

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 3. Mitt.:^{1,2} Tert.-Butylcyclopentadien

Von

R. Riemschneider und R. Nehring

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 27. März 1959)

Am Beispiel des tert. Butylcyclopentadiens wird gezeigt, daß Alkylcyclopentadiene auch durch Umsetzung geeigneter Alkylhalogenide mit der Grignardverbindung des Cyclopentadiens erhalten werden können.

Tert. Butylcyclopentadien (I) läßt sich in guter Ausbeute durch Umsetzung von tert. Butylchlorid mit der Grignardverbindung des Cyclopentadiens erhalten. Wir zogen eine solche Darstellungsweise heran, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Einführung der tert. Butylgruppe in den Cyclopentadienring auf dem üblichen Wege¹, nämlich durch Umsetzung von Cyclopentadien-Kalium mit Alkylhalogeniden in siedendem Benzol (Meth. I) bzw. durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Cyclopentadien-Natrium in flüssigen Ammoniak (Meth. II) nicht zum Erfolg führte. Das beschriebene Verfahren (Meth. III) ist nach unseren bisherigen Erfahrungen besonders dann zur Herstellung von Alkylcyclopentadienen zu empfehlen, wenn Methode I und II versagen und wenn das Halogenatom des eingesetzten Alkylhalogenids genügend beweglich ist.

I zeigt nur mäßige Dimerisierungstendenz, so daß die physikalischen Konstanten gut reproduzierbar sind. Außerdem reagiert es glatt mit Maleinsäureanhydrid und Hexachlorcyclopentadien². Die dabei erhaltenen Addukte eignen sich gut zur Charakterisierung von I. Das Dimere von I, das Di-tert. butyl-dicyclopentadien schmilzt bei 69°. Das aus I hergestellte 1,1'-Di-tert. butyl-ferrocen schmilzt bei 29—30°.

¹ 2. Mitt.: Mh. Chem. **89**, 748 (1958).

² 1. Mitt.: La Chimica e l'Industria [Milano] **33**, 266 (1952). — 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

Experimenteller Teil

Tert. Butylcyclopentadien (I):

Zu 12 g' (0,50 Mol) Mg-Spänen wird eine Lösung aus 60 g (0,55 Mol) Äthylbromid in 200 ccm absol. Äther unter trockenem Stickstoff und Rühren so hinzugetropft, daß der Kolbeninhalt in gelindem Sieden bleibt. Nach 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Lösung innerhalb 1 Stde. bei Raumtemp. mit 30 g (0,45 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt. Danach wird 9 Stdn. unter kräftigem Rühren gekocht; es setzt sich dabei ein farbloses Kristallisat ab. Innerhalb 1 Stde. werden 51 g (0,55 Mol) tert. Butylchlorid hinzugetropft; und zwar unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Gemisch, da eine beträchtliche Reaktionswärme entwickelt wird. Nach 6stdg. Rühren hat sich das Kristallisat aufgelöst und einem hellgelben Niederschlag Platz gemacht, der sich über Nacht zu einem dicken Brei verfestigt. Das Reaktionsprodukt wird in NH_4Cl -haltiges Eiswasser eingerührt und in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt, wenn unter Stickstoff gearbeitet wird, ein nur schwach gefärbter Rückstand. Die Vak.-Destillation (bei 28 mm) in eine gut gekühlte Vorlage ergab folgende Fraktionen: 8 g Vorlauf (15%) bis 47° mit $n_D^{24} = 1,4548$; 28 g I (51% d. Th.) bei $47\text{--}48^\circ$ ($127\text{--}128^\circ$ unter Atmosphärendruck) mit $n_D^{24} = 1,4554$; 13 g Rückstand, aus dem bei längerer Destillation und hoher Badtemp. noch ein Teil herausfraktioniert werden kann.

x-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid:

Zu einer Lösung von 1 g Maleinsäureanhydrid in 20 ccm trockenem Benzol werden 1,3 g I vom Sdp.₂₈ $47\text{--}48^\circ$ hinzugetropft. Die Reaktion läuft unter starker Selbsterwärmung ab. Nach 1stdg. Kochen der Lösung unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Ligroin zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man farblose Nadeln vom Schmp. $74\text{--}75^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220,27). Ber. C 70,89, H 7,32. Gef. C 70,84, H 7,44.

x-tert. Butyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden:

Eine Lösung von 3,7 g I und 8,2 g Hexachlorcyclopentadien² in 30 ccm Benzol wird 4 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Vak. fraktioniert wird. Das Hauptprodukt destilliert bei 1,5 mm zwischen $153\text{--}158^\circ$ in einer Ausbeute von 8 g (67% d. Th.) über. Eine 2. Destillation ergibt für die Hauptfraktion bei 1 mm den Sdp. von $154\text{--}155^\circ$ mit $n_D^{17} = 1,5471$. Das Öl erstarrt nach dem Anreiben mit Methanol und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser einen Schmp. von $53\text{--}56^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_6$ (395,00) Ber. C 42,57, H 3,57, Cl 53,86.
Gef. C 42,49, H 3,68, Cl 53,90.

x-tert. Butyl-5,8-methylen-5,8,9,10-tetrahydronaphthochinon-(1,4):

Eine Lösung von 2,2 g p-Chinon und 2,4 g I in 4 ccm Benzol wird 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Anreiben mit Methanol und Kühlen mit Eiswasser erhält man 3,5 g (76% d. Th.) Rohprodukt. Wiederholtes Umkristal-

lisieren aus Methanol-Wasser liefert gelblichgrüne Nadeln mit dem Schmp. 83—87°.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230,31). Ber. C 78,23, H 7,87. Gef. C 78,50, H 8,00.

1,1'-Di-tert. butylferrocen:

In eine Suspension von tert.-Butylcyclopentadien-Kalium in Toluol (aus 12,5 g I) werden unter Rühren bei + 5° im Verlauf von 50 Min. 8 g $FeCl_2$ eingetragen und 20 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand umkristallisiert: Schmp. 29—30°.

Beim Mischen mit einem durch Überleiten von I über erhitztes Eisenoxalat¹ hergestellten 1,1'-Di-tert. butyl-ferrocen-Präparat ergab sich keine Schmelzpunktsdepression.

Di-tert.-butyldicyclopentadien:

Das Dimere von I erhält man durch mehrwöchiges Stehenlassen von I. So können beispielsweise aus 38 g I nach 4 Wochen durch Abdestillieren des monomeren Produktes 8 g (21% d. Th.) Di-tert.-butyldicyclopentadien als gut kristallisierender Rückstand erhalten werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigt die Substanz einen Schmp. von 69°.

$C_{18}H_{28}$ (244,42). Ber. C 88,45, H 11,55. Gef. C 88,55, H 11,61.