

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XIII<sup>1)</sup>

***cis*-Pentadienon-2*H*-Pyran-Valenzisomerisierung und sigmatrope [1,5]-Verschiebung.  
Stereoisomere 2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadienale**

Alfred Roedig\*, Hans-Arnd Renk, Viktor Schaal und Dieter Scheutzow

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

Eingegangen am 17. September 1973\*)

Die stereoisomeren Aldehyde **1a** und **b**, dargestellt aus den Säurechloriden **5a** bzw. **6a**, geben verschiedene Derivate mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbazid, aber die gleichen Pyridone **7a, b** und das gleiche Pyridin-*N*-oxid **12**. **12** wird in das *N*-Hydroxypyridon **11** und in die Pyridinderivate **13c** und **d** übergeführt. — In siedendem Tetrachlorkohlenstoff erfahren die Aldehyde **1a** und **b** eine quantitative Valenzisomerisierung zum Pyran **2**, das sich unter 1,5-Chlorverschiebung rasch in das stabile Pyran **3** umlagert. Der Reaktionsmechanismus wird durch spektroskopische und kinetische Untersuchungen belegt. **3** setzt sich mit Lewis-Säuren, Tritylperchlorat und Triäthylxonium-tetrafluoroborat bereits bei Raumtemperatur zu den Pyryliumsalzen **15** um. Die Hydrolyse von **1, 3** und **15** führt zu dem Pyron **9**.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XIII<sup>1)</sup>

***cis*-Pentadienone-2*H*-Pyran Valence Isomerization and [1,5]-Sigmatropic Rearrangement.**

**Stereoisomeric 2,3,4,5-Tetrachloro-5-phenyl-2,4-pentadienals**

The stereoisomeric aldehydes **1a** and **b**, prepared from the acyl chlorides **5a** or **6a**, yield different derivatives with 2,4-dinitrophenylhydrazine and semicarbazide but the same pyridones **7a, b** and the same pyridine *N*-oxide **12**. **12** is converted into the *N*-hydroxypyridone **11** and the pyridine derivatives **13c** and **d**. — On heating **1a** or **b** in boiling carbon tetrachloride a quantitative valence isomerization to the pyran **2** occurs. **2** rearranges rapidly by 1,5-chlorine shift into the stable pyran **3**. The reaction mechanism is confirmed by spectroscopic and kinetic measurements. According to the assigned structure **3** reacts at room temperature with Lewis acids, trityl perchlorate, and triethylxonium tetrafluoroborate to form the pyrylium salts **15**. Hydrolysis of **1, 3**, and **15** leads to the  $\gamma$ -pyrone **9**.

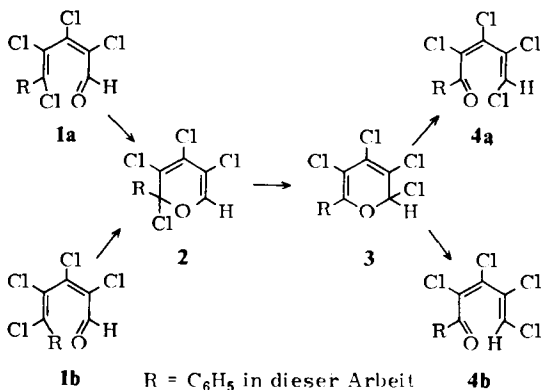
In der V. Mitteilung<sup>2)</sup> dieser Reihe wurde für die als 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung (1,5-PSV) bezeichnete thermische Umlagerung von *cis*-2,3,4,5,5-Pentachlor-2,4-pentadienal (**1**, R = Cl) zum 2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienoylchlorid (**4**, R = Cl) ein Reaktionsablauf über eine instabile 2*H*-Pyran-Zwischenstufe **2** experimentell begründet. Diesem Mechanismus zufolge, der in den weiteren Reaktions-

\*) Ergänzte Fassung eingegangen am 21. Januar 1974.

1) XII. Mitteilung: A. Roedig und H. A. Renk, Chem. Ber. 106, 3877 (1973).

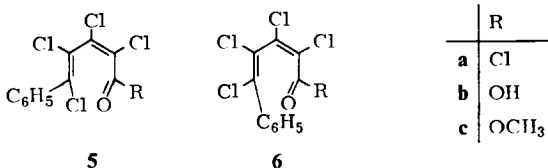
2) A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. 100, 2730 (1967). Die damalige Bezifferung der Pentadienkette mußte entsprechend den nun anzuwendenden IUPAC-Nomenklatur-Regeln in der Reihenfolge umgekehrt werden.

schritten eine Ringöffnung unter 1,5-Chlorverschiebung möglicherweise über eine zweite Pyran-Zwischenstufe **3** vorsieht, können Carbonsäurechloride nur entstehen, wenn die 5-Stellung des *cis*-Pentadienionsystems mit zwei Chloratomen besetzt ist. Befindet sich dort neben Chlor ein Alkyl- oder Arylsubstituent, dann sollte die Umlagerung eines Aldehyds **1** zu einem Keton **4** führen, unabhängig davon, ob die C<sup>4</sup>—C<sup>5</sup>-Bindung *trans*-(**1a**) oder *cis*-(**1b**) konfiguriert ist.



Über dementsprechende Untersuchungen an den stereoisomeren phenylsubstituierten Aldehyden **1a** und **b** und einige Reaktionen derselben wird im folgenden berichtet.

