

Karl Dimroth, Werner Kinzebach¹⁾ und Manfred Soyka²⁾

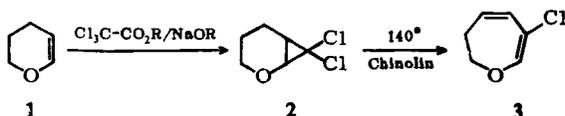
Reaktionen von Dichlorcarben mit 4*H*-Pyran und 4*H*-Thiopyran

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

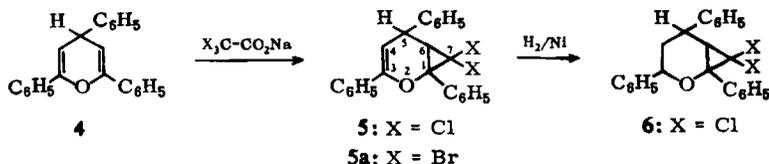
(Eingegangen am 5. Februar 1966)

2.4.6-Triphenyl-4*H*-pyran reagiert mit Dichlorcarben (aus Natrium-trichloracetat) unter Addition an eine der Doppelbindungen. Mit 4*H*-Pyran erhält man neben dem einfachen und zweifachen Additionsprodukt (**8** und **10**) auch ein Einschleibungsprodukt in die CH-Bindung an C-4 (**9**). In ähnlicher Weise reagiert auch 4*H*-Thiopyran. Die Einschleibungsprodukte **9** bzw. **17** sind äußerst empfindlich. Die Umwandlung in ein Derivat des Oxepins bzw. Thiopyrins gelang in keinem Fall. Im Anhang werden die NMR-Spektren von Pyrylium- und Thiopyryliumfluoroborat mitgeteilt.

Schweizer und Parham³⁾ erhielten aus dem Dihydropyran **1** bei der Umsetzung mit Trichloressigsäure-äthylester und Na-Methylat in Pentan 7.7-Dichlor-2-oxa-norcaran (**2**). Dieses spaltet beim Erhitzen mit Chinolin HCl ab und lagert sich in 6-Chlor-2.3-dihydro-oxepin (**3**) um:



Wir berichten über analoge Versuche mit 2.4.6-Triphenyl-4*H*-pyran (**4**), 4*H*-Pyran und 4*H*-Thiopyran. Da Pyrane wesentlich empfindlicher gegen Säuren und Basen sind als Dihydropyrane, muß das Dihalogencarben in neutralem Medium erzeugt werden. Hierfür eignet sich die Zersetzung von trockenem Natrium-trichloracetat in 1,2-Dimethoxy-äthan bei 70–80°⁴⁾. Mit 2.4.6-Triphenyl-4*H*-pyran (**4**) erhält man so das kristalline Additionsprodukt **5**.



Dessen Konstitution ergibt sich aus folgendem:

1. Im IR-Spektrum fehlt die Doppelbande des Divinyläthers **4** bei 1645 und 1680/cm; an deren Stelle findet man die Vinyläther-Bande bei 1650/cm. Außerdem treten starke Banden bei 1050 und 840/cm auf, die dem 3-Ring zuzuschreiben sind.

¹⁾ W. Kinzebach, Dissertat., Univ. Marburg 1964.

²⁾ M. Soyka, Diplomarb., Univ. Marburg 1964.

³⁾ E. E. Schweizer und W. E. Parham, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4085 (1960).

⁴⁾ M. W. Wagner, H. Kloosterziel und S. Van der Ven, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 740 (1961).

2. Das NMR-Spektrum zeigt neben den 15 Phenylprotonen um 2.88 τ das olefinische H an C-4 (4.80 τ , Dubl., $J \sim 4$ Hz), das H an C-5 (6.28 τ , Dubl., $J \sim 4$ Hz) und das besonders stark abgeschirmte H an C-6 (7.56 τ , Singl.) im Intensitätsverhältnis 15:1:1:1*).

Der Vergleich mit **4**, der zugleich dessen Konstitution als symm. 4*H*-Pyran beweist, mit 15 H bei 2.84 τ , 2 olefinischen H bei 4.64 τ (C-3 und C-5) und einem aliphatischen H bei 5.88 τ (C-4), erhärtet die getroffene Zuordnung.

3. Die Halogenatome sind wenig reaktionsfähig. Die Verbindung bleibt auch bei minutenlangem Kochen mit äthanolischem Kaliumhydroxid oder äthanolischer Salzsäure unverändert. Dies beweist zugleich, daß nicht mehr ein Derivat des sehr empfindlichen 4*H*-Pyrans vorliegen kann.

4. Bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran nimmt **5** rasch 1 Mol H₂ auf, wobei eine Verbindung **6** der Zusammensetzung C₂₄H₂₀Cl₂O entsteht.

