

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XVI¹⁾

Synthese und Reaktivität chlosubstituierter 2,2-Dialkyl-2H-pyrane

Alfred Roedig* und Theo Neukam

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

Eingegangen am 22. April 1974

Die Behandlung der *cis*-Pentadienole **6a–m**, die aus den Estern **5** oder Chloriden **7** der entsprechenden Pentadiensäuren mit Grignard-Reagentien dargestellt werden, mit Natrium in siedendem Benzin ermöglicht eine neue Synthese chlosubstituierter 2,2-Dialkyl-2H-pyrane **8a–m**. Diese sind thermisch überraschend stabil. Die Valenzisomerisierung des Pyrans **8a** zum Säurechlorid **15a** tritt erst bei 230°C ein und ist im Zusammenhang mit dem Mechanismus der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung in *cis*-5,5-Dichlor-2,4-pentadienon-Systemen **1a** bedeutsam. Konz. Salzsäure bei 80°C bewirkt eine Ringverengung des Pyrans **8a** zum Furanderivat **16a**. Durch rauchende Salpetersäure wird dieses weiter zu **17a** abgebaut, das zum Strukturbeweis zu dem bekannten **18** hydriert wird. Beim HNO₃-Abbau des 6-phenylsubstituierten Pyrans **8e** wurde Benzoesäure neben **17a** isoliert. Auf der Basis dieses Ergebnisses wird ein möglicher Reaktionsverlauf diskutiert.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XVI¹⁾

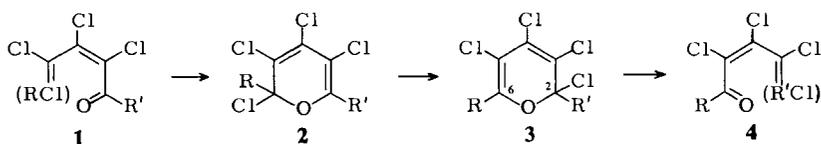
Synthesis and Reactivity of Chloro-substituted 2,2-Dialkyl-2H-pyrans

A new synthesis of chloro-substituted 2,2-dialkyl-2H-pyrans **8a–m** is described by ring closure of the *cis*-pentadienols **6a–m** with sodium in boiling petrol. The starting materials are prepared from the corresponding pentadienoic acid esters **5** or chlorides **7** by Grignard reagents. The pyrans are surprisingly stable on heating. Valence isomerization of **8a** to the acyl chloride **15a** occurs only at 230°C. This is an important fact considering the mechanism of 1,5-oxygen-transfer in *cis*-5,5-dichloro-2,4-pentadienone systems **1a**. — Treatment of **8a** with concentrated hydrochloric acid at 80°C causes ring contraction to the furan derivative **16a**, which is converted by fuming nitric acid into **17a** and proved in its structure by hydrogenation to **18**. In the HNO₃-degradation of the 6-phenyl-substituted pyran **8e** benzoic acid was isolated besides **17a**. On the basis of this result a possible reaction course is discussed.

Der Mechanismus der als 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung bezeichneten thermischen Umlagerung von *cis*-5,5-Dichlor-2,4-pentadienalen und -onen zu *cis*-5-Chlor-2,4-pentadienoylchloriden wie **1a** → **4a**²⁾ scheint sich nunmehr dahingehend abzuklären, daß die primär gebildete Pyranzwischenstufe **2a** durch sigmatrope 1,5-Chlorverschiebung in eine zweite Pyranzwischenstufe **3a** übergeht, die alsdann den Ring zu den Säurechloriden **4a** öffnet.

¹⁾ XV. Mitteil.: A. Roedig und H. A. Renk, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke, Liebigs Ann. Chem. 1974, 630, dort weitere Literatur.



a: R = Cl, R' = Alkyl od. Aryl; b: R = C₆H₅, R' = H

Die 1,5-Chlorverschiebung als Folgereaktion der Valenzisomerisierung wurde kürzlich bei den stereoisomeren Aldehyden **1b** nachgewiesen, die sich bei $\approx 80^\circ\text{C}$ rasch und quantitativ in das stabile 2*H*-Pyran **3b** umlagern³⁾. Da die Ringöffnung zu **4b** ausbleibt und eine solche, wie bei **3a** angenommen werden muß, offenbar nur unter dem elektronischen Einfluß eines Halogensubstituenten am C-6 eintritt, erschien es wünschenswert, am C-6 chloresubstituierte 2*H*-Pyrane in die Hand zu bekommen und ihr thermisches Verhalten zu studieren.

2*H*-Pyrane stehen gewöhnlich mit den valenzisomeren *cis*-Dienonen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, in dem sie sich spektroskopisch oder durch Abfangreaktionen nachweisen lassen⁴⁾. Einige stabile 2*H*-Pyrane wurden durch Einwirkung von Carbanionen auf 2-Pyrone und Pyryliumsalze erhalten^{5a-d)}. Häufig werden diese Reaktionen aber von einer Aufspaltung zum Dienon und weiteren Folgereaktionen begleitet^{6a-f)}. Entsprechendes gilt für die Übertragung von Hydrid-Ionen auf Pyryliumsalze^{7a-e)} und für die Dehydrochlorierung chloresubstituierter Dihydropyrane⁸⁾. Außer **3b** sind bisher nur wenige mehrfach alkyl- arylsubstituierte Verbindungen isoliert worden, denen mit Sicherheit die 2*H*-Pyranstruktur zukommt⁹⁾.

Wir haben nun einen überraschend einfachen Syntheseweg für derartige Verbindungen, ausgehend von den tert. *cis*-5,5-Dichlor-2,4-pentadienolen **6a–c**, gefunden. Diese sind durch Grignard-Reaktion der entsprechenden Methylester **5** oder Säurechloride **7** relativ leicht zugänglich.

Die Pentadienole **6** sind bis 180°C thermisch beständig. Oberhalb dieser Temperatur zersetzen sie sich allmählich. Die Reaktivität der Chloratome am C-5 ist relativ gering und lediglich mit der der endständigen Chloratome im Perchlor-1,3-butadien vergleichbar, das sehr reaktionsträge ist, aber von Alkoholaten glatt am C-1 substituiert wird¹⁰⁾. Der Pyranringschluß **6** \rightarrow **8** ist eine intramolekulare Variante dieser altbe-

³⁾ A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzw, Chem. Ber. **107**, 1136 (1974).

⁴⁾ Lit.³⁾, dort vollständige Literaturübersicht.

⁵⁾ ^{5a)} R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber. **94**, 1784 (1961). — ^{5b)} A. Hinne und J. Dreux, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 1492. — ^{5c)} P. Rouillier, D. Gagnaire und J. Dreux, ebenda **1966**, 689. — ^{5d)} A. Safieddine, J. Royer und J. Dreux, ebenda **1972**, 703.

