

Reaktionen des Perchlor-2-pyrone mit Grignard-Verbindungen und Lithiumorganyle

Alfred Roedig*, Manfred Försch, Hans Abel und Siglinde Bauer

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

Eingegangen am 3. Juni 1976

Aus Perchlor-2-pyron (1) werden mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien bei -10 bis -60°C die alkylsubstituierten Pyrone **2a–c** erhalten. Die Weiterreaktion von **2a** mit Methylmagnesiumbromid führt zu dem Allenediol **4a**, das auch aus **1** und Methyllithium entsteht. In gleicher Weise sind **4b–d** aus **1** mit anderen Lithiumorganyle zugänglich. Im Gegensatz zum Methylmagnesiumbromid liefern alle anderen untersuchten Grignard-Verbindungen mit **1** die Dihydropyrone **5**. – Der unterschiedliche Reaktionsverlauf einer 1,2- oder 1,4-Addition an die Zwischenstufen **2** wird diskutiert.

Reaction of Perchloro-2-pyrone with Grignard Reagents and Organolithium Compounds

Perchloro-2-pyrone (**1**) reacts with some Grignard reagents at -10 to -60°C to give the 6-alkyl-substituted pyrones **2a–c**. Further reaction of **2a** with methylmagnesium bromide leads to the allenediol **4a** which is also formed from **1** and methyllithium. Likewise **4b–d** are obtainable from **1** and other organolithium compounds. Contrary to methylmagnesium bromide all other investigated Grignard reagents transform **1** into the dihydropyrone **5a–d**. – The different reaction courses by 1,2- or 1,4-addition of organometallic compounds to the intermediates **2** are discussed.

Perchlor-2-pyron (**1**) ist gegenüber nucleophilen Agenzien sehr reaktiv. Mit Ammoniak und primären Aminen entstehen Amide der Trichlorglutaconsäure¹⁾. Mit sekundären Aminen sowie Alkoholen, Phenolen und Thiolen im Molverhältnis 1:1 in Gegenwart einer Base sind die am C-6 substituierten Trichlor-2-pyrone faßbar, die mit überschüssigem Nucleophil ebenfalls zu Glutaconsäurederivaten weiterreagieren²⁾.

Nach Gompper et al.³⁾ setzen sich bestimmte 2-Pyrone mit Grignard-Verbindungen sehr glatt zu den entsprechenden 2,2-Dialkyl- oder -Diaryl-2H-pyranen um³⁾. Der Mechanismus dieser komplexen Reaktion ist später von Dreux et al.⁴⁾ weitgehend aufgeklärt worden.

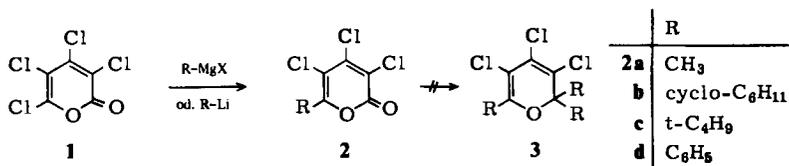
Im Falle von **1** wäre demnach beim Angriff von Carbanionen ein Austausch am C-6 und mit überschüssigem Reagens die Bildung der 2H-Pyrane **3** zu erwarten. Ein solches wird aber in keinem Fall erhalten. Die Reaktion verläuft vielmehr über die Stufe **2** hinaus, je nach Art des Reagens, in verschiedener Richtung weiter.

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

²⁾ Hooker Chemical Corp. (Erf. V. Mark und L. Zengierski), US-Pat. 3 528 995 (15. Sept. 1970) [C. A. **74**, 3513h (1971)]; 3 755 591 (28. Aug. 1973) [C. A. **79**, 126308f (1973)].

³⁾ R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber. **94**, 1784 (1961).

