

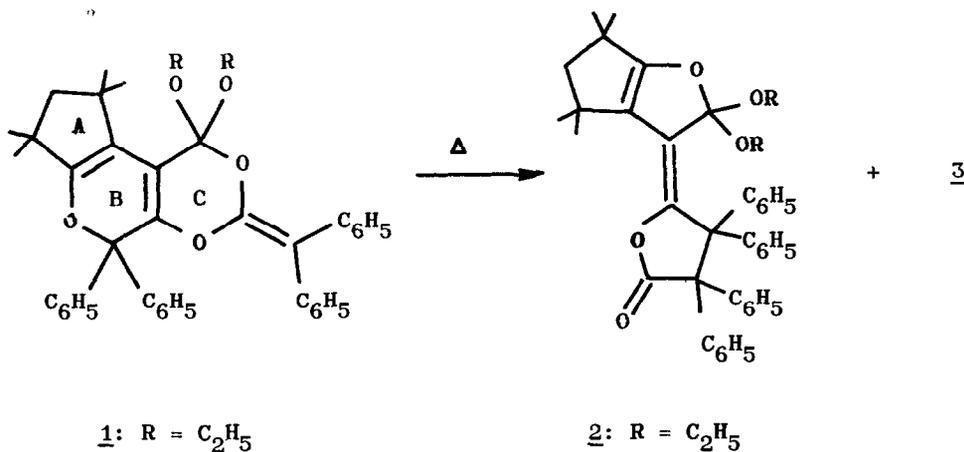
THERMISCHE UMLAGERUNG EINES 2H-PYRANS

Rolf W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Received in Germany 27 November 1974; received in UK for publication 18 December 1974)

Orthoester unterliegen relativ leicht einer thermischen Spaltung<sup>1)</sup>. Aus einer Reihe von Untersuchungen über Substituenteneinflüsse auf das  $\alpha$ - $\beta$ -cis-Pentadienon-2H-Pyran-Gleichgewicht<sup>2)</sup> ist außerdem zu erwarten, daß der Öffnung des Ringes C der Verbindung 1 unmittelbar eine Valenzisomerisierung des 2H-Pyranringes B folgt. Die Struktur des Umlagerungsproduktes 2 scheint diesen Reaktionsmechanismus zu bestätigen.



Beim Erhitzen des 2H-Pyrans 1 auf 150-160°C (30 Minuten) entsteht ein Substanzgemisch, das dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Benzol/Petroläther 1:1) gut trennbar ist. Die beiden Hauptfraktionen 2 und 3 lassen sich aus Methanol/Essigester umkristallisieren. Das zu 2 isomere Produkt 3 (Fp 195°C) konnte noch nicht identifiziert werden. Dagegen folgt die Zusammensetzung und Struktur der Verbindung 2 eindeutig aus den in Tabelle 1 angegebenen spektralen Daten sowie einigen charakteristischen Abbauprodukten. Die E-Konfiguration von 2 ist noch nicht vollständig gesichert.