⁶⁾ ^{6a)} A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, J. Chem. Soc. **1961**, 3566. — ^{6b)} K. Dimroth, K. Wolf und H. Kroke, Liebigs Ann. Chem. **678**, 183 (1964). — ^{6c)} G. Köbrich und D. Wunder, ebenda **654**, 131 (1962). — ^{6d)} J. P. Schirmann und J. Dreux, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 3896. — ^{6e)} J. P. Montillier und J. Dreux, ebenda **1969**, 3638. — ^{6f)} J. Royer und J. Dreux, ebenda **1972**, 707.

⁷⁾ ^{7a)} A. T. Balaban, G. Mihai und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron **18**, 257 (1962). — ^{7b)} J. Royer und J. Dreux, Tetrahedron Lett. **1968**, 5589. — ^{7c)} Liebigs Ann. Chem. **741**, 109 (1970). — ^{7d)} J. P. Le Roux, G. Letertre, P. L. Desbene und J. J. Basselier, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 4059. — ^{7e)} A. Safieddine, J. Royer und J. Dreux, ebenda **1972**, 2510.

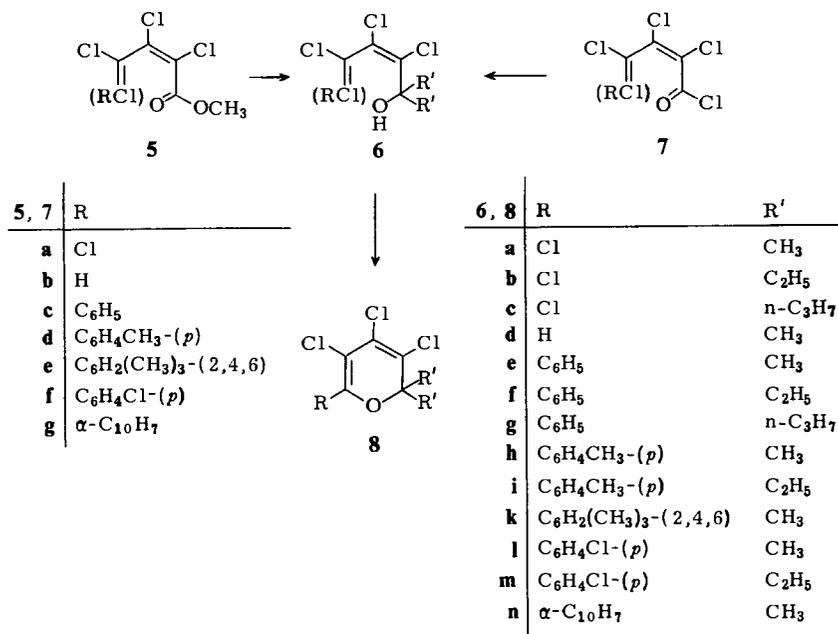
⁸⁾ S. Sarel und J. Rivlin, Tetrahedron Lett. **1965**, 821.

⁹⁾ Vollständige Übersicht siehe Dissertation N. Flück, Univ. Basel 1973. Wir danken Herrn Priv.-Doz. P. Schiess für die freundliche Überlassung dieser Arbeit.

¹⁰⁾ A. Roedig und P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. **600**, 1 (1956).

kannten Reaktion. Um ihn herbeizuführen, werden jeweils 0.05 mol des betreffenden Alkohols mit 0.2 mol Natrium in absol. Benzin (90–110°C) unter Rückfluß erhitzt. Die Alkoholate bilden sich langsam und reagieren sofort weiter, so daß sie als Zwischenstufen nicht faßbar sind¹¹⁾. Der Fortgang der Reaktion läßt sich an der Abscheidung von Natriumchlorid verfolgen. Die Ausbeuten betragen bis zu 80%, fallen aber mit der Länge der Alkylreste stark ab.

Völlig analog lassen sich die 5-monochlorsubstituierten Pentadienole **6d–m** in die 6-H- oder 6-Aryl-2*H*-pyrane **8d–m** überführen.



Die Frage, ob die Natriumalkoholate für die Pyranbildung unbedingt erforderlich sind, wurde an dem Carbinol **6e** geprüft. Bei entsprechender thermischer Belastung wäre ein Ringschluß schon an den Grignard-Addukten denkbar. Die Umsetzung von **7c** mit Methylmagnesiumjodid bei –40°C in Di-*n*-butyläther und längerem Nacherhitzen auf 140°C ergab nur **6e** neben Harzen. Das in Diäthyläther dargestellte rein weiße Magnesiumalkoholat von **6e** blieb in siedendem Benzin (90–110°C) 50 h lang unverändert. Offensichtlich ist der stärker kovalente Charakter der O–Mg-Bindung die Ursache für das Ausbleiben der Pyranbildung.

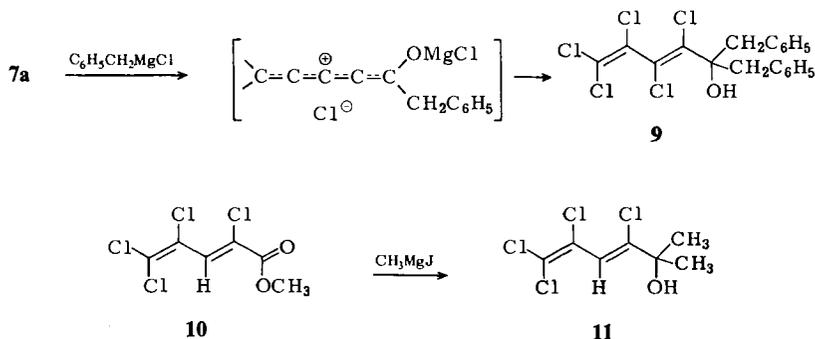
Darstellung und Eigenschaften der Pentadienole

Während sich das Dimethylcarbinol **6a** aus dem Ester **5a** mit Methylmagnesiumbromid bei –30°C glatt darstellen läßt, verläuft die analoge Behandlung von **5a** mit Äthylmagnesiumjodid in anderer Richtung¹²⁾. Dagegen ergibt die Umsetzung des

¹¹⁾ Selbst bei Raumtemperatur bilden sich, wenn auch sehr langsam, direkt die Pyrane. Mit Natriumsuspension verläuft die Reaktion unkontrollierbar heftig.

¹²⁾ Im IR-Spektrum des Produktes (Sdp. 72–73°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5140$) taucht neben einer C=C- (1670 cm⁻¹) eine C≡C-Bande (2210) auf. Der Elementaranalyse zufolge sind drei Äthylgruppen eingetreten. Demnach hat das Grignard-Reagenz zusätzlich substituierend (wahrscheinlich in 5-Stellung von **5a**) und dechlorierend gewirkt.

