

Über die Herstellung einiger Alkylcyclopentadiene

Von

R. Riemschneider und E.-B. Grabitz¹

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 18. Oktober 1958)

Herstellung und Eigenschaften von acht Alkylsubstitutionsprodukten des Cyclopentadiens werden beschrieben. Ihre *Diels-Alder*-Addukte mit Hexachlorcyclopentadien eignen sich besonders zur Charakterisierung.

In unserem Laboratorium haben wir in den letzten Jahren häufig Alkylcyclopentadiene synthetisiert, und zwar durch Umsetzung von Cyclopentadien-Kalium² mit Alkylhalogeniden in siedendem Benzol (Methode I) oder durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Cyclopentadien-Natrium in flüssigem Ammoniak (Methode II). Das zuletzt genannte Verfahren ist vorteilhafter und ungefährlicher. Da in der Literatur keine näheren Angaben über die Gewinnung von Alkylcyclopentadienen vorliegen, berichten wir im folgenden über unsere Arbeitsweise und die Charakterisierung der synthetisierten Alkylcyclopentadiene.

Zu Methode I: Zur Herstellung der in der Tabelle genannten und anderer Alkylcyclopentadiene nach Methode I setzten wir eine benzolische Aufschlemmung von Cyclopentadien-Kalium mit Alkylhalogeniden in der Siedehitze um. Nach Abtrennen des Kaliumhalogenids und Abdestillieren des Lösungsmittels konnten wir die zurückbleibenden öligen Rohprodukte, die neben geringen Mengen der monomeren Verbindungen vorwiegend aus dimeren Alkylcyclopentadienen bestanden, durch längeres Erhitzen auf Temperaturen von 160—210° depolymerisieren.

¹ *Anschrift für den Schriftverkehr:* Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

² J. Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 68 [1901]; K. Alder und H. Holzrichter, Ann. Chem. **524**, 145 [1936].

Hierbei stellten wir fest, daß die Depolymerisation mit Vergrößerung des Alkylrestes langsamer verläuft und gleichzeitig die Konkurrenzreaktion, die zur Bildung der höher polymerisierten Alkylcyclopentadiene führt, erheblich zunimmt.

Zu *Methode II*: Zunächst bereiteten wir aus Natrium und Cyclopentadien in Molverhältnis 1:1,5 in flüssigem Ammoniak Cyclopentadien-Natrium³, das dann bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks mit Alkylhalogenid umgesetzt wurde. Das Molverhältnis 1:1,5 wurde gewählt, weil Cyclopentadien z. T. zum Cyclopenten hydriert wird. Die Umsetzung des Cyclopentadien-Natriums mit Alkylbromiden in flüssigem Ammoniak erfolgt trotz der tiefen Reaktionstemperatur wesentlich schneller als entsprechende Umsetzungen von Cyclopentadien-Kalium in siedendem Benzol (Xylol). Die Reaktionsprodukte scheiden sich als zweite flüssige Phase ab und können — ohne Abdampfen des Ammoniaks — sofort abgetrennt werden. Diese Abtrennungsmöglichkeit und die Durchführung der Reaktion bei der Verdampfungstemperatur des flüssigen Ammoniaks (— 33°) verhindert weitgehend die in Sekundärreaktion erfolgende Dimerisierung der Alkylcyclopentadiene.

Am Beispiel des Dimethyl- bis Tetramethyl-cyclopentadiens wird gezeigt, daß die mehrfache Einführung von Alkylgruppen möglich ist.

Da Siedepunkte und Brechungsindizes zur Charakterisierung der synthetisierten Alkylcyclopentadiene wegen ihrer großen Dimerisierungstendenz nicht sehr geeignet sind, zogen wir ihre Adduktbildung mit Hexachlorcyclopentadien (Tabelle) heran, in einigen Fällen auch die Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid (Exper. Teil). Zur Identifizierung von Methylcyclopentadien eignet sich ferner seine Überführung in das Dimethylferrocen vom Schmp. 34—35°.

Alkylcyclopentadien	Sdp. °C	Addukt mit Hexachlorcyclopentadien			
		Summenformel	Sdp. (mm)	Schmp. °C	Brechungsindex n_{D}^{20}
Methylcyclopentadien	70—73	C ₁₁ H ₈ Cl ₆	120—121 (0,35)	38—42	—
Äthylcyclopentadien	98—101	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆	134—136 (0,3)	—	1,5569
Propylcyclopentadien	125—128	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆	146—148 (0,6)	—	1,5512
Butylcyclopentadien	164—167	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₆	151—153 (0,4)	—	1,5457
Dimethylcyclopentadien . .	96—100	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆	129—130 (0,5)	116—121	—
Diäthylcyclopentadien	*	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₆	126—127 (0,2)	—	1,5524

³ W. Hüchel und R. Schwen, Chem. Ber. **89**, 150 [1956].

