

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XVII¹⁾

Pyrolyse einiger Ester und Amide von *cis*-5-Chlor-2,4-pentadiensäuren

Alfred Roedig*, Fritz Frank und Manfred Försch

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

Eingegangen am 21. März 1975

Beim Erhitzen der Alkylester **1a–f** auf 180–190°C werden die 2-Pyrone **2a–c** und die entsprechenden Alkylchloride bzw. Alkene in guter Ausbeute gebildet. Der Methylester **1g** und der Phenylester **1h** sind unter diesen Bedingungen stabil. In ähnlicher Weise werden die Amide **4** zu den 2-Pyridonen **5** und Alkylchloriden thermisch zersetzt. Im Falle von **6** ist die Pyrolyse mit einer Aufspaltung des Pyrrolidinrings verbunden.

Rearrangements of Vinylogous Carbonyl Chlorides, XVII¹⁾

Pyrolysis of Some *cis*-5-Chloro-2,4-pentadienoic Esters and Amides

On heating the alkyl esters **1a–f** to 180–190°C the 2-pyrones **2a–c** and the corresponding alkyl chlorides or alkenes are obtained in good yields. The methyl ester **1g** and the phenyl ester **1h** are stable under these conditions. Similarly the amides **4** are cracked into the 2-pyridones **5** and alkyl chlorides. In the case of **6** the pyrolysis is connected with opening of the pyrrolidine ring.

Für die unter Chlorwasserstoffabspaltung verlaufende Thermolyse von *cis*-5-Chlor-2,4-pentadiensäuren zu 2-Pyronen, die erstmals an der *cis*-Perchlor-2,4-pentadiensäure bekannt wurde²⁾, gibt es inzwischen zahlreiche Beispiele in früheren Arbeiten dieser Reihe. Dasselbe gilt für den thermischen Ringschluß zu 2-Pyridonen der *N*-mono- oder unsubstituierten Amide dieser Carbonsäuren²⁾.

Schon vor Jahren wurde bei der Hochvakuumdestillation von Estern der Perchlorpentadiensäure, so insbesondere des ziemlich hochsiedenden Pentylesters, Perchlor-2-pyron (**2a**) als Nebenprodukt gefunden³⁾. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu einer näheren Untersuchung der Esterpyrolyse an den Verbindungen **1a–h**. Die Ester **1a–c** und **1e**⁴⁾ waren bekannt.

1d, f, g und **h** wurden erstmals dargestellt. Bei 180–190°C spalten sämtliche Alkylester mit Ausnahme von **1d** und **g** in 5–10 Stunden 1 mol Alkylchlorid ab. Die Pyrolyse von **1d** ist verständlicherweise mit einer HCl-Eliminierung zu Isobuten verbunden. Die Aus-

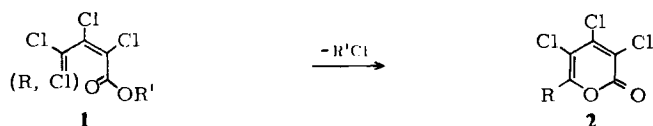
¹⁾ XVI. Mitteil.: A. Roedig und Th. Neukam, Chem. Ber. 107, 3463 (1974).

²⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 636, 1 (1960).

³⁾ Dissertation H. G. Kleppe, Univ. Würzburg 1961.

⁴⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 659, 1 (1962).

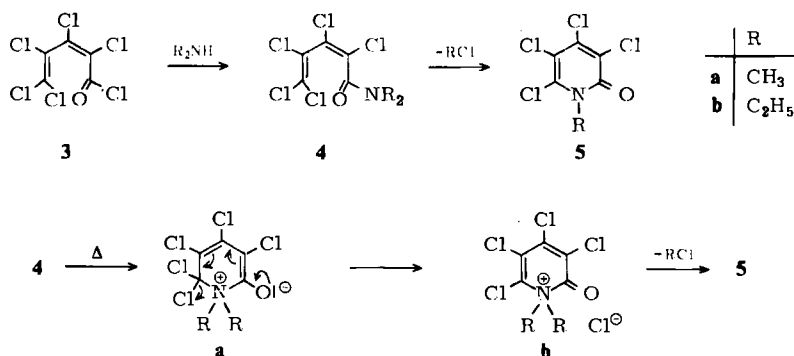
beuten an den zugehörigen 2-Pyronen **2a**²⁾, **2b**⁵⁾ und **2c**⁶⁾ betragen 80–90%. Zur Identifizierung wurden die Alkylchloride aus **1a**, **b** in ihre Grignard-Verbindungen übergeführt und mit Quecksilber(II)-chlorid in Form der kristallinen Quecksilberalkylchloride⁷⁾ charakterisiert. Im Falle von **1c** wurden 76% reines **2a** und 90% reines n-Butylchlorid isoliert. Die Mesitylverbindung **1g** war nach 7 Stunden bei 180°C unverändert. Bei höherem Erhitzen bis auf 260°C trat eine allmähliche vollständige Verharzung ein. Der Phenylester **1h** war erwartungsgemäß bei 180–190°C völlig stabil und verharzte erst oberhalb von 240°C. **2a** war nicht nachweisbar.



