

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XXV¹⁾

1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung von (Z)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl- und (Z)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadienal

Alfred Roedig*, Peter Geist und Herbert Göpfert

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

Eingegangen am 30. August 1979

Die Pentadienale **2a**, **b** werden aus den Säurechloriden **1a**, **b** dargestellt. Die Phenylhydrazone **6** und Oxime **7** beider Aldehyde cyclisieren zu den Pyridinderivaten **10** bzw. **11**, das weiter in **12** umgewandelt wird. – Im Verlauf der thermischen Umlagerung von **2a**, **b** in die Säurechloride **5a**, **b** bei 65.2°C sind die 2*H*-Pyran-Zwischenstufen **3a** oder **4a** bzw. **3b** und **4b** in den IR- und ¹H-NMR-Spektren sichtbar. Die Reaktion **2a** → **5a** ist wie gewöhnlich vollständig, während die von **2b** zu einem Gleichgewicht mit 30% **4b** und 70% **5b** führt. Präparativ ist die 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung durch Überführung von **2a**, **b** und der **5a**, **b** entsprechenden Säuren **9a**, **b** in die 2-Pyrone **8a**, **b** gesichert. Die Hydrolyse der aus **2b** erhaltenen Gleichgewichtsmischung liefert **8b** und das 4-Pyron **13**, was die Anwesenheit von **4b** beweist.

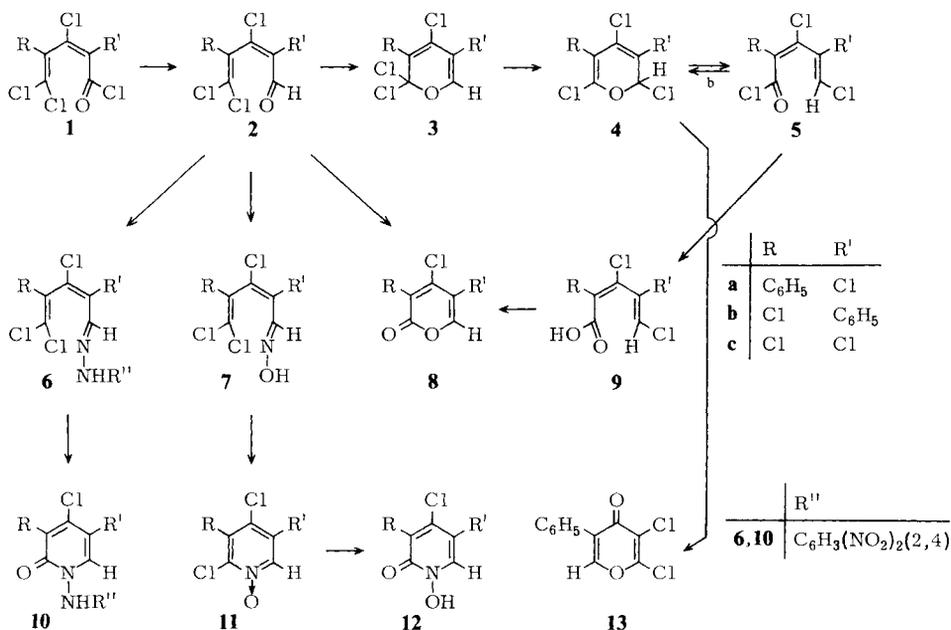
Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XXV¹⁾

1,5-Pentadiene-Oxygen Transfer of (Z)-3,4,5,5-Tetrachloro-2-phenyl- and (Z)-2,3,5,5-Tetrachloro-4-phenyl-2,4-pentadienal

The pentadienals **2a**, **b** are prepared from the acyl chlorides **1a**, **b**. The phenylhydrazones **6** and the oximes **7** of both aldehydes undergo cyclization reactions to the pyridine derivatives **10** and **11**, respectively, which is further converted into **12**. – During the thermal rearrangements of **2a**, **b** into the acyl chlorides **5a**, **b** at 65.2°C 2*H*-pyran intermediates **3a** or **4a** respectively **3b** and **4b** are indicated by IR and ¹H NMR spectra. The reaction **2a** → **5a** is as usual complete, while from **2b** an equilibrium with 30% **4b** and 70% **5b** is evolved. Preparative evidence for 1,5-pentadiene-oxygen transfer is given by conversion of **2a**, **b** and the acids **9a**, **b** (corresponding to **5a**, **b**) into the 2-pyrones **8a**, **b**. Hydrolysis of the equilibrium mixture obtained from **2b** yields **8b** and the 4-pyrone **13** indicating the presence of **4b**.

