

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 5. Mitt.:¹

1- und 2-tert.-Butylcyclopentadien

Von

R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

*(Eingegangen am 19. Dezember 1959)**

Ein vorwiegend als 1-Isomeres reagierendes tert.-Butylcyclopentadienpräparat läßt sich durch Umsetzung von tert.-Butylchlorid mit Cyclopentadien-Magnesiumhalogenid bei 0° und Aufarbeitung bei Temperaturen unter 25° gewinnen. Das früher beschriebene³ tert.-Butylcyclopentadien ist ein Isomerengemisch, in dem 1- und 2-Substitutionsprodukt nachgewiesen werden konnten.

Das aus der Grignardverbindung des Cyclopentadiens und tert.-Butylchlorid synthetisierte tert.-Butylcyclopentadien lieferte bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid ein bei 74° schmelzendes Addukt³, das wir inzwischen durch Behandlung mit Sodalösung und fraktionierte Ausfällung mit sehr verdünnter HCl in zwei isomere Adduktsäuren überführen konnten. Dieser Versuch zeigt, daß das zur Herstellung des genannten Adduktes verwendete tert.-Butylcyclopentadien wie ein Isomerengemisch reagiert. Aus einem tert.-Butylcyclopentadien-Präparat, das nicht nur bei 0° hergestellt, sondern — im Gegensatz zu früher³ — auch bei der Aufarbeitung unter 25° gehalten und unter Eiskühlung sofort nach seiner Isolierung mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt worden ist, resultiert dagegen ein Addukt vom Schmp. 89°, aus dem durch Soda-behandlung nur die eine der oben erwähnten isomeren Adduktsäuren, und zwar die bei 165° schmelzende, erhalten werden konnte.

* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Oktoberheft 1960.

¹ 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

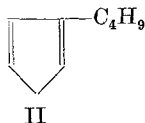
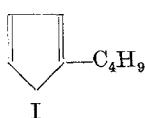
² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 568 (1959).

Wird das unter den zuletzt genannten milden Versuchsbedingungen isolierte tert.-Butylcyclopentadien vor seiner Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, entsteht wiederum ein um 74° schmelzendes Addukt (Isomerengemisch). Ebenso erhielten wir aus tert. Butylbromid und Cyclopentadien-Na in siedendem Tetrahydrofuran ein tert.-Butylcyclopentadien-Präparat, das mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt vom Schmp. $\sim 73^{\circ}$ (Isomerengemisch) lieferte.

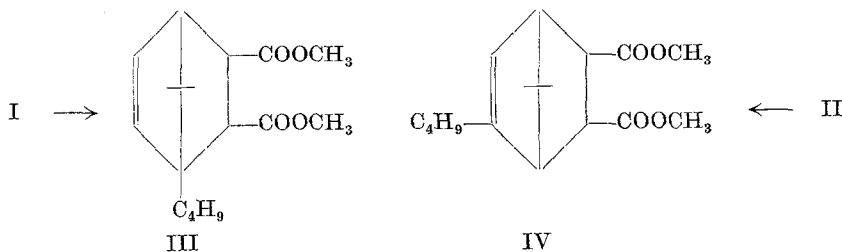
Die Versuche der Umsetzung von tert. Butylchlorid mit der Grignard-Verbindung des Cyclopentadiens in der Kälte lassen sich so deuten, daß zunächst ein einheitliches tert.-Butylcyclopentadien, und zwar das 1-Isomere, gebildet wird, das sich in der Wärme isomerisiert. Nach Orientierungsversuchen reichen 40—50 Min. Erhitzen auf 80—100° aus, um eine weitgehende Isomerisierung zu erreichen.

Wie die folgenden Versuche beweisen, bildet sich aus der Grignard-Verbindung des Cyclopentadiens und tert.-Butylchlorid zunächst 1-tert.-Butylcyclopentadien (I); in dem in Mitt. 3³ beschriebenen tert.-Butylcyclopentadien-Präparat lassen sich 1- und 2-Substitutionsprodukt



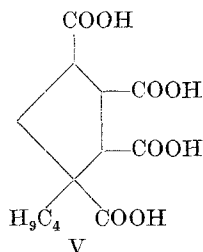
(I und II) nachweisen. Das aus tert.-Butylbromid und Cyclopentadien-Na hergestellte tert.-Butylcyclopentadien stellt ebenfalls ein Isomerengemisch dar:

Ein Vergleich der IR-Spektren⁴ der aus den verschiedenen tert.-Butylcyclopentadien-Präparaten erhaltenen Adduktsäure vom Schmp. 165° bzw. ihres Dimethylesters bestätigt zunächst ihre Identität. Dem IR-Spektrum des Esters läßt sich ferner entnehmen, daß die Doppelbindung unsubstituiert ist (= III, entsprechend I) — im Gegensatz zum Dimethylester IV der isomeren höherschmelzenden Adduktsäure, die in einigen Fällen zusammen mit der Säure vom Schmp. 165° isoliert werden konnte: Dimethylester IV, entsprechend II.

