

## GOTTFRIED MÄRKL

Diensynthesen mit chlorierten  $\alpha$ -Pyrone

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 24. Dezember 1962)

Die Diels-Alder-Reaktion polychlorierter  $\alpha$ -Pyrone und des Perchlor- $\alpha$ -pyrons mit Maleinsäureanhydrid sowie einige Reaktionen der Dien-Addukte werden beschrieben.

Die als Dienkomponenten geeigneten Verbindungstypen zeigen in ihren poly- und perchlorierten Substitutionsprodukten eine sehr unterschiedliche Reaktionsfähigkeit zur Diensynthese.

Beim Butadien und seinen Homologen geht bereits mit der zweifachen Chlorsubstitution in 2.3-Stellung<sup>1)</sup> die Dienaktivität gegenüber Maleinsäureanhydrid verloren. Halogensubstituierte Cyclopentadiene<sup>2,3)</sup> bis zum Hexachlorcyclopentadien<sup>4)</sup> hingegen reagieren praktisch uneingeschränkt mit dienophilen Reaktionspartnern. Ebenso unterliegt Tetrachlorcyclopentadienon<sup>5)</sup> wie Cyclopentadienon selbst<sup>6)</sup> sofort der dimerisierenden Diensynthese. Wenn die reaktionsfähige, „gekrümmte“ Dien-Konfiguration durch Ringschluß festgelegt ist, scheint also eine Perchlorierung keinen wesentlichen Einfluß auf den Dien-Charakter dieser Verbindungen zu haben. Demgegenüber reagieren verschiedene Derivate des 1.2.3.4-Tetrachlorfulvens<sup>7)</sup> ebenso wie das Perchlorfulvalen<sup>8)</sup> auch unter energischen Bedingungen nicht mit Maleinsäureanhydrid.

Im Hinblick auf diese Verhältnisse und ein später erörtertes präparatives Problem wurde die Eignung chlorierter  $\alpha$ -Pyrone als Dienkomponenten untersucht. Diensynthesen mit  $\alpha$ -Pyron selbst und einigen seiner Derivate mit Maleinsäureanhydrid haben O. DIELS und K. ALDER<sup>9)</sup> sowie J. FRIED und R. C. ELDERFIELD<sup>10)</sup> durchgeführt.

Für unsere Untersuchungen standen zur Verfügung das durch thermische Cyclisierung von Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5) unter Dehydrochlorierung erhältliche Perchlorpyron-(2) (Ic)<sup>11)</sup>, das hieraus durch Reduktion leicht zugängliche 3.5-Di-

1) G. J. BERCHEM und W. H. CAROTHERS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2004 [1933]; D. D. COFFMAN und W. H. CAROTHERS, ebenda **55**, 2040 [1933].

2) E. T. MCBEE, R. K. MEYERS und C. F. BARANANCKAS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 86 [1955].

3) E. T. MCBEE und D. K. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **77**, 389 [1955].

4) E. A. PRILL, J. Amer. chem. Soc. **69**, 62 [1947]; S. H. HERZFELD, R. E. LIDOV und H. BLUESTONE, Amer. Pat. 2606910, [1952], C. A. **47**, 8775<sup>b</sup> [1953]; E. T. MCBEE, H. RAKOFF und R. K. MEYERS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4427 [1955].

5) TH. ZINKE und O. FUCHS, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 515 [1893]; TH. ZINKE und H. K. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **367**, 1 [1909]; TH. ZINKE und W. PFAFFENDORF, ebenda **394**, 3 [1912].

6) K. HAFNER und K. GOLIASCH, Chem. Ber. **94**, 2909 [1961].

7) J. S. MEEK und P. ARGABRIGHT, J. org. Chemistry **22**, 1708 [1957].

8) E. T. MCBEE, C. W. ROBERTS und J. D. IDOL JR., J. Amer. chem. Soc. **77**, 4942 [1955].