Als Ausgangsmaterial diente das aus der Umlagerung des *cis*-2,3,4,5,5-Pentachlor-1-phenyl-2,4-pentadienons hervorgehende Säurechloridgemisch, aus dem sich das *cis,trans*-Isomere **5a**, Schmp. 61°C, kristallin abscheidet<sup>3)</sup>. Dieses wurde über den Methylester **5c** durch Reduktion mit Lithiumalanat bei -70°C in **1a** übergeführt.



Da das flüssige *cis,cis*-Säurechlorid **6a** nicht rein erhältlich ist, wurde die zugehörige Säure **6b** mit Diazomethan zum Methylester **6c** umgesetzt und dieser wie zuvor zu **1b** reduziert.

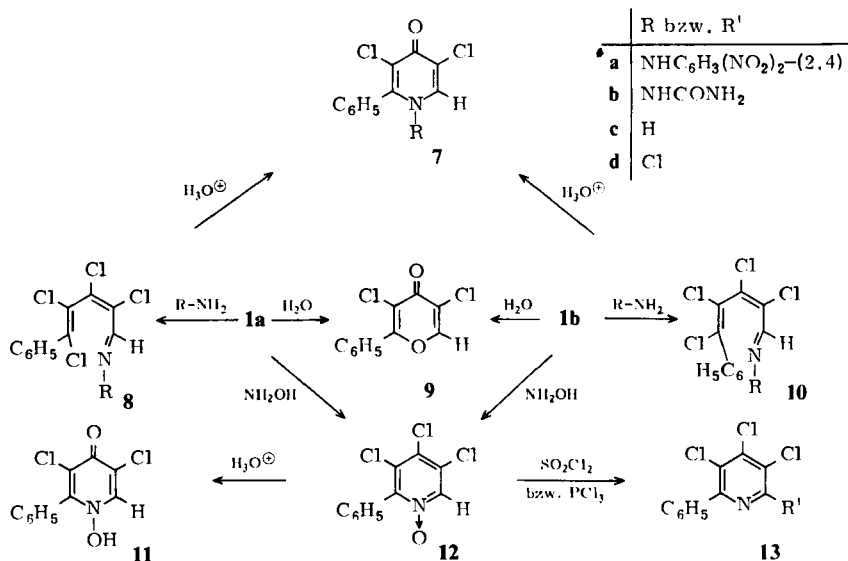
Die sterische Zuordnung der Säurechloride **5a/6a** und der Carbonsäuren **5b** (Schmp. 121°C) und **6b** (Schmp. 160°C) beruht auf Untersuchungen, die im Zusammenhang mit der Frage nach dem sterischen Ablauf der 1,5-PSV durchgeführt wurden<sup>4)</sup>.

Der über die Hydrogensulfitverbindung gereinigte flüssige *cis,trans*-Aldehyd **1a** ist wegen seiner Thermolabilität nicht destillierbar. Er erstarrt bei -75°C glasartig und ist nur unter strengem Feuchtigkeitsausschluß unterhalb von -30°C längere Zeit haltbar. Die mit einer Allylumlagerung verbundene Hydrolyse zum  $\gamma$ -Pyron **9** ist überaus begünstigt und spielt sich vermutlich an dem primär gebildeten Pyran **2** ab.

<sup>3)</sup> A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. **102**, 1610 (1969).

<sup>4)</sup> Dissertation H. A. Renk, Univ. Würzburg 1968; vgl. Lit.<sup>3)</sup> und zwar S. 1611 unten.

**1a** läßt sich mit Peressigsäure zu **5b** reoxidieren und zeigt im übrigen die vom Penta-chlorpentadienal bekannten Reaktionen<sup>5)</sup>. So gehen das 2,4-Dinitrophenylhydrazon **8a** und das Semicarbazon **8b** beim Erwärmen mit HCl/Eisessig in die Pyridonderivate **7a** bzw. **b** über. Mit Hydroxylamin entsteht aus **1a, b** sofort das Pyridin-*N*-oxid **12**, das sich mit Eisessig/Acetanhydrid in das Hydroxypyridon **11** und mit Phosphor-trichlorid in das Pyridinderivat **13c** überführen läßt. Sulfurylchlorid wirkt chlorierend und desoxygenierend auf **12**. Das resultierende Pyridinderivat **13d** war bekannt<sup>6)</sup>.



Das UV-Spektrum von **12** (in  $4.5 \cdot 10^{-1}$  M Äthanollösung) ist mit  $\lambda_{\max}$  218 nm ( $\log \epsilon$  3.9) und 254 (4.1) im Gesamthabitus sehr gut mit dem anderer Pyridin-*N*-oxide vergleichbar.

Der *cis,cis*-Aldehyd **1b** (Schmp. 65°C) kann analog **1a** gewonnen werden, indem man das Säurechloridgemisch **5a/6a** nach weitgehender Abtrennung des kristallinen **5a** mit Methanol behandelt und das Estergemisch, das nur noch etwa 10% **5c** enthält, mit Lithiumalanat reduziert. **1b** ist ebenso labil wie **1a**. Der Stereoisomerie entsprechend sind das Dinitrophenylhydrazon **10a**, das Semicarbazon **10b** und das Oxidationsprodukt mit Peressigsäure **6b** verschieden von den analogen Derivaten des Aldehyds **1a**. Die Cyclisierungsprodukte **7, 9** und **12** sind erwartungsgemäß identisch mit denen von **1a**. Allerdings ist das Dinitrophenylhydrazon **10a** thermisch wesentlich instabiler als **8a**. Der Pyridonringschluß von **10a** zu **7a** tritt schon in Chloroformlösung bei 40–50°C ein.