Die als 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung (1,5-PSV) bezeichnete thermische Umlagerung von (Z)-5,5-Dichlor-2,4-pentadienalen und -onen zu (Z)-5-Chlor-2,4-pentadienoylchloriden haben wir bezüglich der Substituenteneinflüsse an C-1^{1,2)} und ihres stereochemischen Ablaufs³⁾ in früheren Mitteilungen dieser Reihe eingehend untersucht. In allen bisher bekannten Fällen wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein 2*H*-Pyran gebildet, das sich mit Lewis-Säuren als Pyryliumsalz abfangen läßt⁴⁾ und durch 1,5-sigmatrope Chlorverschiebung in eine zweite Pyran-Zwischenstufe übergeht, die dann den Ring zum Pentadienoylchlorid öffnet. Unter bestimmten konstitutionellen Voraussetzungen bleibt die Umlagerung nach der 1,5-Chlorverschiebung auf der zweiten Pyranstufe stehen⁵⁾. Daß in 6-Stellung chlosubstituierte 2*H*-Pyrane tatsächlich zu Pentadienoylchloriden valenzisomerisieren können, wurde gesondert nachgewiesen⁶⁾.

Das Studium der 1,5-PSV der im Titel genannten Pentadienale **2a, b** erbrachte zusätzlich zu den oben angeführten Argumenten einen weiteren Beweis für einen Reaktionsablauf über Pyran-Zwischenstufen. Zur Darstellung von **2a** und **b** wurden die reinen isomerenfreien Säurechloride **1a** und **b**⁷⁾ im Eintopfverfahren mit Ethylenimin und Triethylamin in die Aziridide übergeführt und diese mit Lithiumalanat bei -95°C reduziert. Beide Aldehyde wandeln sich an feuchter Luft allmählich, rascher unter Säurekatalyse in die zugehörigen Pyrone **8a, b** um und geben mit N-Basen die für an C-5 chlorsubstituierte (*Z*)-2,4-Pentadienale typischen Ringschlußreaktionen⁸⁾. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone **6a, b** sind relativ stabil. In siedendem HCl/Eisessig gehen sie in die Pyridone **10a, b** über. In den Reaktionen mit Hydroxylamin zu Pyridin-*N*-oxiden waren die als Vorstufen vermuteten Oxime **7** bisher in keinem Fall faßbar. Bei **2b**, nicht aber bei **2a**, gelingt es, das Oxim **7b** zu isolieren. Zur Überführung von **7b** in das Pyridin-*N*-oxid **11b** genügt kurzes Erwärmen in Ethanol. Die Umsetzungen von **11a, b** mit Acetanhydrid/Eisessig verlaufen über die Stufe der hydrolyseempfindlichen 2-Acetoxy-pyridin-*N*-oxide⁹⁾ glatt zu den *N*-Hydroxypyridonen **12a, b**.



