

Synthese und Reaktionen des *Diels-Alder*-Addukts aus Pyren und Hexachlorcyclopentadien

Gerd-Peter Blümer und Maximilian Zander*

Laboratorium der Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel

(Eingegangen 22. Januar 1979. Angenommen 7. März 1979)

Synthesis and Reactions of the Diels-Alder-Adduct from Pyrene and Hexachlorocyclopentadiene

The *Diels-Alder* adduct **2** from pyrene and hexachlorocyclopentadiene exhibits a different substitution pattern than pyrene itself, namely that of phenanthrene. By reactions with the adduct following Retro-*Diels-Alder* splitting, pyrene substitution products are accessible that cannot be obtained by direct substitution of pyrene. This is demonstrated by the synthesis of 4-chloropyrene (**5**) and 4-bromopyrene (**6**).

(*Keywords: Diels Alder reaction; 4-Halo-pyrenes; Pyrene*)

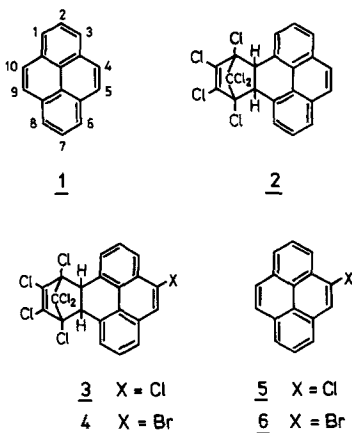
Diels-Alder-Reaktionen mit *peri*-kondensierten mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Dienophile sind in der Literatur bisher offenbar nicht beschrieben. — Wir fanden, daß Pyren (**1**) mit Hexachlorcyclopentadien das *Diels-Alder*-Addukt **2** liefert. Die Konstitution ergibt sich aus Summenformel, ¹H-NMR-Spektrum (8 arom. H und 2 aliph. H) und UV-Spektrum, das weitgehend dem Spektrum des Phenanthrens entspricht. In hinsichtlich der experimentellen Parameter vielfältig variierten Versuchen erhielten wir keinen Hinweis für die Bildung eines Di-Addukts. Daß Pyren mit Hexachlorcyclopentadien offensichtlich nur eine einfache *Diels-Alder*-Addition eingeht, steht in Übereinstimmung mit dem Ausbleiben der Reaktion in der 9,10-Stellung des Phenanthrens.

Das *Diels-Alder*-Addukt **2** ist für die Herstellung von Pyrenderivaten von Interesse. In Übereinstimmung mit den entsprechenden Lokalisierungsenergien¹ geht Pyren elektrophile Substitutionsreaktionen ausschließlich in den Stellungen 1, 3, 6 und 8 ein². Das *Diels-Alder*-

* Herrn Prof. Dr. Oskar E. Polansky zum 60. Geburtstag gewidmet.

Addukt **2** hingegen sollte im Substitutionsverhalten weitgehend dem Phenanthren entsprechen. Durch Reaktionen mit **2** und anschließende Retro-*Diels-Alder*-Spaltung der Addukte würden so Pyren-derivate zugänglich, die sich direkt vom Pyren ausgehend nicht erhalten lassen.

2 liefert bei der Chlorierung die Verbindung **3**, aus der durch Retro-*Diels-Alder*-Reaktion (Trichlorbenzol, 200 °C) das in der Literatur bisher nicht beschriebene 4-Chlor-pyren (**5**) erhalten wird. Die Einheitlichkeit des Produktes wurde unter anderem durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie geprüft. Die Konstitutionen **3** und **5** basieren auf folgenden Argumenten: Im IR-Spektrum von **3** wird keine für zwei benachbarte aromatische CH-Gruppen charakteristische Absorption beobachtet (siehe hierzu³). Die Monochlor-Verbindung unterscheidet sich im Schmp. von den bekannten 1- und 2-Monochlorpyrenen⁴. Das IR-Spektrum (KBr) weist eine intensive Bande (870 cm⁻¹) in dem für isolierte aromatische CH-Gruppen charakteristischen Bereich auf³. Die *para*-Bande (339 nm) im UV-Spektrum (*n*-Heptan) der Monochlor-Verbindung liegt kürzerwellig als die von 1-Chlor-pyren (344 nm) und längerwellig als die von 2-Chlor-pyren (336 nm)⁴. Die gleiche Reihenfolge in der Lage der *para*-Bande beobachtet man bei den drei entsprechenden Mono-Brom-pyrenen⁵. Die Bildung von **3** bei der Chlorierung von **2** entspricht dem Substitutionsverhalten von Phenanthren.



Wie **5** läßt sich das schon auf anderem Wege⁵ erhaltene 4-Brom-pyren (**6**) durch Bromierung von **2** in Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff und anschließende Retro-*Diels-Alder*-Reaktion des Addukts **4** in Trichlorbenzol (200 °C) darstellen. Die IR-Spektren

von 4-Brompyren (**6**) und 4-Chlorpyren (**5**) stimmen sehr weitgehend überein, wie dies auch in analogen Fällen beobachtet wurde⁶.

Herrn *U. Tietze* danken wir für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium, D-5210 Elbach, ausgeführt.

*9,10,11,12,13,13-Hexachlor-8b,9,12,12a-tetrahydro-9,12-methano-benzo[*e*]pyren (2)*

18,00 g (0,09 mol) Pyren (**1**) und 97,20 g (0,36 mol) Hexachlorcyclopentadien werden im Bombenrohr unter Schütteln 96 h auf 145–155 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das auskristallisierte Rohprodukt [16,40 g, 39%, Schmp. 199–200 °C (Zers.)] mit *n*-Pentan gewaschen und aus Benzol/*n*-Hexan umkristallisiert; farblose Prismen (6,60 g, 16%) vom Schmp. 212–214 °C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): 8 arom. H τ 1,9–2,6; 2 aliph. H τ 5,3.

