

## NOTIZEN

### Notiz zur vierfachen HX-Eliminierung aus *peri*-Tetrakis(chlormethyl)-aromaten unter Blitzvakuumthermolyse: Pyracylen

Note on Fourfold HX-Elimination from *peri*-Tetrakis(chloromethyl)-aromatic Compounds by Flash Vacuum Pyrolysis

Eckehard V. Dehmlow\* und Michael Fründ  
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-W-4800 Bielefeld 1

Z. Naturforsch. **47b**, 1647–1648 (1992);  
eingegangen am 15. Juni 1992

Pyrolytic Fourfold 1,5-Elimination, Pyracylene

Gas phase pyrolysis *in vacuo* transforms 1,4,5,8-tetrakis(chloromethyl)naphthalene into pyracylene.

Die Vakuumpyrolyse hat sich vielfach als gute Methode zur Darstellung von relativ instabilen Verbindungen erwiesen [1]. So können Benzocyclobutene und Benzocyclobutenone durch 1,4-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus geeigneten *ortho*-substituierten Aromaten hergestellt werden [1].

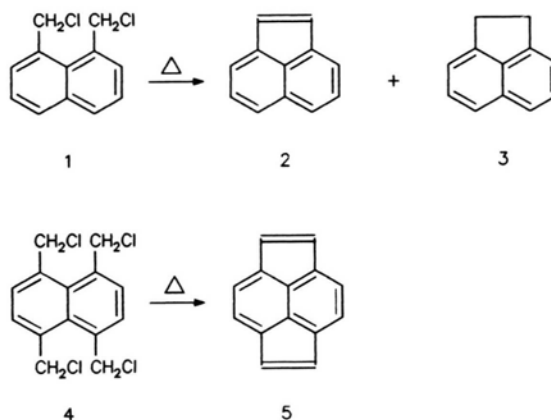
1985 konnte die Blitzvakuumthermolyse von 1,8-Bis(chlormethyl)naphthalin **1** in unserem Laboratorium realisiert werden. Es wurden Acenaphthylen **2** und Acenaphthen **3** im Verhältnis 4:1 erhalten [2]. Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 850 °C konnte das Verhältnis bis auf *ca.* 7:1 verbessern. In weiteren Versuchen ist jetzt die vierfache 1,5-Eliminierung von HCl aus 1,4,5,8-Tetrakis(chlormethyl)-naphthalin **4** gelungen.

1,4,5,8-Tetrakis(chlormethyl)-naphthalin ist aus Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-bisanhydrid durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid, Bromierung mit PBr<sub>3</sub> und abschließende Umhalogenierung mit LiCl zugänglich [5, 6]. Die direkte Chlorierung mit PCl<sub>3</sub> ist ebenfalls möglich.

Die Blitzpyrolysen erfolgten in der Apparatur mit externer Heizung nach Seybold [7, 8]. Umsetzung von **4** bei 800 °C / <math>5 \cdot 10^{-3}</math> mbar lieferte Pyracylen **5**. Es wurde durch schnelle Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether gereinigt. Wegen

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. V. Dehmlow.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-W-7400 Tübingen  
0932-0776/92/1100-1647/\$ 01.00/0



der geringen Licht- und Luftbeständigkeit waren im NMR-Spektrum wechselnde Mengen einer Verunreinigung zu sehen. Eine Schmelzpunktbestimmung war erstmals möglich, jedoch lag je nach Ansatz ein relativ unscharfer Zersetzungsbereich (99–109 °C, Farbwechsel rot → gelb) vor. Herabgesetzte Temperatur (700 °C) oder ein schlechteres Vakuum ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) erbrachte Gemische von Pyracylen mit weiteren, weniger ungesättigten Komponenten, die nicht näher charakterisiert wurden.

Ein denkbarer Mechanismus umfaßt die Eliminierung von HCl aus einer Chlormethylgruppe und die Einschlebung des entstehenden Carbens in die *peri*-ständige CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe [9, 10]. Das gebildete Produkt wird dann pyrolytisch weiter dehydrohalogeniert. Die Entstehung weniger ungesättigter Produkte wie **3** kann leichter durch einen radikalischen Mechanismus beschrieben werden [11]. Nach neueren Arbeiten scheint auch ein kombinierter Carben-Radikal-Mechanismus möglich [10, 12].