Die IR-Spektren der stereoisomeren Aldehyde **1a** (in kapillarer Schicht) und **1b** (in KBr) stimmen im Gebiet der Valenzschwingungen nahezu vollkommen überein (C–H  $\sim$ 2850  $\text{cm}^{-1}$  breite Bande, C=O 1704 bzw. 1695, C=C 1550–1560 aufgespalten, C–C<sub>aromat.</sub> 1445 und 1490 bzw. 1435 und 1475). **1b** zeigt, abgesehen von geringfügigen Verschiebungen einiger Bandenlagen, zwei zusätzliche schwache Frequenzen bei 1115 und 1025  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>5)</sup> A. Roedig, R. Kohlaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966).

<sup>6)</sup> A. Roedig, K. Grohe, D. Klatt und H. G. Kleppe, Chem. Ber. **99**, 2813 (1966).

Erhitzt man die Aldehyde unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, so verschwindet die C=O-Bande im IR-Spektrum bei **1a** in 2 h und bei **1b** in 3 h vollständig. Da auch nach 12stdg. Erhitzen keine neue C=O-Bande auftritt, können sich die Aldehyde nicht in die Ketone **4** umgelagert haben. Im C=C-Bereich erscheint eine neue Bande bei  $1621\text{ cm}^{-1}$ , die zum Schluß allein vorhanden ist. Daß die 1,5-PSV in diesem Fall auf einer Pyranstufe stehenbleibt, beweist die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Umlagerung im zugeschmolzenen Meßröhrchen (Abb. 1).

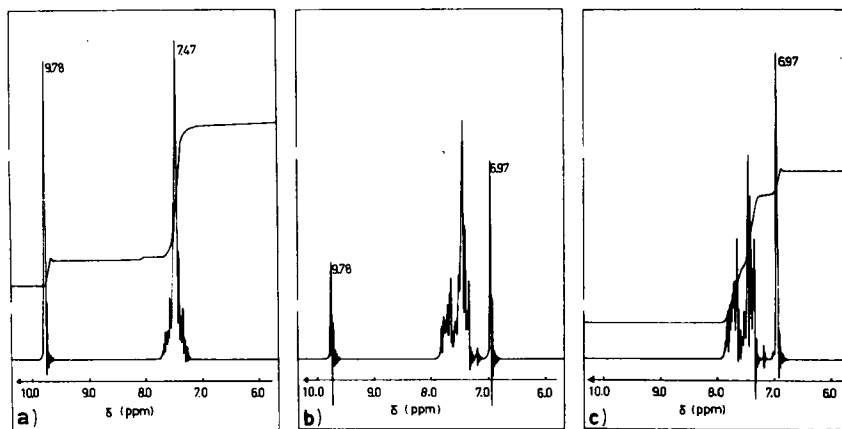


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in  $\text{CCl}_4$ , TMS interner Standard) von a: reinem Aldehyd **1b**, b: in Umlagerung befindlichem **1b** nach 2 h, c: am Ende der Umlagerung nach 4 h bei  $60^\circ\text{C}$

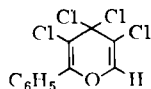
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b** zeigt zwei Singulets bei  $\delta$  9.78 (Aldehydproton) und 7.47 ppm (Phenylprotonen) im Verhältnis 1:5. Im Verlaufe der Reaktion nimmt der Aldehydpeak kontinuierlich ab, während sich das Signal der Phenylprotonen stärker aufspaltet und gleichzeitig ein neues scharfes Singulett bei  $\delta$  6.97 ppm immer mehr hervortritt. Das nach 4 h aufgenommene Spektrum ist nach weiteren 6 h bei  $60^\circ\text{C}$  und nochmals 4 h bei  $100^\circ\text{C}$  unverändert.

**1a** zeigt unter denselben Bedingungen praktisch das gleiche Bild. Geringe Unterschiede ergeben sich nur in den chemischen Verschiebungen für das Aldehydproton ( $\delta$  9.45 ppm) und die Phenylprotonen (7.31). Das Singulett bei  $\delta$  6.97 ist am Ende der Reaktion in gleicher Stärke vorhanden. Da außer diesem in den identischen Reaktionsprodukten von **1a** und **b** nur noch die Signale der aromatischen Protonen auftreten, ist ein einheitlicher Reaktionsverlauf zu **2** oder **3** anzunehmen. Das NMR-Signal bei  $\delta$  6.97 erlaubt keine eindeutige Unterscheidung von **2** oder **3**, da aliphatisch gebundene H-Atome in stark elektronenziehender Umgebung durchaus  $\delta$ -Werte erreichen können, die denen olefinisch gebundener H-Atome entsprechen (z. B.  $\text{CHCl}_3$  7.24). Mit einer Pyranstruktur ist aber auch das IR-Spektrum des Umlagerungsproduktes im Einklang. Die C—O—C-Schwingung<sup>7)</sup> verursacht eine starke verbreiterte Bande bei  $1090\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>7)</sup> J. Royer und J. Dreux, Tetrahedron Lett. 1968, 5589.