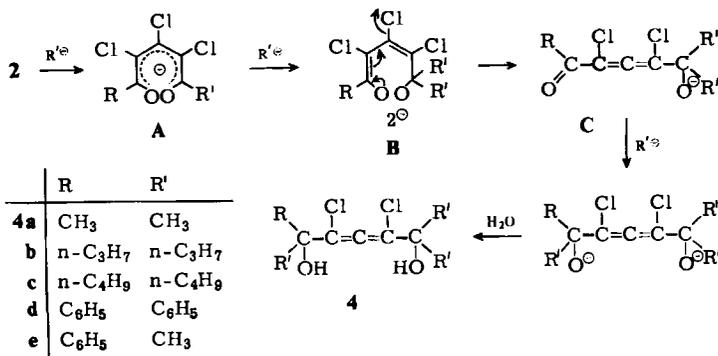
⁴⁾ P. Rouillier, D. Gagnaire und J. Dreux, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 689.



Daß primär das Chloratom am C-6 substituiert wird, beweist die Bildung der Pyrone **2a–c** mit den betreffenden Grignard-Reagenzien. Während **2a** nur beim Molverhältnis 1:1 der Reaktanden faßbar ist, bleibt die Reaktion mit Cyclohexyl- und *tert*-Butylmagnesiumbromid auch im Molverhältnis 1:4, vermutlich aus sterischen Gründen, bei **2b** und **c** stehen. Die Weiterreaktion von **2a** führt aber nicht zum Pyran **3a**, sondern völlig unerwartet zu dem Allenderivat **4a**. Dieses entsteht auch aus **1** mit Methylolithium. Das Pyron **2a** abzufangen, gelingt mit diesem reaktiveren Reagens nicht. In die gleiche Richtung, nämlich zu **4b–d**, läuft auch die Reaktion von **1** mit den entsprechenden Lithiumorganyle.

Das IR-Spektrum (KBr) von **4a** zeigt eine scharfe, für das Kumulensystem typische Bande bei 1960 cm⁻¹ neben einer breiten OH-Absorption (3000–3500). Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO/CCl₄, TMS extern) erscheinen zwei Singulets bei δ = 4.2 (OH) und 2.3 ppm (CH₃) im Intensitätsverhältnis 1:6. Das UV-Spektrum (in *n*-Heptan) ist mit den Maxima 213 (lg ε 3.77) und 250 nm (3.25) wenig charakteristisch. Das Massenspektrum (18 eV, bezogen auf ³⁵Cl) weist nicht den erwarteten Molekülpeak bei *m/e* = 225, wohl aber den Peak 190 (225 – Cl) und das Schlüsselfragment der (CH₃)₂COH-Gruppe *m/e* = 59 auf.

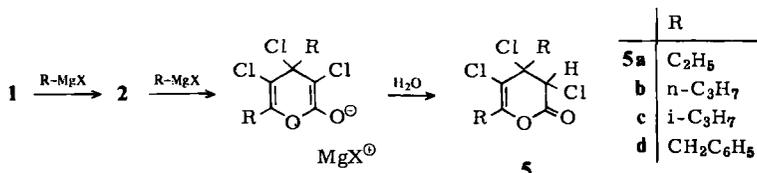
Die Entstehung der Allenderivate **4** aus den primär gebildeten Pyronen **2** erklärt sich durch eine Weiterreaktion, die zunächst nach dem *Dreuxs*chen Mechanismus über das mesomere Monoanion **A** zum Dianion **B** führt. Normalerweise bleibt die Reaktion hier stehen. Die Aufarbeitung liefert dann je nach den Hydrolysebedingungen und der Substitution des Systems 2*H*-Pyrane, Dihydropyrane, oder offenkettige, ungesättigte Ketonole und Dienone⁵⁾. In unserem Fall aber stabilisiert sich **B** vermutlich unter Eliminierung von Cl⁻ vom C-4 des ehemaligen Pyronsystems zum Allenketol-Anion **C**, das dann nochmals von einem Carbanion angegriffen wird.



