 1-Chlor-2-formyl-6-methoxy-3,4-dihydro-naphthalen und  $3 \cdot 10^{-3}$  mol 4-Phenyl-acetophenon, 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 Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 72%, rötlich-kristalliner Feststoff

Fp.:  $200-202^\circ C$  (Eisessig);  $\lambda_{max}$   $CH_3CN$ : 472 nm (lg  $\epsilon$ : 4,51)

IR:  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ : 1610, 1460, 1095, 620

| Verb. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>          | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup>                   | X               | Y               | Ausb.<br>(%) | Fp.<br>(°C)     |
|-------|----------------|-------------------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|
| 1     | H              | H                       | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H              | H              | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | O               | C=O             | 80           | zers. bei 260°C |
| 2     |                | -(CH=CH) <sub>2</sub> - | H                                | H              | H              | Ph                               | O               | CH <sub>2</sub> | 20           | 229-232         |
| 3     | H              | H                       | OCH <sub>3</sub>                 | H              | H              | Ph                               | CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> | 72           | 200-202         |
| 4     | H              | H                       | H                                | H              | H              | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | O               | C=O             | 70           | zers.           |
| 5     | H              | H                       | OCH <sub>3</sub>                 | H              | H              | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | O               | C=O             | 40           | zers. 252°C     |
| 6     | H              | H                       | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H              | H              | H                                | O               | C=O             | 56           | 260-263         |
| 7     | H              | H                       | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H              | H              | OCH <sub>3</sub>                 | O               | C=O             | 25           | 255-260         |
| 8     | H              | H                       | OCH <sub>3</sub>                 | H              | H              | H                                | CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> | 45           | 255-257         |
| 9     | H              | H                       | OCH <sub>3</sub>                 | H              | H              | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> | 65           | 214-216         |
| 10    | H              | H                       | OCH <sub>3</sub>                 | H              | H              | OCH <sub>3</sub>                 | CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> | 55           | 236-238         |
| 11    | H              | H                       | OCH <sub>3</sub>                 | H              | H              | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> | 60           | 130-133         |
| 12    | H              | H                       | OCH <sub>3</sub>                 | H              | H              | Cl                               | CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> | 75           | 245-246         |