* Vgl. Exper. Teil.

Experimenteller Teil

Depolymerisation von Dicyclopentadien: In einem 500 ccm-Zweihalskolben, der durch eine Raschig-Kolonnen mit einem Schlangenkühler verbunden und mit einem Tropftrichter versehen ist, wird eine Mischung von 150 ccm Dekalin und 100 ccm Dicyclopentadien zum Sieden erhitzt. Sobald die ersten Anteile von Cyclopentadien überdestillieren, läßt man kontinuierlich in dem Maße Dimeres zutropfen wie Monomeres überdestilliert. Bei Verwendung von sehr reinem Dicyclopentadien wird dieses zweckmäßig durch Zusatz von etwas Cyclopentadien verflüssigt.

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber älteren Methoden besteht darin, daß hier die Bildung von höherpolymerisierten Cyclopentadienen, die zur Verharzung in der Apparatur führt, weitgehend vermieden wird. Aus 37 g zugeotropftem Dicyclopentadien wurden in der von uns verwendeten Apparatur in 1 Stde. 33 g Cyclopentadien vom Sdp. 41° erhalten.

Alkylcyclopentadiene nach Methode I

Methylcyclopentadien: Zu einer Aufschlemmung von 105 g (1 Mol) Cyclopentadien-K in Benzol (hergestellt durch Zugabe von 66 g Cyclopentadien zu 40 g K-Staub in 800 ccm Benzol) werden in der Siedehitze unter Rückfluß 142 g (1 Mol) Methyljodid tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionsmischung 1,5 Stdn. mechanisch gerührt. Der zunächst zähe Brei ist am Ende der Reaktion dünnflüssig. Nach dem Erkalten wird das gebildete KJ abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verbleiben 63,6 g Öl (Ausb. 80% d. Th.), die im Ölbad über eine kleine Raschig-Kolonnen destilliert werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Destillation recht langsam durchgeführt wird, da das Methylcyclopentadien vorwiegend dimer vorliegt und erst im Verlauf der Destillation depolymerisiert wird. Die Temperatur des Ölbad ist zwischen 190—210° zu halten, da sich erst in diesem Temperaturbereich die Depolymerisation mit merklicher Geschwindigkeit vollzieht. Hierbei geht das Methylcyclopentadien bei 65—80° innerhalb von 3 Stdn. über. Diese Fraktion wird anschließend sofort noch einmal destilliert, wobei das Methylcyclopentadien ziemlich einheitlich bei 0—73° überdestilliert, $n_D^{20} = 1,4531$.

Analog konnten Äthyl-, Propyl- und Butylcyclopentadien unter Verwendung der entsprechenden Alkylbromide dargestellt werden:

Äthylcyclopentadien: Reaktionszeit: 2,5 Stdn., Ausb. 48% d. Th. 1. Destillation: Sdp. 90—110°, 2. Destillation: Sdp. 98—101°.

n-Propyl-cyclopentadien: Reaktionszeit: 3 Stdn., Ausb. 56% d. Th. 1. Destillation: Sdp. 120—140°, 2. Destillation: Sdp. 125—128°.

n-Butyl-cyclopentadien: Reaktionszeit: 3,5 Stdn., Ausb. 51% d. Th. 1. Destillation: Sdp. 160—180°, 2. Destillation: Sdp. 164—167°.

Tert.-Butylbromid ließ sich nicht mit Cyclopentadien-K oder Methylcyclopentadien-K zum tert.-Butyl-Substitutionsprodukt umsetzen.

Dimethylcyclopentadien: 20 g (0,5 g-Atom) K werden in 150 ccm siedendem Benzol am Rückfluß durch schnelles mechanisches Rühren auf das Feinste zerteilt. Durch Eintropfen von 40 g (0,5 Mol) Methylcyclopentadien zur siedenden Aufschlemmung bildet sich unter Aufschäumen und Wasserstoffentwicklung das K-Salz des Methylcyclopentadiens, das — im Gegensatz zum Cyclopentadien-K — in Benzol löslich ist. Obwohl die berechnete Menge Methylcyclopentadien hinzugegeben wurde, blieb ein Teil des K zurück, der erst nach Zusatz von weiteren 5 g Methylcyclopentadien in Lösung ging.