Im Verlauf der 1,5-PSV **2a** → **5a** ist erstmalig eine der Pyran-Zwischenstufen **3a** oder **4a** spektroskopisch nachweisbar. Das IR-Spektrum (1proz. CCl₄-Lösung, gemessen in Kompensation) von **2a** zeigt eine C=O-Bande bei 1700 cm^{-1} . Nach 40 Minuten bei 65.2°C ist deren Intensität stark zurückgegangen. Neben der C=O-Bande von **5a** bei 1775 cm^{-1} sind dann die charakteristischen C=C- (1630) und C-O-C-Schwingungen (1125)¹⁰⁾ eines 2*H*-Pyrans deutlich sichtbar. Nach 100 Minuten ist **2a** nicht mehr nachweisbar, wohl aber das 2*H*-Pyran, das nach 4 Stunden vollständig verschwunden ist. Alsdann ist nur noch **5a** vorhanden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Umlagerung führt zu dem gleichen Ergebnis. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$) von **2a** weist zwei Singulets bei $\delta = 9.60$ und 7.33 für das Aldehydproton und die Phenylprotonen im Intensitätsverhältnis 1:5 auf. Bereits nach 15 Minuten tritt ein neues scharfes Signal bei $\delta = 6.70$ auf und nach 70 Minuten ein weiteres bei 6.75 . Im weiteren Verlauf nimmt die Intensität des letzteren zu und die des ersteren ab bis zum endgültigen Verschwinden nach 4 Stunden. Zwischenzeitlich spaltet sich das Signal der Phenylprotonen zu einem Multiplett auf. Am Ende der Reaktion liegt es wieder als Singulett bei 7.40 neben dem Signal bei 6.75 im Intensitätsverhältnis 5:1 vor, ein sicheres Zeichen dafür, daß die Umlagerung wie gewöhnlich vollständig und wie die von **1c** stereospezifisch^{3b)} verlaufen ist.

Im Gegensatz dazu ist die 1,5-PSV **2b** \rightarrow **5b** unvollständig, was bisher nur bei (*Z*)-Perchlor-2,4-pentadienthiosäure-*S*-estern¹¹⁾ beobachtet wurde. Das IR-Spektrum (1proz. CCl_4 -Lösung, gemessen in Kompensation) zeigt bereits nach 10 Minuten bei 65.2°C eine sehr deutliche Abnahme der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz von **2b** bei 1690 cm^{-1} und neben der starken $\text{C}=\text{O}$ -Bande von **5b** bei 1780 die typischen *2H*-Pyranbanden bei 1640 ($\text{C}=\text{C}$) und 1130 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Schon nach 45 Minuten ist die Aldehydbande verschwunden und die Konstanz des Spektrums, die auf ein Gleichgewicht zwischen einem *2H*-Pyran und **5b** hinweist, erreicht.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen sich die einzelnen Phasen der Umlagerung widerspiegeln, geht einwandfrei hervor, daß sie bei 65.2°C zu einem Gleichgewicht mit ca. 30% **4b** und 70% **5b** führt. Intermediär sind neben dem Multiplett der Phenylprotonen die Resonanzen sämtlicher Reaktionsteilnehmer zu sehen. Da die beiden Singulets im Endzustand bei $\delta = 6.70$ und 5.36 weit auseinanderliegen, können sie nicht auf ein Gemisch stereoisomerer Säurechloride zurückgeführt werden (vgl. *Z,Z*-**5c** $\delta = 6.85$ und *Z,E*-**5c** $\delta = 6.48$ ^{3b)}). Vielmehr muß das nur vorübergehend wahrnehmbare Signal 6.96 der ersten Pyranstufe **3b** und das bleibende 6.70 der zweiten Pyranstufe **4b** zukommen, denn das Signal 5.36 rührt, wie ein Vergleich mit der Resonanzlage des olefinischen Protons der Säure **9b** ($\delta = 5.33$) beweist, eindeutig von **5b** her. Da hierfür nur ein scharfes Signal auftritt, muß die Ringöffnung von **4b** stereospezifisch verlaufen, wahrscheinlich zu *Z,E*-**5b**.

Die spektroskopischen Befunde werden durch die präparativen Untersuchungen voll- auf bestätigt. Hierzu wurden die Aldehyde **2a, b** unter strengem Feuchtigkeitsausschluß einige Stunden auf 110°C erhitzt. In beiden Fällen wurden in ca. 70proz. Ausbeute gelbe, einheitlich siedende Öle der für **5a, b** erwarteten Molekularformel erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** zeigt nur ein Signal bei $\delta = 6.75$ im Bereich der olefinischen Protonen, das des Umlagerungsproduktes von **2b** hingegen zwei, auf ein Gemisch von **4b** (6.70) und **5b** (5.36) hinweisend.