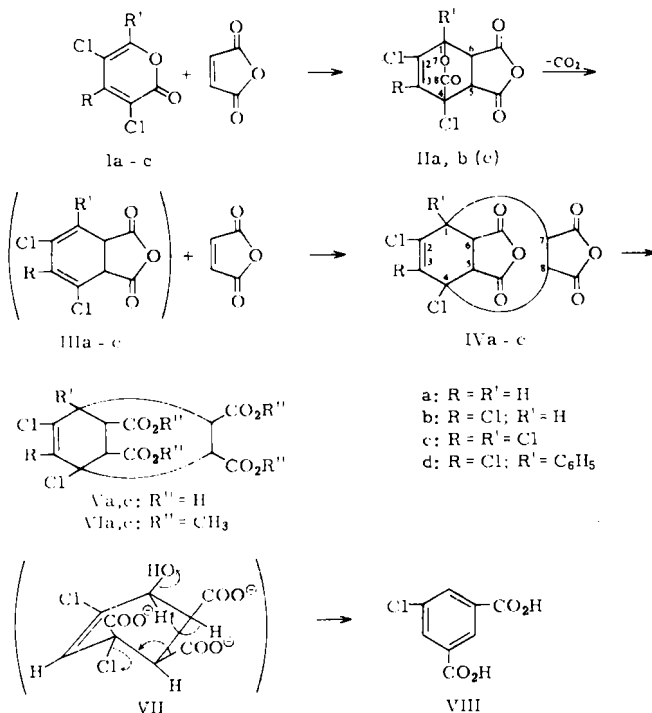
9) Liebigs Ann. Chem. **490**, 257 [1931].

10) J. org. Chemistry **6**, 566 [1941].

11) A. ROEDIG und G. MÄRKL, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 [1960].

chlor-pyron-(2) (Ia)<sup>11)</sup>, das 3.4.5-Trichlor-pyron-(2) (Ib) aus Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5) bzw. 1.2.3.4-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)<sup>12)</sup> und das 3.4.5-Trichlor-6-phenyl-pyron-(2) (Ic)<sup>13)</sup>.

3.5-Dichlor-pyron-(2) (Ia) bildet mit einem Mol. Maleinsäureanhydrid in siedendem Toluol glatt das erwartete Addukt 2.4-Dichlor-7-oxa-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-on-(8)-dicarbonsäure-(5.6)-anhydrid (IIa). Durch verdünnte Natronlauge aromatisiert sich IIa unter Fragmentierung zu 5-Chlor-isophthalsäure (VII), deren Struktur durch die Reduktion zu Isophthalsäure mit Raney-Nickel-Aluminium-Legierung<sup>14)</sup> sowie durch



Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe<sup>15)</sup> erwiesen wurde. Die Aromatisierung erfolgt also neben der Wasserabspaltung offenbar durch eine decarboxylierende Enthalogenerierung<sup>16)</sup> der intermediär auftretenden  $\beta$ -Halogen-carbonsäure VII. Die Bildung von VIII entspricht der von O. DIELS und K. ALDER<sup>9)</sup> beobachteten Entstehung von Trimesinsäure bei der Brom-Oxydation des Adduktes von Cumalinsäure mit einem Mol. Maleinsäureanhydrid.

In siedendem Xylol wird IIa decarboxyliert zu dem nicht isolierten Dien IIIa, das nochmals mit Maleinsäureanhydrid reagiert, so daß man unter diesen Bedingungen

<sup>12)</sup> A. ROEDIG und G. MÄRKL, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>13)</sup> A. ROEDIG, G. MÄRKL und V. SCHAAL, Chem. Ber. **95**, 2844 [1962].

<sup>14)</sup> D. PAPA, E. SCHWENK und B. WHITMAN, J. org. Chemistry **7**, 587 [1942]; s. a. <sup>13)</sup>, daselbst weitere Literatur.

<sup>15)</sup> B. BEYER, J. prakt. Chem. [2] **25**, 465 [1882], und zw. S. 506.

<sup>16)</sup> S. J. CRISTOL und W. P. NORRIS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 632, 2645 [1953].

aus Ia mit zwei Moll. Maleinsäureanhydrid direkt 2,4-Dichlor-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-tetracarbonsäure-(5.6.7.8)-dianhydrid (IVa) erhält. Die zugehörige freie Säure Va geht beim Erhitzen ohne erkennbaren Schmp. wieder in das Anhydrid IVa über und liefert mit Diazomethan glatt den Tetramethylester VIa.