UV (Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) 259 (4,45), 268 (4,45), 284 (sh), 289 (4,04), 302 (4,03), 327 (2,87), 337 (2,55), 345 (2,37), 353 nm (2,44).

C₂₁H₁₀Cl₆ (475,1). Ber. C 53,10, H 2,12, Cl 44,78.

Gef. C 52,80, H 2,17, Cl 44,62.

Mol.-Masse 482 (osometr. in Benzol).

*4,9,10,11,12,13,13-Heptachlor-8b,9,12,12a-tetrahydro-9,12-methano-benzo[*e*]pyren (3)*

Zu einer Lösung von 3,00 g (6,3 mmol) **2** in 100 ml Chloroform wird bei Raumtemperatur nach Zugabe einer Spatelspitze Eisenpulver eine Lösung von 0,45 g (12,6 mmol) Chlor in 16,2 ml Chloroform innerhalb von 5 h unter Rühren zuge tropft. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 10proz. NaOH sowie Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält 1,84 g (57%) **3**, farblose Kristalle vom Schmp. 201–202 °C; nach Chromatographie an Aluminiumoxid-Platten (PSC-Fertigplatten, Typ I, Aluminiumoxid 150 F₂₅₄, Schichtdicke 1,5 mm, Merk, Laufmittel: *n*-Hexan) und Umkristallisieren aus *n*-Hexan Prismen vom Schmp. 205–206 °C.

C₂₁H₉Cl₇ (509,5). Ber. C 49,50, H 1,78, Cl 48,77.

Gef. C 49,70, H 1,89, Cl 48,61.

4-Chlor-pyren (5)

1,00 g (2 mmol) **3** werden in 1 ml 1,2,4-Trichlorbenzol 1,5 h auf 200 °C erhitzt. Durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Chromatographie, Riedel-de Haen) mit *n*-Hexan erhält man 0,37 g (79%) rohes **5** vom Schmp. 143–145 °C (85proz. nach UV-Spektroskopie), nach weiterer Reinigung durch präparative Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (C₁₈-Phase, 10 μ , Macherey-Nagel u. Co., Düren, Acetonitril/Wasser 80:20, isokratisch) und Umkristallisieren aus Ethanol farblose Nadeln vom Schmp. 161–162 °C.

IR (KBr): 870, 837, 824, 759, 713 cm⁻¹ (γ -CH).

UV (*n*-Heptan): λ_{\max} (log ϵ) 233 (4,57), 242 (4,86), 264 (4,34), 275 (4,59), 297 (3,67), 309 (4,07), 323 (4,45), 339 (4,66), 354 (3,02), 365 (2,62), 374 nm (2,20).

$C_{16}H_9Cl$ (236,7). Ber. C 81,19, H 3,83, Cl 14,98.
Gef. C 81,29, H 3,70, Cl 14,97.

4-Brom-9,10,11,12,13,13-hexachlor-8b,9,12,12a-tetrahydro-9,12-methano-benzo[e]pyren (4)

Zu einer Lösung von 3,80 g (8 mmol) **2** in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff wird bei Raumtemperatur nach Zugabe einer Spatelspitze Eisenpulver und einigen Jodkristallen eine Lösung von 1,30 g (8,1 mmol) Brom in 8 ml Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 1 h unter Rühren zugetropft und die Reaktionslösung anschließend 4 h auf 35–40 °C gehalten. Nach dem Einengen wird in Benzol aufgenommen, die Lösung mit 5proz NaHSO₄-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Einengen erhält man 2,44 g (55%) **4** vom Schmp. 211–212 °C.

$C_{21}H_9BrCl_6$ (553,9). Ber. C 45,53, H 1,63, Br 14,43, Cl 38,41.
Gef. C 45,37, H 1,74, Br 14,38, Cl 38,29.

In Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter sonst gleichen Bedingungen erhält man **4** in einer Ausbeute von 65%.

4-Brompyren (6)

0,25 g **4** werden in 1,25 ml 1,2,4-Trichlorbenzol 15 min auf 200 °C erhitzt. Durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Chromatographie, Riedel-de Haen) mit *n*-Hexan erhält man 0,08 g (63%) **6**, farblose Nadeln vom Schmp. 143–145 °C (Lit.⁵ 148–150 °C). Das UV-Spektrum stimmt mit dem in ⁵ angegebenen überein.

IR (KBr): 870, 835, 823, 759, 713 cm⁻¹ (γ -CH).

$C_{16}H_9Br$ (281,2). Ber. C 68,35, H 3,23, Br 28,48.
Gef. C 68,12, H 3,22, Br 28,69.

Literatur

- ¹ A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 336. New York-London: J. Wiley. 1961.
- ² E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Bd. 2, S. 119. London-New York: Academic Press. 1964.
- ³ M. Zander, *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie* **15**, 362 (1962).
- ⁴ C. Jutz, R. Kirchlechner und H. J. Seidel, *Chem. Ber.* **102**, 2301 (1969); R. Bolton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4637; H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck, *Ann. Chem.* **531**, 1 (1937); G. Förster und J. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **B37**, 353 (1937).
- ⁵ A. Streitwieser, jr., R. G. Lawler und D. Schwaab, *J. Org. Chem.* **30**, 1470 (1965).
- ⁶ K. F. Lang und M. Zander, *Chem. Ber.* **97**, 218 (1964).