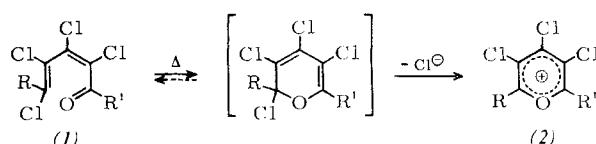


Synthese chlorierter Pyryliumsalze

Von Prof. Dr. A. Roedig, Dr. M. Schlosser und
Dipl.-Chem. H.-A. Renk

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

Für die Chloraldehyd-Carbonsäurechlorid-Umlagerung von Perchlor-2,4-pentadienial^[1] wurde auf Grund der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen als Zwischenstufe ein Pentachlor- α -pyran in Betracht gezogen^[2]. Wir fanden nun, daß dieser Aldehyd und andere chlorierte Pentadienale und Pentadienone (1) bei 10- bis 15-stündigem Erwärmen mit Lewis-Säuren [SnCl₄ oder SbCl₅ in CS₂, FeCl₃ in CS₂ (mit wenig Äther)] auf 40–50 °C Pyryliumsalze mit den Kationen (2) ergeben. Bedingung für den Ringschluß ist die cis-Konfiguration der α, β -Doppelbindung in (1)^[3] und für die Salzbildung der Besitz von mindestens einem Halogenatom in δ -Stellung. Wahrscheinlich tautomerisiert also das Pentadienon zum α -Pyran, das dann durch Abstraktion eines Chlorid-Ions in das Pyrylium-Kation übergeht.



R	(2)	Anion	Zers.-P. [°C]	Ausb. [%]	Methode
Cl	H	SnCl ₅ [⊖]	170–171,5	87	[a]
				27,6	[b]
H	H	FeCl ₄ [⊖]	155–160	13	[a]
Cl	C ₆ H ₅	SnCl ₆ ^{2⊖}	177–183	40,9	[a]
C ₆ H ₅	H	SnCl ₅ [⊖]	176–180	17,2	[b]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	FeCl ₄ [⊖]	118–120	60	[a]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SbCl ₅ [⊖]	219–222	52	[a]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	ClO ₄ [⊖]	128–133	28,9	[a]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	ClO ₄ [⊖]	240	20	[c]

[a] Aus Aldehyd oder Keton.

[b] Aus dem Säurechlorid.

[c] Aus dem Chloroferat mit NaClO₄ in Acetonitril.

Die δ -chlorierten cis-2,4-Pentadiensäurechloride (1) mit R = H oder C₆H₅ und R' = Cl reagieren gleichartig, aber langsamer (Reaktionsdauer 4 Tage).

Die Pyryliumsalze (2) sind nur völlig lösungsmittelfrei unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Zeitlang haltbar. Besonders empfindlich sind die Tetrachloroderivate (R = Cl). An feuchter Luft zersetzen sie sich rasch unter Bildung entsprechender α -Pyrone.

Eingegangen am 3. Februar 1966 [Z 156]

[1] A. Roedig u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 659, 1 (1962); A. Roedig, R. Kohlhaupt u. G. Märkl, Chem. Ber., 99, 698 (1966).

[2] A. Roedig, Angew. Chem. 76, 276 (1964); Angew. Chem. internat. Ed. 3, 317 (1964).

[3] Das trans-Keton (R = Cl, R' = C₆H₅) reagiert nicht mit SnCl₄ in CS₂.

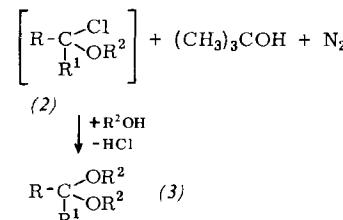
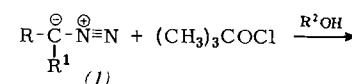
Synthese von Acetalen durch Reaktion von Diazoalkanen mit tert.-Butylhypochlorit^[1]

Von Prof. Dr. H. Baganz und Dr. H.-J. May

Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Berlin

Bisher wurden lediglich organische Schwefelhalogenide des Typs RSX mit Diazoalkanen umgesetzt^[1], wobei Aldehyd-derivate entstanden. Entsprechende Reaktionen mit den analogen Sauerstoff-Verbindungen, z. B. den Estern der unterchlorigen Säure, waren dagegen unseres Wissens noch nicht bekannt.

Wir fanden, daß sich Diazoalkane (1) mit tert.-Butylhypochlorit in Gegenwart von Alkoholen in guten Ausbeuten in Acetale (3) überführen lassen. Der als Zwischenstufe angenommene α -Halogenäther (2) ist nicht faßbar.



	R	R ¹	R ²	Ausb. [%]
(3a)	H	H	C ₂ H ₅	70 [a]
(3b)	H	H	n-C ₃ H ₇	76 [a]
(3c)	H	H	2 R ² = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	57 [a]
(3d)	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	49 [b]
(3e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	43 [b]
(3f)			9-Fluorenylidien	63 [c]

[a] Gaschromatographisch bestimmt.

[b] Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt.

[c] Präparativ isoliert.

Die meisten Verfahren zur Darstellung von Acetalen beruhen auf einer Entfernung des während der Reaktion entstehenden Wassers aus dem Gleichgewicht. Damit verbundene Schwierigkeiten bestehen bei dem hier beschriebenen Verfahren nicht.

Arbeitsvorschrift:

Eine ätherische Lösung von 0,2 Mol Diazoalkan, die über KOH-Perlen getrocknet wurde, wird mit 100 ml des wasserfreien Alkohols versetzt und auf -10°C abgekühlt. Dann werden langsam unter Röhren 21,7 g (0,2 Mol) tert.-Butylhypochlorit eingetroft. Aus der nach beendeter Zugabe völlig entfärbten Reaktionslösung werden der entstandene Chlorwasserstoff und die Lösungsmittel unter leicht verminderter Druck abgezogen und der Rückstand destilliert oder umkristallisiert.

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 161]

[*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fond der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

[1] A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1663 (1929); A. Schönberg u. T. Stolpp, ibid. 63, 3102 (1930); H. Brintzinger u. H. Ellwanger, Chem. Ber. 87, 300 (1954).