	R	R'		R	R'	2	R
1a	Cl	CH ₃	1e	C ₆ H ₅	CH ₃	a	Cl
b	Cl	C ₂ H ₅	f	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	CH ₃	b	C ₆ H ₅
c	Cl	n-C ₄ H ₉	g	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	CH ₃	c	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)
d	Cl	t-C ₄ H ₉	h	Cl	C ₆ H ₅		

Für den Mechanismus der Esterpyrolyse **1** → **2** bieten sich verschiedene Alternativen an. Wahrscheinlich wird wie bei anderen *cis*-2,4-Pentadienonen zunächst ein 2*H*-Pyran gebildet⁸⁾, aus dem sich das Alkylchlorid synchron abspaltet. Bei **1g** wäre die Valenzisomerisierung zum 2*H*-Pyran verständlicherweise sterisch sehr erschwert.

Die Pyrolyse der Ester **1** läßt ein ähnliches thermisches Verhalten bei *N,N*-dialkylsubstituierten Amiden der *cis*-5-Chlor-2,4-pentadiensäuren erwarten. Um dies zu prüfen, wurden die Amide **4a**, **b** aus dem Säurechlorid **3** dargestellt und auf 180°C erhitzt, wobei tatsächlich unter Abspaltung von Alkylchlorid die Pyridone **5a**, **b** entstanden.



⁵⁾ A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962).

⁶⁾ A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630.

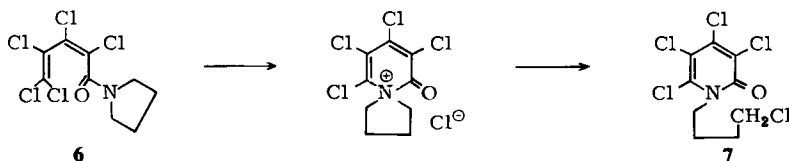
⁷⁾ R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds, 4. Aufl., S. 244, Verlag John Wiley Inc., New York 1956.

⁸⁾ A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzw, Chem. Ber. **107**, 1136 (1974), dort weitere Literatur.

Die Bildung der Pyridone **5** aus den Dialkylamiden **4** ist mit einem nucleophilen Angriff des Amidstickstoffs am C-5 des Pentadienonsystems über das Zwitterion **a** durch Entalkylierung des daraus hervorgehenden Pyridoniumsalzes **b** leicht zu erklären.

Wenn das Stickstoffatom des Säureamids in einen Ring eingebaut ist, kann sich aus dem intermediär gebildeten Pyridoniumsalz naturgemäß kein Alkylchlorid abspalten. In diesem Fall sollte es sich durch Aufspaltung des Ringes stabilisieren. Wie erwartet wurde daher aus dem Pyrrolidid **6** bei 160°C das Pyridon **7** in fast 90proz. Ausbeute erhalten.

Die Pyridonstruktur von **7** geht einwandfrei aus seinem UV-Spektrum (in $4.5 \cdot 10^{-5}$ M Methanolösung) hervor. Dieses zeigt die typischen Maxima 224 nm ($\log \epsilon = 4.90$) und 338 (3.86). Sowohl in der Lage der Maxima als auch im Gesamthabitus entspricht es vollkommen dem anderer chlosubstituierter 2-Pyridone⁴⁾.



Die Ringaufspaltung bei der Pyrolyse von **6** erinnert an den Braunschen Abbau des Pyrrolidins mit Benzoylchlorid und Phosphorpentachlorid, der über das unter geeigneten Bedingungen faßbare Imidoylechlorid letzten Endes zu Benzonitril und 1,4-Dichlorbutan führt⁹⁾.

Die Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemie* unterstützt, wofür wir hiermit bestens danken.