Der Ablauf einer 1,5-PSV gilt präparativ als gesichert, wenn die Thermolyse der den Pentadienoylchloriden entsprechenden Carbonsäuren zu den gleichen 2-Pyronen führt wie die Hydrolyse der Pentadienone²⁾. Behandelt man **5a** längere Zeit bei Raumtemperatur mit konz. Ameisensäure, so ist die Säure **9a**, die bei 180°C erwartungsgemäß in das Pyron **8a** übergeht, sehr gut erhältlich. Aus dem Gemisch **4b/5b** lassen sich aber unter den gleichen Bedingungen nur ca. 20% **9b** isolieren. Die Anwesenheit von **4b** in dem Gemisch gibt sich zu erkennen, wenn man es mit siedender konz. Ameisensäure

umsetzt. Dabei kristallisierte in geringer Menge eine Substanz aus, die elementaranalytisch und spektroskopisch einwandfrei als das 4-Pyron **13** identifiziert wurde. **13** kann aber nur aus dem in 2-Stellung *monochlor*substituierten Pyran **4b** durch Allylumlagerung¹²⁾ und Hydrolyse entstanden sein. Wenn der nach Abtrennung von **13** verbleibende Rückstand von **9b** auf 200°C erhitzt wird, erhält man das 2-Pyron **8b**.

Um das Gleichgewicht **4b** \rightleftharpoons **5b** auch von der Seite des Säurechlorids aus zu betrachten, wurde die reine Säure **9b** ohne jegliche Temperaturbelastung in **5b** übergeführt und dieses 45 Minuten in absol. Tetrachlorkohlenstoff auf 65.2°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum entsprach mit den typischen Signalen $\delta = 6.70$ und 5.36 vollständig dem nach der Gleichgewichtseinstellung aus **2b** erhaltenen.

Im thermischen Verhalten zeigen die Aldehyde **2a** und **b** beachtliche Unterschiede, die nicht leicht zu interpretieren sind. Die Umlagerung **2a** \rightarrow **5a** verläuft merklich langsamer als die Gleichgewichtseinstellung **2b** \rightarrow **4b** \rightleftharpoons **5b**. Daß ein Phenylsubstituent in Konjugation mit dem Diensystem ein 2*H*-Pyran zu stabilisieren vermag, ist bekannt¹³⁾. Möglicherweise spielt dieser Effekt eine gewisse Rolle. Im Falle von **2a** ist die erste Pyranstufe **3a** konjugativ stabilisiert, so daß die 1,5-Chlorverschiebung zu **4a**, das den Ring rasch und irreversibel zu **5a** öffnet, verzögert ist. Das vorübergehend auftretende ¹H-NMR-Signal ($\delta = 6.70$) käme dann **3a** zu. Im Falle von **2b** erschwert der Konjugationseffekt in der zweiten Pyranstufe **4b** die Ringöffnung zu **5b**, so daß die Umlagerung unvollständig bleibt. Daß sie insgesamt rascher abläuft als die von **2a** könnte vielleicht auf eine sterische Beschleunigung des Pyranringschlusses durch den benachbarten Phenylkern in **2b** bzw. seinen geringeren I-Effekt gegenüber einem Cl-Atom in **2a** zurückzuführen sein.

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

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G, ¹H-NMR mit dem Varian Gerät T 60 und UV mit dem Beckman Gerät DBG T.