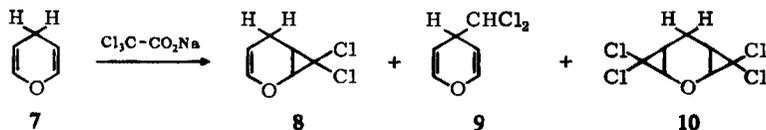
Das Pyranderivat **4** hat also mit CCl₂ das Additionsprodukt **5** ergeben. Ein Produkt einer Einschleibsreaktion wurde hier nicht gefunden.

Analog verläuft die Reaktion von **4** mit Dibromcarben.

Die Spektren des kristallinen Additionsproduktes **5a**, C₂₄H₁₈Br₂O, sind denen der Verbindung **5** so ähnlich, daß kein Zweifel an der Oxa-norcaren-Struktur besteht.

Alle Versuche, aus **5** bzw. **5a** in Analogie zu der von Schweizer und Parham³⁾ beschriebenen Reaktion **2**→**3**, HCl bzw. HBr abzuspalten, um zum 3-Chlor- bzw. 3-Brom-2.5.7-triphenyl-oxepin zu gelangen, führten nicht zum Erfolg. Die Halogenwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Basen gelingt erst bei 180°. Das Reaktionsprodukt ist so schwer flüchtig, daß es aus der basischen Lösung nicht herausdestilliert werden kann, und somit vollständig verharzt.

Bei der Dichlorcarben-Reaktion mit dem von Strating, Keijer, Molenaar und Brandsma⁵⁾ synthetisierten, sehr empfindlichen, unsubstituierten 4*H*-Pyran (**7**) erhält man in 1.2-Dimethoxy-äthan bei 70° mit Na-Trichloracetat eine farblose Flüssigkeit der Zusammensetzung C₆H₆Cl₂O. Durch schonende präparative Gaschromatographie läßt sie sich in die Komponenten **8** und **9** im Verhältnis 1.25:1 zerlegen. Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Chromatographie an Silicagel noch eine dritte Substanz **10** der Zusammensetzung C₇H₆Cl₄O isoliert werden.



Die Konstitution 7.7-Dichlor-2-oxa-norcaren-(3) (**8**) (Sdp.₁₂ 77°) ergibt sich durch die Hydrierung mit 1 Mol H₂ zum Dichlor-oxa-norcaran **2**, aus dem durch Abspaltung von 1 Mol HCl das von Schweizer und Parham³⁾ beschriebene 6-Chlor-2.3-dihydro-

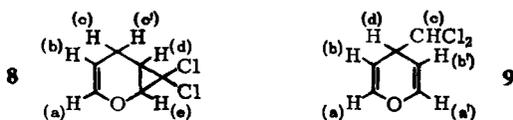
*) *Ann. b. d. Korr. am* 3. 6. 66: Daß das H an C-6 praktisch nicht mit dem H an C-5 koppelt, könnte darauf beruhen, daß der Oxacyclohexen-Ring nahezu eben ist, so daß der Winkel zwischen den beiden Protonen an C-5 und C-6 nahe an 90° kommt. Dann müßte auch der Cyclopropan-Ring in **5** in *trans*-Stellung zur Phenylgruppe an C-5 stehen.

5) J. Strating, J. H. Keijer, E. Molenaar und L. Brandsma, *Angew. Chem.* 74, 465 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 399 (1962).

oxepin (**3**) entsteht. Das IR-Spektrum von **8** enthält die charakteristischen Absorptionen der Vinyläther (1665 und 1253/cm) und des Cyclopropanringes (1015 und 830/cm). Völlig im Einklang mit Formelbild **8** steht auch das NMR-Spektrum mit Multipletts bei 3.5 (a), 5.2 (b), 7.7 (c + c'), 8.0 (d) und einem Dublett bei 5.95 τ (e), Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2 : 1 : 1.

Das chemische Verhalten von **8** ähnelt dem des Dihydropyrans, d. h. die extreme Empfindlichkeit der Pyrane gegenüber Säuren ist nicht mehr vorhanden. Das Halogen ist sehr fest gebunden und kann nicht mit äthanolischer AgNO₃-Lösung gefällt werden.

9 (Sdp.₁₂ 75°) nimmt bei der Hydrierung 2 Mol H₂ auf und ist an seinem Divinyläther-Dublett bei 1665, 1620/cm im IR leicht als Derivat des γ -Pyrans zu erkennen. Im NMR-Spektrum treten 4 Resonanzsignale auf, in τ -Werten bei 3.17 (a.a', Multipl.), 4.8 (b.b', Multipl.), 6.4 (d, Multipl.), 4.3 (c, Dubl.), Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1 : 1. Daraus ergibt sich die Konstitution 4-Dichlormethyl-4*H*-pyran (**9**).