Säurechlorids **7a** mit den betreffenden Grignard-Reagentien komplikationslos die Carbinole **6b** und **c**. Aus **7a** und Benzylmagnesiumchlorid erhielten wir ein Carbinol, das sich in der üblichen Arbeitsweise mit Natrium nicht in ein Pyran überführen ließ, sondern nach Wasserzugabe unverändert zurückgewonnen wurde. Diese Beobachtung erklärt sich durch eine *cis-trans*-Isomerisierung innerhalb des Grignard-Komplexes der Ketonstufe, deren Weiterreaktion **9** ergibt.



Zwei weitere Beispiele von *cis-trans*-Umlagerungen im Verlaufe von Grignard-Reaktionen mit 2,4-Pentadienoylchloriden sind bekannt¹³⁾. Um ganz sicher zu sein, daß nur *cis*-Pentadienole unter den angewandten Reaktionsbedingungen zur Pyranbildung befähigt sind, haben wir das Carbinol **11** aus dem Ester **10**, dessen *trans*-Konfiguration außer Zweifel ist¹⁴⁾, dargestellt und völlige Übereinstimmung im Verhalten des Na-Alkoholates mit dem von **9** gefunden.

Die am C-6 arylsubstituierten *cis*-Pentadienole **6e**–**n** sind in Bezug auf die endständige Doppelbindung sterisch uneinheitlich, da die zu ihrer Darstellung benutzten Säurechloride **7c**–**g** aus der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung entsprechender Ketone hervorgegangen sind und bei ihrer Reinigung durch Destillation thermisch stark belastet wurden²⁾. Für die Pyranbildung ist das belanglos. Das Säurechlorid **7b** reagierte mit Methylmagnesiumjodid selbst bei $-70^\circ C$ nur unter beträchtlicher Verharzung, während der Methylester **5b** schon bei $-20^\circ C$ glatt das Carbinol **6d** ergab. **6e**–**m** sind zähe, dunkle Öle, die sich bei der Destillation unter 0.01 Torr teilweise zersetzen und schwer rein erhältlich sind. Der Pyranringschluß läßt sich aber an den Rohprodukten in durchaus befriedigender Weise herbeiführen. **6n** ist kristallisiert, liefert aber kein Pyran.

Als tertiäre Alkohole sind die Carbinole **6** gegen Mineralsäuren recht beständig. Mit 85proz. Phosphorsäure bei $80^\circ C$ geht **6a** in das Hexatrien **12** über, das seinerseits bei

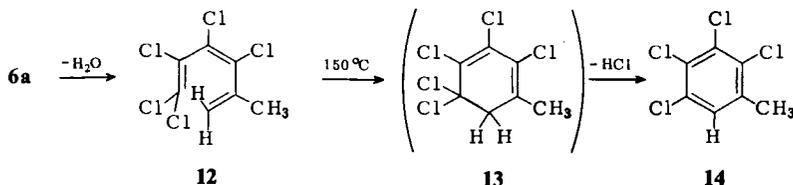
¹³⁾ A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. **102**, 1610 (1969); A. Roedig und H. A. Renk, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

¹⁴⁾ A. Roedig, H. G. Kleppe und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **692**, 74 (1966).

¹⁵⁾ Zusammenfassung siehe: G. Maier, Valenzisomerisierungen, Chemische Taschenbücher, Bd. 17, S. 102, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

¹⁶⁾ **14** ist aus 2,4,5-Trichlortoluol in Sulfurylchlorid erhältlich neben einer Vielzahl anderer Produkte, von denen es schwer zu trennen ist. O. Silberrad, J. Chem. Soc. **1925**, 2682.

≈ 150°C zum sofort aromatisierenden Cyclohexadien **13** valenzisomerisiert¹⁵⁾. Die Ausbeute an dem bisher sehr schwer zugänglichen 2,3,4,5-Tetrachlortoluol (**14**)¹⁶⁾ ist nahezu quantitativ.



6b und **c** sind unter den gleichen Bedingungen nicht dehydratisierbar. Die übrigen Carbinole wurden in dieser Richtung nicht untersucht.

Spektroskopische Eigenschaften der 2H-Pyrane

Die Konstitution der 2H-Pyrane **8a–m** steht mit ihren IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren in vollem Einklang. Die Struktur der valenzisomeren offenkettigen Säurechloride (aus **8a–c**), Aldehyde (aus **8d**) und Ketone (aus **8e–m**) scheidet von vorneherein aus, da in den IR-Spektren keine C=O-Bande auftaucht. Diese zeigen durchweg zwei Schwingungen im C=C-Bereich, von denen die höherfrequente etwas schwächer ausgebildet ist (siehe Tab. 2). Bei alkylsubstituierten 2H-Pyranen liegen die beiden C=C-Banden erwartungsgemäß bei höheren Wellenzahlen (etwa 1670–1680 cm⁻¹ und 1610–1630). Starke Absorptionen im Gebiet 1070–1150 cm⁻¹ werden C–O–C-Schwingungen zugeordnet¹⁷⁾. Bei **8a–m** ist die Frequenz dieser Banden stark erniedrigt. Zum Teil erscheinen in diesem Bereich 2 oder 3 Teilbanden etwa gleicher Intensität (**8f, i** bzw. **8d, m**).

Die UV-Spektren von **8a–m** sind für 2H-Pyrane typisch. Die Absorptionsmaxima alkylsubstituierter 2H-Pyrane liegen bei 282–284 nm, die der entsprechenden 4H-Pyrane bei 222–223 nm (in Äthanol)¹⁸⁾. Da unsere 2H-Pyrane in Äthanol schwerlöslich sind, wurden ihre Spektren in n-Heptan vermessen. Der bathochrome Effekt der Chlorsubstituenten (3–4 nm bei **8a–c**) wäre im gleichen Solvens größer anzusetzen. Der Ersatz des Chloratoms am C-6 durch einen Arylrest bewirkt in **8e–m** eine Verschiebung des Maximums um 11–13 nm nach längeren Wellen. Das stimmt gut überein mit den Unterschieden der Bandenlagen beim Perchlor-2-pyron¹⁹⁾ und 3,4,5-Trichlor-6-phenyl-2-pyron²⁰⁾ (13 nm).

Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS extern) zeigt **8a** das Singulett der Methylgruppen bei δ = 1.48 ppm und **8b** den Äthylgruppen entsprechend ein Triplett bei 0.89 und ein Quartett bei 1.88. Das olefinische Proton von **8d** erscheint bei 7.00 (s), die Methylprotonen bei 1.27 (s). Der Vergleichswert für die Methylprotonen am C-2 des 2,2,4,6-Tetramethyl-2H-pyrans liegt bei 1.23²¹⁾. Für den Phenylkern ist jeweils ein scharfes Singulett repräsentativ, z. B. 7.17 für **8e** oder 7.26 für **8f**. Die Intensitätsverhältnisse stimmen bei allen Verbindungen exakt.

17) Siehe l. c. 5c), 7b) und 6f).

18) Siehe l. c. 5d).

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

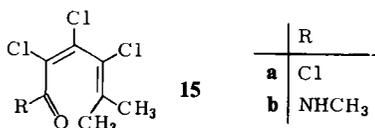
20) A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962).

21) Siehe l. c. 5b).

Thermisches Verhalten der 2H-Pyrane

Daß im Gleichgewicht der Valenztautomerie 2H-Pyran \rightleftharpoons *cis*-Pentadienon die Pyranstufe durch sterisch anspruchsvolle Substituenten im Dienon begünstigt wird²²⁾, ist außer Zweifel. Alkylsubstituenten am C-2 sollen durch ihren +I-Effekt zusätzlich stabilisierend auf das Pyran wirken⁸⁾. Für die tetrachlorsubstituierten Pyrane **8a–c**, die bei ihrer Darstellung einer stundenlangen thermischen Belastung von über 100°C ausgesetzt sind, war daher eine Ringöffnung zum Säurechlorid nur bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten. Tatsächlich blieb **8a** in siedendem Decalin (190°C) über 20 Stunden völlig unverändert, während sich **8b** und **c** geringfügig zersetzten. Die Valenzisomerisierung wurde erst nachweisbar, als reines **8a** unverdünnt unter Feuchtigkeitsausschluß auf 230°C erhitzt wurde. Im IR-Spektrum (kap. Schicht) tritt nach einiger Zeit eine C=O-Bande bei 1780 cm⁻¹ auf, deren Intensität zunimmt und nach 10 Stunden konstant bleibt. Gleichzeitig nimmt die Intensität der aufgespaltenen C=C-Bande des Pyrans (1596, 1637 cm⁻¹) ab. An Stelle der schwachen Bande bei 1637 cm⁻¹ erscheint eine breite aufgespaltene C=C-Bande (1630–1645 cm⁻¹).

Daß die C=O-Bande bei 1780 cm⁻¹ dem Säurechlorid **15** zukommt, ist außer Zweifel. Im damit gut vergleichbaren Säurechlorid **7a** tritt sie bei 1765 cm⁻¹ auf. Wird nach 10 Stunden bei 230°C unter 760 Torr destilliert, so lassen sich 70% des Materials als farbloses einheitlich siedendes Isomerengemisch wieder gewinnen, aus dem 17% des eingesetzten Pyrans auskristallisieren. Das ¹H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches zeigt neben dem Singulett der Methylprotonen von **8a** bei $\delta = 1.48$ ppm ein aufgespaltenes Signal bei 1.57–1.60, das den nicht gleichwertigen Protonen der Methylgruppen von **15a** zukommt.



Da **8a** und **15a** destillativ nicht trennbar sind, wurde das Isomerengemisch mit Methylamin behandelt. Das unveränderte Pyran läßt sich dann leicht von dem gebildeten Methylamid **15b** abtrennen. Eine vollständige Umlagerung **8a** \rightarrow **15a** läßt sich nicht herbeiführen, da sich das Pyran bei der hohen Reaktionstemperatur allmählich zersetzt. Infolgedessen ist auch nicht sicher entscheidbar, ob sich ein Gleichgewicht einstellt oder nicht.

Die Pyrane **8b** und **c** sind thermisch instabiler und bilden bei 230°C überwiegend Zersetzungsprodukte. Im IR-Spektrum von **8b** taucht dabei eine C=O-Bande bei 1775 cm⁻¹ auf, die auf eine teilweise Ringöffnung schließen läßt. Thermisch instabiler sind auch die am C-6 H- bzw. arylsubstituierten Pyrane **8d–m**. Bei 170–180°C verharzen sie in 1 Stunde vollständig. Bisher sind unseres Wissens nur zwei Fälle der Valenzisomerisierung von 2-Alkyl- und 2,2-Dialkylpyranen zu Dienonen bekannt. Die Umlagerungstemperatur liegt bei 200°C²³⁾.

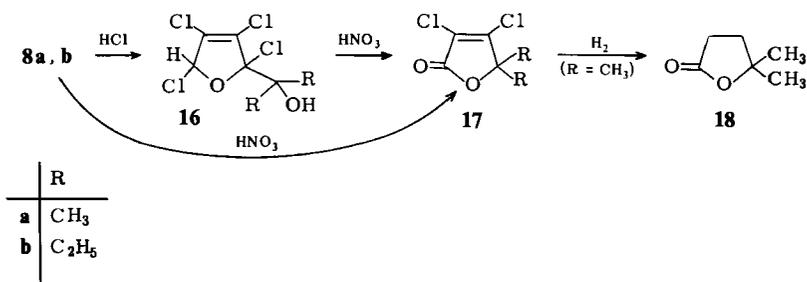
²²⁾ A. Duperrier und J. Dreux, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3127.

²³⁾ Siehe l. c.^{7b)}; J. Royer, A. Safieddine und J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 1646.

Die Pyrane **8a–m** sind auch gegenüber chemischen Einflüssen sehr stabil. So gelang es nicht, **8a** analog dem Verhalten anderer 2,2-Dialkylpyrane²⁴⁾ mit Maleinsäureanhydrid in ein Diels-Alder-Addukt überzuführen. Auch Versuche mit Tetracyanäthylen verliefen ergebnislos. Daß fortschreitende Chlorsubstitution das Diensystem stark desaktiviert, ist von 2-Pyronen wohl bekannt²⁵⁾. **8a** addiert in CCl₄ bei 0–5°C ein mol Brom. Das Produkt zeigt im IR-Spektrum (KBr) nur eine C=C-Bande (1652 cm⁻¹). Bei Raumtemperatur spaltet es rasch wieder Brom ab. Nach 10 h hat sich **8a** quantitativ zurückgebildet.

Säureabbau der 2H-Pyrane

Von 30proz. Natronlauge und verdünnten wäßrigen Mineralsäuren wird das Pyran **8a** in der Siedehitze nicht angegriffen. Bringt man es aber nur einige Sekunden mit rauchender Salpetersäure ($d = 1.495$) in Berührung, so geht es nahezu quantitativ in das 2,5-Dihydrofuranon **17a** über. Eine Vorstufe desselben ist das Dihydrofuran-derivat **16a**, das aus **8a** mit konz. Salzsäure bei 80°C entsteht und mit rauchender Salpetersäure ebenfalls in **17a** übergeht. Das analog aus **8b** mit Salpetersäure gebildete Dihydrofuranon **17b** war nicht ganz analysenrein erhältlich.