(*Z*)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadienal (**2a**): 0.70 g (16.0 mmol) Ethylenimin und 1.60 g (16.0 mmol) trockenes Triethylamin in 40 ml absol. Ether werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei -30°C tropfenweise mit 5.00 g (15.0 mmol) Säurechlorid **1a**⁷⁾ versetzt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temp. wird auf -95°C gekühlt, und in 1 h werden 0.45 g (12.0 mmol) Lithiumalanat in 60 ml absol. Ether eingetragen. Nach weiteren 2 h gibt man bei -70°C 20 ml feuchten Ether und bei -50°C 50 ml 2 N H₂SO₄ zu. Die Etherphase wird bei 5°C abgetrennt, mit Eis/Wasser gewaschen und i. Vak. auf 40 ml eingengt. Man rührt 12 h bei Raumtemp. mit dem gleichen Vol. gesättigter NaHSO₃-Lösung und isoliert 11.0 g Hydrogensulfidverbindung, die mit gesättigter Sodalösung unter den in Lit.⁸⁾ für **2c** beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen zerlegt wird. Ausb. 3.0 g (68%) gelbes Öl, $n_D^{20} = 1.6142$. - IR (kap. Schicht): 1690 (C=O), 1585, 1550 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): $\delta = 9.60$ (s, 1H), 7.33 (s, 5H).
C₁₁H₆Cl₄O (295.9) Ber. C 44.64 H 2.04 Cl 47.91 **2a**: Gef. C 45.21 H 2.47 -
2b: Gef. C 44.55 H 2.21 Cl 47.31

(*Z*)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl-2,4-pentadienal (**2b**): Analog **2a** mit 5.00 g (15.0 mmol) Säurechlorid **1b**⁷⁾. Die nach wäßriger Aufarbeitung erhaltene Etherlösung wird über MgSO₄ (sicc.) getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wird in wenig absol. Ethanol ge-

löst, worauf sich bei -78°C 3.4 g (76%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. $80-81^{\circ}\text{C}$ abscheiden. – IR (KBr): 1675 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 10.0$ (s, 1H), 7.6–7.2 (m, 5H).

4,5-Dichlor-3-phenyl-2H-pyran-2-on (8a)

a) *Aus dem Aldehyd 2a*: Die Lösung von 750 mg (2.25 mmol) **2a** in 40 ml Eisessig wird mit 0.5 ml konz. Salzsäure 1 h zum Sieden erhitzt. Beim Eindampfen i. Vak. bleibt ein Öl zurück, das beim Anreiben kristallisiert. Die Sublimation bei 0.01 Torr (Badtemp. 80°C) und Umkristallisation aus Benzin ($50-70^{\circ}\text{C}$) liefert 390 mg (63%) farblose Nadelchen vom Schmp. $130-131^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 1718 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ (241.1) Ber. C 54.80 H 2.52 Cl 29.42 **8a**: Gef. C 54.64 H 2.72 Cl 29.72
8b: Gef. C 54.66 H 2.73 Cl 29.52

b) *Aus der Säure 9a*: 300 mg (1.08 mmol) **9a** werden 1/2 h auf $160-180^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Das braune Öl kristallisiert bei 0°C . Durch Verreiben mit wenig Benzin ($50-70^{\circ}\text{C}$) und Abpressen auf Ton erhält man 170 mg (79%) farblose Kristalle vom Schmp. $129.5-131^{\circ}\text{C}$.

3,4-Dichlor-5-phenyl-2H-pyran-2-on (8b): Die Lösung von 300 mg Aldehyd **2b** in 30 ml Eisessig wird mit 0.5 ml konz. Salzsäure 24 h zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung und Reinigung wie für **8a** angegeben. Ausb. 150 mg (60%) farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. $105-106^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 1718 mit Aufspaltung 1748 cm^{-1} (C=O).

(Z)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadienal-2,4-dinitrophenylhydrazon (6a): Die Lösung von 500 mg (1.66 mmol) **2a** in 10 ml Ethanol wird mit 15 ml schwefelsaurer, ethanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung bei 0°C 1 h gerührt. Rohausb. 700 mg (88%) orangegelbes Pulver vom Zers.-P. 127°C , aus Chloroform/Petrolether ($30-50^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$ (476.1) Ber. C 42.88 H 2.12 Cl 29.79 Gef. C 42.49 H 2.13 Cl 30.08