⁵⁾ M. Trolliet, R. Longerey und J. Dreux, *Tetrahedron* **30**, 163 (1974); M. Trolliet, J. Royer, R. Longerey und J. Dreux, ebenda **30**, 173 (1974).

Prinzipiell läßt sich jedes am C-6 substituierte 3,4,5-Trichlor-2-pyron mit einem Lithiumorganyl in ein Allen 4 überführen. Auf diese Weise sind auch gemischt substituierte Verbindungen zugänglich, wie z. B. 4e aus 2d mit Methyllithium. Zum chemischen Strukturbeweis wurden 4a und d mit Ozon behandelt. Die aus 4a nicht ganz rein erhaltliche α -Hydroxyisobuttersäure wurde durch ihr Anilid charakterisiert. Wesentlich besser verlief die Ozonolyse von 4d zu Benzilsäure. Die Chromsäure-Oxidation von 4d ergab Benzophenon.

Während aus 1 und Methylmagnesiumbromid das Allendio 4a gebildet wird, verläuft die Reaktion von 1 mit sämtlichen anderen untersuchten Grignard-Verbindungen nicht unter Aufspaltung des Pyronringes. Vielmehr bleibt die Reaktion bei -60 bis -70°C jeweils nach einer 1,4-Addition eines zweiten Mols der Grignard-Verbindung an die Zwischenstufe 2 bei den Lactonen 5 stehen.

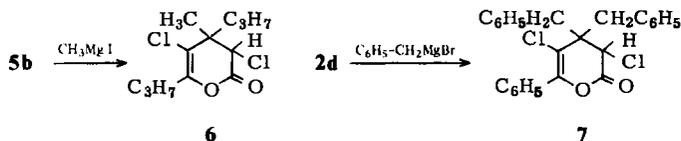


Mit Ethylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1 : 1 ist das Pyron 2 (R = C₂H₅) selbst bei -70°C nicht faßbar. Man erhält 5a neben unverändertem 1. Die spektroskopischen Daten von 5a bestätigen dessen Konstitution.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt die einer Lactongruppierung entsprechenden Banden bei 1795 (C=O) und 1110 (C—O—C) sowie eine C=C-Frequenz bei 1630 cm^{-1} . Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS extern) erscheint ein Singulett bei $\delta = 4.91$ ppm, dessen Intensität und Lage auf ein Proton an einem sp³-C-Atom in stark elektronenziehender Umgebung hinweist. Ferner treten zwei Multipletts bei 1.75 und 1.03 auf, die von den nicht äquivalenten Ethylgruppen hervorgerufen werden. Das uncharakteristische UV-Spektrum (n-Heptan) zeigt nur ein Maximum bei 220 nm (lg ϵ 2.01).

Besonders aussagekräftig ist das protonenentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum (in CDCl₃, TMS als Standard) von 5a⁶⁾ mit 9 verschiedenen C-Signalen, die sich folgendermaßen zuordnen lassen: 161.8 ppm (C-2), 136.7 (C-5), 116.3 (C-6), 57.5 (C-3), 49.4 (C-4), 28.3 und 26.7 (CH₂), 8.3 und 7.7 (CH₃).

Unter schärferen Reaktionsbedingungen läßt sich in den Lactonen 5 auch noch das allylständige Chloratom am C-4 substituieren. So liefert 5b mit Methylmagnesiumiodid bei Raumtemperatur das Dihydropyron 6. Das Pyron 2d reagiert mit Benzylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1 : 4 in sehr guter Ausbeute, sogar schon bei -70°C , über die Stufe 5 hinaus zu dem analogen Produkt 7 weiter.



⁶⁾ Das Spektrum wurde mit einem WH 90-Gerät der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe, in deren Laboratorium mit Gated-Entkopplung von Herrn V. Formacek aufgenommen und ausgewertet, wofür wir hiermit unseren besten Dank aussprechen.

