

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XII¹⁾

Synthese von Pyryliumsalzen aus δ -chlorsubstituierten *cis*-Pentadienonen mit Lewis-Säuren

Alfred Roedig* und Hans Arnd Renk

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 17. September 1973

Die Pentadienone **1a, b** oder die Säurechloride **1c, d** ergeben mit Lewis-Säuren (SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 , FeCl_3) in CS_2 -Lösung bei Raumtemperatur die Pyryliumsalze **2a–c**. Diese sind durch die Chlorsubstitution destabilisiert und extrem feuchtigkeitsempfindlich. Mit Wasser gehen sie in die α -Pyrone **3a–c** über. Für die Reaktion **1** \rightarrow **2** wird eine α -Pyran-Zwischenstufe postuliert.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XII¹⁾

Synthesis of Pyrylium Salts from δ -Chlorosubstituted *cis*-Pentadienones with Lewis Acids

Treatment of the pentadienones **1a, b** or the acyl chlorides **1c, d** with Lewis acids (SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 , FeCl_3) in CS_2 -solution at room temperature yields the pyrylium salts **2a–c**. These are destabilized by the chlorine substitution and extremely sensitive to moisture. With water **2a–c** yield the α -pyrones **3a–c**. An α -pyrane intermediate is postulated for the reaction **1** \rightarrow **2**.

cis-Pentadienone, die in δ -Stellung ein H-Atom besitzen, lassen sich mit Tritylperchlorat unter Hydridabspaltung in Pyryliumsalze überführen²⁾. Die Pyrylium-Synthese aus *cis*-Pentadienonen gelingt unter der Wirkung von Lewis-Säuren auch, wenn sich in der δ -Position ein oder zwei Halogenatome befinden³⁾. Für den Ringschluß wurde in der erstgenannten Reaktion ein offenkettiges Carbenium-Ion verantwortlich gemacht. Aufgrund neuerer Erkenntnisse ist aber anzunehmen, daß die Pyryliumsalzbildung in beiden Fällen von dem im Gleichgewicht der Valenztautomerie befindlichen α -Pyran ausgeht, aus dem dann unter der Wirkung des Akzeptors ein Hydrid- oder Chlorid-Ion abgespalten wird⁴⁾. Für die δ -halogensubstituierten Pentadienone erbringen wir diesen Beweis an anderer Stelle⁵⁾. Hier soll lediglich auf die Arbeitsmethodik und die Eigenschaften einiger hochchlorierter Pyryliumsalze eingegangen werden.

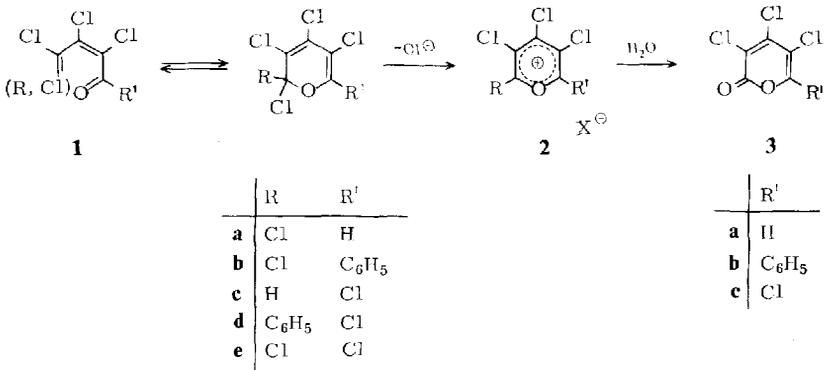
¹⁾ XI. Mittel.: A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ M. Siemyatycki und R. Fugnitto, Bull. Soc. Chim. France 1961, 538.

³⁾ Vorläufige Mittel.: A. Roedig, M. Schlosser und H. A. Renk, Angew. Chem. 78, 448 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 418 (1966).

⁴⁾ Mit HClO_4 -Eisessig lassen sich anscheinend auch *trans*- δ -Chlorpentadienone in Pyryliumsalze überführen, H. Hartmann und D. Förster, J. Prakt. Chem. 313, 1110 (1971). Offenbar ist hier die protonierte Form des *trans*-Ketons mit der des *cis*-Ketons im Gleichgewicht, die die valenzisomerisierende Spezies darstellt und nach dem Ringschluß HCl abspaltet.