Experimenteller Teil

Perchlor-2,4-pentadiensäure-tert-butylester (1d): 14.8 g (0.20 mol) *tert*-Butylalkohol in 50 ml Pyridin und 20 ml Petroläther (50–70°C) werden bei Raumtemp. in 1 h unter Rühren zu 57.8 g (0.20 mol) Säurechlorid **3** getropft. Nach weiteren 6 h wird das Reaktionsgemisch auf Eis/Wasser gegossen. Man äthert aus, trocknet über Na_2SO_4 und erhält durch Destillation 41.0 g (63%) farbloses Öl vom Sdp. 78–80°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5170$. – IR (kap. Schicht): 1740 cm^{-1} (CO), 1570, 1620 (C=C).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_5\text{O}_2$ (326.4) Ber. C 33.12 H 2.78 Cl 54.30 Gef. C 32.85 H 3.01 Cl 54.36

Perchlor-2,4-pentadiensäure-phenylester (1h): 117.8 g (0.40 mol) Säurechlorid **3** werden bei 0°C unter Rühren in die Lösung von 50 g (0.53 mol) Phenol in 100 ml Pyridin und 50 ml Petroläther (30–50°C) getropft. Nach 12 h bei Raumtemp. wird mit Wasser versetzt und die organische Phase mit verd. Salzsäure und verd. Natronlauge ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Destillation erhält man 125.4 g (88%) farbloses Öl vom Sdp. 105°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5790$. – IR (kap. Schicht): 1760 cm^{-1} (CO), 1570, 1600 (C=C).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{O}_2$ (346.3) Ber. C 38.12 H 1.46 Cl 51.19 Gef. C 38.16 H 1.55 Cl 51.19

2,3,4,5-Tetrachlor-5-*p*-tolyl-2,4-pentadiensäure-methylester (1f): 6.9 g (20 mmol) 2,3,4,5-Tetrachlor-5-*p*-tolyl-2,4-pentadienoylchlorid⁶⁾ werden mit 20 ml absol. Methanol 2 h zum Sieden

⁹⁾ J. v. Braun. Ber. Deut. Chem. Ges. **39**, 4124 (1906).

erhitzt. Nach Abziehen des überschüss. Methanols i. Vak. liefert die Destillation 5.3 g (79%) fast farbloses Öl vom Sdp. 144–145°C/0.3 Torr, $n_D^{20} = 1.5840$.

$C_{13}H_{10}Cl_4O_2$ (340.0) Ber. C 45.91 H 2.96 Cl 41.71 Gef. C 45.46 H 3.32 Cl 41.93

Aus dem Destillationsrückstand lassen sich mit Benzin (70–90°C) unter Zusatz von Aktivkohle geringe Mengen des Pyrons **2c**, Schmp. 156°C (Lit.⁶⁾ 156°C), extrahieren.

2,3,4,5-Tetrachlor-5-mesityl-2,4-pentadiensäure-methylester (**1g**): 30.0 g (80 mmol) 2,3,4,5-Tetrachlor-5-mesityl-2,4-pentadienoylchlorid⁶⁾ werden mit 50 ml absol. Methanol verrührt. Aus der fast farblosen Lösung scheidet sich bei 0°C ein hellbraunes Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Rohausb. 27.0 g (91%). Farblose Kristalle vom Schmp. 95°C (aus Methanol).

$C_{15}H_{14}Cl_4O_2$ (368.1) Ber. C 48.94 H 3.83 Cl 38.53 Gef. C 49.06 H 3.92 Cl 38.70

Allgemeine Vorschriften zur Esterpyrolyse

a) *Methyl- und Äthylester*: In einen Rundkolben wird ein Siedesteinchen und 0.1 mol Ester gegeben. Der Kolben wird an eine Kühlfalle angeschlossen, die auf –70°C gehalten wird. Beim Erhitzen der anfangs schwach gelblichen Ester auf 180–190°C färbt sich die Flüssigkeit unter Gasentwicklung allmählich braun. Nach 5–10 h ist die Reaktion beendet. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Abkühlen. Man preßt auf Ton ab und reinigt das Pyron durch Sublimation bei 0.02 Torr (Badtemp. 70–75°C). Reinausb. 80–95%. Identifizierung der Pyrone: **2a** aus **1a/b**, Schmp. 80–81°C²⁾, **2b** aus **1e** Schmp. 113°C⁵⁾, **2c** aus **1f** Schmp. 156°C⁶⁾.

In der Kühlfalle befinden sich jeweils 4.5–5.0 g Methyl- oder Äthylchlorid. Identifizierung nach Lit.⁷⁾ als Quecksilbermethylchlorid, Schmp. 167°C, bzw. Quecksilberäthylchlorid, Schmp. 192°C.

b) *Butylester*: Der Kolben ist mit einem Destillieraufsatz und absteigendem Kühler versehen, sonst wird wie bei a) verfahren. Beim Erhitzen von 37.3 g (0.11 mol) **1c** auf 180–190°C destillieren in 5 h 9.4 g (90%) n-Butylchlorid über. Sdp. bei erneuter Destillation 78°C, $n_D^{20} = 1.4013$.