Es ist bekannt, daß Grignard-Verbindungen mit α,β -ungesättigten Ketonen vorzugsweise unter 1,4-Addition reagieren, während die reaktiveren Lithiumorganyle das Carbanion unter 1,2-Addition hauptsächlich auf den Carbonyl-Kohlenstoff übertragen⁷⁾. Auch bei 2-Pyrone ist die 1,4-Addition von Grignard-Verbindungen als Nebenreaktion beobachtet worden⁴⁾. Bei 3-Phenylcumarinen kann sie sogar dominieren⁸⁾. Insofern sind also die in dieser Richtung verlaufenden Reaktionen von **1** nicht ganz ungewöhnlich.

Auffällig ist nur das abweichende Verhalten des Methylmagnesiumbromids, das ebenso wie die Lithiumorganyle am Carbonyl-Kohlenstoff angreift und damit die Öffnung des Pyronrings zu den Allendiolen **4** einleitet.

Daß das Methylmagnesiumbromid eine Sonderstellung einnimmt, haben aber auch *Tickle et al.*⁹⁾ bei 4-substituierten Cumarinen festgestellt, die damit fast ausschließlich unter primärer 1,2-Addition reagieren, während die höheren Homologen 1,4-Addukte ergeben.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Gerät DB der Fa. Beckman, IR-Spektren: Gerät 157 G der Fa. Perkin-Elmer, ¹H-NMR-Spektren: Gerät A 60 der Fa. Varian.

3,4,5-Trichlor-6-methyl-2-pyron (2a): Zu 23.4 g (0.10 mol) **1** in 75 ml absol. Ether werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei -10°C 80 ml einer ether. Grignard-Lösung aus 14.2 g (0.10 mol) Methyljodid getropft. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. wird auf Eis gegossen und mit verd. Salzsäure angesäuert. Die Etherphase wird über CaCl_2 getrocknet und hinterläßt beim Eindampfen i. Vak. ein dunkles, alsbald erstarrendes Öl. Ausb. 11.6 g (57%) farblose Kristalle aus Benzin ($50-70^{\circ}\text{C}$) mit Schmp. 92°C (Lit.¹⁰⁾ 93°C). — IR (KBr): 1730 cm^{-1} (C=O).

3,4,5-Trichlor-6-cyclohexyl-2-pyron (2b): Zu 5.8 g (25 mmol) **1** in 60 ml absol. Ether werden bei -60°C 90 ml einer ether. Grignard-Lösung aus 16.3 g (0.10 mol) Cyclohexylbromid getropft. Aufarbeitung nach 4 h Rühren wie bei **2a**. Das gelbe Öl wird in Benzol/Petrolether ($30-50^{\circ}\text{C}$) (1:5) auf eine Säule mit Kieselgel (Woelm, Korngröße 0.02–0.05 mm) gegeben. Man eluiert mit Petrolether ($30-50^{\circ}\text{C}$), engt ein und erhält bei -75°C 1.2 g (19%) farblose Kristalle mit Schmp. 91°C (Lit.¹⁰⁾ 91°C). — IR (KBr): 1725 cm^{-1} (C=O).

6-tert-Butyl-3,4,5-trichlor-2-pyron (2c): Zu 5.8 g (25 mmol) **1** in 50 ml absol. Ether werden bei -60°C 100 ml einer ether. Grignard-Lösung aus 13.7 g (0.10 mol) *tert*-Butylbromid getropft. Nach 5 h Rühren wird wie bei **2a** aufgearbeitet. Rohausb. 3.1 g (40%) rotes, bald erstarrendes Öl. Farblose Kristalle mit Schmp. 104.5°C nach Umkristallisation aus Methanol und Sublimation bei 90°C (Badtemp.)/15 Torr. — IR (KBr): 1728 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR (CCl_4/TMS extern): $\delta = 1.51\text{ ppm}$ (s).