Die Konstitution der Abbauprodukte ergibt sich aus ihrer Elementaranalyse und spektroskopischen Befunden, vornehmlich aber aus der reduktiven Enthalogenerierung von **17a** mit Raney-Nickel-Aluminium-Legierung, die zu dem bekannten Tetrahydrofuranon **18**²⁶⁾ führt.

Das IR-Spektrum (KBr) von **17a** weist eine breite C=O-Bande (1760 cm⁻¹) und eine C=C-Bande (1628) auf. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS extern) erscheint das Singulett der Methylprotonen bei $\delta = 1.62$ ppm. **17b** zeigt ein Triplett bei $\delta = 0.8$ und ein leicht aufgespaltenes Quartett bei 1.95 ppm. Charakteristische Banden im IR-Spektrum (KBr) von **16a** sind 3460 (OH) und 1660 cm⁻¹ (C=C). Im ¹H-NMR-Spektrum treten drei Signale im Intensitätsverhältnis 6:1:1 auf: $\delta = 1.53$ (s, CH₃), 3.43 (OH) und 5.08 ppm. Dieser Wert ist für das dem Cl- und O-Atom benachbarte Proton von **16a** durchaus zu erwarten.

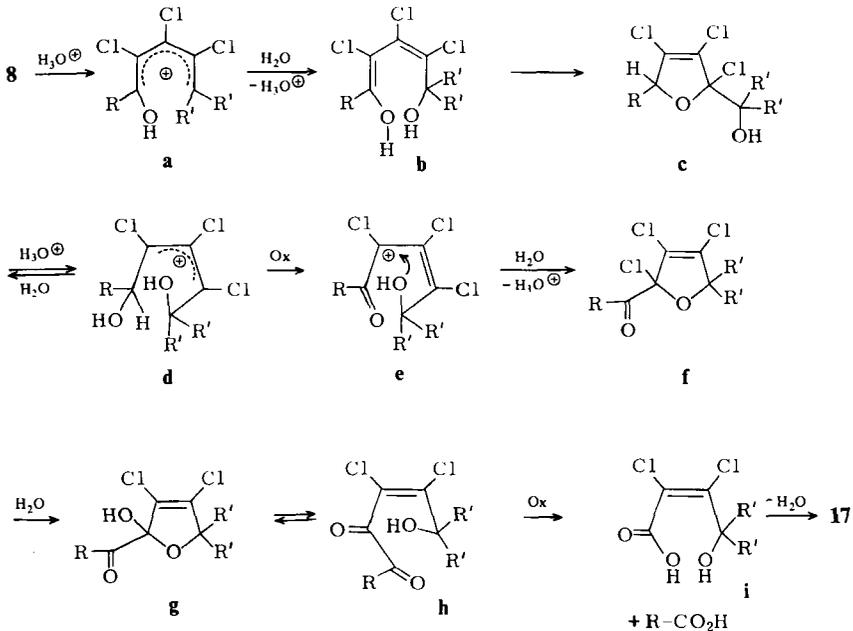
Eine gewisse Aufhellung des Reaktionsablaufes erbrachte der Salpetersäureabbau der am C-6 H- bzw. arylsubstituierten Pyrane, wobei die gleichen Dihydrofuranone erhalten wurden, wie aus den am C-6 chlorsubstituierten Pyranen, und zwar **17a** aus

²⁴⁾ Siehe l. c.^{6f)}.

²⁵⁾ G. Märkl, Chem. Ber. **96**, 1441 (1963).

²⁶⁾ D. T. Jones und G. Tattersall, J. Chem. Soc. **1904**, 1692.

8d, e, h, k, l und **17b** aus **8f, i, m**. Dieses Ergebnis zwingt zu dem Schluß, daß bei der Reaktion das C-6-Atom der Pyrane eliminiert wird. Zum Beweis dessen konnte beim Salpetersäureabbau des 6-Phenylpyrans **8e** neben **17a** Benzoesäure in 65proz. Ausbeute isoliert werden. Auf der Basis dieser Experimente läßt sich der Reaktionsablauf folgendermaßen erklären.



Nach der säurekatalysierten Ringöffnung des Pyrans zum Pentadienylion **a**, das mit Wasser in das Hydroxypentadienol **b** übergeht, schließt sich der Ring von der enolischen OH-Gruppe aus zum „Salpetersäureprodukt“ **c** (**16a**, $\text{R} = \text{Cl}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$). In saurem Medium darf angenommen werden, daß sich protoniertes **c** mit dem offenkettigen Allyl-Kation **d** im Gleichgewicht befindet, das von der Salpetersäure zu **e** oxidiert, den Furanring von der alkoholischen OH-Gruppe aus regeneriert. Die Hydrolyse von **f** zum Halbacetal **g** ergibt durch oxidative Spaltung der offenen Form die Hydroxycarbonsäure **i**, die spontan Wasser abspaltet zu den Endprodukten **17**. Tatsächlich ist das Lacton **17a** sehr stabil. Es löst sich zwar in 10proz. wäßriger Natronlauge, beim Ansäuern bildet es sich augenblicklich zurück.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemie* zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 137 aufgenommen, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian-Gerät A 60.

cis-3,4,5,6-Pentachlor-2-methyl-3,5-hexadien-2-ol (6a): Zu 14.2 g (0.050 mol) Methylester **5a**²⁷) in 50 ml absol. Äther werden bei -30°C 150 ml äther. Grignard-Lösung aus 17.8 g (0.125 mol) Methyljodid getropft. Man rührt 6 h bei Raumtemp. nach und zersetzt wie üblich mit verd. Schwefelsäure. Die Destillation ergibt 10.5 g (73%) fast farbloses pfefferminzartig riechendes Öl vom Sdp. $80-81^\circ\text{C}/0.1$ Torr, $n_D^{20} = 1.5430$, Schmp. $18-20^\circ\text{C}$. — IR (kap.): 3450 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 1.60$ (s, CH_3), 2.25 ppm (OH), Intensitätsverhältnis 6:1.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_5\text{O}$ (284.4) Ber. C 29.56 H 2.48 Cl 62.33 Gef. C 30.07 H 2.65 Cl 62.13