(Z)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl-2,4-pentadienal-2,4-dinitrophenylhydrazon (6b): Analog **6a** aus 600 mg (2.0 mmol) **2b** in 10 ml Ethanol mit 20 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung. Rohausb. 930 mg (97%) orangegelbes Pulver vom Zers.-P. $142-144^{\circ}\text{C}$, aus Chloroform/Benzin ($40-60^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$ (476.1) Ber. C 42.88 H 2.12 Cl 29.79 N 11.77
Gef. C 42.84 H 2.28 Cl 29.98 N 11.82

4,5-Dichlor-1-(2,4-dinitroanilino)-3-phenyl-2(1H)-pyridinon (10a): Die Suspension von 180 mg (0.37 mmol) **6a** in 30 ml Eisessig, 5 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure wird 15 h zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in Methanol aufgenommen und das Produkt durch Wasserzugabe abgeschieden. Rohausb. 120 mg (75%) ockerfarbenes Pulver vom Zers.-P. $221-223^{\circ}\text{C}$ (aus Eisessig unter Wasserzusatz). – IR (KBr): 1646 cm^{-1} (C=O)¹⁴.

3,4-Dichlor-1-(2,4-dinitroanilino)-5-phenyl-2(1H)-pyridinon (10b): Analog **10a** aus 430 mg (0.90 mmol) **6b** in 30 ml Eisessig, 5 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure in 10 h. Nach Einengen der Lösung i. Vak. auf etwa die Hälfte kristallisiert das Produkt beim Anreiben aus. Rohausb. 375 mg (93%) ockerfarbenes Pulver vom Zers.-P. 164°C (aus Eisessig unter Wasserzusatz). – IR (KBr): 1678 cm^{-1} (C=O)¹⁴.

(Z)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl-2,4-pentadienal-oxim (7b): 300 mg (1.0 mmol) **2b** in 5 ml Ethanol werden bei 0°C langsam mit 80 mg (1.1 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 100 mg Natriumacetat in 3 ml Wasser versetzt. Nach 20 min Rühren bei 0°C wird Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, worauf sich das Oxim in einigen h bei 0°C nahezu vollständig abscheidet. Rohausb. 280 mg (87%) farblose Nadelchen vom Schmp. 162°C (aus wäßr. Ethanol). – IR (KBr): 3277 (OH), 1607 (C=N), 1566 cm^{-1} (C=C).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NO}$ (311.0) Ber. C 42.48 H 2.28 Cl 45.60 N 4.50
Gef. C 43.00 H 2.15 Cl 45.89 N 4.65

2,3,4-Trichlor-5-phenylpyridin-N-oxid (11b): Die Lösung von 100 mg (0.32 mmol) **7b** in 5 ml Ethanol wird 10 min auf 60°C erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 85 mg (97%) Rohprodukt ab. Farblose Nadeln vom Schmp. 168–169°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1200 cm⁻¹ (N=O).

C₁₁H₆Cl₃NO (274.6) Ber. C 48.11 H 2.22 Cl 38.74 N 5.10

11b Gef. C 47.98 H 2.04 Cl 38.94 N 5.16

11a Gef. C 47.99 H 2.16 Cl 39.18

2,4,5-Trichlor-3-phenylpyridin-N-oxid (11a): Die Lösung von 300 mg (1.0 mmol) **2a** in 10 ml Ethanol wird mit 80 mg (1.1 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 100 mg Natriumacetat in 3 ml Wasser verrührt und 15 min auf 60°C erwärmt. Nach vorsichtiger Wasserzugabe, längerer Aufbewahrung bei 0°C und Anreiben scheiden sich 190 mg (69%) farblose Kristalle ab. Schmp. 160–161.5°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1239 cm⁻¹ (N=O).

3,4-Dichlor-1-hydroxy-5-phenyl-2(1H)-pyridinon (12b): Die Lösung von 500 mg (1.83 mmol) **11b** in 10 ml Acetanhydrid und 5 ml Eisessig wird 1 h zum Sieden erhitzt. Der durch Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wird mehrfach aus wäßr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 320 mg (67%) farblose Nadelchen vom Schmp. 208–210°C, die methanolische Eisen(III)-chloridlösung rot färben. – IR (KBr): 1683 cm⁻¹ (C=O).