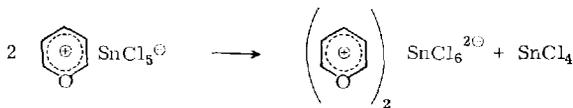
⁵⁾ A. Roedig, H. A. Renk und V. Schaal, Chem. Ber. 107 (1974), im Druck.



cis-2,3,4,5,5-Pentachlor-2,4-pentadienal (**1a**)⁶⁾ und *cis*-2,3,4,5,5-Pentachlor-1-phenyl-2,4-pentadien-1-on (**1b**), nicht aber sein *trans*-Isomeres⁷⁾, setzen sich in CS₂-Lösung mit den Lewis-Säuren SnCl₄, TiCl₄, SbCl₅ und FeCl₃ bei 50°C zu den sehr wasserempfindlichen Pyryliumsalzen **2a** und **b** um. Die gleichen Pyryliumsalze entstehen auch aus den Säurechloriden **1c** und **d** in CS₂-Lösung bei allerdings wesentlich längeren Reaktionszeiten in schlechterer Ausbeute. Die extrem feuchtigkeitsempfindlichen Perchloropyryliumsalze **2e** bilden sich aus dem Säurechlorid **1e** nur bei längerem Erhitzen mit den flüssigen Lewis-Säuren auf 100°C. Sämtliche Salze färben sich an feuchter Luft rasch grau oder zerfließen unter Dunkelfärbung. Mit Wasser gehen sie in die bekannten α -Pyrone **3a**–**c** über, die von anderen Zersetzungsprodukten begleitet sind.

Die Isolierung der Salze gelingt mit der im exp. Teil beschriebenen Arbeitstechnik. Zur Elementaranalyse können sie nur gebracht werden, wenn sie bereits aus der Reaktionslösung absolut rein auskristallisieren, was in der Regel nur für Chlorostannate und Chlorotitanate zutrifft. Als Lösungsmittel ist CS₂, dem im Falle des FeCl₃ etwas Äther zugesetzt wird, am besten geeignet. Eine nachträgliche Reinigung ist wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nicht möglich.

Mit überschüssigem SnCl₄ scheiden sich zunächst die Pentachlorostannate ab, die sich in Berührung mit CS₂ zum Teil in die Hexachlorostannate umwandeln:



Die gleiche Folgereaktion wurde auch bei einigen Titanaten beobachtet.

Bei Säurechloriden ist der Pyran-Zwischenstufe offenbar noch ein lockerer Additions-komplex mit der Lewis-Säure vorgelagert. Mit SbCl₅ in CS₂ bei Raumtemperatur konnte aus **1d** ein ockerfarbiges und aus **1e** ein grünstichig gelbes äußerst hygroskopisches Addukt isoliert werden, dessen IR-Spektrum keine C=O-Bande aufweist. Beim Erwärmen wandeln sich diese Addukte allmählich in die Pyryliumsalze um. In wäßr. Medium bilden sich die zugehörigen Carbonsäuren.

⁶⁾ A. Roedig, R. Kohlaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966).

⁷⁾ A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. **102**, 1610 (1969).

Bekanntlich tragen Alkylsubstituenten in γ - und besonders in α -Stellung wesentlich zur Stabilisierung der positiven Ladung des Pyrylium-Ions bei. Dies drückt sich in den IR-Spektren in einer Verschiebung der charakteristischen C—C-Ringschwingungen im Bereich von 1450—1650 cm^{-1} zu höheren Frequenzen aus⁸⁾. Von Chlorsubstituenten ist dagegen ein destabilisierender Effekt auf den Pyryliumkern zu erwarten, was in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden auch aus der Lage der betreffenden Banden in den IR-Spektren von **2a**—**c** bei erheblich niedrigeren Frequenzen hervorgeht.

Für das unsubstituierte Pyrylium-Ion wird in der Lit.⁸⁾ angegeben $\nu_{\text{C—C}}$: 1620 (vs), 1557 (m), 1474 (vvs) und 1412 cm^{-1} (sh). Das IR-Spektrum von **2a** (X = SnCl_5) (in Nujol) zeigt $\nu_{\text{C—C}}$ 1560 (s), 1468 (m), 1400 (vs) und 1348 cm^{-1} (m). Auch in **2c** (X = SnCl_5) treten in diesem Bereich vier Banden auf, die aber etwas kürzerwellig liegen: 1590 (w), 1520 (s), 1465 (s), 1370 cm^{-1} (vs). Das IR-Spektrum von **2b** (X = SnCl_5) ist mit 1600 (m), 1548 (vs), 1497 (w), 1466 (s), 1408 (vs), 1381 (sh) und 1362 cm^{-1} (sh) wesentlich bandenreicher, weil die Gerüstvalenzschwingungen des α -Phenylsubstituenten hinzukommen, denen vermutlich die Banden von jeweils niedrigerer Intensität zuzuordnen sind⁸⁾. **2c** weicht insofern von den übrigen Pyryliumsalzen ab, als es im Gebiet von 700—1000 cm^{-1} nur zwei starke Banden besitzt (712 und 840 cm^{-1}). Bei **2a** sind es vier mittelstarke Banden (710, 793, 868 und 906 cm^{-1}), bei dem phenylsubstituierten **2b** naturgemäß noch mehr.