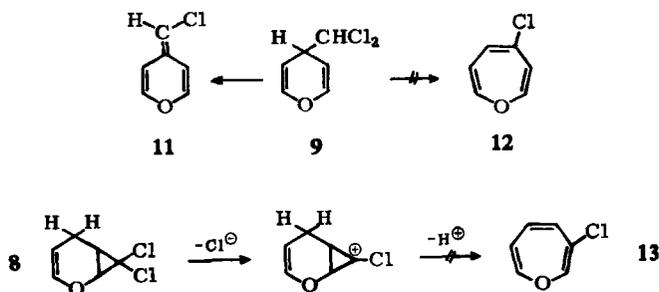


Im Gegensatz zu **8** polymerisiert **9** mit verd. Säuren augenblicklich, ist bei Raumtemperatur nicht haltbar und gibt das Halogen leicht (als Halogenwasserstoff) ab.

10 erweist sich als 4.4.8.8-Tetrachlor-2-oxa-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan.

Hierfür sprechen Elementaranalyse und IR-Spektrum. Es besitzt keine Absorption im =C—O—C— bzw. =C—O—C-Schwingungsbereich, aber die „normale Ätherbande“ (1250/cm) und starke Cyclopropanring-Absorptionen bei 1010 (Ringdeformation) und 835/cm. Im NMR-Spektrum findet man in Übereinstimmung mit dem Formelbild **10** keinen olefinischen Wasserstoff und nur drei Arten aliphatisch gebundener H-Atome im Verhältnis 2 : 2 : 2 (Dubl. 6.1, Multipl. 7.7 und 8.2 τ).

Aus **8** und **9** sollten bei einer HCl-Abspaltung Halogen-oxepine **12** und **13** entstehen können:



Erhitzt man **8** oder **9** in Chinolin, Diäthylanilin oder Pyridin oder läßt man in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Basen Silbernitrat auf die Substanzen einwirken, so lassen sich zwar Cl-Ionen nachweisen, aber keine Oxepinderivate oder Chlorphenole. Der größte Teil der Substanz polymerisiert, dabei zersetzt sich das 4-Dichlormethylpyran **9** wesentlich schneller als das bicyclische Produkt **8**.

Einige Produkte aus Ringöffnungsreaktionen werden z. Z. noch näher untersucht.

An einer Kontaktmasse aus Na-Methylat auf Silicagel (für Chromatographie) und Glaswolle oder an Natronkalk läßt sich nur das 4-Dichlormethyl-pyran bei 250° und 10⁻³ Torr in der Gasphase dehydrohalogenieren. Durch fraktionierte Kondensation kann man das mit ca. 50% Ausbeute isolierbare Produkt **11** von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abtrennen.

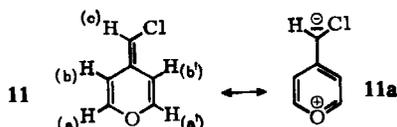
11 schmilzt etwa bei -15°; oberhalb des Schmelzpunktes ist es eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich rasch zersetzt, oberhalb 0° unter heftigem Verpuffen. Auch in Lösung ist **11** bei Raumtemp. nicht haltbar, es entstehen dunkelrote Polymere, beim Verpuffen HCl und Verkohlungsprodukte.

An Pd-, Ni- oder Pt-Katalysatoren polymerisiert **11** selbst bei -40° in THF, Hexan oder Äthanol. Eine Hydrierung ist uns deshalb nicht gelungen.

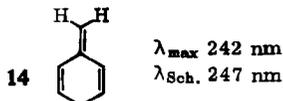
Das IR-Spektrum zeigt Absorptionen bei 3074 (=C-H-Valenzschwingung), 1660 (-C=C-O-Valenz) und 1256/cm (C-O-C für Vinyl- bzw. Divinyläther).

Im NMR-Spektrum (CS₂, -30°) findet man zwei nahe beieinander liegende Dubletts bei 3.47 bzw. 3.63 τ, Quartetts bei 4.10 und 4.42 τ und ein Singulett bei 4.87 τ, alle im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1 : 1, also 5 verschiedene rein olefinisch gebundene Wasserstoffatome.

In Struktur **11** sollten die Resonanzlinien für die Protonen a' und b' durch das benachbarte Cl-Atom gegenüber a und b zu etwas niedrigeren Feldstärken verschoben sein. Man findet ein Dublett für a' (3.47 τ), dicht daneben das Dublett für a (3.63 τ). Ihre 6-Hz-Kopplung mit den beiden Protonen b und b' (4.42 und 4.10 τ) entspricht den von Brügel, Ankel und Krückeberg⁶⁾ gefundenen Werten (6-7 Hz) für *cis*-ständige Protonen an Divinyläthern. Eine zusätzliche 2.3-Hz-Aufspaltung im Signal der b,b'-Protonen muß einer Kopplung zwischen b und b' zugeschrieben werden, da sie an keiner anderen Stelle des Spektrums noch einmal auftritt. Proton c liefert ein Singulett (4.87 τ), welches im Vergleich zur Resonanzlinie der 4 anderen Wasserstoffe bei höherer Feldstärke liegt, denn die bipolare Grenzstruktur **11a** ist an der Elektronenverteilung in diesem Molekül stark beteiligt.