Phenylurethan von 6a: Aus 2.8 g (0.01 mol) **6a** mit 1.2 g (0.01 mol) Phenylisocyanat und 50 mg wasserfreiem Na_2CO_3 nach 4 h im Bombenrohr bei $125-130^\circ\text{C}$. Ausb. 3.8 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. $126-127^\circ\text{C}$ (aus Benzin $50-70^\circ\text{C}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_5\text{NO}_2$ (403.5) Ber. C 41.67 H 3.00 Cl 43.93 N 3.47
Gef. C 41.84 H 3.02 Cl 44.51 N 3.79

cis-3-Äthyl-4,5,6,7,7-pentachlor-4,6-heptadien-3-ol (6b): Aus 14.4 g (0.050 mol) Säurechlorid **7a**¹⁹) in 150 ml absol. Äther durch Zutropfen der Grignard-Lösung aus 19.5 g (0.125 mol) Äthyljodid in 100 ml Äther bei -60°C nach 3 h Rühren bei Raumtemp. Ausb. 11.0 g braungelbes Öl vom Sdp. $88-90^\circ\text{C}/0.1$ Torr, $n_D^{20} = 1.5350$.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_5\text{O}$ (312.5) Ber. C 34.60 H 3.55 Cl 56.73 Gef. C 35.02 H 3.65 Cl 56.10

cis-5,6,7,8,8-Pentachlor-4-propyl-5,7-octadien-4-ol (6c): Aus 14.4 g (0.050 mol) Säurechlorid **7a**¹⁹) in 80 ml absol. Äther mit der Grignard-Lösung aus 15.4 g (0.125 mol) n-Propylbromid in 120 ml Äther bei -70°C nach 8 h bei Raumtemp. 15.6 g braunes Öl. Die Rektifikation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen ergibt unter beträchtlicher Verharzung 8.2 g (48%) reines Produkt vom Sdp. $105-107^\circ\text{C}/0.8$ Torr, $n_D^{20} = 1.5310$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{O}$ (340.5) Ber. C 38.80 H 4.44 Cl 52.10 Gef. C 38.94 H 4.31 Cl 52.26

trans-2-Benzyl-3,4,5,6,6-pentachlor-1-phenyl-3,5-hexadien-2-ol (9): Aus 14.4 g (0.050 mol) Säurechlorid **7a**¹⁹) in 50 ml absol. Äther mit der Grignard-Lösung aus 16.2 g (0.125 mol) Benzylchlorid in 70 ml Äther bei -65°C nach 7 h bei Raumtemp. Aus dem Öl scheiden sich bei 0°C langsam 13.5 g (62%) farblose Kristalle ab. Schmp. $86-87^\circ\text{C}$ (aus Benzin $50-70^\circ\text{C}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{O}$ (436.6) Ber. C 52.27 H 3.46 Cl 40.60 Gef. C 52.38 H 3.72 Cl 39.98

trans-3,5,6,6-Tetrachlor-2-methyl-3,5-hexadien-2-ol (11): Aus 12.6 g (0.050 mol) Methylester **10**¹⁴) in 100 ml absol. Äther mit 150 ml Grignard-Lösung aus 17.8 g (0.125 mol) Methyljodid bei -20°C nach 5 h bei Raumtemp. Ausb. 8.1 g (65%) fast farbloses Öl vom Sdp. $55-57^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $n_D^{20} = 1.5420$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}$ (245.0) Ber. C 33.64 H 3.23 Cl 56.73 Gef. C 33.79 H 2.61 Cl 57.25

cis-3,4,5,6-Tetrachlor-2-methyl-3,5-hexadien-2-ol (6d): Aus 25.2 g (0.10 mol) Methylester **5b**²⁸) in 150 ml absol. Äther mit 300 ml Grignard-Lösung aus 35.6 g (0.25 mol) Methyljodid bei -20°C nach 6 h bei Raumtemp. Ausb. 18.4 g (73%) schwach gelbes, pfefferminzartig riechendes Öl vom Sdp. $82-83^\circ\text{C}/0.4$ Torr, $n_D^{20} = 1.5430$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}$ (245.0) Ber. C 33.64 H 3.23 Cl 56.73 Gef. C 33.92 H 3.71 Cl 56.30

²⁷) A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).

Darstellung der cis-Pentadienole 6e—m: Aus je 0.050 mol Säurechlorid²⁾ in 70—150 ml absol. Äther durch Zutropfen der Grignard-Lösung aus 0.125 mol Alkylhalogenid in 150 bis 200 ml Äther bei —30 bis —45°C ohne Nachrühren bei Raumtemp. und übliche Aufarbeitung.

Tab. 1. Reaktionspartner und Ausbeuten bei der Darstellung der *cis*-Pentadienole 6e—m

Produkt	Säurechlorid	Alkylhalogenid	Rohausb.
6e	7c	CH ₃ J	11.5 g (71%)
6f	7c	C ₂ H ₅ J	12.3 g (69%)
6g	7c	n-C ₃ H ₇ Br	11.0 g (57%)
6h	7d	CH ₃ J	10.5 g (62%)
6i	7d	C ₂ H ₅ J	9.5 g (52%)
6k	7e	CH ₃ J	12.2 g (63%)
6l	7f	CH ₃ J	11.7 g (65%)
6m	7f	C ₂ H ₅ J	12.7 g (65%)

Die dunklen viskosen Öle wurden ohne Reinigung weiter verwendet.

cis-3,4,5,6-Tetrachlor-2-methyl-6-(1-naphthyl)-3,5-hexadien-2-ol (6n): Aus 19.0 g (0.050 mol) Säurechlorid 7g²⁾ in 70 ml absol. Äther mit der Grignard-Lösung aus 17.8 g (0.125 mol) Methyljodid in 150 ml Äther in 20 min bei —45°C. Aus dem dunklen Öl scheiden sich 12.4 g (65%) farblose Kristalle ab. Schmp. 126—127°C (aus Benzin 50—70°C). — IR (KBr): 3540 cm⁻¹ (OH).

C₁₇H₁₄Cl₄O (376.1) Ber. C 54.29 H 3.75 Cl 37.70 Gef. C 54.54 H 3.89 Cl 37.67

cis-1,1,2,3,4-Pentachlor-5-methyl-1,3,5-hexatrien (12): 14.2 g (0.050 mol) 6a werden mit 1.0 g 85proz. Phosphorsäure versetzt. Anschließend wird unter 14 Torr destilliert, wobei 11.4 g (86%) schwach gelbliche, scharf riechende Flüssigkeit vom Sdp. 78—80°C/14 Torr, $n_D^{20} = 1.5460$, übergehen. — ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 1.27 ppm (s, CH₃); 4.87 (q), 5.00 (q, CH₂), Intensitätsverhältnis 3:2.