C₁₁H₇Cl₂NO₂ (256.1) Ber. C 51.59 H 2.76 Cl 27.69 N 5.47

12b: Gef. C 51.54 H 2.87 – N 5.31

12a: Gef. C 50.85 H 2.76 Cl 27.95 N 5.35

4,5-Dichlor-1-hydroxy-3-phenyl-2(1H)-pyridinon (12a): Analog **12b** aus 290 mg (1.3 mmol) **11a** in 10 ml Acetanhydrid und 5 ml Eisessig. Das ölige Rohprodukt erstarrt bei Zugabe von Ethanol. Ausb. 210 mg (75%) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 190–191°C (aus wäßr. Ethanol). Die Substanz färbt methanolische Eisen(III)-chloridlösung rot. – IR (KBr): 3200–2500 (N–O–H···O=C), 1622 cm⁻¹ (C=O).

(Z,E)-3,4,5-Trichlor-2-phenyl-2,4-pentadienoylchlorid (5a): 2.80 g (9.5 mmol) **2a** werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß 2 h auf 100–110°C erhitzt. Die Destillation liefert 2.1 g (72%) gelbes Öl vom Sdp. 95–96°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.5971$. – IR (kap. Schicht): 1765 mit Aufspaltung 1730 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 7.40 (s, 5H), 6.75 (s, 1H).

C₁₁H₆Cl₄O (296.0) Ber. C 44.64 H 2.04 Cl 47.91 Gef. C 44.81 H 2.20 Cl 47.72

Gleichgewichtsmischung aus 2,4,5,6-Tetrachlor-3-phenyl-2H-pyran (4b) und (Z,E)-2,3,5-Trichlor-4-phenyl-2,4-pentadienoylchlorid (5b): 4.2 g (14.2 mmol) **2b** werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß 2 h auf 110°C erhitzt. Die Destillation liefert 3.0 g (71%) orangegelbes Öl vom Sdp. 81–82°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.6039$. – IR (kap. Schicht): 1780 mit Aufspaltung 1755 (C=O), 1640, 1580 mit Aufspaltung 1565 (C=C), 1130 cm⁻¹ (C–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 7.80–7.25 (m, 5H), 6.70, 5.36 (s, 1H).

C₁₁H₆Cl₄O (296.0) Ber. C 44.64 H 2.04 Cl 47.91 Gef. C 44.86 H 1.94 Cl 48.00

(Z,E)-3,4,5-Trichlor-2-phenyl-2,4-pentadiensäure (9a): 500 mg (1.65 mmol) **5a** werden mit 3.0 ml 96–98proz. Ameisensäure 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Aus dem dann homogenen Ansatz scheiden sich im Verlauf von weiteren 2 Tagen 440 mg (92%) farblose Nadeln vom Schmp. 123–125°C analysenrein ab. – IR (KBr): 3200–2500 (OH), 1684 (C=O), 1622, 1580 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 8.30 (s, 1H), 7.50 (s, 5H), 6.90 (s, 1H).

C₁₁H₇Cl₃O₂ (277.5) Ber. C 47.59 H 2.54 Cl 38.34 **9a**: Gef. C 47.46 H 2.45 Cl 38.77

9b: Gef. C 47.72 H 2.61 Cl 39.15

(Z,E)-2,3,5-Trichlor-4-phenyl-2,4-pentadiensäure (9b): Die Lösung von 2.00 g (6.7 mmol) **2b** in 100 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wird 1 h zum Sieden erhitzt. Durch Destillation erhält man 1.80 g (92%) **4b/5b**-Gemisch als gelbes Öl, das 1 h mit 50 ml 2 N NaOH bei Raumtemp. ge-

rührt wird. Man säuert mit konz. Salzsäure an und ethert aus. Aus der Etherlösung isoliert man nach üblicher Aufarbeitung 1.0 g (54%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 144–146°C (aus Benzin 50–70°C). – IR (KBr): 3200–2500 (OH), 1729 (C=O), 1645 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 13.4 (s, 1H), 7.60 (s, 5H), 5.33 (s, 1H).