3,4,5-Trichlor-pyron-(2) (Ib) bildet mit Maleinsäureanhydrid das Addukt IIb nur noch in sehr schlechten Ausbeuten nach längerer Reaktionszeit. Die Reaktion mit zwei Moll. Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol zum 2,3,4-Trichlor-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-tetracarbonsäure-(5.6.7.8)-dianhydrid (IVb) ist gegenüber  $\alpha$ -Pyron selbst erheblich erschwert.

Beim Perchlorpyron-(2) (Ic) ist die Reaktivität als Dienkomponente gegenüber Maleinsäureanhydrid noch stärker vermindert. In siedendem Toluol ist auch nach 48 Stdn. noch keine Reaktion festzustellen. In siedendem Xylol wird die beste Ausbeute des Adduktes mit zwei Moll. Maleinsäureanhydrid, des 1,2,3,4-Tetrachlor-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-tetracarbonsäure-(5.6.7.8)-dianhydrids (IVc), erst nach ungefähr 80 Stdn. erhalten.

Beim Perchlorpyron-(2) (Ic) läßt sich also eine Reaktion mit Maleinsäureanhydrid nur noch unter Bedingungen erzwingen, bei denen das Primäraddukt IIc nicht mehr beständig ist und direkt in IVc übergeht. Ohne Lösungsmittel im Bombenrohr bei 140° ist IVc bereits nach 20 Stdn. mit gleichen Ausbeuten erhältlich.

Die sehr leicht wasserlösliche Tetracarbonsäure Vc spaltet wie Va so leicht Wasser ab, daß man beim Erwärmen auf 100° ohne vorheriges Schmelzen sofort wieder das Anhydrid (IVc) erhält; Diazomethan liefert glatt den Tetramethylester VIc.

Die mit der Halogensubstitution zunehmende Elektronenverarmung der  $\alpha$ -Pyrone läßt nach den kinetischen Messungen von J. SAUER und H. WIEST<sup>17)</sup> am Hexachlorcyclopentadien erwarten, daß die Diels-Alder-Reaktion der hochchlorierten  $\alpha$ -Pyrone mit „inversem Elektronenbedarf“ abläuft. Die dadurch verständlich werdende Abnahme der Reaktivität gegenüber Maleinsäureanhydrid läßt sich aber, im Gegensatz zu den hochchlorierten Fulvenen, sogar noch beim Perchlor- $\alpha$ -pyron (Ic) durch verschärfte Reaktionsbedingungen kompensieren.

Beim 3,4,5-Trichlor-6-phenyl-pyron-(2) (Id) schließlich ist unter keinen Umständen mehr eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid zu erzwingen.

Die Dienaddukte IV bzw. V und VI besitzen Halogenatome in Brückenkopfstellung, zugleich befinden sich diese allylständig. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von P. D. BARTLETT und Mitarbb.<sup>18)</sup> am 1-Brom-trypticein ist die  $S_N1$ -Solvolysegeschwindigkeit der Chloratome in V gegenüber wäßriger äthanolischer  $AgNO_3$ -Lösung so gering, daß sich nach 48stdg. Kochen noch kein Silberchlorid nachweisen läßt.

Da sämtliche Pyrone I aus einer thermischen Cyclisierung entsprechender chlorierter Carbonsäuren hervorgehen und bei der Reaktion mit zwei Moll. Maleinsäureanhydrid zu IV Kohlendioxyd abspalten, ergibt sich so eine Möglichkeit zur Decarboxylierung

<sup>17)</sup> Angew. Chem. 74, 353 [1962].

<sup>18)</sup> P. D. BARTLETT, S. G. COHEN, J. B. DOTTMANN, N. KORNBUM, J. LANDRY und E. S. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. 72, 1003 [1950]; P. D. BARTLETT und S. G. COHEN, ebenda 62, 1183 [1940].

der Säuren, die bei Untersuchungen zum Mechanismus der Chloraldehyd-Carbonsäurechlorid-Umlagerung<sup>12)</sup> des Perchlorpentadien-(1.3)-als-(5) von wertvollem Nutzen war.