Möglicherweise beruht die bekannte Pyrylium-Synthese von R. R. Schmidt⁹⁾ aus Phenylacetylen mit Carbonsäurechloriden bzw. β -Chlorvinylketonen in Gegenwart von SnCl_4 , für die kein Mechanismus angegeben wird, auf dem gleichen Prinzip wie die unsrige. Der Unterschied bestünde dann nur darin, daß das den Pyranring schließende δ -halogensubstituierte Pentadienon bei Schmidt aus den Komponenten im Reaktionsmedium gebildet wird, während wir ein solches direkt einsetzen.

Die Arbeit wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, wofür wir hiermit bestens danken.

Experimenteller Teil

Allgemeines zur Darstellung der Pyryliumsalze: Alle Reagenzlösungen werden in der Glove-Box in trockener N_2 -Atmosphäre mit absolut trockenen Lösungsmitteln hergestellt. Die Reaktionen werden in einem Zweihalskolben ausgeführt, auf dem zu Beginn eine Umkehrfritte mit engporiger Filterplatte sitzt, die an beiden Enden einen Schliffkern mit zwei seitlichen Hähnen besitzt. Die zweite Kolbenöffnung wird durch einen Rückflußkühler mit Trockenrohr verschlossen. Alle Teile der Apparatur werden 24 h bei 150°C getrocknet. Man verdrängt die Luft mit trockenem Stickstoff und drückt die in der Glove-Box vermischten Reagenzlösungen möglichst rasch mit Stickstoff über die Fritte in das Reaktionsgefäß, so daß eine absolut klare Lösung entsteht. Dann setzt man an Stelle der Fritte einen Schliffstopfen ein und erhitzt auf die angegebene Temperatur. Nach beendeter Reaktion wird der Rückflußkühler durch eine Umkehrfritte ersetzt und das Satz durch Eindrücken von Stickstoff über diese abfiltriert und mehrmals mit trockenem Lösungsmittel nachgewaschen. Zur völligen Entfernung desselben wird die Fritte längere Zeit auf 0.01 Torr evakuiert und anschließend in der Glove-Box geöffnet.

⁸⁾ A. T. Balaban, G. D. Mateescu und M. Elian, *Tetrahedron* **18**, 1083 (1962).

⁹⁾ R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **98**, 334 (1965).

2,3,4,5-Tetrachlorpyryliumsalze 2a

a) *Pentachlorostannat* ($X = \text{SnCl}_5$): Aus 5,1 g (22 mmol) Aldehyd **1a**⁶⁾ in 50 ml CS_2 mit 8 g SnCl_4 nach 10 h bei 50°C, Ausb. 9,0 g (87%), oder aus 5,0 g (20 mmol) Säurechlorid **1c**⁶⁾ in 50 ml CS_2 mit 8 g SnCl_4 nach 4 Tagen bei 50°C, Ausb. 2,8 g (28%). Weißes Kristallpulver vom Zers.-P. 170–172°C.

$[\text{C}_5\text{HCl}_4\text{O}]\text{SnCl}_5$ (514,9) Ber. C 11,66 H 0,20 Cl 61,98 Gef. C 11,68 H 0,60 Cl 61,50

b) *Pentachlorotitanat* ($X = \text{TiCl}_5$): Aus 7,0 g (28 mmol) Aldehyd **1a** in 50 ml CS_2 mit 10 g TiCl_4 nach 24 h bei 50°C, Ausb. 5,7 g (46%) gelbbraune Kristalle vom Zers.-P. 161 bis 163°C.

$[\text{C}_5\text{HCl}_4\text{O}]\text{TiCl}_5$ (444,1) Ber. Cl 71,86 Gef. Cl 71,85

2,3,4,5-Tetrachlor-6-phenylpyryliumsalze 2b

a) *Pentachlorostannat* ($X = \text{SnCl}_5$): Aus 5,0 g (15 mmol) Keton **1b**⁷⁾ in 50 ml CS_2 mit 8 g SnCl_4 nach 14 h bei 50°C, Ausb. 4,1 g (46%), oder aus 10 g (30 mmol) Säurechlorid **1d**⁷⁾ in 50 ml CS_2 und 15 g SnCl_4 nach 4 Tagen bei 50°C, Ausb. 1,2 g (17%). Orangebraune Kristalle vom Zers.-P. 176–180°C.