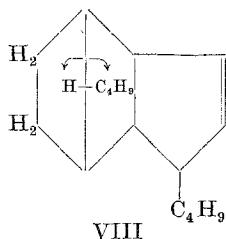
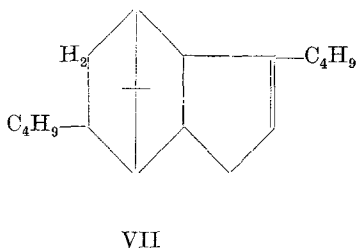
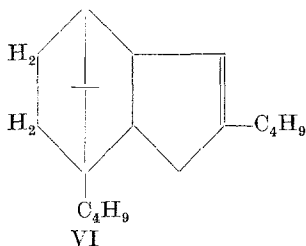


⁴ Über die IR-Spektren der hier beschriebenen und analoger alkylsubstituierter Addukte soll an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden.

Permanganatoxydationen der bei 165^0 schmelzenden Adduktsäure in soda- und dann in natronalkalischer Lösung führen über ein Oxydationsprodukt der Summenformel $C_{13}H_{16}O_6$ zu einem Derivat der tert.-Butylcyclopentantetracarbonsäure (V), und zwar einem Monoanhydrid. Die Anwesenheit einer tert. Butylgruppe im Oxydationsprodukt beweist, daß die tert.-Butylgruppe nicht an der Doppelbindung des der Oxydation unterworfenen Adduktes steht, d. h. nicht in 2-Stellung des Cyclopentadienringes; V bzw. V-Derivate können aus I entsprechenden III-Addukten oder auch aus Addukten, die in der Brücke substituiert sind, entstehen, nicht aber aus Addukten vom Typ IV. Für die Abwesenheit der tert.-

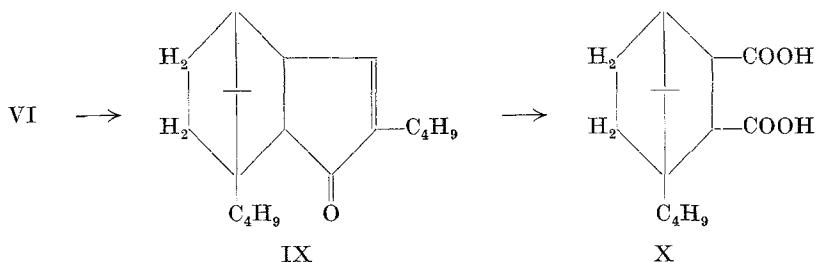


Butylgruppe in der Brücke der synthetisierten Addukte (entsprechend einem 5-tert.-Butylcyclopentadien) sprechen die IR-Spektren⁴ unserer Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadien-Präparate: In jedem Fall erhielten wir unter 25^0 schmelzende Dihydroderivate, wiedergegeben z. B. durch Formel VI (entsprechend I) bzw. VII (entsprechend II)⁵ mit einem Substituenten an der noch vorhandenen Doppelbindung, nicht aber VIII-Isomere.



⁵ Zu berücksichtigen sind zwei weitere an der Doppelbindung substituierte Stellungsisomere, da I und II miteinander reagieren können.

Als ein weiterer experimenteller Beweis gegen das Vorliegen von VIII-Isomeren in einem aus I synthetisierten Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadien-Präparat vom Schmp. 22° läßt sich die Überführung der zuletzt genannten Verbindung in ein Keton anführen, dessen Entstehung die durch eine benachbarte Doppelbindung aktivierte unsubstituierte 3-Stellung (entsprechend VI) voraussetzt. Die Oxydation des aus I synthetisierten Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadiens (vorwiegend VI) zum Keton IX erfolgte stufenweise. — Die aus IX durch Permanganat-



oxydation erhaltene Dicarbonsäure X erwies sich als identisch mit dem Hydrierungsprodukt der (III entsprechenden) Adduktsäure vom Schmp. 165° . Damit ist eine weitere konstitutionelle Beziehung zwischen I, III, III-Derivaten und VI hergestellt. Sämtliche Addukte gehören der endo-Reihe an.

Diese Versuche schließen zwar die Anwesenheit des 5-Isomeren in den untersuchten „isomerisierten“ tert.-Butylcyclopentadien-Präparaten nicht völlig aus; jedoch dürfte 5-tert.-Butylcyclopentadien — wenn überhaupt — nur in geringer Menge darin vorhanden sein.