Die UV-Absorption (in n-Hexan) hat ihr Maximum bei 265 nm (log ε = 4.35), eine Schulter bei 259 nm (log ε = 4.32), ein Nebenmaximum bei 275 nm (log ε = 4.16) und eine Schulter bei 300 nm (log ε = 3.36). Berücksichtigt man den bathochromen Einfluß des Chlors und Sauerstoffs, so ist die große Ähnlichkeit mit dem von Plieninger und Maier-Borst⁷⁾ beschriebenen Spektrum des 1-Methylen-cyclohexadiens-(2.5) nicht zu übersehen:



⁶⁾ W. Brügel, Th. Ankel und F. Krückeberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1121 (1960).

⁷⁾ H. Plieninger und W. Maier-Borst, Angew. Chem. **75**, 1177 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 62 (1964); Chem. Ber. **98**, 2504 (1965).

Anhang: Pyrylium- und Thiopyryliumfluoroborat

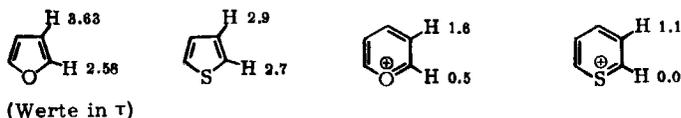
Im Zusammenhang mit den vorgenannten Untersuchungen wurden 4*H*-Pyran und 4*H*-Thiopyran durch Hydridabspaltung in das Pyrylium- bzw. Thiopyryliumfluoroborat übergeführt. Diese Reaktion ist inzwischen auch von *Degani*, *Fochi* und *Vincenzi*⁹⁾ beschrieben worden. Ergänzend teilen wir die NMR-Spektren dieser Verbindungen mit:

Beim Pyryliumfluoroborat sind die Resonanzsignale der Protonen in α , β - und γ -Stellung deutlich voneinander getrennt¹⁰⁾. Man findet für die α -Protonen ein Pseudodublett bei 0.5 τ , für die β -Protonen ein Multipllett bei 1.6 τ und für das γ -Proton ein Pseudodublett bei 0.8 τ . Die Kopplungskonstante $J_{\alpha\beta} = 4-5$ Hz ist nur etwa halb so groß wie $J_{\beta\gamma} = 8$ Hz.

Beim Thiopyryliumfluoroborat findet man nur noch zwei Resonanzsignale. Hier fällt die Absorption des γ -Protons mit der der β -Protonen zusammen (1.1 τ , Pseudosingulett), während die α -Protonen bei 0.0 τ absorbieren (Pseudosingulett).

In beiden Verbindungen sind die Resonanzsignale für die β -Protonen um 65 Hz gegenüber den α -Protonen nach höheren Feldstärken verschoben.

Der Vergleich der NMR-Werte des Furans und Thiophens mit denen des Pyrylium- und Thiopyryliumfluoroborats zeigt, daß der Sauerstoff im cyclisch konjugierten Furan die α -Position schwächer abschirmt als der Schwefel im analogen Bindungszustand (Thiophen):



Umgekehrt ist es im 3-bindingen Zustand, im Pyrylium- und Thiopyryliumfluoroborat. Hier wirkt der Sauerstoff stärker abschirmend als der Schwefel.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman-IR-4, die UV-Spektren mit dem Beckman DK-2, die NMR-Spektren mit dem Varian 60 und die Gaschromatogramme mit dem Perkin-Elmer F-6 I aufgenommen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2.4.6-Triphenyl-4*H*-pyran (4): 33.2 g (0.10 Mol) absolut trockenes, möglichst feinkristallisiertes 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat werden in 500 ccm Äther suspendiert und unter kräftigem Rühren mit einer äther. Lösung von *Phenylmagnesiumbromid* (aus 31.4 g (0.20 Mol) Brombenzol und 7.3 g (0.3 Mol) Magnesium in 150 ccm Äther) bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Lösung färbt sich rasch dunkel, ein Teil des Perchlorates verklebt und reagiert nicht weiter, etwa $\frac{3}{4}$ der Grignard-Lösung werden benötigt. Man dekantiert von dem braunen Bodenkörper, wäscht einmal mit 0.1*n* HCl, dreimal mit Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und

⁹⁾ J. *Degani*, R. *Fochi* und C. *Vincenzi*, *Gazz. chim. ital.* **94**, 203 (1964).

