

Notizen

2-Pyronbildung aus 5-halogensubstituierten (Z)-2,4-Pentadiensäuren und deren Alkylestern

Alfred Roedig*, Peter Geist und Herbert Göpfert

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

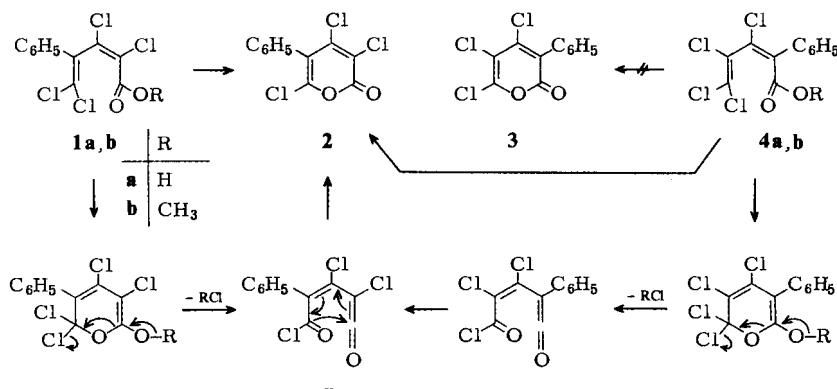
Eingegangen am 8. November 1978

Formation of 2-Pyrone from 5-Halogen-substituted (Z)-2,4-Pentadienoic Acids and their Alkyl Esters

The thermolysis of the isomeric tetrachloro-phenyl-pentadienoic acids **1a**, **4a** and the corresponding esters **1b**, **4b** yields the same 2-pyrone **2**. This fact is explained by 1,5-chlorine shift within a ketene intermediate.

Die unter Chlorwasserstoffabspaltung verlaufende Thermolyse zu 2-Pyronen hat sich seit ihrer Auffindung an der (Z)-Perchlor-2,4-pentadiensäure¹⁾ als ein allgemeines Reaktionsprinzip 5-halogensubstituierter (Z)-2,4-Pentadiensäuren erwiesen²⁾. Alkylester dieser Säuren spalten bei 180–190°C Alkylchlorid ab und gehen so ebenfalls in 2-Pyron über³⁾.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist unbekannt. Als Vorstufen der 2-Pyronen wurden 2*H*-Pyrane vermutet³⁾. Untersuchungen an (Z)-Perchlor-[1-¹⁴C]-2,4-pentadiensäure⁴⁾ und an der kürzlich synthetisierten 4-phenylsubstituierten Säure **1a**⁵⁾ und ihrem Methylester **1b** zwingen dazu, die früheren Vorstellungen über den Reaktionsablauf zu modifizieren. Die Thermolyse von **1a** und **b** ergibt nämlich das gleiche 2-Pyron, das früher schon aus der isomeren 2-phenylsubstituierten Säure **4a** erhalten und deshalb als **3** angesehen wurde⁶⁾. Dieses Pyron entsteht auch aus dem Methylester **4b** bei 150°C.



Daß es sich bei diesem Pyron nicht um **3**, sondern um **2** handelt, ist aus einem Vergleich seines UV-Spektrums mit den Spektren der bekannten Pyrone **5** (3,4-Dichlor-5-phenyl-2-pyron) und **6** (4,5-Dichlor-3-phenyl-2-pyron)⁷⁾ ziemlich sicher zu entnehmen (siehe Abb.).

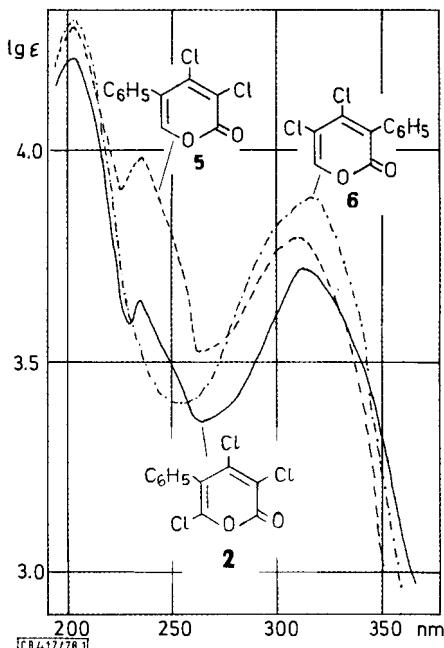


Abb.: UV-Spektren der 2-Pyrone **2** ———, **5** - - - - und **6** - · - · in Methanol

Die Pyrone der Abb. zeigen zwei Maxima im Bereich von 203 und 310–320 nm. Ein drittes Maximum bei 235 nm, das auch beim Perchlor-2-pyron fehlt¹⁾, tritt auf deren konstitutionelle Beziehung hinweisend nur bei **2** und **5** auf. Dementsprechend stimmen die IR-Spektren (KBr) von **2** und **5** in der Lage der CO-Bande (1740 cm^{-1}) überein, während die CO-Absorption bei **6** wegen des geringeren $-I$ -Effektes des Substituenten an C-3 nach niedrigeren Wellenzahlen (1710 cm^{-1}) verschoben ist.