Offenbar hat sich ein Teil des angewendeten Methylcyclopentadiens bereits vor der Reaktion wieder dimerisiert, da die Depolymerisation recht langsam verläuft (für 40 g ca. 3 Stdn.). Nun wird in der Siedehitze die berechnete Menge (71 g, 0,5 Mol) CH_3J hinzugegeben. In wenigen Min. beginnt sich die rotbraune Lösung unter Abscheiden von KJ zu trüben, nach 1 Stde. ist die Reaktion beendet. Nach erfolgtem Abtrennen des KJ wird das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Öl fraktioniert destilliert. Es gehen über: 7,5 g bei 85—90°, n_D^{20} : 1,4902; 6,8 g bei 90—100°, n_D^{20} : 1,4858; 8,2 g bei 100—107°, n_D^{20} : 1,4658; 7,4 g Rückstand n_D^{20} : 1,4987.

Die Fraktion 100—107° wurde bei Zimmertemp. an der Luft stehend, aufbewahrt. Hierbei wurde folgende Änderung des Brechungsindex gemessen: n_D^{20} 1,4750 nach 4 Tagen, n_D^{20} 1,4928 nach 14 Tagen, n_D^{20} 1,5239 nach 33 Tagen. Frisch depolymerisiertes Dimethylcyclopentadien (Sdp. 96—100°) zeigt einen Brechungsindex n_D^{20} 1,4572.

Trimethylcyclopentadien: Analog werden 70,5 g (0,75 Mol) Dimethylcyclopentadien und 30 g (0,75 g-Atom) K-Staub in 200 ccm siedendem Benzol umgesetzt. Auch hier ist die entsprechende K-Verbindung in Benzol löslich, jedoch mußten zur vollständigen Umsetzung des K etwa 7 g (10% der ber. Menge) Dimethylcyclopentadien hinzugegeben werden. Nach der Umsetzung mit 106,5 g (0,75 Mol) Methyljodid und Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 54 g rotbraunes, öliges Reaktionsprodukt zurück. Die Depolymerisation ergibt 38 g Trimethylcyclopentadien vom Sdp. 125—130°.

In analoger Weise konnte auch Tetramethylcyclopentadien hergestellt werden, und zwar aus 64,9 g (0,6 Mol) frisch depolymerisiertem Trimethylcyclopentadien, 20 g (0,5 g-Atom) K und 71 g (0,5 Mol) Methyljodid. Es konnten 25 g Tetramethylcyclopentadien vom Sdp. 148—154° isoliert werden.

Alkylcyclopentadiene nach Methode II

In 700 ccm flüssigem Ammoniak werden 23 g (1 g-Atom) Natrium gelöst und 99 g (1,5 Mol) Cyclopentadien im Verlauf von 45 Min. unter Rühren zuge- tropft. Zur völligen Entfärbung der blauen Lösung ist ein geringfügiger Überschuß von Cyclopentadien notwendig. Nun werden innerhalb von 25 Min. 109 g (1 Mol) Äthylbromid unter Rühren tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionsmischung 1 Stde. gerührt. Hierbei scheidet sich aus der vorher homogenen Reaktionsmischung das Reaktionsprodukt als zweite flüssige Phase am Boden des Reaktionskolbens ab. Das überstehende Ammoniak wird vorsichtig abgetrennt, das Reaktionsprodukt gegebenenfalls fil- triert und dann mehrmals mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutrale Reaktion zeigt. Das mit Na_2SO_4 getrocknete Reaktionsprodukt, eine leicht bewegliche Flüssigkeit (n_D^{20} 1,4600; d^{22} 0,8197), wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Es gehen über: 3,5 g bis 98°, 40 g Hauptprodukt zwischen 98—105°; 12 g öliges Rückstand.

Homologe des Äthylcyclopentadiens sowie Di- und Triäthylcyclopentadien lassen sich in entsprechender Weise gewinnen.

Der Siedepunkt des von uns synthetisierten Diäthylcyclopentadiens lag zwischen 140—160°. Die genaue Siedepunktsbestimmung von Alkylcyclo- pentadienen, die über 120° sieden, bereitet Schwierigkeiten.

Produkte der Diensynthese

o-Methyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden: Zu einer Lösung von 20 g (0,25 Mol) Methylcyclopentadien in 150 ccm Benzol

werden unter Rückflußkühlung 68,2 g (0,25 Mol) Hexachlorcyclopentadien in Anteilen von 10 g langsam hinzugegeben. Die Reaktion setzt meistens etwas verzögert ein und läuft unter starker Wärmeentwicklung ab⁴. Dann wird zur Vervollständigung der Reaktion 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende schwach rot gefärbte Öl wird bei 0,35 mm fraktioniert. Es gehen über: 12,7 g bis 80°, 4,9 g zwischen 80 und 118°, 65,6 g (74% d. Th.) zwischen 118° und 125°; 3,9 g öliges Rückstand. Das Hauptprodukt wird noch zweimal fraktioniert destilliert. Hierbei wird ein völlig farbloses Öl vom Sdp._{0,35} 120—121° C (n_D^{20} 1,5593) erhalten, das nach dem Anreiben mit Methanol erstarrt und einen Schmp. von 38—42° C zeigt.