Unterwirft man den Aldehyd **1a** oder **b** der Destillation bei 0.03 Torr (Badtemp. max. 170°C), so läßt sich das äußerst feuchtigkeitsempfindliche Pyran in kristalliner Form (Schmp. 50–51°C) rein isolieren. Daß nicht **2**, sondern **3** vorliegt, beweisen die UV- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

Das UV-Spektrum des Pyrans ( $\lambda_{\max}$  316 nm<sup>8</sup>) in n-Heptan zeigt einen Phenylcyclohexadien-Chromophor an. Die hypsochrome Verschiebung gegenüber dem 2,2,3-Trimethyl-6-phenyl-2H-pyran ( $\lambda_{\max}$  325 nm in Äthanol)<sup>9</sup> trotz Chlorsubstitution ist auf die unterschiedliche Polarität der Lösungsmittel zurückzuführen<sup>10</sup>. Für **2** und ein ebenfalls denkbare 4H-Pyran **14** ist eine viel kürzerwellige Absorption ( $\lambda_{\max}$  ~285 bzw. ~250 nm) zu erwarten. Das zu **3** valenzisomere Keton **4** sollte infolge sterischer Konjugationshinderung ein Maximum bei ~260 nm besitzen<sup>11</sup>.



14

Im protonenentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Abb. 2a) findet man 9 Signale bei a) 92.5, b) 110.1, c) 119.3, d) 128.2, e) 129.4, f) 129.8, g) 130.6, h) 130.9 und i) 146.9 ppm. d und e lassen sich auf Grund ihrer Lage und Intensitäten den Positionen 2, 3, 5 und 6 im Phenylkern zuordnen. Im unentkoppelten Spektrum (Abb. 2b) erscheint Signal a mit 190 Hz aufgespalten. Die chemische Verschiebung liegt mit 92 ppm im charakteristischen Bereich für sp<sup>3</sup>-C-Atome mit elektronenziehenden Substituenten.

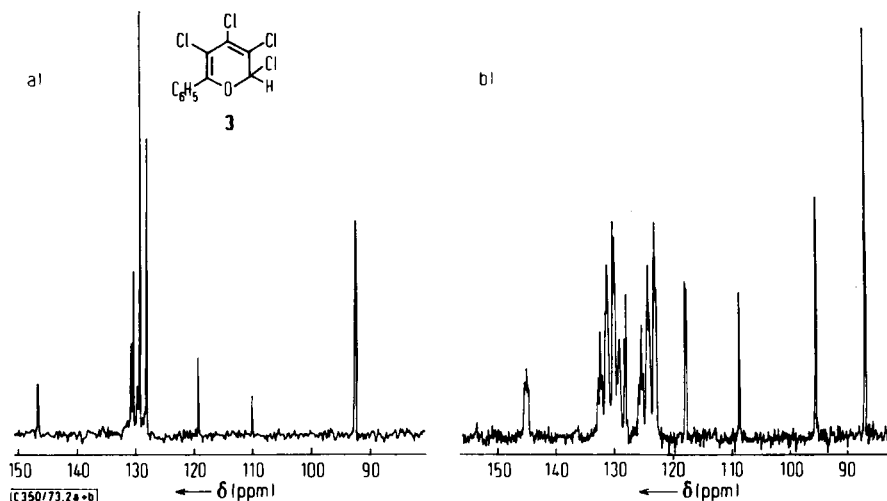


Abb. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **3** (in CDCl<sub>3</sub>, TMS interner Standard) im Bereich 90 bis 150 ppm. a) entkoppelt, b) nicht entkoppelt

<sup>8)</sup>  $\epsilon$  ~10 000 ist wegen der extremen Wasserempfindlichkeit nicht exakt bestimmbar.

<sup>9)</sup> J. P. Montillier und J. Dreux, Bull. Soc. Chim. France 1969, 3638.

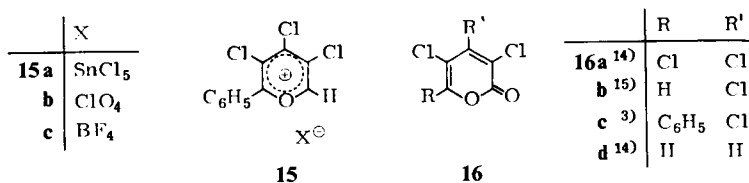
<sup>10)</sup> D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden der Organischen Chemie, S. 11, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.

<sup>11)</sup> Vgl. Dissertation H. G. Kleppe, Univ. Würzburg 1961, S. 57.

Für  $sp^2$ -C-Atome wäre sie oberhalb von 100–110 ppm zu erwarten. Die Größe der Kopplungskonstanten beweist die direkte Bindung von Wasserstoff an das C-Atom bei 92 ppm, womit sich die Zuordnung zur Position 2 von 3 ergibt<sup>12)</sup>.

Bei Wasserzutritt geht das Pyran 3 augenblicklich in das Pyron 9 über. Mit  $SnCl_4$  in  $CS_2$ -Lösung, Tritylperchlorat in Acetonitril oder Triäthylxonium-tetrafluorborat in Äthylchlorid scheiden sich die Pyryliumsalze **15a**–**c** bei Raumtemperatur sofort analysenrein ab. Das Pentachlorostannat **15a** ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Aber auch das Perchlorat **15b** und das Tetrafluorborat **15c** werden leicht zu 9 hydrolysiert.

Da **1a** und **b** beim längeren Erhitzen mit  $SnCl_4$  in  $CS_2$ -Lösung auf 50°C ebenfalls in **15a** übergehen, bei Raumtemperatur aber sehr langsam und bei 0°C überhaupt nicht reagieren, ist bewiesen, was früher schon vermutet wurde<sup>13)</sup>, daß 2H-Pyrane die Vorstufen der Pyryliumsalze bei ihrer Bildung aus *cis*-Pentadienonen sind.



