

Acylderivate cyclischer Verbindungen, 7. Mitt.:^{1, 2}

o-Diacetyl-cyclopentadien

Von

R. Riemschneider und M. Krüger

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem³

(Eingegangen am 11. Mai 1959)

Bei der Umsetzung von Acetylchlorid mit Cyclopentadien entstehen zwei leicht isolierbare Isomere $C_9H_{10}O_2$. Das tiefer schmelzende Isomere ist o-Diacetyl-cyclopentadien, das als Monoenol (I) vorliegt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über cyclische Verbindungen mit o-ständigen Acetylgruppen¹ sowie über die Herstellung von Cyclopentadien-substitutionsprodukten² versuchten wir, anknüpfend an Ergebnisse amerikanischer Autoren⁴ über das 1,2-Dibenzoyl-cyclopentadien, das noch unbekanntes o-Diacetylderivat des Cyclopentadiens zu synthetisieren. Bei der Umsetzung von Acetylchlorid mit Cyclopentadien-Natrium in Tetrahydrofuran⁵ erhielten wir ein Reaktionsprodukt, aus dem sich durch fraktionierte Destillation zwei Isomere der Summenformel $C_9H_{10}O_2$ abtrennen ließen: I vom Schmelzpunkt 31° und II vom Schmelzpunkt 40 bis 42°. Nur I konnten wir durch katalytische Hydrierung und anschließende Oxydation in eine der bekannten Cyclopentandicarbonsäuren überführen, und zwar in die o-trans-Säure vom Schmelzpunkt 162°⁶. In I sind demnach zwei o-ständige Gruppen vorhanden; eine der beiden

¹ 6. Mitt., Mh. Chem. **90**, 571 (1959). — Über o-Diacetyl-benzol vgl. 9. Mitt., Mh. Chem. **90**, 579 (1959). Frühere Literatur ebenda.

² Gleichzeitig 4. Mitt. der Reihe „Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens“; 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 568 (1959).

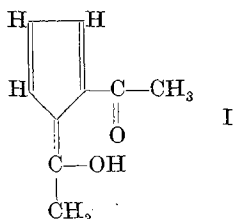
³ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴ W. J. Linn und W. H. Sharkey, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4970 (1957).

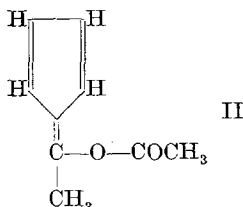
⁵ Zum Beispiel G. Wilkinson und F. A. Cotton, Chem. and Ind. **1954**, 307.

⁶ W. H. Perkin, J. Chem. Soc. [London] **51**, 244 (1887); Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3250 (1885).

Acetylgruppen liegt jedoch in der Enolform vor, wie die Bildung eines Monosemicarbazons, die Alkalilöslichkeit von I und seine Färbung mit Eisen(III)-chlorid zeigen.



II verhält sich abweichend: Keine Semicarbazonebildung, Alkaliunlöslichkeit, keine Färbung mit Eisensalzen. Die Abwesenheit von C-Acetyl- und Enolgruppen in II läßt sich nur mit dem Vorliegen der acetylierten Enolform des Monoacetyl-cyclopentadiens in Einklang bringen.



gen. Das macht auch verständlich, warum kein Monoacetylsubstitutionsprodukt des Cyclopentadiens gefaßt wird: Sofortige Weiterreaktion des zunächst gebildeten Acetylcyclopentadiens zu I bzw. II.

Wir setzen diese Untersuchungen mit anderen Acylverbindungen fort.

Experimenteller Teil

Umsetzung von Acetylchlorid mit Cyclopentadien-Natrium: In 60 g Acetylchlorid, gelöst in 125 ccm Tetrahydrofuran, wird unter Rühren und Kühlung auf $+5^\circ$ im Stickstoffstrom langsam eine äquimolare Lösung von Cyclopentadien-Na in Tetrahydrofuran⁵ eingetragen. Am nächsten Tag wird mit viel Wasser versetzt, neutralisiert und nach Ätherzugabe mit reichlich Wasser ausgewaschen. Das getrocknete und von Äther befreite Reaktionsprodukt geht im Vakuum bei 13 mm zwischen 90° und 125° über (32 g). Durch fraktionierte Destillation bei 13 mm erhält man daraus: 12 g II vom Siedepunkt $95-106^\circ$ und 14 g I vom Siedepunkt $113-121^\circ$. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt II bei $40-42^\circ$, I bei 31° . I: schwach gelb gefärbte Kristalle, II: gelbe Nadeln.

$C_9H_{10}O_2$ (150,2). Ber. C 71,90, H 6,66,
für I: Gef. C 72,00, H 6,78,
für II: Gef. C 71,93, H 6,84.

Beim Vermischen von I und II bei 20° schmelzen sie sofort.

Reines I siedet bei 13 mm bei 120° , II bei 13 mm bei 100° .

Das I-Monosemicarbazone hat einen Schmelzpunkt von 172° .

$C_{10}H_{13}N_3O_2$ (207,1). Ber. N 20,3. Gef. N 20,2.