NOTIZEN

Notiz zur Blitzthermolyse von *peri*-Bis(chlormethyl)-aromaten

Note on the Flash Pyrolysis of *peri*-Bis(chloromethyl)-aromatic Compounds

Eckehard V. Dehmlow* und Roland Kramer

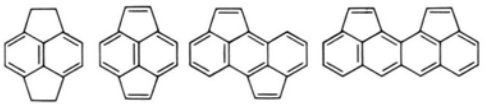
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Z. Naturforsch. **41b,** 259 (1986); eingegangen am 7. Oktober 1985

Pyrolytic Double 1,5-Elimination, Acenaphthylene

Vacuum pyrolysis of 1,8-bis-(chloromethyl)naphthalene yields acenaphthylene and a little acenaphthene.

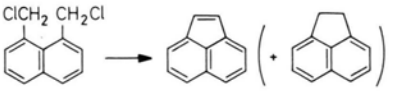
Relativ instabile Verbindungen werden oftmals am günstigsten durch Vakuumpyrolyse dargestellt [1]. So kann man z. B. Benzocyclobutene und Benzocyclobutenone leicht durch 1,4-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus geeignet *ortho*-substituierten Aromaten erzeugen (Übersicht: [1]). Die entsprechende 1,5-HX-Abspaltung aus *peri*-substituierten Naphthalinen ist noch nicht bekannt. Eine solche Reaktion würde prinzipiell die Gewinnung *peri*-verbrückter hochgespannter Polyaromaten wie Pyracen (**1**) und – bei sofortiger Mehrfacheliminierung – vielleicht auch von Pyracyclen (**2**) [2] und Verbindungen wie **3** und **4** erleichtern bzw. erstmalig möglich machen.



1 2 3 4

Als Modellumsetzung wurde die Vakuumpyrolyse von 1,8-Bis(chlormethyl)-naphthalin (**5**) durchgeführt. **5** ist aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid durch Lithiumaluminiumhydridreduktion [3–5] und anschließende Chlorierung [3] zugänglich.

Die Blitzpyrolyse erfolgte in der Apparatur nach Seybold [6, 7] mit externer Heizung. Während **5** bei 600 °C unverändert blieb, erfolgte bei 800 °C/0,1 mbar praktisch quantitative Umsetzung. Es wurde ein 4:1-Gemisch von Acenaphthylen (**6**) und Acenaphthen (**7**) gefunden. Somit ist die doppelte (formale) 1,5-Eliminierung also ohne Schwierigkeit zu verwirklichen. **7** entsteht offenbar durch partielle Disproportionierung.



5 6 7

Die Ausweitung der neuen Methode auf komplexere Systeme ist geplant.

Experimentelles

Das Pyrolyserohr der Apparatur hatte die Abmessungen 22×300 mm und war mit 240 mg Quarzwolle gefüllt. 0,2 g **5** lieferten 135 mg Produkt, das im ^{1}H-NMR-Spektrum ausschließlich Signale bei δ 3,4 (s), 7,0 (s) und 7,2–7,9 (m) aufwies. Die Integration lieferte das Verhältnis für **6** und **7.**

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) für die Förderung.

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

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0200–0259/$ 01.00/0

[1] R. F. C. Brown, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Application of Flow and Flash Vacuum Pyrolytic Techniques, Academic Press, New York, London 1980, Chapter 4.
[2] B. M. Trost und G. M. Bright, J. Am. Chem. Soc. **89,** 4244 (1967).
[3] V. Boekelheide und G. K. Vick, J. Am. Chem. Soc. **78,** 653 (1956).
[4] T. Kamada, N. Wasada und O. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49,** 275 (1976).
[5] E. Höft, A. Rieche und H. Schultze, Liebigs Ann. Chem. **697,** 181 (1966).
[6] G. Seybold, Angew. Chem. **89,** 377 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16,** 365 (1977).
[7] Hersteller: O. Fritz GmbH, 6238 Hofheim/Taunus, Germany.

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.