Das IR-Spektrum von **15a** (in Nujol) zeigt ebenso wie das des 2,3,4,5-Tetrachlor-6-phenylpyrylium-pentachlorostannats<sup>1)</sup> im Bereich der Gerüstvalenzschwingungen des Pyrylium- und des Phenylkernes 7 Banden: 1595 (m), 1577 (w), 1560 (ms), 1524 (mw), 1495 (w), 1450 (s) und 1420  $cm^{-1}$  (s).

Die Pyryliumsalzbildung aus 4H-Pyranen durch Hydridabspaltung mit Tritylperchlorat ist bekannt<sup>16)</sup>. In unserem Fall wirkt es als Chloridakzeptor an einem 2H-Pyran<sup>1)</sup>. Bemerkenswert ist auch die glatte Bildung des Pyryliumsalzes **15c** mit Triäthylxonium-tetrafluorborat. Nach *Meerwein* und Mitarbb.<sup>17)</sup> setzen sich  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone mit diesem Reagenz zu Äthoxy-pyryliumsalzen um. Die chloresubstituierten  $\alpha$ -Pyrone **16a**–**d** und das  $\gamma$ -Pyron 9 sind aber nicht zu dieser Reaktion befähigt. Ebenso bleiben die Aldehyde **1a** und **b** unverändert. Das Oxoniumsalz vermag also die Pentadienale nicht zu alkylieren<sup>18)</sup>, wohl aber die aus ihnen hervorgehenden 2H-Pyrane. Wenn diese in 2-Stellung chloresubstituiert sind, kann sich unter Abspaltung von Äthylchlorid das Pyryliumsalz bilden.

<sup>12)</sup> Die H-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstante von 190 Hz gestattet in diesem Fall jedoch keine Unterscheidung zwischen einem  $sp^3$ - und einem  $sp^2$ -C-Atom, da H-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten für  $sp^3$ -C-Atome mit elektronenziehenden Substituenten ebenso große Werte annehmen können wie für  $sp^2$ -C-Atome (z. B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 176 Hz und CHCl<sub>3</sub> 208 Hz).

<sup>13)</sup> A. Roedig, M. Schlosser und H. A. Renk, *Angew. Chem.* **78**, 448 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 418 (1966).

<sup>14)</sup> A. Roedig und G. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* **636**, 1 (1960).

<sup>15)</sup> A. Roedig und G. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 1 (1962).

<sup>16)</sup> J. Degani, R. Fochi und G. Vincenzi, *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 203 (1964).

<sup>17)</sup> H. Meerwein in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 325, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1965; H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, *J. prakt. Chem.* **147**, 257 (1937).

<sup>18)</sup> Dies stimmt mit anderen Erfahrungen überein. H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* **632**, 38 (1960).

Daß *cis*-Pentadienone mit 2*H*-Pyranen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen, in dem sie sich mit verschiedenen Methoden nachweisen lassen, gilt heute als gesichert<sup>19)</sup>. Eine quantitative Valenzisomerisierung mit abschließender sigmatroper [1,5]-Verschiebung, die wie bei **1a** und **b** die Isolierung eines 2*H*-Pyrans ermöglicht, ist bisher nicht bekannt<sup>20)</sup>.

Die Kinetik der Umlagerung wurde an dem reinen kristallisierten *cis, cis*-Aldehyd **1b** in Tetrachlorkohlenstoff mit IR-spektroskopischer Konzentrationsbestimmung untersucht. Aus den *k*-Werten einer Reaktion erster Ordnung wurde die Aktivierungsenergie  $E_A$  graphisch ermittelt<sup>21)</sup>. Nach Eyring<sup>22)</sup> ergibt sich dann  $\Delta H^\ddagger$  21.2 kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger$  -11.8 cal/mol·Grad. Diese Werte sind mit den entsprechenden Daten sowohl für die Valenzisomerisierung des *cis*- $\beta$ -Jonons ( $\Delta H^\ddagger$  19.4 kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger$  -14 cal/mol·Grad)<sup>23)</sup> als auch der 1,5-PSV des *cis*-2,3,4,5,5-Pentachlor-2,4-pentadienals<sup>2)</sup> sehr gut vergleichbar. Aus dieser Übereinstimmung darf man den Schluß ziehen, daß auch bei den Aldehyden **1** die Valenzisomerisierung zum Pyran **2** geschwindigkeitsbestimmend ist. **2** ist spektroskopisch zu keinem Zeitpunkt der Umlagerung nachweisbar. Dem Konjugationsbestreben des Phenylsubstituenten folgend lagert es sich rasch in **3** um. Die Ringöffnung zu **4** im Sinne der 1,5-PSV bleibt jedoch aus. Offenbar wird diese durch den elektronischen Einfluß eines Halogensubstituenten am C-6 der zweiten Pyranstufe **3** (R = Cl) stark gefördert.

Die Arbeit wurde durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* wesentlich unterstützt, wofür wir hiermit bestens danken. Für die Durchführung der <sup>13</sup>C-NMR-Messungen sind wir den Herren *T. Keller* und *V. Formacek* zu besonderem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem WH 90-Gerät der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe, aufgenommen.