$\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$ (255.5) Ber. C 42.30 H 3.55 Cl 41.62 Gef. C 42.45 H 3.58 Cl 41.78
Mol.-Masse 254 (massenspekt., bezogen auf ³⁵Cl)

3,5-Dichlor-2,6-dimethyl-3,4-heptadien-2,6-diol (4a)

a) Mit *Methylmagnesiumbromid*: Zu 23.4 g (0.10 mol) **1** in 100 ml absol. Ether werden bei -60°C langsam 250 ml einer ether. Grignard-Lösung aus 85.2 g (0.60 mol) Methyljodid getropft.

⁷⁾ *Th. Eicher* in *The Chemistry of the Carbonyl Group*, (Herausgeber *S. Patai*), Bd. 1, S. 624, Interscience Publishers, London 1966; *R. O. C. Norman*, *Principles of Organic Synthesis*, 1. Aufl., S. 215, Methuen & Co. Ltd., London 1968.

⁸⁾ *Chr. Ivanov* und *A. Bojilova*, *Synthesis* **1974**, 708.

⁹⁾ *R. W. Tickle*, *T. Melton* und *J. A. Elvidge*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* **1** **1974**, 569.

¹⁰⁾ *A. Roedig*, *F. Frank* und *G. Röbbke*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 630.

Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Benzin (50–70°C) und zweimaliger Sublimation bei 75°C/0.01 Torr (Badtemp.) erhält man 6.6 g (30%) farblose Kristalle mit Schmp. 88°C.

$C_9H_{14}Cl_2O_2$ (225.1) Ber. C 48.02 H 6.27 Cl 31.30 O 14.21
Gef. C 47.85 H 6.38 Cl 31.31 O 14.29

b) Mit *Methylithium*: Zu 5.8 g (25 mmol) **1** in 100 ml absol. Ether werden bei –70°C unter trockenem Stickstoff langsam 50 ml einer 2 M ether. Methylithiumlösung (0.10 mol) getropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wird aufgearbeitet. Ausb. 1.7 g (30%) farblose Kristalle mit Schmp. 88°C (aus Benzin 50–70°C).

5,7-Dichlor-4,8-dipropyl-5,6-undecadien-4,8-diol (4b): Zu 8.6 g (1.23 mol) kleinen Lithiumstücken in 200 ml absol. Ether werden unter trockenem Stickstoff bei –10°C unter kräftigem Rühren langsam 61.5 g (0.50 mol) *n*-Propylbromid in 100 ml absol. Ether getropft. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp. und filtriert über eine Umkehrfritte unter Stickstoff. 112 ml der 0.9 M Propyllithiumlösung (acidimetrische Gehaltsbestimmung) werden allmählich zu 5.8 g (25 mmol) **1** in 100 ml absol. Ether getropft. Aufarbeitung nach weiteren 4 h Rühren bei Raumtemp. Die Destillation im Kugelrohrfen bei 150°C/0.1 Torr liefert 2.6 g kristallin erstarrendes Öl. Farblose Kristalle vom Schmp. 72°C aus Benzin (50–70°C). – IR (KBr): 1955 (C=C=C), 3100–3600 cm^{-1} (OH). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 2.24 (s), 0.8–1.75 ppm (m).

5,9-Dibutyl-6,8-dichlor-6,7-tridecadien-5,9-diol (4c): Zu 5.8 g **1** (25 mmol) in 100 ml absol. Ether werden bei –75°C unter trockenem Stickstoff langsam 36 ml einer 2.5 M *n*-Hexanlösung von *n*-Butyllithium getropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. und üblicher Aufarbeitung erhält man ein dunkles Öl, das 2 h mit Aktivkohle in Benzin (90–100°C) gekocht wird. Der nach dem Eindampfen i. Vak. verbleibende Kristallbrei wird auf Ton abgepreßt. Rohausb. 3.0 g (33%) farblose Kristalle mit Schmp. 90°C (aus Methanol/Wasser 9:1). – IR (KBr): 1955 (C=C=C), 3100–3500 cm^{-1} (OH). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 2.10 (s), 1.0–1.8 ppm (m).