¹⁰⁾ Vgl. auch A. T. *Balaban*, G. R. *Bedford* und A. R. *Katritzky*, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 1646.

engt die Lösung i. Vak. ein. Im Kolben hinterbleibt ein rotes Öl, das an Silicagel (neutral, 1 Stde. bei 140° aktiviert) chromatographiert wird. Man eluiert mit Benzol, die 1. Fraktion des Eluates (ca. 400 ccm, farblos-hellgelb) wird eingeengt und mit etwas Äthanol verrieben; das *Triphenylpyran* kristallisiert in gelben Nadeln aus, Schmp. 111°, Ausb. 8 g (26%).

IR (in Nujol): 3030, 2900, 2840, 1680, 1640, 1600, 1490, 1440, 1370, 1330, 1280, 1180, 1157, 1100, 1070, 1045, 1025, 975, 910, 860, 845, 833, 760, 700/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 248 nm (log ϵ = 4.44).

NMR (Deuterobenzol): 2.84 (Sing., 15), 4.64 (Dubl., 2), 5.88 τ (Tripl., 1).

7.7-Dichlor-1.3.5-triphenyl-2-oxa-norcaren-(3) (5): In einen 100-ccm-Zweihalskolben füllt man im N₂-Gegenstrom 8.0 g (30 mMol) *2.4.6-Triphenyl-4H-pyran* (4), 11.1 g (60 mMol) *Na-Trichloracetat* und 16 g 1.2-Dimethoxy-äthan. Das orangegelbe Gemisch wird unter heftigem Rühren auf 85° erhitzt, wobei das Na-Salz unter CO₂-Entwicklung in 2¹/₂ Stdn. in Lösung geht. Zu dem schwarz-braunen Gemisch gibt man 200 ccm Äther, wäscht mit ca. 100 ccm Wasser, trocknet die organische Phase über Na₂SO₄, engt i. Vak. ein und chromatographiert das Öl in Benzol an Silicagel. Die farblose erste Zone wird mit Benzol eluiert. Man erhält ein zähes Öl, welches beim Verreiben mit einigen Tropfen Tetrahydrofuran erstarrt. Aus Petroläther 6 g (59%) farblose Kristalle, Schmp. 119°.

IR (KBr): 3020, 2900, 1650, 1320, 1290, 1220, 1180, 1140, 1050, 1030, 965, 897, 840, 827/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 267, 259 nm (log ϵ = 4.04, 4.06).

C₂₄H₁₈Cl₂O (393.3) Ber. C 73.45 H 4.62 Cl 18.07 Gef. C 73.29 H 4.51 Cl 18.01

7.7-Dichlor-1.3.5-triphenyl-2-oxa-norcaren (6): 786 mg (2 mMol) **5** in 8 ccm THF gibt man zu vorhydriertem Raney-Nickel in 25 ccm trockenem THF. Nach 3 Stdn. ist die ber. Menge H₂ verbraucht; man saugt vom Katalysator ab, engt ein und chromatographiert den öligen Rückstand in Petroläther an Silicagel. Die 1. Frakt. des Eluates enthält wenig Ausgangsprodukt, die 2. Frakt. kristallisiert aus Petroläther, Schmp. 148°, Ausb. 150 mg (19%).

IR (Nujol): 2990, 1230, 1128, 1080, 1050, 1025, 975, 883, 870, 848, 832/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 264, 258, 252 nm (log ϵ = 2.81, 2.9, 2.87).

C₂₄H₂₀Cl₂O (395.3) Ber. C 72.91 H 5.18 Cl 17.93 Gef. C 72.77 H 5.22 Cl 17.63

7.7-Dibrom-1.3.5-triphenyl-2-oxa-norcaren-(3) (5a): Wie bei **5** beschrieben, werden 3.0 g (10 mMol) *2.4.6-Triphenyl-4H-pyran* (4) mit 6.0 g (20 mMol) *Na-Tribromacetat* in 14 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan unter Stickstoff auf 80° erhitzt. Die Decarboxylierung erfolgt hier viel rascher als beim Salz der Trichloressigsäure, d. h. die Reaktion ist nach ca. 1/2 Stde. beendet. Nach der Chromatographie erhält man eine farblose Substanz, Schmp. 148°, Ausb. 1.4 g (30%).

IR (Nujol): 3020, 2900, 1650, 1315, 1280, 1210, 1181, 1135, 1090, 1070, 1045, 1032, 955, 880, 835/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 265, 258, 254 nm (log ϵ = 4.05, 4.07, 4.07).