*cis,trans*-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadienal (**1a**): 11 g krist. Säurechlorid **5a**<sup>3)</sup> werden in 200 ml Methanol gelöst. Das überschüss. Lösungsmittel wird nach 2 h i. Vak. vollständig entfernt. Zu 10 g des rohen, nicht dest. Methylesters **5c**<sup>24)</sup> in 35 ml wasserfreiem Äther gibt man innerhalb von 2 h bei -70°C 0.7 g LiAlH<sub>4</sub> in 40 ml wasserfreiem Äther, rührt noch 1 h weiter und versetzt bei -70°C mit 10 ml 90proz. Äthanol. Nach Zugabe von

<sup>19)</sup> E. N. Marvell, G. Caple, Th. Gosink und G. Zimmer, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 619 (1966); P. Schiess, H. L. Chia und Chr. Suter, Tetrahedron Lett. **1968**, 5747; P. Schiess und H. L. Chia, Helv. Chim. Acta **53**, 485 (1970); P. Schiess, R. Seeger und Chr. Suter, ebenda **53**, 1713 (1970); P. Schiess, ebenda **55**, 238 (1972); E. N. Marvell, Th. Gosink, P. Churchley und Th. H. Li, J. Org. Chem. **37**, 2989 (1972); E. N. Marvell und Th. Gosink, ebenda **37**, 3036 (1972).

<sup>20)</sup> E. P. Blanchard und A. Cairncross, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 487 (1966), isolierten aus der Reaktion von Bis(trifluormethyl)keten und 3-Methylbicyclo[1.1.0]butan-1-carbonitril ein stabiles Pyran, dessen Bildung sie über die Valenzisomerisierung eines intermediär auftretenden Cyclobutenylketons und *cis*-Pentadienons erklärten.

<sup>21)</sup> R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 122-134, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>22)</sup> H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 107, 492 (1935); Chem. Rev. **17**, 65 (1935).

<sup>23)</sup> E. N. Marvell, G. Caple, Th. Gosink und G. Zimmer, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 619 (1966).

<sup>24)</sup> Der Ester zersetzt sich bei der Destillation teilweise unter Abspaltung von Methylchlorid und Pyronbildung. Dissertation F. Frank, Univ. Würzburg 1968.

wenig verd. Schwefelsäure bei  $-10^{\circ}\text{C}$  wird die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und mit techn.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung kräftig durchgeschüttelt. Die Hydrogensulfitverbindung muß sofort weiter verarbeitet werden. Hierzu werden 10 g Hydrogensulfitverbindung mit  $\text{CCl}_4$  und Eiswasser gut vermischt. Nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat trennt man die  $\text{CCl}_4$ -Lösung ab. Diese Operation wird solange wiederholt, bis die  $\text{CCl}_4$ -Lösung farblos bleibt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. bei max.  $10^{\circ}\text{C}$  entfernt, wobei 5.1 g **1a** als gelbes Öl zurückbleiben. Aufbewahrung bei  $-70^{\circ}\text{C}$ .

**2,4-Dinitrophenylhydrazon 8a von 1a:** 2.0 g (6.8 mmol) **1a** in 30 ml Äthanol werden bei Raumtemp. 24 h mit 20 ml 2 N schwefelsaurer äthanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung stengelassen. Nach mehrfacher Umkristallisation aus wäbr. Aceton/Äthanol werden 1.3 g (40%) orangegelbe Nadeln vom Zers.-P.  $188-189^{\circ}\text{C}$  erhalten.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$  (476.1) Ber. C 42.89 H 2.12 Cl 29.79 N 11.77  
Gef. C 43.29 H 2.15 Cl 29.58 N 11.47

**Semicarbazon 8b von 1a:** 0.60 g (2 mmol) **1a** in 10 ml Äthanol werden mit 0.3 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.35 g wasserfreiem Natriumacetat in 5 ml Wasser 24 h bei Raumtemp. stengelassen. Durch Umfällen aus Chloroform mit Petroläther und aus Äthanol mit Wasser erhält man 0.40 g (52%) farbloses Semicarbazon vom Zers.-P.  $>140^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}$  (353.0) Ber. C 40.83 H 2.57 Cl 40.18 N 11.90 O 4.53  
Gef. C 41.19 H 2.65 Cl 40.10 N 12.05 O 4.53

**cis,cis-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadiensäure-methylester (6c):** 88.5 g (0.28 mol) **cis,cis**-Säure **6b** vom Schmp.  $160^{\circ}\text{C}$ <sup>3)</sup> in 500 ml Äther werden bei  $-10$  bis  $-15^{\circ}\text{C}$  portionsweise mit einer aus 80 g Nitrosomethylharnstoff in 800 ml Äther und 80 g Ätzkali in 120 ml Wasser bereiteten Diazomethanlösung versetzt. Die Ätherlösung wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Destillation ergibt 81.5 g (92.5%) schwach gelbes Öl vom Sdp.  $139-140^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr,  $n_D^{20} = 1.5881$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2$  (326.0) Ber. C 44.21 H 2.48 Cl 43.51 Gef. C 44.37 H 2.57 Cl 43.45

**cis,cis-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadienal (1b):** 73 g (0.22 mol) Methylester **6c** in 500 ml wasserfreiem Äther werden mit 4.7 g  $\text{LiAlH}_4$  in 300 ml wasserfreiem Äther, wie für **1a** angegeben, behandelt und weiterverarbeitet. Man erhält 65 g rein weiße Hydrogensulfitverbindung, deren Zerlegung 34 g (51%) rohen Aldehyd **1b** in Form gelbbrauner Kristalle liefert. Die Umkristallisation aus Petroläther ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ) ist sehr verlustreich. Fast farblose Kristalle vom Schmp.  $64.5-65.5^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}$  (296.0) Ber. C 44.63 H 2.05 Cl 47.91 Gef. C 44.92 H 2.19 Cl 47.62

