

Hans Plieninger und He Duck Mah

Notiz über einige Reaktionen des Pyron-(2)-carbonsäure-(3)-äthylesters

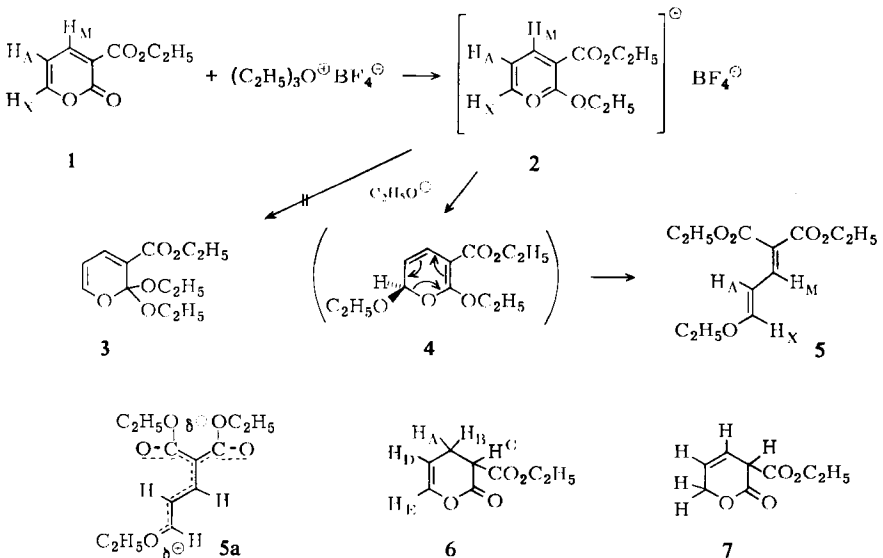
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 7. März 1972)

Bei der Umsetzung von Pyron-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (**1**)¹⁾ mit Triäthylxoniumtetrafluorborat entsteht das Pyryliumsalz **2**. Im NMR-Spektrum des Pyrons **1** (CCl₄) erkennt man drei Gruppen olefinischer Signale, die wir folgendermaßen zuordnen: H_A δ = 6.39, H_M 7.72, H_X 8.08. Das H_X-Signal ist durch den Ringsauerstoff, das H_M-Signal durch die Konjugation mit den beiden Estergruppen nach niedrigem Feld verschoben. Die H_A-Resonanz liegt im Bereich heterocyclischer Aromaten. Jedes Proton gibt zwei Dubletts ($J_{AX} = 7$ Hz, $J_{MA} = 5$ Hz, $J_{XM} = 2.7$ Hz).

Bei der Umwandlung von **1** in das Pyryliumsalz **2** erkennt man im NMR-Spektrum (CDCl₃) das Hinzukommen einer OC₂H₅-Gruppe durch ein zweites Quartett (2H) und ein zweites Triplet (3H) bei wesentlich tieferem Feld als für die Protonen der Estergruppe. Die Signale von H_M und H_X sind nur geringfügig verschoben, die Kopplungskonstanten geblieben. Man erkennt, daß die Umwandlung des Pyronesters **1** in das Pyryliumsalz **2** keine wesentliche Änderung des NMR-Spektrums der vinylicischen Protonen zur Folge hat.

Bei der Umsetzung von **2** mit Natriumäthylat erhält man nicht, wie erwartet, das Lactonacetal **3**, sondern das bekannte¹⁾ 4-Äthoxy-1.1-bis-äthoxycarbonyl-butadien-(1.3) (**5**). Man



¹⁾ T. B. Windholz, H. Peterson und G. J. Kent, J. org. Chemistry 28, 1443 (1963).

darf annehmen, daß sich zuerst $^{\ominus}\text{OC}_2\text{H}_5$ in 6-Stellung zu **4** addiert, das sich durch Valenzisomerisierung zu **5** öffnet. Dieses Butadienderivat zeigt ebenfalls ein AMX-Spektrum. Man beobachtet jedoch eine starke Verschiebung der H_M - und H_X -Signale nach niedrigeren δ -Werten und eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{AM} sowie das Verschwinden der Kopplung $\text{H}_M - \text{H}_X$. Es überrascht, daß die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen $\text{H}_A - \text{H}_X$ gleich groß ist wie die der über die Einfachbindung koppelnden $\text{H}_A - \text{H}_M$.

Nimmt man an, daß sich die OC_2H_5 -Gruppe bei der (disrotatorischen) Ringöffnung infolge sterischer Einwirkungen nach „außen“ öffnet, so sollte die *trans*-Verbindung **5** entstehen. Die geringe Kopplungskonstante $\text{H}_A - \text{H}_X$ und die gleich hohe Kopplungskonstante für $\text{H}_M - \text{H}_A$ erklären wir durch Substituenteneinflüsse, die bewirken, daß die π -Elektronen wie in **5a** „verschmiert“ vorliegen, *cis-trans*-Isomerisierungen und damit die Bildung des thermodynamisch bevorzugten Produktes erleichternd.