C₇H₅Cl₅ (266.4) Ber. C 31.56 H 1.89 Cl 66.55 Gef. C 31.71 H 2.42 Cl 65.68

2,3,4,5-Tetrachlortoluol (14): 1.3 g (5.0 mmol) 12 werden 5 h auf 150—155°C erhitzt. Das dunkle Öl wird in trockenem Äther mit Aktivkohle behandelt. Nach Filtrieren und Abdampfen des Äthers i. Vak. bleiben 0.95 g (83%) gelbe Kristalle zurück. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 97—98°C (aus Methanol) (Lit.¹⁶⁾ 98.1°C). — ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 2.33 ppm (s, CH₃), 7.17 (s, arom. H).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2,2-Dialkylpyrane 8a—m: 50 mmol der Pentadienole 6a—m werden in 200 ml absol. Benzin (90—110°C) mit 0.2 mol Natriumdraht so lange unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt, bis eine entnommene eingedampfte Probe im IR-Spektrum keine OH-Bande mehr zeigt (6—20 h). Nach Abfiltrieren des überschüss. Natriums und abgeschiedenen Natriumchlorids wird die Benzinlösung kurz mit 0.5 g Aktivkohle aufgekocht und i. Vak. eingedampft. 8a erstarrt sofort kristallin und wird durch Sublimation bei 40°C (Bad)/0.05 Torr gereinigt. 8b—d sind flüssig und werden durch Destillation rein erhalten. Bei 8e—m ist eine chromatographische Vorreinigung empfehlenswert. Hierzu wird die Benzinlösung auf eine Säule gegeben, die im Gew.-Verhältnis 10:1 mit Aktivkohle und Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I der Fa. Woelm, Eschwege) beschickt ist. Nach Abziehen des Benzins i. Vak. verbleiben meist rasch kristallisierende Öle. Weitere Reinigung durch Sublimation bei 30°C (Bad)/0.01 Torr oder Umkristallisation aus wenig Benzin (50—70°C) liefert farblose Kristalle (Analytische Daten siehe Tab. 2).

²⁸⁾ A. Roedig, H. A. Renk, M. Schlosser und Th. Neukam, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Tab. 2. Analytische Daten der Pyrane **8a**—**m**

Substanz -2 <i>H</i> -pyran	Ausb. (%)	Schmp. (Sdp./Torr)	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹) C=C C—O—C	UV ^{a)} λ_{max} nm (log ϵ)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Cl
3,4,5,6-Tetrachlor-2,2-dimethyl- (8a)	80	53—54°C	—	1637 1075 ^{b)} 1596	286 (3.88)	C ₇ H ₆ Cl ₄ O (247.9)	Ber. 33.91 2.44 57.20 Gef. 33.94 2.63 57.24
2,2-Diäthyl-3,4,5,6-tetrachlor- (8b)	67	60—61°C/0.05	1.5390	1635 1080 ^{c)} 1598	286 (3.85)	C ₉ H ₁₀ Cl ₄ O (276.0)	Ber. 39.17 3.65 51.38 Gef. 39.56 4.00 50.70
3,4,5,6-Tetrachlor-2,2-dipropyl- (8c)	43	80—81°C/0.2	1.5250	1645 1075 ^{e)} 1600	287 (3.89)	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₄ O (304.1)	Ber. 43.45 4.64 46.64 Gef. 43.63 4.42 46.96
3,4,5-Trichlor-2,2-dimethyl- (8d)	44	38—40°C/0.01	1.5530	1660 1073 1615 1048 ^{e)} 1025	d)	C ₇ H ₇ Cl ₃ O (213.5)	Ber. 39.38 3.31 49.82 Gef. 39.16 3.44 50.00
3,4,5-Trichlor-2,2-dimethyl-6-phenyl- (8e)	67	102—103°C	—	1655 1060 ^{b)} 1600	297 (4.11)	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₃ O (289.6)	Ber. 53.92 3.82 36.73 Gef. 54.05 3.94 36.43
2,2-Diäthyl-3,4,5-trichlor-6-phenyl- (8f)	56	94—95°C	—	1650 1078 ^{b)} 1600 1060	297 (4.09)	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ O (317.7)	Ber. 56.72 4.76 33.48 Gef. 56.95 4.80 32.82
3,4,5-Trichlor-2,2-dipropyl-6-phenyl- (8g)	24	58—59°C	—	1660 1070 ^{b)} 1600	298 (4.04)	C ₁₇ H ₁₉ Cl ₃ O (345.7)	Ber. 59.07 5.54 30.76 Gef. 59.23 5.51 31.34
3,4,5-Trichlor-2,2-dimethyl-6- <i>p</i> -tolyl- (8h)	47	101—102°C	—	1660 1058 ^{b)} 1600	297 (4.01)	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₃ O (303.6)	Ber. 55.39 4.32 35.03 Gef. 55.66 4.30 35.12
2,2-Diäthyl-3,4,5-trichlor-6- <i>p</i> -tolyl- (8i)	47	75—76°C	—	1655 1079 ^{b)} 1600 1061	299 (3.99)	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₃ O (331.7)	Ber. 57.94 5.17 32.07 Gef. 57.90 5.45 32.23
3,4,5-Trichlor-6- <i>mesityl</i> -2,2-dimethyl- (8k)	46	51—52°C	—	1645 1099 ^{b)} 1630	297 (4.10)	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₃ O (331.7)	Ber. 57.94 5.17 32.07 Gef. 58.04 5.06 32.14
3,4,5-Trichlor-6-(<i>p</i> -chlorphenyl)-2,2-dimethyl- (8l)	59	110—111°C	—	1660 1069 ^{b)} 1600	297 (3.98)	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₄ O (324.0)	Ber. 48.19 3.11 43.77 Gef. 48.73 3.24 44.02
2,2-Diäthyl-3,4,5-trichlor-6-(<i>p</i> -chlorphenyl)- (8m)	55	94—95°C	—	1660 1090 1605 1078 ^{b)} 1062	298 (3.96)	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₄ O (352.1)	Ber. 51.17 4.01 40.28 Gef. 51.02 3.89 40.50

a) In *n*-Heptan. b) In KBr. c) Kap. Schicht. d) Im UV-Licht zersetzlich. e) Im UV-Licht zersetzlich.

Valenzisomerisierung des Pyrans 8a: 0.50 g (2.0 mmol) reines **8a** werden unter trockenem N₂ rasch auf 230°C erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwarz, bleibt aber klar. In Intervallen von 2 h werden Proben zur IR-spektroskopischen Untersuchung entnommen. Wenn die Intensität der auftretenden CO-Bande bei 1780 cm⁻¹ (kap. Schicht) konstant bleibt (10 h), wird das schwarze Öl destilliert. Man erhält 0.35 g (70%) Isomerengemisch **8a/15a** als farblose stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 225–227°C, $n_D^{20} = 1.4738$.