Herrn Prof. Dr. A. ROEDIG danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Dem FONDS DER CHEMIE und der FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, sei für die Bereitstellung von Sachmitteln und von Chemikalien gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3.4.5-Trichlor-pyron-(2) (Ib) aus Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5)*: 2.6 g *Perchlorpentadienal* werden — in Anlehnung an die Vorschrift von M. JULIA und J. BULLOT<sup>19)</sup> zur Darstellung von 6-Phenyl-cumalin aus 1.1-Dichlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-on-(5) — in 50 ccm Eisessig gelöst und nach dem Versetzen mit je 1 ccm konz. Salzsäure und Wasser 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus wenig Benzin (Sdp. 80—100°) um und sublimiert bei 0.2 Torr. Ausb. 1.15 g (57% d. Th.) *Ib*, Schmp. 101—102°.

*2.4-Dichlor-7-oxa-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-on-(8)-dicarbonsäure-(5.6)-anhydrid (IIa)*: 0.82 g (5 mMol) *3.5-Dichlor-pyron-(2) (Ia)* und 0.55 g (5.5 mMol) *Maleinsäureanhydrid* in 10 ccm trockenem Toluol werden 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wird die bereits in der Siedehitze auftretende Kristallabscheidung in der Kälte vervollständigt. Rohausb. 0.85 g (65% d. Th.). Nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther (Sdp. 50—70°) farblose, büschelförmige Nadeln vom Schmp. 204° (unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und HCl).

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (263.0) Ber. C 41.10 H 1.53 Cl 26.96 Gef. C 41.62 H 1.53 Cl 27.08

*5-Chlor-isophthalsäure (VIII)*: 0.65 g *IIa* löst man in wenig verd. Natronlauge und erwärmt kurz auf 50—60°. Nach dem Erkalten wird mit wenig konz. Salzsäure angesäuert. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung scheidet sich *VIII* in farblosen, feinen Nadeln ab. Ausb. 0.4 g. Aus heißem Wasser Schmp. 290—291°.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>4</sub> (200.6) Ber. C 47.90 H 2.51 Cl 17.68 Gef. C 47.97 H 2.43 Cl 17.19

Der Misch-Schmp. mit der nach l. c.<sup>15)</sup> dargestellten Säure ist ohne Depression.

*Isophthalsäure aus VIII*: 100 mg *VIII* werden in 10 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und in der Siedehitze portionsweise mit 1.0 g Raney-Nickel-Aluminium-Legierung versetzt. Nach beendeter Zugabe hält man noch 10 Min. im Sieden, verdünnt mit Wasser, filtriert und säuert an. 80 mg *Isophthalsäure* vom Schmp. 346—348°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe<sup>20)</sup> ist ohne Depression.

*2.4-Dichlor-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-tetracarbonsäure-(5.6.7.8)-dianhydrid (IVa)*: 3.0 g *Ia* und 4.0 g *Maleinsäureanhydrid* werden in 80 ccm trockenem Xylol 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt die gelbe Lösung — aus der sich Kristalle abgeschieden haben — noch einige Zeit in der Kälte stehen und saugt ab. Ausb. 1.9 g (33% d. Th.). Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Essigester/Petroläther (Sdp. 50—70°) schmelzen die farblosen Kristalle bei 312 bis 314°.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (317.1) Ber. C 45.45 H 1.91 Cl 22.36 Gef. C 45.46 H 2.29 Cl 22.30

*Tetracarbonsäure Va*: 1.0 g *IVa* werden in wenig 2*n* NaOH gelöst; nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure extrahiert man 48 Stdn. im Extraktor nach KUTSCHER-STEUDEL. Ausb. 1.0 g. Die freie Säure wird vorsichtig aus viel Essigester/Petroläther umkristallisiert.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (353.1) Ber. Cl 20.08 Gef. Cl 19.32

<sup>19)</sup> Bull. Soc. chim. France 1960, 23.