C₂₄H₁₈Br₂O (482.2) Ber. C 59.80 H 3.73 Br 33.20 Gef. C 60.05 H 3.70 Br 33.36

Versuche zur Dehydrohalogenierung von **5** und **5a**

a) 2 mMol **5** bzw. **5a** wurden 30 Min. in 50 ccm *Dimethylanilin* auf 120° erhitzt; beim Abkühlen fiel *Dimethylanilin-hydrohalogenid* in geringer Menge aus. 50% des Ausgangsproduktes wurden durch Chromatographie zurückgewonnen, der Rest war unlösliches Polymerisat.

b) Nach 8 Stdn. kochen von 2 mMol **5** bzw. **5a** in 50 ccm Essigester und 2 mMol Triäthylamin gewann man 80% des Ausgangsproduktes zurück, der Rest der Substanz war polymerisiert.

c) 2 mMol **5** bzw. **5a** in 10 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan, 2 mMol AgBF₄ als Acetonitril-komplex und 2 mMol Triäthylamin wurden 24 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten; es fiel kein Silberhalogenid aus. Erwärmt man danach noch 30 Min. auf 80–85°, so färbte sich die Lösung tiefbraun. Neben Ausgangsmaterial (65%) wurde kein anderes Produkt isoliert.

4H-Pyran (7)

a) *Glutaraldehyd*: 1 kg einer käuflichen 25-proz. Lösung von Glutaraldehyd in Wasser wird 12 Stdn. in einem Flüssigkeitsextraktor mit 500 ccm CH₂Cl₂ extrahiert. Man trocknet kurz mit Na₂SO₄, dampft das Lösungsmittel ab und destilliert den Glutaraldehyd i. Vak.; Sdp.₁₃ 74–75°, 221 g (88%). Ein stark wasserhaltiger Vorlauf von ca. 30 ccm wird abgetrennt.

b) *Ringschluß mit HCl*: In die Lösung von 200 g frisch dest. *Glutaraldehyd* in 700–800 ccm trockenem CH₂Cl₂ leitet man bei –25° unter kräftigem Rühren rasch trockenen *Chlorwasserstoff* ein, wobei die Temperatur nicht über –15° steigen soll. Man läßt noch weitere 8 Stdn. bei ca. –40° stehen, erwärmt dann unter Rühren auf 0° (starke HCl-Entwicklung) und trennt im Scheidetrichter von Wasser ab. Die organ. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in ca. 200 ccm CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und i. Hochvak. ohne Kolonne destilliert. (Oberhalb 70° spaltet das entstandene *α,α'*-Dichlor-tetrahydropyran schon merkliche Mengen HCl ab und polymerisiert dann spontan.) Sdp._{0,01} 37–39°, 221 g (70%) Rohprodukt.

c) *4H-Pyran*: Ohne weitere Reinigung werden 50 g des Destillates, mit 200 g Diäthylanilin gemischt, in einem 500-ccm-Zweihalskolben bei ca. 50 Torr in ein auf 140° vorgeheiztes Ölbad gegeben. Sobald das Reaktionsgemisch etwa 110° erreicht, erfolgt spontane HCl-Abspaltung. Um ein Übersäumen zu verhindern, destilliert man das entstehende *4H-Pyran* über eine weite Vigreux-Kolonne ab. Mit dem Abklingen der Reaktion wird die Badtemp. bis zum Sdp. des Diäthylanilins erhöht. Das Rohprodukt wird in einer absolut trockenen Apparatur über eine Vigreux-Kolonne bei 12 Torr redestilliert. Sdp.₁₂ 0°, 21.3 g (80%).

7.7-Dichlor-2-oxa-norcareen-(3) (8) und 4-Dichlormethyl-4H-pyran (9): In einem 100-ccm-Dreihalskölbchen mit Rückflußkühler, Rührer und N₂-Überleitung werden unter N₂ 8.2 g (0.1 Mol) *4H-Pyran*, 27 g (0.15 Mol) *Na-Trichloracetat* und 25 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan vereinigt. Apparatur und Reagentien müssen absolut trocken sein. Es wird auf 80° erhitzt; nach wenigen Min. ist die CO₂-Entwicklung voll im Gange, wobei sich die Lösung schwarz färbt und NaCl ausfällt. Nach spätestens 2 Stdn. ist die CO₂-Entwicklung abgeklungen und damit die Umsetzung beendet. Man verdünnt mit 150 ccm Äther, wäscht rasch 3 mal mit je 50 ccm kaltem Wasser, trocknet 2 mal mit Na₂SO₄, engt i. Vak. ein und destilliert. Sdp.₁₂ 74–77° des Gemisches **8** und **9**; Ausb. 9 g (54%, bez. auf *4H-Pyran*).

C₆H₆Cl₂O (165.0) Ber. C 43.65 H 3.67 Cl 43.00 Gef. C 43.57 H 3.63 Cl 42.25

8 und **9** trennt man präparativ gaschromatographisch an einer 2-m-Säule (32 mm Innendurchmesser), 20% Siliconöl 550 auf Sterchamol, 120°, 1.5 l He/Min.

7.7-Dichlor-2-oxa-norcareen-(3) (8)

IR (Film): 3030, 2900, 2810, 1665, 1430, 1300, 1253, 1135, 1070, 1015, 990, 960, 900, 830, 730/cm.

UV (Äthanol): Keine Maxima, Anstieg zur Endabsorption bei 218 nm.