Die im Exper. Teil der 3. Mitt. dieser Reihe beschriebenen³ Addukte sind als x-tert.-Butyl-Verbindungen formuliert worden. Auf Grund vorstehender Untersuchungen gilt für x: 3 und 4 beim Maleinsäureanhydrid-addukt, 1 und 2 beim Hexachlorcyclopentadien-addukt, 5 und 6 im Benzochinon-addukt. Ein aus tert.-Butylcyclopentadien und Chinon im Verhältnis 2:1 erhaltliches Addukt ist im Exper. Teil dieser Arbeit beschrieben.

Durch Umsetzung der Grignardverbindung des Cyclopentadiens mit anderen geeigneten Alkylhalogeniden und Dialkylsulfaten unter möglichst milden Versuchsbedingungen und entsprechender Aufarbeitung unter $25-30^{\circ}$ lassen sich weitere vorwiegend 1-substituierte Cyclopentadiene erhalten:

Das aus Cyclopentadien-Magnesiumbromid und Diäthylsulfat (Molverhältnis 1:2) synthetisierte Präparat vom Sdp.₄₀ $25-27^{\circ}$ lieferte ein bei 65° schmelzendes Maleinsäureanhydrid-addukt. Die zugehörige Säure schmilzt bei $131-132^{\circ}$.

Das aus Cyclopentadien-Magnesiumbromid und Allylbromid (Molverhältnis 1:1) synthetisierte Allyl-substitutionsprodukt vom Sdp.₁₃ 24—26° ließ sich in ein bei 58° schmelzendes Maleinsäureanhydrid-addukt und die zugehörige Säure vom Schmp. 122° überführen. Die Ausbeuten an 1-Substitutionsprodukt lagen in beiden Fällen um 50%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen bestens gedankt.

Experimenteller Teil⁶

1-tert.-Butylcyclopentadien (I): Zu 18 g Mg-Spänen wird eine Lösung aus 90 g Äthylbromid in 300 ccm absol. Äther unter Rühren so hinzugeetropt, daß der Kolbeninhalt in gelindem Sieden bleibt. Nach 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad werden innerhalb 1 Stde. bei Raumtemp. 45 g frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugegeben. Danach wird unter Rühren solange gekocht (6 Stdn.), bis kein Äthan mehr entweicht. Zu der etwas trüben Lösung werden nun innerhalb 1 Stde. unter Eiswasser-Kühlung 76,5 g tert. Butylchlorid hinzugeetropt und anschließend, ebenfalls unter Kühlung, 6 Stdn. gerührt. Es fällt ein heller Niederschlag aus, der sich über Nacht zu einem dicken Brei verfestigt. Das Reaktionsprodukt wird in NH₄Cl-haltiges Eiswasser eingerührt und in Äther aufgenommen, die äther. Lösung neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther vorsichtig im Vak. (etwa 100 mm) abgezogen. Die Destillation des Rückstandes erfolgte bei 5—8 mm: 9 g Vorlauf bis 21°, 19 g Hauptlauf bei 21—26°, 8 g Rückstand. Kühler und Vorlage wurden mit Methanol-Trockeneis beschickt. Der nochmals mit Na₂SO₄ getrocknete Hauptlauf enthält vorwiegend 1-tert.-Butylcyclopentadien (I).

3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid: Zu einer Lösung von 3,1 g Maleinsäureanhydrid in 60 ccm absol. Äther werden unter Kühlung mit Methanol-Trockeneis 4 g frisch hergestelltes I tropfenweise hinzugegeben und in der Kälte stengelassen. Es fallen farblose Kristalle aus, die sich jedoch bei Zimmertemperatur wieder lösen. Beim Abziehen des Äthers im Vak. resultieren 7 g vom Schmp. 87—88°.

Nach Umkristallisieren aus Ligroin zeigte das in kleinen Nadeln kristallisierende Produkt einen Schmp. von 89°.

C₁₃H₁₆O₃ (220,3). Ber. C 70,89, H 7,32. Gef. C 70,85, H 7,41.

Die daraus durch Sodabehandlung und Ausfällen mit HCl erhaltene *3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure* schmilzt nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser bei 165°.

C₁₃H₁₈O₄ (238,3). Ber. C 65,53, H 7,61. Gef. C 65,62, H 7,69.

Ihr Dimethylester III schmilzt bei 75°.

C₁₅H₂₂O₄ (266,34). Ber. C 67,65, H 8,32. Gef. C 67,69, H 8,39.