<sup>20)</sup> F. ULLMANN und J. B. ÜZBACHIAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1797 [1903].

*Tetramethylester VIa*: 1.0 g *IVa* werden in wenig siedendem Wasser gelöst und i. Vak. bei 30° zur Trockene gebracht. Die äther. Lösung der kristallinen *Tetracarbonsäure Va* wird mit einem geringen Überschuß *Diazomethanlösung* versetzt. Der *Tetramethylester* scheidet sich augenblicklich kristallin ab. 1.0 g (78% d. Th.), Schmp. 172–174°.

$C_{16}H_{18}Cl_2O_8$  (409.2) Ber. C 46.97 H 4.44 Cl 17.33 Gef. C 47.24 H 4.62 Cl 17.32

*2.3.4-Trichlor-7-oxa-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-on-(8)-dicarbonsäure-(5.6)-anhydrid (IIb)*: 2.0 g *Ib* und 1.0 g *Maleinsäureanhydrid* in 20 ccm trockenem Toluol kocht man 36 Stdn. unter Rückfluß, läßt abkühlen und fällt das Reaktionsprodukt durch vorsichtige Zugabe von Petroläther aus. Ausb. 0.65 g (22% d. Th.). Mehrmalige Umkristallisation aus Essigester/Petroläther (Sdp. 50–70°) liefert farblose Kristalle vom Schmp. 200–202°.

$C_9H_3Cl_3O_5$  (297.5) Ber. C 36.33 H 1.02 Cl 35.76 Gef. C 36.34 H 1.17 Cl 35.54

*2.3.4-Trichlor-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-tetracarbonsäure-(5.6.7.8)-dianhydrid (IVb)*: 1.45 g *Ib* und 2.2 g *Maleinsäureanhydrid* in 30 ccm trockenem Xylol werden 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit haben sich aus der gelbbraun verfärbten Lösung verwachsene Kristalle abgeschieden. Ausb. 1.1 g (39% d. Th.). Man löst in wenig Essigester, filtriert von einem geringen unlöslichen Rückstand ab und versetzt mit Petroläther bis zur beginnenden Kristallisation. Farblose Kristalle vom Schmp. 355–357° (Zers.).

$C_{12}H_5Cl_3O_6$  (351.5) Ber. C 41.00 H 1.44 Cl 30.27 Gef. C 41.16 H 1.45 Cl 29.82

*1.2.3.4-Tetrachlor-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-tetracarbonsäure-(5.6.7.8)-dianhydrid (IVc)*

a) *In Xylol*: 2.4 g *Ic* und 2.2 g *Maleinsäureanhydrid* in 20 ccm trockenem Xylol werden 80 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man von den abgeschiedenen Kristallen ab, Rohausb. 1.2 g (31% d. Th.). Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Essigester/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 332–334°.

b) *Im Bombenrohr*: 2.4 g *Ic* und 2.2 g *Maleinsäureanhydrid* werden im Einschlußrohr 20 Stdn. auf 130–140° erhitzt. Man löst das Reaktionsgemisch in wenig Essigester und isoliert *IVc* durch vorsichtige fraktionierte Ausfällung mit Petroläther. Rohausb. 1.45 g (38% d. Th.).

$C_{12}H_4Cl_4O_6$  (386.0) Ber. C 37.34 H 1.05 Cl 36.74 Gef. C 37.34 H 1.60 Cl 36.29

*Tetramethylester VIc*: 1.3 g *IVc* werden in wenig heißem Wasser gelöst und i. Vak. zur Trockene gebracht. Die Ätherlösung der kristallinen freien *Tetracarbonsäure Vc* wird mit äther. *Diazomethanlösung* versetzt. Der Ester fällt sofort aus. Ausb. 1.2 g (75% d. Th.). Nach dem Aufnehmen in Essigester wäscht man mit Natriumhydrogencarbonatlösung und kristallisiert aus Essigester/Petroläther und Benzin/Petroläther um. Schmp. 281–283°.

$C_{16}H_{16}Cl_4O_8$  (478.1) Ber. C 40.19 H 3.38 Cl 29.67 Gef. C 40.41 H 3.43 Cl 29.46