$C_{21}H_{38}Cl_2O_2$ (393.4) Ber. C 64.10 H 9.73 Cl 18.02 Gef. C 64.21 H 9.45 Cl 18.08

2,4-Dichlor-1,1,5,5-tetraphenyl-2,3-pentadien-1,5-diol (4d): Aus 11.7 g (50 mmol) **1** in 200 ml absol. Ether mit 335 ml 0.9 M ether. Phenyllithiumlösung (0.30 mol) bei –60°C unter trockenem Stickstoff. Aus der Etherlösung isoliert man nach üblicher Weiterverarbeitung 10.2 g (43%) farblose Kristalle mit Schmp. 185°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1965 (C=C=C), 3200 bis 3600 cm^{-1} (OH). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 3.55 (s), 6.9–7.6 ppm (m).

$C_{29}H_{22}Cl_2O_2$ (473.4) Ber. C 73.57 H 4.68 Cl 14.97 Gef. C 73.43 H 4.73 Cl 14.80

3,5-Dichlor-2-methyl-6-phenyl-3,4-heptadien-2,6-diol (4e): Aus 1.6 g (7.0 mmol) 3,4,5-Trichlor-6-phenyl-2-pyron (**2d**)¹¹⁾ in 50 ml absol. Ether mit 16.5 ml 2 M ether. Methylithiumlösung bei –70°C unter trockenem Stickstoff nach 4 h Rühren bei Raumtemp. Das dunkelgelbe Öl wird 1 h mit Aktivkohle in Benzin (90–100°C) gekocht, das Filtrat stark eingeeengt und auf –75°C gekühlt. Man erhält 0.60 g (30%) farblose Kristalle mit Schmp. 83°C (aus Benzin 90–100°C). – IR (KBr): 1965 (C=C=C), 3100–3550 cm^{-1} (OH). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 1.85 (s; 3H, CH₃), 1.42 (s; 6H, CH₃), 3.36 (s; 6-OH), 2.62 (s; 2-OH), 7.3–7.7 ppm (m, 5H). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): *m/e* = 121 C₆H₅C(OH)CH₃, 59 (CH₃)₂COH.

$C_{14}H_{16}Cl_2O_2$ (287.2) Ber. C 58.55 H 5.61 Cl 24.69 Gef. C 58.24 H 5.56 Cl 24.40

4e ist in geringerer Ausbeute auch aus **1** mit Methylmagnesiumiodid bei –70°C erhältlich.

Ozonolyse des Allendiols 4a: 1.7 g (7.0 mmol) **4a** in 100 ml absol. CCl₄ werden 90 min bei –12°C mit einem trockenem Ozon-Sauerstoffgemisch behandelt. Das beim Abdampfen des

¹¹⁾ A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962).

Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende, stechend riechende rote Öl wird mit Eiswasser verrührt und ausgeethert. Die Etherlösung wird mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Aus der NaHCO_3 -Lösung erhält man beim Ansäuern mit 2 N HCl nach Aufnehmen in Ether, Trocknen und Eindampfen 0.5 g eines farblosen, sauer reagierenden Öls, das nicht kristallisiert. Dieses wird mit 2 ml Thionylchlorid 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des überschüssigen Thionylchlorids i. Vak. wird in Ether gelöst und so lange eine ether. Anilinlösung zugegeben, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser wird abgesaugt und die Etherlösung mit verd. Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Das rötliche Öl wird in Ethanol gelöst, worauf sich bei -70°C 0.4 g 2-Hydroxyisobutyroanilid abscheiden. Farblose Kristalle mit Schmp. 136°C (aus Ethanol) (Lit.¹²) 136°C . — IR (KBr): 3260 (NH, OH), 1650 (Amid I), 1545 cm^{-1} (Amid II). — MS (70 eV): $m/e = 179$ (Molekülpeak), 59 $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$.