C₇H₆Cl₄O (247.9) Ber. C 33.91 H 2.44 Cl 57.20 Gef. C 34.05 H 2.60 Cl 57.27

Nach längerer Aufbewahrung bei 0°C kristallisieren 85 mg (17%) **8a** (Schmp. 53–54°C) aus.

Nachweis des Säurechlorids 15a mit Methylamin: Zu 1.0 g (4.0 mmol) reinem Isomerengemisch **8a/15a** in 30 ml Äther werden 10 ml 40proz. wäbr. Methylaminlösung getropft. Nach 10 min wird die Ätherphase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Es verbleiben 0.89 g gelbes Öl, das alsbald zu einem Kristallbrei erstarrt. Nach Abpressen auf Ton wird bei 40°C (Bad)/0.05 Torr sublimiert, wobei 0.63 g Pyran **8a** (Schmp. 53–54°C) heraussublimieren. Der Rückstand wird aus Benzin (50–70°C) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 0.21 g *cis*-2,3,4-Trichlor-5,N-dimethyl-2,4-hexadienamid (**15b**). Farblose Kristalle vom Schmp. 94–95°C. — IR (KBr): 1680 cm⁻¹ (C=O), 3300 (NH).

C₈H₁₀Cl₃NO (242.5) Ber. C 39.61 H 4.15 Cl 43.85 N 5.77
Gef. C 39.74 H 4.03 Cl 44.08 N 5.66

Bromadditionsprodukt des Pyrans 8a: 2.5 g (0.010 mol) **8a** in 200 ml absol. CCl₄ werden mit 0.8 g (0.010 mol) Brom in 20 ml CCl₄ bei 0–5°C verrührt. Die Lösung entfärbt sich innerhalb weniger min. Beim Abdampfen des CCl₄ i. Vak. verbleiben 3.1 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 89–90°C nach Sublimation bei 35–40°C (Bad)/0.05 Torr. Das Produkt zersetzt sich bei Raumtemp. unter Bromabspaltung. Durch Abpressen des Kristallbreis auf Ton nach 10 h werden 2.1 g (84%) **8a** vom Schmp. 53–54°C zurückgewonnen.

3,4-Dichlor-5,5-dimethyl-2,5-dihydro-2-furanon (17a): Zu 2.5 g (0.010 mol) **8a** wird unter Eiskühlung so lange rauchende Salpetersäure ($d = 1.495$) gegeben, bis alles gelöst ist (etwa 2 ml). Man gießt auf Eis, äthert mehrmals aus, wäscht die Ätherlösung mit NaHCO₃-Lösung neutral, trocknet über CaCl₂ und dampft i. Vak. ein. Rohausb. 1.7 g (95%). Farblose Kristalle vom Schmp. 73–74°C nach Sublimation bei 50°C (Bad)/0.1 Torr.

C₆H₆Cl₂O₂ (181.0) Ber. C 39.81 H 3.34 Cl 39.17
Gef. C 39.95 H 3.41 Cl 38.96

Mol.-Masse 180 (massenspektrometrisch, bezogen auf ³⁵Cl)

5,5-Diäthyl-3,4-dichlor-2,5-dihydro-2-furanon (17b): Analog **17a** aus 2.8 g (0.010 mol) **8b**. Ausb. 1.2 g (60%) farbloses Öl vom Sdp. 69–72°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.4940$, das bei 2–5°C zu farblosen Kristallen erstarrt.

C₈H₁₀Cl₂O₂ (209.1) Ber. C 45.96 H 4.82 Cl 33.91 Gef. C 46.88 H 5.07 Cl 32.01

2-(2,3,4,5-Tetrachlor-2,5-dihydro-2-furyl)-2-propanol (16a): 2.5 g (0.010 mol) **8a** werden 15 min mit 20 ml konz. Salzsäure bei 80°C gerührt. Man verdünnt mit Wasser und äthert aus. Die Ätherlösung wird mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Rohausb. 2.2 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 61–62°C nach Sublimation bei 40–43°C (Bad)/0.05 Torr.

C₇H₈Cl₄O₂ (260.0) Ber. C 31.61 H 3.03 Cl 53.32 Gef. C 31.68 H 3.04 Cl 53.24

Salpetersäureabbau von 16a: 2.7 g (0.010 mol) **16a** werden analog **8a** mit 2 ml rauchender Salpetersäure ($d = 1.495$) behandelt. Man isoliert 1.6 g (86%) rohes **17a**. Schmp. 73–74°C nach Sublimation.

Reduktive Enthaloxygenierung von 17a: 3.6 g (0.020 mol) **17a** werden in 50 ml 10proz. wäbr. Natronlauge allmählich mit 8.0 g nicht ausgelaugter Raney-Nickel-Aluminium-Legierung versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Das pyrophore Nickel wird abfiltriert und zweimal mit Wasser ausgekocht. Die Waschflüssigkeit wird mit der alkalischen Lösung vereinigt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Man extrahiert mit Äther und isoliert durch Destillation 1.4 g (61%) *5,5-Dimethyltetrahydro-2-furanon* (**18**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 40–42°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.4361$. — IR: 1770 cm^{-1} (C=O). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich mit einer nach Lit.²⁶⁾ hergestellten Probe.

Salpetersäureabbau der Dimethylpyrane 8d, e, h, k und l: Analog **8a** mit je 2.5 g Pyran und ca. 2 ml rauchender Salpetersäure. Ausb. an **17a** (Schmp. 73–74°C) aus **8d** 1.1 g (45%), aus **8e** 1.2 g (53%), aus **8h** 1.7 g (68%), aus **8k** 1.2 g (48%) und aus **8l** 2.2 g (88%).

Salpetersäureabbau der Diäthylpyrane 8f, i und m: Analog **8b** mit je 2.5 g Pyran und ca. 2 ml rauchender Salpetersäure. Ausb. an **17b** (Sdp. 69–72°C/0.01 Torr) aus **8f** 1.9 g (76%), aus **8i** 1.3 g (51%) und aus **8m** 2.1 g (83%).

Isolierung der Benzoesäure beim Salpetersäureabbau von 8e: 2.9 g (0.010 mol) **8e** werden wie üblich behandelt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen wurde, wird gesättigte Na_2CO_3 -Lösung bis zur alkalischen Reaktion zugegeben und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Ausäthern der wäbr. Lösung gewinnt man 1.3 g (72%) **17a** vom Schmp. 73–74°C. Durch Behandeln der wäbr. Lösung mit verd. Salzsäure und Ausäthern erhält man 0.8 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 122°C. Identifizierung als Benzoesäure durch IR-Spektrenvergleich.

[161/74]