**2,4-Dinitrophenylhydrazon 10a von 1b:** Das aus der Lösung von 1.0 g (3.4 mmol) **1b** in 15 ml Äthanol mit 10 ml 2 N schwefelsaurer äthanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung nach 12 h abgeschiedene Produkt wird in kaltem Chloroform gelöst und mit Petroläther ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ) ausgefällt. Ausb. 0.55 g (34%) orangegelbes Pulver vom Zers.-P.  $174-176^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$  (476.1) Ber. C 42.89 H 2.12 Cl 29.79 N 11.77  
Gef. C 42.84 H 2.05 Cl 29.07 N 11.80

**Semicarbazon 10b von 1b:** Aus 1.0 g (3.4 mmol) **1b** in 15 ml Äthanol mit 0.6 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.8 g wasserfreiem Natriumacetat in 10 ml Wasser nach 24 h. Reinigung, wie bei **8b** angegeben. Ausb. 0.80 g (67%) weißes Pulver vom Zers.-P.  $235-240^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}$  (353.0) Ber. C 40.83 H 2.57 Cl 40.18 N 11.90  
Gef. C 41.17 H 2.85 Cl 40.24 N 11.75



**3,5-Dichlor-2-phenyl-4-pyron (9):** 0.50 g Aldehyd **1a** oder **b** werden mit 5 ml Eisessig und einigen Tropfen konz. Salzsäure bis zur völligen Lösung kurz erwärmt. Nach Wasserzugabe wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 170–200 mg (42–49%) farblose Nadeln vom Schmp. 166–167°C aus Benzin (80–100°C) oder Methanol.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (241.6) Ber. C 54.90 H 2.50 Cl 29.45 Gef. C 55.05 H 2.64 Cl 29.23

**Reoxidation von 1a:** 0.50 g **1a** (1.7 mmol) werden mit 5 ml Peressigsäurelösung in Eisessig<sup>25)</sup> 5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Benzin (50–70°C) umkristallisiert. Ausb. 0.16 g (41%) *cis,trans*-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadiensäure (**5b**) vom Schmp. und Misch-Schmp. 119 bis 121°C<sup>3)</sup>.

**Reoxidation von 1b:** Mit 0.3 g (1 mmol) **1b**, wie für **1a** angegeben. Ausb. 0.17 g (44%) *cis,cis*-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadiensäure (**6b**) vom Schmp. und Misch-Schmp. 158–160°C<sup>3)</sup> (aus Benzin 90–110°C).

**3,5-Dichlor-2-phenyl-1-(2,4-dinitroanilino)-4-pyridon (7a)**

a) 2.0 g **8a** werden 2 h in 10 ml Eisessig zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich 1.4 g (81%) schwach gelbe Nadeln ab. Schmp. 269–270°C (aus Eisessig).

b) Durch Umkristallisation von **10a** aus heißem Chloroform. Schmp. 269–270°C.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (421.2) Ber. C 48.47 H 2.39 Cl 16.83 N 13.30  
Gef. C 48.25 H 2.48 Cl 16.82 N 13.02

**3,5-Dichlor-2-phenyl-1-ureido-4-pyridon (7b):** 5.65 g (16.4 mmol) **8b** oder **10b** werden in 50 ml Eisessig mit 5 ml konz. Salzsäure 24 h zum Sieden erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird wiederholt aus wenig Äthanol oder Eisessig unter Wasserzugabe umkristallisiert. Reinausb. 0.3 g (5%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 268–270°C.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (298.1) Ber. C 48.34 H 3.04 Cl 23.79 N 14.10  
Gef. C 48.57 H 2.89 Cl 24.19 N 14.10

**3,4,5-Trichlor-2-phenylpyridin-N-oxid (12):** 6.0 g (20.3 mmol) Aldehyd **1a** oder **b** in 50 ml Äthanol werden mit 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 ml Wasser 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Das abgeschiedene Produkt wird bei 0.1 Torr sublimiert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.6–4.0 g (65–70%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 208.5–210°C.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>NO (274.5) Ber. C 48.13 H 2.20 Cl 38.75 N 5.10  
Gef. C 48.28 H 2.46 Cl 37.92 N 5.26

**3,5-Dichlor-1-hydroxy-2-phenyl-4-pyridon (11):** 1.0 g (3.6 mmol) **12** wird mit 15 ml Acetanhydrid und 10 ml Eisessig 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird wiederholt aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.42 g (45%) fast farblose Nadeln vom Zers.-P. 252–254°C.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (256.1) Ber. C 51.60 H 2.76 Cl 27.69 N 5.47  
Gef. C 52.02 H 2.70 Cl 27.43 N 5.46

**3,4,5-Trichlor-2-phenylpyridin (13c):** 0.35 g (1.2 mmol) **12** werden mit 3 ml Phosphor-trichlorid bis zur völligen Lösung geschüttelt und nach 24 h bei Raumtemp. mit Eiswasser

<sup>25)</sup> R. Criegee in Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 8, S. 41, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1952.

versetzt. Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird bei 0.1 Torr sublimiert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.20 g (61 %) farblose Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 98.5–99.5°C, wird bei 100°C wieder fest und schmilzt erneut bei 105 bis 106°C.

$C_{11}H_6Cl_3N$  (258.5) Ber. C 51.10 H 2.34 Cl 41.15 N 5.42  
Gef. C 51.04 H 2.40 Cl 41.02 N 5.40

**2,3,4,5-Tetrachlor-6-phenylpyridin (13d):** 1.0 g (3.6 mmol) **12** wird mit 20 ml Sulfurylchlorid 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Man saugt scharf ab, wäscht gut mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Petroläther (30–50°C) um. Ausb. 0.20 g (19 %) farblose Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 111–113°C<sup>6)</sup>.

