

Perchlor-2-methylen-2H-pyran

Alfred Roedig* und Herbert Göpfert

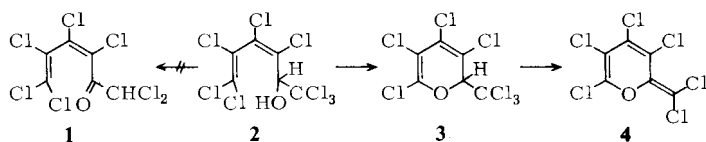
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 30. August 1979

Perchloro-2-methylene-2H-pyran

The synthesis of the title compound **4** is described. **4** is thermally and chemically very stable.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Beeinflussung der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung durch Substituenten an C-1 von (Z)-2,3,4,5,5-Pentachlor-2,4-pentadienonen¹⁾ interessierten wir uns u. a. für die dichlormethylsubstituierte Verbindung **1**. Ein geeignetes Ausgangsmaterial schien der relativ leicht zugängliche Alkohol **2**²⁾ zu sein, dessen Dehydrochlorierung **1** ergeben sollte. **2** weicht aber diesem Vorhaben durch eine Reaktion vom S_Ni-Typ seines Alkohols aus, die uns früher schon begegnet ist und bei entsprechend substituierten sek. und tert. Alkoholen zu 2-Alkyl- und 2,2-Dialkyl-2H-pyranen geführt hat³⁾. Aus **2** geht so zunächst das 2H-Pyran **3** hervor, das sofort weiter zum 2-Methylenpyran **4** dehydrochloriert wird.



Die Zwischenstufe **3** ist auch mit einem Mol Base nicht faßbar. Man erhält dann ein Gemisch von **2** und **4** (etwa 1:1). Mit zwei Mol Base beträgt die Ausbeute an **4** ca. 80%.

Im IR-Spektrum (KBr) von **4** tritt neben zwei C=C-Frequenzen die für 2H-Pyrane typische C–O–C-Schwingung⁴⁾ bei 1105 cm⁻¹ auf. Die hellgelbe Farbe der Substanz wird durch das längstwellige Maximum bei 362 nm (lg ε 4.48) mit langsamem Abfall der Absorptionskurve verursacht. Das ¹³C-NMR-Spektrum kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht aufgenommen werden.

4 ist ein typisches Beispiel für die mehrfach nachgewiesene Erhöhung der thermischen und chemischen Stabilität stark ungesättigter Systeme durch Perchlorsubstitution⁵⁾. Von dem bisher unbekanntem Kohlenwasserstoff 2-Methylen-2H-pyran ist zu erwarten, daß er thermisch instabil und sehr polymerisationsfreudig ist. **4** ist aber bis 300 °C vollständig stabil. Methylenpyrane können als Pyrylium-Ylide aufgefaßt werden und sollten daher leicht zu Pyryliumsalzen protonierbar sein, was für 3-Acetyl-5,6-dichlor-2-methylen-2H-pyran zutrifft⁶⁾. **4** widersteht jedoch der Protonierung ebenso wie das von Dimroth et al.⁷⁾ beschriebene 4-(Chlormethylen)-4H-pyran. Auch eine Alkylierung mit Fluorsulfonsäure-methylester, der 2-Pyrone in Methoxyppyryliumsalze umwandelt⁸⁾, gelingt nicht. Gegen konz. Schwefelsäure ist **4** bis 120 °C weitgehend stabil. Es reagiert auch nicht mit anderen Elektrophilen wie Brom und Chlor und nicht mit Nucleophilen wie dem bei ungesättigten Polychlorverbindungen sonst sehr wirksamen Thiolat/DMSO-Reagenz⁹⁾.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G, UV mit dem Beckman Gerät DBG T.

3,4,5,6-Tetrachlor-2-(dichlormethylen)-2H-pyran (**4**): 3.50 g (9.3 mmol) Alkohol **2**²⁾ in 20 ml absol. Methanol werden bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.10 g (19.6 mmol) Kaliumhydroxid in 40 ml absol. Methanol versetzt. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp., gibt das gleiche Vol. Wasser zu und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ (sicc.) getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert bei Zugabe von Methanol. Ausb. 2.3 g (82%) vom Schmp. 96 °C (aus Methanol/Wasser 4:1). – IR (KBr): 1605, 1510 (C=C), 1105 cm⁻¹ (C–O–C). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 209 nm (4.51), 252 (3.78), 347 (4.45), 362 (4.48). – MS (70 eV): m/e = 296 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl).

C₆Cl₆O (300.8) Ber. C 23.96 H 0.00 Cl 70.72 Gef. C 24.20 H 0.46 Cl 70.95

Literatur

- ¹⁾ A. Roedig und H. Göpfert, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- ²⁾ A. Roedig, F. Frank und G. Röpke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630.
- ³⁾ A. Roedig und Th. Neukam, Chem. Ber. **107**, 3463 (1974); Liebigs Ann. Chem. **1975**, 240.
- ⁴⁾ P. Roullier, D. Gaignaire und J. Dreux, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 689.
- ⁵⁾ Z. B. Fulvene, A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. **569**, 161 (1950); A. Roedig und M. Försch, ebenda **1978**, 804.
- ⁶⁾ A. Roedig, J. Hilberth und H. A. Renk, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2251.
- ⁷⁾ K. Dimroth, W. Kinzelbach und M. Soyka, Chem. Ber. **99** 2351 (1966).
- ⁸⁾ D. A. Griffin und J. Staunton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 2613.
- ⁹⁾ Dissertation G. Zaby, Univ. Würzburg 1978.

[296/79]