Ozonolyse des Allendiols 4d: 1.0 g (2.1 mmol) 4d werden in 100 ml absol. CCl_4 bei -12°C ozonisiert und wie zuvor aufgearbeitet (ohne Thionylchlorid-Behandlung). Aus dem gelblichen Öl scheiden sich 0.5 g (52%) rohe Benzilsäure kristallinisch ab. Reinausb. 0.20 g (20%) farblose Nadeln mit Schmp. 150°C (mehrmals aus Wasser) (Lit.¹³) 150°C . — IR (KBr): 2450–3100 (OH), 1715 cm^{-1} (C=O).

Chromsäure-Oxidation des Allendiols 4d: 1.0 g (2.1 mmol) 4d werden mit 0.50 g (5.0 mmol) CrO_3 in 50 ml Eisessig 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Na_2CO_3 -Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion erhält man durch Ausethern und übliche Weiterverarbeitung ein rötliches Öl, das im Kugelrohrfen bei $100^\circ\text{C}/0.05$ Torr destilliert wird und daraufhin nicht erstarrt (Lit.¹³) Schmp. 48°C). Ausb. 0.20 g (26%). Das IR-Spektrum (kapillare Schicht) stimmt mit dem von Benzophenon, 1650 cm^{-1} (C=O), überein.

Identifizierung als 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Durch Lösen in Ethanol und Behandeln mit schwefelsaurer, ethanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung. Ausb. 0.20 g (51%) orange-farbene Kristalle mit Schmp. 238°C (Lit.¹³) 238°C .

3,4,5-Trichlor-4,6-diethyl-3,4-dihydro-2-pyron (5a): Zu 46.8 g (0.20 mol) 1 in 350 ml absol. Ether werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei -60°C langsam 300 ml einer aus 87.2 g (0.80 mol) Ethylbromid hergestellten ether. Grignard-Lösung getropft. Nach 17 h Rühren bei Raumtemp. und üblicher Aufarbeitung wird das tiefbraune Öl im Kugelrohrfen bei $105^\circ\text{C}/0.9$ Torr (Badtemp.) destilliert. Man erhält 42.5 g gelbes Öl ($n_D^{20} = 1.5187$), das in Benzin ($50-70^\circ\text{C}$) gelöst bei -60°C 32.0 g (62%) farblose Kristalle mit Schmp. 35°C (aus Benzin $50-70^\circ\text{C}$) abscheidet.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2$ (257.5) Ber. C 41.97 H 4.31 Cl 41.30 O 12.42

Gef. C 42.05 H 4.40 Cl 41.18 O 12.37

Mol.-Masse 256 (massenspekt., bezogen auf ^{35}Cl)

3,4,5-Trichlor-4,6-dipropyl-3,4-dihydro-2-pyron (5b): Analog aus 11.7 g (0.050 mol) 1 in 90 ml Ether mit 70 ml Grignard-Lösung aus 24.6 g (0.20 mol) n-Propylbromid bei -60°C und 8 h Rühren bei Raumtemp. Die Destillation ergibt 12.2 g (60%) gelbes Öl mit Sdp. $75-78^\circ\text{C}/0.01$ Torr; $n_D^{20} = 1.5078$, das nach längerer Aufbewahrung erstarrt. Farblose Kristalle mit Schmp. $51-52^\circ\text{C}$ (aus Petrolether $30-50^\circ\text{C}$ bei -60°C). — IR (KBr): 1796 (C=O), 1630 (C=C),

¹²) R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds, 4. Aufl., S. 277, Verlag John Wiley Inc., New York 1956.

¹³) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 2, 3. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1964.