$[\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}]\text{SnCl}_5$ (591,0) Ber. C 22,35 H 0,85 Cl 54,00 Gef. C 22,51 H 1,12 Cl 53,59

b) *Hexachlorostannat* ($X = \text{SnCl}_6$): 0,5 g **2b** (Pentachlorostannat) werden dreimal jeweils 2 h mit je 30 ml absol. CS_2 bei Raumtemp. geschüttelt. Ausb. 0,4 g gelbbraune Kristalle vom Zers.-P. 177–183°C.

$[\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}]_2\text{SnCl}_6$ (921,4) Ber. C 28,66 H 1,09 Gef. C 28,60 H 1,26

c) *Pentachlorotitanat* ($X = \text{TiCl}_5$): Aus 5,0 g (15 mmol) Keton **1b** in 50 ml CS_2 mit 8 g TiCl_4 nach 24 h bei 50°C, Ausb. 3,3 g (51%), oder aus 5,0 g (15 mmol) Säurechlorid **1d** in 50 ml CS_2 mit 8 g TiCl_4 in 6 Tagen bei 50°C, Ausb. 0,70 g (11%). Glänzende braune Nadeln vom Zers.-P. 136–142°C.

$[\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}]\text{TiCl}_5$ (520,2) Ber. Cl 61,35 Gef. Cl 61,15, 60,96

d) *Hexachlorotitanat* ($X = \text{TiCl}_6$): Durch dreimaliges je 2stdg. Schütteln von 1,5 g **2b** (Pentachlorotitanat) mit je 20 ml absol. CS_2 , Ausb. 0,60 g braune Kristalle vom Zers.-P. 118–125°C.

$[\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}]_2\text{TiCl}_6$ (850,6) Ber. Cl 58,37 Gef. Cl 57,73

e) *Tetrachloroferrat* ($X = \text{FeCl}_4$): Aus 8,0 g (24 mmol) Keton **1b** in 90 ml CS_2 mit 6 g wasserfreiem FeCl_3 in 10 ml absol. Äther nach 15 h bei 50°C. Ausb. 2,9 g (24%) grünliche Kristalle vom Zers.-P. 124–125°C.

Perchlorpyryliumsalze 2e

a) *Pentachlorostannat* ($X = \text{SnCl}_5$): Aus 10 g (35 mmol) Säurechlorid **1e**¹⁰⁾ mit 80 ml SnCl_4 nach 2 Tagen bei 100°C. Ausb. 3,9 g (21%) graues Kristallpulver, das an der Luft sofort HCl entwickelt.

$[\text{C}_5\text{Cl}_5\text{O}]\text{SnCl}_5$ (549,3) Ber. C 10,94 H 0,00 Cl 64,55 Gef. C 10,85 H 0,39 Cl 63,58

Pentachlorotitanat ($X = \text{TiCl}_5$): Aus 10 g (35 mmol) **1e** mit 80 ml TiCl_4 nach 2 Tagen bei 100°C. Ausb. 6,0 g (36%) gelbbraune Nadeln vom Zers.-P. 183–187°C.

$[\text{C}_5\text{Cl}_5\text{O}]\text{TiCl}_5$ (478,5) Ber. Cl 74,10 Gef. Cl 73,78

Hexachloroantimonat ($X = \text{SbCl}_6$): Aus 10 g (35 mmol) **1e** mit 80 ml SbCl_5 nach 4 Tagen bei 100°C. Rotbraune Kristalle vom Zers.-P. 57–60°C.

¹⁰⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 (1960).

Umwandlung in die Pyrone 3: Durch 1-2stdg. Rühren der Pyryliumsalze mit wenig Wasser, Ansäuern mit verd. Salzsäure und Ausäthern.

a) *3,4,5-Trichlor-2-pyron (3a):* Aus **2a** (X = SnCl₅ oder TiCl₅) nach Sublimation bei 0.1 Torr, Schmp. und Misch-Schmp. 99–101°C¹¹⁾.

b) *3,4,5-Trichlor-6-phenyl-2-pyron (3b):* Aus **2b** (X = SnCl₅ oder TiCl₅). Schmp. und Misch-Schmp. 112–113°C¹²⁾ (aus Benzin 90–110°C).

c) *Perchlor-2-pyron (3c):* Aus **2e** (X = SnCl₅, TiCl₅ oder SbCl₆) nach wiederholter Umkristallisation aus Benzin (90–110°C) und Sublimation bei 0.1 Torr, Schmp. 71–73°C (unrein) (Lit. 81.5–83.5°C)¹⁰⁾.

¹¹⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).

¹²⁾ A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962).