4-Dichlormethyl-4H-pyran (9)

IR (Film): 3030, 2800, 1665, 1620, 1250, 1200, 1090, 995, 920, 770, 740/cm.

UV (Äthanol): Keine Maxima, Anstieg zur Endabsorption bei 220 nm.

7.7-Dichlor-2-oxa-norcaran (2): 1.6 g (10 mMol) **8** in 15 ccm absol. Äthanol werden in einem Mikrohydriergefäß mit 1 ccm einer 0.2 m äthanol. H₂PtCl₆-Lösung und 100 mg A-Kohle ver-

einigt. Sobald die Apparatur mit H_2 gefüllt ist, läßt man unter kräftigem Rühren 1–2 ccm einer 1 *m* Lösung von $NaBH_4$ in Dioxan zutropfen (Methode analog *H. C. Brown* und *Ch. A. Brown*¹¹⁾). Die Hydrierung kommt sofort in Gang und ist nach 2½ Stdn. mit der Aufnahme von 1 Äquiv. H_2 beendet. Die völlig klare Lösung wird vom Katalysator abgetrennt, eingeeengt und destilliert: Flüssigkeit mit Sdp.₁₂ 83–85°, deren IR-Spektrum mit dem einer authent. Probe³⁾ übereinstimmt. Ausb. 1.5 g (90%).

4.4.8.8-Tetrachlor-2-oxa-tricyclo[5.1.0.0^{3.5}]octan (10): Der Destillationsrückstand aus der Umsetzung 4*H*-Pyran mit Na-Trichloracetat wird in möglichst wenig Benzol an Silicagel chromatographiert. Beim Einengen kristallisiert **10** aus. Nach Sublimation bei 90°/10⁻³ Torr Schmp. 101°, Ausb. 750 mg (3%).

$C_7H_6Cl_4O$ (247.9) Ber. C 33.96 H 2.44 Cl 57.20 Gef. C 34.04 H 2.64 Cl 57.82

IR (Nujol): 3000, 2900, 2840, 1430, 1300, 1250, 1175, 1100, 1075, 1010, 950, 880, 835, 795/cm.

UV (Äthanol): Von 240 bis 218 nm linearer Anstieg zur Endabsorption.

4-Chlormethylen-pyran (11): An einem 50-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter schließt man über ein Kniestück ein Glasrohr von 32 mm Durchmesser und 30 cm Länge an. Das andere Ende des Rohres führt über einen Vorstoß mit 4 hintereinandergeschalteten Fallen von je 10 ccm Fassungsvermögen zur Hochvakuumpumpe. Das Glasrohr füllt man bis zur Hälfte mit 50–60 g Natronkalk und heizt es unter Vakuum in einem Ofen auf 250–280° auf. Der Natronkalk gibt dabei große Mengen (10–20 g) Wasser ab und wird solange i. Hochvak. ausgeheizt (2–4 Stdn.), bis eine trockene Falle bei –70° nicht mehr mit Wasser beschlägt. Jetzt wird in Verlängerung des Kontaktrohres ein gerades Trockenrohr (5 cm $MgClO_4$) gleicher Weite angefügt und hinter diesem die Kette der 4 Fallen wieder angeschlossen. Die versuchsreihe Apparatur besteht also aus einem Verdampfungskölbchen mit hochvakuumdichtem Tropftrichter, 240–250° heißem Kontaktrohr (gefüllt mit ausgeheiztem Natronkalk), Trockenrohr und 4 ganz trockenen Kühlfallen in Bädern von 0; 0; –75 und –190°.

Nun läßt man bei 10⁻³ Torr langsam 1.6 g (10 mMol) 4-Dichlormethyl-4*H*-pyran (**9**) in den 50–80° heißen Kolben so tropfen, daß nie mehr als 1 Tropfen Substanz im Kolben ist. In den beiden Fallen von 0° schlägt sich nicht umgesetztes Ausgangsprodukt nieder, Falle 3 enthält das Reaktionsprodukt **11** (40–60%), in der letzten Falle sind bei Verwendung von Natronkalk nur Spuren von **11** zu finden. Benutzt man statt Natronkalk 0.7 Mol Na-Methylat auf 6 g Glaswolle und 35 g Silicagel (für Chromatographie), so schlägt sich in der letzten Falle immer etwas Methanol nieder.

An 50–60 g Natronkalk können kaum mehr als 1.5–2 g **9** umgesetzt werden; bei größeren Mengen tritt keine HCl-Abspaltung mehr ein. Nach beendeter Reaktion läßt man in die evakuierte Apparatur bis zum völligen Druckausgleich trockenen Stickstoff einströmen, nimmt dann Falle 3 unter Stickstoff ab, verschließt sie sofort und bewahrt sie unter Trockeneis auf.