Die Bildung ein und desselben Pyrons **2** aus **1a, b** und **4a, b** kann nicht wie früher angenommen durch eine direkte HCl- bzw. RCl-Eliminierung aus dem primär entstandenen $2H$ -Pyran³⁾ erklärt werden. Sie wird aber sofort verständlich, wenn man annimmt, daß diese Eliminierung über die Ketensäurechloride **7** und **8** als weitere Zwischenstufen abläuft, die anschließend recyclisieren bzw. sich durch vorherige 1,5-Chlorwanderung **8** \rightarrow **7** isomerisieren.

Hierfür gibt es gute Argumente. Bei der Photolyse des 2,6-Dichlorzimtsäureesters zu 5-Chlorcumarin konnte das aus der Pyranstufe gebildete zum 2-Pyron cyclisierende Keten nachgewiesen werden⁸⁾. Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen an C-3 und C-5 bromsubstituierten 2-Pyronen ist das Auftreten von Ketenzwischenstufen ebenfalls bewiesen⁹⁾. Es überrascht nicht, daß diese Umlagerung, die in der Ringöffnung eines Pyrons und einer energetisch ungünstigeren 1,5-Wasserstoffverschiebung zwischen Ketenaldehyden besteht, wesentlich höhere Temperaturen (490–650 °C) erfordert als die Reaktion **4a, b** \rightarrow **2**.

Dem Fonds der Chemie danken wir für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: UV mit dem Beckman Gerät DB-GT, IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G und $^1\text{H-NMR}$ mit dem Varian-Gerät T 60.

*3,4,6-Trichlor-5-phenyl-2(1*H*)-pyranon (2)*

a) Aus der Säure **1a**: 1.2 g (3.8 mmol) **1a**⁵⁾ werden 24 h bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung auf 180 °C erhitzt. Durch Sublimation bei 0.1 Torr (Badtemp. 120 °C) erhält man 0.75 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 147–148 °C (aus Benzin 50–70 °C) (Lit.⁶⁾ 148–150 °C). — IR (KBr): 1740 (C=O), 1605, 1590 cm⁻¹ (C=C). — UV (Methanol): λ_{\max} (log ε) 203 nm (4.22), 235 (3.64), 310 (3.75).

b) Aus den Estern **1b** und **4b**⁵⁾: In einem zugeschmolzenen NMR-Rohr werden 0.40 g (1.2 mmol) **1b** oder **4b** in 0.8 ml CCl₄ auf 150 °C erhitzt. Nach 30 h sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl₄/TMS intern) die Signale von **1b** (δ = 3.90) bzw. von **4b** (3.70) vollständig verschwunden. Neben dem Multiplett der Phenylprotonen (7.5–7.0, 5H) ist dann nur das von Methylchlorid stammende Singulett bei δ = 3.10 vorhanden. Man isoliert 0.28 g (84%) **2** aus **4b** und 0.30 g (90%) **2** aus **1b**. Schmp. 147–148 °C (aus Benzin 50–70 °C).

Literatur

- ¹⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 (1960).
- ²⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962); A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962); A. Roedig, G. Märkl, W. Ruch, H. G. Kleppe, R. Kohlhaupt und H. Schaller, Liebigs Ann. Chem. **692**, 83 (1966); A. Roedig, G. Märkl und W. Ruch, ebenda **730**, 47 (1969); A. Roedig und W. Ruch, ebenda **730**, 57 (1969); A. Roedig, G. Märkl und H. Schaller, Chem. Ber. **103**, 1011 (1970); A. Roedig, F. Frank und G. Röbke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630; A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, ebenda **1977**, 2091.
- ³⁾ A. Roedig, F. Frank und M. Förtsch, Chem. Ber. **108**, 3309 (1975).
- ⁴⁾ A. Roedig und M. Schlosser, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- ⁵⁾ A. Roedig, P. Geist, H. Göpfert und H. Jarosch, Chem. Ber. **112**, 2730 (1979), vorstehend.
- ⁶⁾ G. Märkl, A. Roedig und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2852 (1962).
- ⁷⁾ Dissertation P. Geist, Univ. Würzburg 1978.
- ⁸⁾ B. S. Green, K. A. Muskat und R. Arad-Yelin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 14.
- ⁹⁾ W. H. Pirkle, H. Seto und W. V. Turner, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6984 (1970); W. H. Pirkle und W. V. Turner, J. Org. Chem. **40**, 1617 (1975).