**2,3,4,5-Tetrachlor-6-phenyl-2H-pyran (3):** 14 g (47.3 mmol) Aldehyd **1a** oder **b** werden möglichst rasch unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß in eine absolut trockene, geschlossene Destillationsapparatur übergeführt, deren Vorstoß über einen Hahn mit der Ölpumpe verbunden ist. Man evakuiert 2 h auf 0.1 Torr und erwärmt dabei auf 100°C. Bei der anschließenden Destillation gehen 9.0 g (64 %) bzw. 12 g (85 %) eines gelben, dickflüssigen Öls vom Sdp. 105–108°C/0.03 Torr über. Nach der Destillation wird der Hahn am Vorstoß geschlossen und die Apparatur in der Glove-Box unter wasserfreiem Stickstoff geöffnet. Beim Abkühlen auf –75°C erstarrt das Öl nach einiger Zeit zu einer schwach gelben Kristallmasse. Schmp. 50–51°C (Sinterung ab 41°C).

$C_{11}H_6Cl_4O$  (296.0) Ber. C 44.63 H 2.05 Cl 47.91 Gef. C 44.51 H 2.22 Cl 47.34

**Darstellung und Isolierung der Pyryliumsalze 15:** Wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Salze ist eine besondere Arbeitstechnik erforderlich, die in der voranstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben ist.

#### **3,4,5-Trichlor-2-phenylpyrylium-pentachlorostannat (15a)**

a) Aus den stereoisomeren Aldehyden **1a** oder **b**: 4.0 g (13.5 mmol) **1a** oder **b** in 70 ml wasserfreiem CS<sub>2</sub> werden 14 h mit 7 g SnCl<sub>4</sub> auf 50°C erhitzt. Ausb. 6.7 g (89 %) hellgelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 121–126°C, das sich an der Luft grün färbt.

$[C_{11}H_6Cl_3O]SnCl_5$  (556.5) Ber. C 23.74 H 1.09 Cl 50.97 Gef. C 23.82 H 1.44 Cl 50.28

b) *Aus dem Pyran 3:* 4.0 g (13.5 mmol) **3** in 10 ml wasserfreiem CS<sub>2</sub> werden mit der Lösung von 10 g SnCl<sub>4</sub> in 20 ml wasserfreiem CS<sub>2</sub> vermischt. Nach 10 min bei 25°C werden 6.6 g (88 %) Kristalle vom Zers.-P. 121–126°C isoliert.

**3,4,5-Trichlor-2-phenylpyrylium-perchlorat (15b):** 1.0 g (3.4 mmol) Pyran **3** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril werden mit 2.5 g Tritylperchlorat<sup>26)</sup> in 30 ml Acetonitril vermischt. Nach 3 h bei Raumtemp. werden 40 ml wasserfreies Äthanol über eine mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschichtete Umkehrfritte zugesetzt. Anschließend wird das Salz isoliert. Ausb. 1.2 g hellgelbe Nadeln vom Explosionspunkt 173°C, die an der Luft allmählich grau werden.

$[C_{11}H_6Cl_3O]ClO_4$  (360.0) Ber. C 36.70 H 1.68 Cl 39.40 O 22.22  
Gef. C 36.80 H 2.02 Cl 38.36 O 22.72

**3,4,5-Trichlor-2-phenylpyrylium-tetrafluoroborat (15c):** 1.0 g (3.4 mmol) Pyran **3** in 10 ml 1,2-Dichloräthan werden mit 3 g Triäthylxonium-tetrafluoroborat in 10 ml 1,2-Dichloräthan vermischt. Nach 3 h bei Raumtemp. haben sich 0.60 g (51 %) hellgelbe Kristalle abgeschieden, die sich oberhalb von 40°C zu zersetzen beginnen.

$[C_{11}H_6Cl_3O]BF_4$  (347.4) Ber. C 38.04 H 1.71 B 3.12 Cl 30.62 F 21.88  
Gef. C 38.11 H 1.91 B 3.30 Cl 30.53 F 21.90

<sup>26)</sup> H. J. Dauben jr., L. R. Honnen und K. M. Harmon, J. Org. Chem. **25**, 1442 (1960).

*Überführung in das Pyron 9:* Durch 2stdg. Rühren mit Wasser und Ausäthern. Schmp. 166–167°C (aus Methanol).

*Kinetische Messungen:* Die IR-spektroskopischen Konzentrationsbestimmungen wurden mit dem Perkin-Elmer Gerät 21 mit NaCl-Prisma unter Zuhilfenahme von Eichkurven durch Intensitätsmessungen der Aldehyd-Bande ( $1704\text{ cm}^{-1}$ ) von reinem **1b** in wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  vorgenommen<sup>27)</sup>. Zur Durchführung der Reaktion, bei der auf sorgfältigsten Feuchtigkeitsausschluß zu achten ist, diente die in Lit.<sup>28)</sup> beschriebene Apparatur. Die graphisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion erster Ordnung betragen:  $k_{47.05^\circ\text{C}} 3.5 \cdot 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  ( $t_{1/2}$  198 min),  $k_{51.05^\circ\text{C}} 5.4 \cdot 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  ( $t_{1/2}$  127 min) und  $k_{55.20^\circ\text{C}} 8.2 \cdot 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  ( $t_{1/2}$  84 min).

<sup>27)</sup> Diese Vereinfachung ist zulässig, weil die NMR-spektroskopischen Befunde Nebenreaktionen mit Sicherheit ausschließen.

<sup>28)</sup> A. Roedig, F. Frank und G. Roebke, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[350/73]