Die Ausweitung dieser Methode auf komplexere Systeme ist in Arbeit.

#### Experimenteller Teil

##### 1,4,5,8-Tetrakis(chlormethyl)-naphthalin **4**

1,5 g (6 mmol) 1,4,5,8-Tetrakis(hydroxymethyl)-naphthalin [5, 6] werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Dazu gibt man 4 ml (40 mmol) PCl<sub>3</sub> und rührt 48 h bei R.T. Zur Aufarbeitung gibt man 30 ml H<sub>2</sub>O dazu, rührt 10 min und saugt ab. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus H<sub>2</sub>O/Methanol/Dimethylsulfoxid um-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

kristallisiert. 0,989 g (51%) Ausbeute, Schmelzpunkt: 199–203 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7,0 (s, 4H), 4,8 (s, 8H).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub> (322,1)

Ber. C 52,18 H 3,75%,

Gef. C 52,45 H 3,47%.

#### Pyrolyse von 1,8-Bis(chlormethyl)-naphthalin 1

Das Pyrolyserohr der Apparatur hatte die Abmessungen 22×300 mm und war mit 240 mg Quarzwolle gefüllt. 0,2 g **3** wurden bei 70 °C (Vorlagetemperatur) innerhalb 30 min in das Pyrolyserohr sublimiert, das auf 850 °C geheizt wurde. Der am Rohrende gemessene Druck betrug 0,1 mbar. 135 mg Ausbeute an Acenaphthylen/Acenaphthen. Das Mischverhältnis wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt [2]. Auf eine Trennung der Substanzen wurde verzichtet.

#### Pyrolyse von 1,4,5,8-Tetrakis(chlormethyl)-naphthalin 4

In das Pyrolyserohr (22×300 mm), das mit 1,00 g Quarzwolle gefüllt wurde, wurden über 4 h

bei 125 °C (Vorlagetemperatur) 140 mg **6** sublimiert. Die Umsetzung erfolgte bei 800 °C/5·10<sup>-3</sup> mbar. 22 mg Edukt blieben im Sublimationsrohr zurück. Die in der Kühlfalle aufgefangenen roten Kristalle wurden in CCl<sub>4</sub> gelöst und mit Petroläther (30/60) an Kieselgel chromatographiert. Nach kurzem Vorlauf eluieren 32 mg (41%) Pyracen. Das Produkt zersetzt sich unter Einwirkung von Luft und Licht. Schmelzbereich: 99–109 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): Neben den Signalen von **5** (5,95 (s, 4H), 6,47 (s, 4H) [Lit. [3, 4]: δ = 6,01 (s, 4H), 6,52 (s, 4H)]) waren weitere (δ = 3,35 (s) und 6,75–7,55 (m)) in wechselnden relativen Mengenverhältnissen vorhanden.

UV (Ethanol): 429, 409, 405, 387, 357, 341, 326 nm, Lit. [3]: 427, 408, 405, 385, 341, 332, 326 nm.

Die Förderung dieser Arbeit durch den Fonds der Chemischen Industrie wird dankbar anerkannt.

- 
- [1] R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, in: *Organic Chemistry – A Series of Monographs* Vol. 41, Academic Press, New York 1980.
- [2] E. V. Dehmlow, R. Kramer, *Z. Naturforsch.* **41b**, 259 (1986).
- [3] B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Brittelli, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 737 (1971).
- [4] G. Schaden, *J. Org. Chem.* **48**, 5385 (1983).
- [5] N. Acton, D. Hou, J. Schwartz, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **47**, 1011 (1982).
- [6] T. Kamada, Y. Gama, N. Wasada, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,124,837*; *Chem. Abstr.* **113**, 152068t (1990).
- [7] G. Seybold, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 365 (1977).
- [8] Hersteller, O. Fritz GmbH (Normag), 6238 Hofheim/Taunus, Germany.
- [9] R. A. Moss, M. Jones Jr., *Carbenes*, part II, chapter 5, John Wiley & Sons, New York (1975).
- [10] M. C. Biewer, M. S. Platz, M. Roth, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8069 (1991).
- [11] W. H. Saunders, A. F. Cockerill, *Mechanisms of Elimination Reactions*, chapters 8, 10, John Wiley & Sons, New York (1973).
- [12] M. B. Jones, V. M. Maloney, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2163 (1992).