Bei der Behandlung von **1** mit LiAlH_4 in Äther erfolgt keine Reduktion. Mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ erhielten wir unter „1,4-Addition“ (H^{\ominus} am β -C-Atom) das Lacton **6**. Überraschenderweise bleibt also die Estergruppe erhalten. Das NMR-Spektrum schließt die isomere Verbindung **7** aus. Besonders charakteristisch ist das Triplett bei $\delta = 3.6$ (H) für H_C ; ein Signal an der gleichen Stelle findet sich bei Malonsäure-diäthylester.

Die Befunde demonstrieren erneut die Vielfältigkeit nucleophiler Additionen am Pyronmolekül^{2,3)}.

Herrn Dr. G. Ege und Dr. H. Friebolin danken wir für die Diskussion der NMR-Spektren.

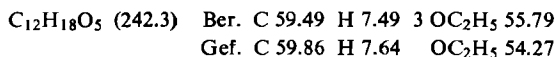
Beschreibung der Versuche

NMR-Spektrum des Pyron-(2)-carbonsäure-(3)-äthylesters (1) in CCl_4 (δ -Werte): t 1.3 (CH_3), q 4.3 (OCH_2); dd 6.35, 6.44 (H_A); dd 7.75, 7.80 (H_M); dd 8.07, 8.10 (H_X); $J_{AX} = 7$, $J_{MA} = 5$, $J_{MX} = 2.7$ Hz.

2-Äthoxy-3-äthoxycarbonyl-pyrylium-tetrafluorborat (2): Man rührt 19 g (0.1 Mol) *Triäthylloxoniumtetrafluorborat* mit 17 g (0.1 Mol) *Pyron-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (1)*¹⁾ 24 Stdn. bei 20°. Für die Messung des NMR-Spektrums löst man eine Probe des Reaktionsgemisches in CDCl_3 .

NMR (δ -Werte): t 1.4 (CH_3); t 1.65 (CH_3); q 4.3 (OCH_2); q 4.9 (OCH_2); dd 6.36, 6.45 (H_A); dd 7.71, 7.75 (H_M); dd 8.16, 8.22 (H_X).

Umsetzung von 2 mit Natriumäthylat: Die Lösung der vorstehend erhaltenen Mischung in 20 ccm Methylenchlorid tropft man in eine *Natriumäthylat*-Lösung aus 2.3 g (0.1 g-Atom) *Natrium* in 45 ccm *Äthanol*, rührt 1 Stde., verdünnt mit wäbr. *Natriumcarbonat*-Lösung und extrahiert mit Äther. Die Ätherphase wird mehrfach mit Wasser geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Bei $\text{Sdp.}_{-0.01}$ 108–113° gehen 7.03 g (29%) über, n_D^{25} 1.495. Die Verbindung stimmt im NMR-Spektrum gut mit *4-Äthoxy-1,1-bis-äthoxycarbonyl-butadien-(1,3) (5)*¹⁾ überein.



NMR (CDCl_3 , δ -Werte): m zentriert bei 1.3 (3 CH_3); m 3.8–4.5 (3 OCH_2); dd 6.1, 6.3 (H_A); d 7.1, 7.2 (H_M); d 7.32, 7.52 (H_X).

Auch mit festem *Natriumäthylat* erhält man **5**, allerdings in schlechter Ausbeute.

²⁾ R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber. **94**, 1784, 1795 (1961).

³⁾ K. Yamada, Bull. chem. Soc. Japan **35**, 1329 (1962).

3.4-Dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (6): Zu einer Suspension von 1.5 g (40 mMol) $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren 5.3 g (40 mMol) $AlCl_3$ in 50 ccm absol. Äther. Nachdem die Reaktion beendet ist, gibt man innerhalb von 2 Stdn. zu dem Addukt 3.4 g (40 mMol) des Esters **1** in 100 ccm absol. Äther, rührt bei 20° weitere 2 Stdn., versetzt dann langsam mit Essigester unter Kühlung, um überschüss. $LiAlH_4$ zu zerstören, gibt auf Eiswasser und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 1.37 g eines gelblichen Öls, dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel, Petroläther/Äther 8 : 3) nahezu rein. Zur Analyse wird auf der Dünnschichtplatte getrennt.

$C_8H_{10}O_4$ (170.2) Ber. C 56.47 H 5.93 Gef. C 56.60 H 6.08

NMR ($CDCl_3$, δ -Werte): t 1.28 (CH_3); m 2.5–2.85 ($H_A + H_B$); t 3.6 (H_C); q 4.21 (OCH_2); m 5.32 (H_D); d 6.51 (H_E).

[76/72]