Das IR-Spektrum wurde von 2.5–7.5 μ in CCl_4 , von 7.5–15 μ in CS_2 bei –30° in einer thermostatisierbaren 1-cm-Küvette mit evakuierten Doppelfenstern gemessen: 3074, 1660, 1390, 1256, 1206, 1186, 1030, 1007, 906, 835, 750, 710/cm.

Eine quantitative C,H-Bestimmung gelang nicht, da die Substanz oberhalb 0° spontan zerfällt. Die Werte der Cl-Analyse schwankten zwischen 24.5 und 29% (ber. 27.65) bei Einwaagen um 100 mg.

4*H*-Thiopyran (15): 50 g (0.5 Mol) frisch dest. *Glutaraldehyd* werden in 500 g trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Bei 0 bis 5° leitet man 17 g (0.5 Mol) trockenen *Schwefelwasserstoff* ein, kühlt anschließend auf –25° und sättigt mit HCl. Aufarbeitung und Dehydrohalogenierung erfolgen wie bei der Darstellung von 4*H*-Pyran. Ausb. 25 g (51%), Sdp.₁₂ 36°.

¹¹⁾ *H. C. Brown* und *Ch. A. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1494 (1962).

7.7-Dichlor-2-thia-norcaren-(3) (**16**): 11 g (0.11 Mol) 4*H*-Thiopyran, 40 g (0.18 Mol) Natriumtrichloracetat und 25 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan werden unter Stickstoff bei kräftigem Rühren solange auf 80° erhitzt, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist. Man verdünnt mit 100 ccm Äther, filtriert vom NaCl ab, verdampft das Lösungsmittel und destilliert i. Vak.; Sdp._{0.2} 75–80°, 3 g (15%). Die Gaschromatographie (2m-Säule, 20-proz. Siliconöl 550 auf Sterchamol, 150°) zeigt ein Gemisch von **16** und **17** im Verhältnis 5.7:1.

Nach kurzem Aufkochen mit äthanol. AgNO₃-Lösung trennt man von AgCl ab, destilliert und erhält ein farbloses Öl mit Sdp._{0.2} 76–80°, gaschromatographisch reines **16**.

C₆H₆Cl₂S (181.0) Ber. C 39.75 H 3.34 Cl 39.40 S 17.69
Gef. C 39.52 H 3.44 Cl 40.53 S 16.39

IR (Film): 3030, 2900, 2840, 1620, 1423, 1335, 1312, 1263, 1112, 1088, 1066, 1013, 961, 919, 900, 857, 811, 782, 757, 728, 700/cm.

4.4.8.8-Tetrachlor-2-thia-tricyclo[5.1.0.0^{3.5}]octan (**18**): Die nicht flüchtigen Bestandteile aus der vorstehenden Umsetzung werden in Petroläther an Silicagel chromatographiert. Nach dem Einengen erhält man **18** in farblosen Kristallen. Schmp. 171°, 2.9 g (10%).

C₇H₆Cl₄S (264.0) Ber. C 31.84 H 2.27 Cl 53.70 S 12.15
Gef. C 32.23 H 2.47 Cl 53.96 S 12.20

IR (KBr): 3035, 2925, 1431, 1312, 1292, 1253, 1115, 1069, 1015, 898, 850, 789/cm.

7.7-Dichlor-2.2-dioxo-2-thia-norcaren-(3) (**19**): 1.5 g (8.3 mMol) **16** werden in 30 ccm Eisessig bei 15° mit 5 ccm 30-proz. (40 mMol) wäbr. Wasserstoffperoxid 4 Stdn. gerührt. Nach dem Einengen bleibt ein gelbbraunes Öl zurück, das mit einigen Tropfen Wasser erstarrt. Aus Isopropylalkohol farblose Nadeln, Schmp. 91.5°, 600 mg (34%).

C₆H₆Cl₂O₂S (213.1) Ber. C 33.8 H 2.82 Cl 33.2 S 15.0
Gef. C 34.10 H 3.03 Cl 32.78 S 14.76

IR (KBr): 3050, 3025, 2900, 1639, 1419, 1354, 1299, 1281, 1241, 1209, 1180, 1122, 1080, 1066, 1022, 940, 932, 858, 830, 814, 772, 688/cm.

4.4.8.8-Tetrachlor-2.2-dioxo-2-thia-tricyclo[5.1.0.0^{3.5}]octan (**20**): Zu einer Suspension von 1.3 g (5 mMol) **18** in 30 ccm Eisessig tropft man 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid (40 mMol) und rührt 4 Stdn. bei Raumtemperatur. Die beim Einengen ausfallenden Kristalle kommen aus Eisessig mit Schmp. 229°, 950 mg (65%).

C₇H₆Cl₄O₂S (296.0) Ber. C 28.40 H 2.03 Cl 47.80 S 10.81
Gef. C 28.47 H 2.29 Cl 47.33 S 10.61

IR (KBr): 3020, 1316, 1128, 1082, 1011, 922, 863, 804, 762/cm.