$C_{11}H_8Cl_8$ (352,91). Ber. Cl 60,27. Gef. Cl 60,13.

x-Äthyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden: Das aus 23,5 g (0,25 Mol) Äthylcyclopentadien und 68,2 g (0,25 Mol) Hexachlorcyclopentadien erhaltene ölige Reaktionsprodukt liefert bei der Destillation bei 0,35 mm 74,3 g eines zwischen 130—140° übergehenden Destillates, das nach zweimaligem Fraktionieren einen Siedepunkt von 134—136° bei 0,3 mm zeigt; n_D^{20} 1,5569.

$C_{12}H_{10}Cl_2$ (366,94). Ber. Cl 57,98. Gef. Cl 58,03.

x-n-Propyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden ist ebenfalls ein völlig farbloses Öl und siedet bei 0,6 mm bei 146°—148; n_D^{20} 1,5512.

$C_{13}H_{12}Cl_6$ (380,97). Ber. Cl 55,83. Gef. Cl 55,83.

x-n-Butyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden siedet bei 0,4 mm zwischen 151—153°; n_D^{20} 1,5457.

$C_{14}H_{14}Cl_6$ (394,99). Ber. Cl 53,85. Gef. Cl 53,72.

x,x'-Dimethyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden siedet bei 0,5 mm zwischen 129—130° und erstarrt zu wachsartigen Kristallen, die nach Behandeln mit wenig Petroläther aus Methanol umkristallisiert werden. Beginn des Feuchtwerdens 76°, Schmp. 116—121°.

$C_{12}H_{10}Cl_6$ (366,94). Ber. Cl 57,98. Gef. Cl 57,83.

x,x'-Diäthyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden siedet bei 0,2 g mm zwischen 126—127°; n_D^{20} 1,5524.

$C_{14}H_{14}Cl_6$ (394,99). Ber. Cl 53,85. Gef. Cl 54,06.

x-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure: In einem 500 ccm-Zweihalskolben wird zur Lösung von 23,5 g (0,25 Mol) Äthylcyclopentadien in 50 ccm Benzol unter Rückflußkühlung eine Lösung von 24,5 g (0,25 Mol) Maleinsäureanhydrid in 100 ccm Benzol langsam hinzugegotropft. Hierbei ist eine starke Selbsterwärmung zu beobachten, die bis zum Aufsieden des Benzols führen kann. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 Stde. unter Rückflußkühlung gekocht, nach dem Erkalten das nicht umgesetzte Maleinsäureanhydrid mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend

⁴ Vgl. auch R. Riemschneider, Mh. Chem. 83, 802 [1952]; 86, 883 [1955]; Chem. Abstr. 49, 8216 g. — Über Addukte aus Alkylcyclopentadienen und 1,2,3,4-Tetrachlor-cyclopentadien vergl. Z. Naturforsch. 11 b, 174 [1956].

das Lösungsmittel abdestilliert. Der zurückbleibende ölige Rückstand wird mit einer Lösung von 42,4 g (0,4 Mol) Na_2CO_3 in 250 ccm Wasser unter Rückflußkühlung gekocht, nach 5 Stdn. mit Aktivkohle entfärbt und das nicht umgesetzte dimere Äthylcyclopentadien mit Benzol ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, die ausfallende freie Säure in Benzol aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein schwach gelbliches Öl, das im Verlauf von 3 Wochen langsam bei Zimmertemp. durchkristallisiert. Verreiben mit Petroläther (Sdp. 40—60°) fördert die Kristallisation. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan werden kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 124° erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (210,22). Ber. C 62,84, H 6,71. Gef. C 62,80, H 6,79.

x-n-Propyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure wird analog aus 27,1 g (0,25 Mol) *n*-Propylcyclopentadien und 24,5 g (0,25 Mol) Maleinsäureanhydrid hergestellt. Die Kristallisation der freien Säure wird hier jedoch durch Kochen mit 80 ccm Cyclohexan erreicht, wobei sie sich schon in der Siedehitze kristallin abscheidet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol wird die freie Säure in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 145° erhalten.

Dimethylferrocen

3,0 g Eisen(II)-oxalat werden in einem Reaktionsrohr mittels Widerstandsofen in 15 Min. auf 375—390° erhitzt. Dann wird Methylcyclopentadien im N_2 -Strom (100 ccm N_2 /Min.) übergeleitet. Versuchsdauer etwa 50 Min. Das in der Vorlage aufgefangene Dimethylferrocen (1,1 g) schmilzt nach Kristallisation bei 34—35° und zeigt mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.