(*Z,E*)-2,3,5-Trichlor-4-phenyl-2,4-pentadienylchlorid (**5b**): 0.90 g (3.2 mmol) **9b** werden mit 1.00 g (4.8 mmol) Phosphor(V)-chlorid 2 h bei 0°C zu einem Brei verrührt. Das Gemisch wird mehrmals mit eiskaltem, absol. Petrolether (30–50°C) extrahiert, wobei jeweils vom schwerlöslichen Anteil abgesaugt wird. Nach Verdampfen des Petrolethers bei 0°C/12 Torr wird das Phosphoroxychlorid bei 5°C/0.001 Torr entfernt. Man erhält so 0.80 g (84%) gelbes Öl, $n_D^{20} = 1.6029$. – IR (kap. Schicht): 1780 mit Aufspaltung 1755 (C=O), 1580, 1565 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 7.6–7.2 (m, 5H), 5.36 (s, 1H).

2,3-Dichlor-5-phenyl-4H-pyran-4-on (**13**) und 3,4-Dichlor-5-phenyl-2H-pyran-2-on (**8b**): 1.00 g (3.35 mmol) **5b** werden mit 10 ml 96–98proz. Ameisensäure 6 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 100 mg (12%) **13** in feinen Nadeln vom Schmp. 225–227°C ab. – IR (KBr): 1678 (C=O), 1200–1160 cm⁻¹ (C–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 7.30 (s, 5H), 6.72 (s, 1H).

C₁₁H₆Cl₂O₂ (241.1) Ber. C 54.80 H 2.52 Cl 29.42 Gef. C 54.79 H 3.05 Cl 29.48

Nach Abtrennung von **13** wird mit Wasser verdünnt und ausgeethert. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Öl wird 1/2 h auf 200°C erhitzt. Man nimmt es in Ether auf, schüttelt mit NaHCO₃-Lösung aus, trocknet und dampft i. Vak. ein. Nach Sublimation bei 0.01 Torr (Badtemp. 80°C) und Umkristallisation aus Benzin (50–70°C) erhält man 225 mg (27%) **8b**. Farblose Nadeln vom Schmp. 104–105°C. Weitere Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

Literatur

- 1) XXIV. Mittel.: A. Roedig und H. Göpfert, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2) A. Roedig, F. Frank und G. Röbke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630, dort ältere Literatur.
- 3) ^{3a}) A. Roedig, H. Göpfert und H. A. Renk, Chem. Ber. **111**, 860 (1978). – ^{3b}) A. Roedig, M. Försch, H. Göpfert und D. Scheutzow, ebenda **112**, 1096 (1979).
- 4) A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967); A. Roedig und H. A. Renk, ebenda **106**, 3877 (1973).
- 5) A. Roedig, J. Hilberth und H. A. Renk, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2251.
- 6) A. Roedig und Th. Neukam, Chem. Ber. **107**, 3463 (1974).
- 7) A. Roedig, P. Geist, H. Göpfert und H. Jarosch, Chem. Ber. **112**, 2730 (1979).
- 8) A. Roedig, R. Kohlhaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966); s. a. A. Roedig, G. Märkl, W. Ruch, H. G. Kleppe, R. Kohlhaupt und H. Schaller, Liebigs Ann. Chem. **692**, 83 (1966).
- 9) E. Ochiai, J. Org. Chem. **18**, 534 (1953).
- 10) G. Köbrich und P. Wunder, Liebigs Ann. Chem. **654**, 131 (1962); P. Roullier, D. Gagnaire und J. Dreux, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 689.
- 11) A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2091.
- 12) Vgl. die analoge Umlagerung von 2,3,4,5-Tetrachlor-2H-pyran in 3,4,4,5-Tetrachlor-4H-pyran, A. Roedig, H. A. Renk, M. Schlosser und Th. Neukam, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1206.
- 13) A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzow, Chem. Ber. **107**, 1136 (1974).
- 14) Das Produkt konnte nicht ganz analysenrein erhalten werden.