Aus dem kristallinen Rückstand im Kolben gewinnt man durch Sublimation 20.1 g (76%) **2a** vom Schmp. 80–81°C.

c) *tert-Butylester*: 32.7 g (0.10 mol) **1d** werden, wie unter a) beschrieben, behandelt. In der Kühlfalle sammeln sich 1.8 g (32%) Isobuten (Sdp. –7°C) an. Das Gas entfärbt Brom in CCl₄-Lösung sofort. Ausb. an Pyron **2a** 10.5 g (45%) vom Schmp. 80.5–81.5°C.

2,3,4,5,5-Pentachlor-N,N-dimethyl-2,4-pentadienamid (**4a**): 28.9 g (0.10 mol) Säurechlorid **3** werden unter Rühren in 3 h bei 0°C zu 14.0 g (0.12 mol) 40proz. wäbr. Dimethylaminlösung getropft. Man äthert aus, trocknet über Na₂SO₄ und erhält nach Verdampfen des Äthers i. Vak. ein hellbraunes Öl, aus dem sich nach geraumer Zeit 17.0 g (57%) farblose Nadeln abscheiden. Schmp. 61°C (aus Petroläther 30–50°C).

$C_7H_6Cl_5NO$ (297.4) Ber. C 28.27 H 2.03 Cl 59.61 N 4.71

Gef. C 27.93 H 2.12 Cl 59.98 N 4.64

N,N-Diäthyl-2,3,4,5,5-pentachlor-2,4-pentadienamid (**4b**): Analog **4a** aus 28.9 g (0.10 mol) **3** mit der wäbr. Lösung von 10.0 g (0.14 mol) Diäthylamin. Man erhält 30.0 g (92%) hellbraunes Öl, das beim Anreiben erstarrt. Schmp. 38–39°C (aus 50proz. Methanol).

$C_9H_{10}Cl_5NO$ (325.5) Ber. C 33.21 H 3.10 Cl 54.47 N 4.31

Gef. C 33.40 H 3.24 Cl 54.37 N 4.19

Pyrolyse der Dialkylamide 4: Die Amide werden im Kugelrohrföfen 4 h auf 180°C erhitzt und die gebildeten Alkylchloride in einer auf –70°C gekühlten Vorlage aufgefangen. Der Rückstand wird durch Sublimation bei 0.1 Torr gereinigt.

3,4,5,6-Tetrachlor-1-methyl-2-pyridon (5a): Aus 1.0 g (3.4 mmol) **4a**. Aus Methanol 0.52 g (62%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 148–149°C²⁾.

1-Äthyl-3,4,5,6-tetrachlor-2-pyridon (5b): 10.8 g (52%) gelbstichige Kristalle aus 25.0 g (77 mmol) **4b**. Schmp. 87–88°C (nach zweimaliger Sublimation).

$C_7H_5Cl_4NO$ (260.9) Ber. C 32.21 H 1.93 Cl 54.34 N 5.37
Gef. C 32.28 H 1.94 Cl 54.50 N 5.22

Perchlor-2,4-pentadiensäure-pyrrolidid (6): 28.9 g (0.10 mol) Säurechlorid **3** werden bei 0°C mit der wäbr. Lösung von 12.0 g (0.17 mol) Pyrrolidin verrührt. Durch Ausäthern, Waschen der Ätherphase mit verd. Salzsäure und Wasser gewinnt man nach Trocknen und Eindampfen 25.0 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 88–89°C (aus wäbr. Methanol).

$C_9H_8Cl_5NO$ (323.4) Ber. C 33.42 H 2.49 Cl 54.81 N 4.33
Gef. C 33.23 H 2.54 Cl 55.11 N 4.54

3,4,5,6-Tetrachlor-1-(4-chlorbutyl)-2-pyridon (7): 10.0 g (31 mmol) **6** werden 3 h auf 160°C erhitzt. Die Sublimation des braunschwarzen Rückstandes bei 0.1 Torr (Badtemp. 60°C) liefert 8.9 g (89%) farblose Kristalle. Schmp. 73–75°C (aus Methanol).

$C_9H_8Cl_5NO$ (323.4) Ber. C 33.42 H 2.49 Cl 54.81 N 4.33
Gef. C 33.62 H 2.32 Cl 53.90 N 4.32

[128/75]