1110 cm^{-1} (C–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 4.65$ (s; 1H), 0.8–1.8 ppm (m; 14H). – UV (n-Heptan): λ_{max} 231 nm ($\lg \epsilon$ 3.51).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_2$ (285.6) Ber. C 46.26 H 5.29 Cl 37.24 Gef. C 46.42 H 5.35 Cl 37.18
Mol.-Masse 284 (massenspekt., bezogen auf ^{35}Cl)

3,4,5-Trichlor-4,6-diisopropyl-3,4-dihydro-2-pyron (5c): Analog aus 11.7 g (0.050 mol) **1** in 90 ml Ether mit 150 ml Grignard-Lösung aus 24.6 g (0.20 mol) Isopropylbromid bei -60°C und 6 h bei Raumtemp. Die Destillation des dunklen Öls im Kugelrohrfen bei $160^\circ\text{C}/0.4$ Torr liefert 4.1 g (29%) gelbes, allmählich erstarrendes Öl. Farblose Kristalle mit Schmp. 91°C (aus Benzin $50-70^\circ\text{C}$). – IR (KBr): 1785 (C=O), 1626 (C=C), 1125 cm^{-1} (C–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 4.80$ (s; 1H), 2.2–2.9 (m; 2H), 0.8–1.2 ppm (12H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_2$ (285.6) Ber. C 46.26 H 5.29 Cl 37.24 Gef. C 45.71 H 5.50 Cl 37.21
Mol.-Masse 284 (massenspekt., bezogen auf ^{35}Cl)

4,6-Dibenzyl-3,4,5-trichlor-3,4-dihydro-2-pyron (5d): Analog aus 11.7 g (0.050 mol) **1** in 80 ml Ether mit 180 ml Grignard-Lösung aus 25.2 g (0.20 mol) Benzylchlorid bei -60°C und 4 h bei Raumtemp. Aus dem nicht dest. Rohöl scheiden sich nach mehreren Tagen 9.8 g (51%) farblose Kristalle mit Schmp. 141°C (aus Methanol/Aceton 4:1) ab. – IR (KBr): 1800–1815 (C=O), 1633 (C=C), 1100 cm^{-1} (C–O–C). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 4.25$ (s; 1H), 2.7–3.6 (m; 4H), 7.23–7.32 ppm (10H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_2$ (381.7) Ber. C 59.79 H 3.96 Cl 27.86 Gef. C 59.46 H 4.07 Cl 27.60
Mol.-Masse 380 (massenspekt., bezogen auf ^{35}Cl)

3,5-Dichlor-4-methyl-4,6-dipropyl-3,4-dihydro-2-pyron (6): Zu 2.9 g (10 mmol) **5b** in 50 ml absol. Ether werden bei Raumtemp. 100 ml Grignard-Lösung aus 28.3 g (0.20 mol) Methylidid getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird 1 h zum Sieden erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Aus der Etherlösung isoliert man ein rötliches, sofort erstarrendes Öl. Ausb. 1.6 g (59%) farblose Kristalle mit Schmp. 67°C nach Umkristallisation aus Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) und Sublimation bei $65^\circ\text{C}/15$ Torr (Badtemp.). – IR (KBr): 1765 (C=O), 1670 (C=C), 1145 cm^{-1} (C–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 4.6$ (s; 3-H), 2.17 (s; CH_3) 0.9–1.9 ppm (m; 14H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (265.1) Ber. C 54.35 H 6.84 Cl 26.73 Gef. C 53.93 H 7.18 Cl 26.70
Mol.-Masse 264 (massenspekt., bezogen auf ^{35}Cl)

4,4-Dibenzyl-3,5-dichlor-6-phenyl-3,4-dihydro-2-pyron (7): Aus 11.0 g (40 mmol) **2d** in 100 ml absol. Ether mit 150 ml ether. Grignard-Lösung aus 30.6 g (0.16 mol) Benzylbromid bei -70°C nach 4 h bei Raumtemp. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man ein gelbes, bei -50°C erstarrendes Öl. Ausb. 13.3 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 131°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1785 (C=O), 1650 (C=C), 1140 cm^{-1} (C–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 4.67$ (s; 3-H), 3.05–3.95 (m; 4H, CH_2), 3.05–3.95 ppm (m; 15H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (423.3) Ber. C 70.93 H 4.76 Cl 16.74 Gef. C 70.89 H 5.01 Cl 16.75
Mol.-Masse 422 (massenspekt., bezogen auf ^{35}Cl)