4-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure vom Schmp. 171° läßt sich in entsprechender Weise durch Sodabehandlung außer dem 3-Iso-

⁶ Vgl. auch Exper. Teil, l. c. Fußnote 3.

meren durch fraktionierte Fällung und Umkristallisation aus dem bei 74° schmelzenden Addukt, das in Mitt. 3 dieser Reihe² beschrieben ist, erhalten, oder auch aus I, das vor der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt wurde.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,3). Ber. C 65,53, H 7,61. Gef. C 65,59, H 7,72.

Permanganatoxydation der 3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure: Das durch Permanganatoxydation von 7 g der genannten Addukt-säure in 8proz. Sodalösung bei 2—3° erhaltene Produkt $C_{13}H_{16}O_6$ vom Schmp. 220—224° wird in 2proz. NaOH bei 40° mit $KMnO_4$ weiteroxydiert, wobei ein Monoanhydrid von V vom Schmp. 217—219° erhalten wird.

$C_{13}H_{16}O_7$ (284,2). Ber. C 54,92, H 5,66. Gef. C 54,89, H 5,76.

Oxydation des Di-tert.-butyl-dihydrodicyclopentadiens vom Schmp. 22° (vorwiegend VI): Das durch 14stdg. SeO_2 -Oxydation von 7,5 g VI in 75 ccm Essigsäureanhydrid bei 30—35° nach üblicher Aufarbeitung erhaltene rote Öl, 3-Acetoxy-VI, liefert bei der Verseifung mit starkem alkohol. Alkali 5 g 3-Hydroxy-VI. Dieser Alkohol wird bei 15—20° mit CrO_3 -Eisessig behandelt. Aus dem entstandenen Oxydationsprodukt läßt sich neben $C_{18}H_{28}O_2$ -Isomeren das Keton IX vom Schmp. 79—80° isolieren.

IX = $C_{18}H_{28}O$ (260,4). Ber. C 83,03, H 10,84.
Gef. C 83,04, H 10,99.

Zur weiteren Charakterisierung wird IX in Aceton bei 40° mit Permanganat oxydiert, wobei die bei 157° schmelzende Dicarbonsäure X resultiert, die wir auch durch katalyt. Hydrierung der 3-tert.-Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure vom Schmp. 165° erhalten haben.

$C_{13}H_{20}O_4$ (240,3). Ber. C 64,98, H 8,39. Gef. C 65,06, H 8,55.

Di-tert.-butyl-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,8,11,12,13,14-oktahydro-anthra-chinon: In Ergänzung früherer Untersuchungen wurde das in Mitt. 3 beschriebene³ tert.-Butylcyclopentadienpräparat auch im Molverhältnis 2:1 mit Chinon umgesetzt: 3,6 g (0,030 Mol) tert.-Butylcyclopentadien wurden mit 1,6 g (0,015 Mol) p-Chinon in 10 ccm Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Alkohol angerieben, abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Die Substanz bildete fettig glänzende und farblose, hexagonale Schuppen und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 186—188°.

$C_{24}H_{32}O_2$ (352,52). Ber. C 81,77, H 9,15. Gef. C 81,70, H 9,20.

Phenylazid-Addukt des Di-tert.-butyldicyclopentadiens vom Schmp. 69° (aus Mitt. 3): 2,4 g (0,01 Mol) Di-tert.-butyldicyclopentadien vom Schmp. 69° wurden mit 6 g (0,05 Mol) Phenylazid 7 Tage zeitweilig auf 50° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vak. vom überschüssigen Phenylazid befreit, mit Alkohol zur Kristallisation gebracht, abgesaugt und mit Alkohol gut gewaschen: 2,3 g. Nach dem Aufkochen mit Kohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Dihydrotriazolderivat bei 161—163° unter Blasenbildung.

$C_{24}H_{33}N_3$ (363,54). Ber. N 11,56. Gef. N 11,80.

tert.-Butylcyclopentadien (Isomerengemisch)^{7,8}: Zu einer zum schwachen Sieden erhitzten Lösung von 70 g *tert.*-Butylbromid in 60 ccm Tetrahydrofuran wird unter Rühren im Stickstoffstrom (99,9% N) im Verlauf einiger Stdn. eine äquimolare Lösung von Cyclopentadien-Na in Tetrahydrofuran (THF) hinzuge tropft. NaBr-Abscheidung. Nach Versetzen mit viel Wasser wird ausgeäthert und der Äther mit reichlich Wasser ausgewaschen. Das getrocknete und vom Äther befreite Reaktionsprodukt geht im Vak. von 28 mm zwischen 47—48°³ über. Ausb. 48% d. Th.

Zur Herstellung der Lösung von Cyclopentadien-Na in absolut trockenem THF werden 12,5 g Na in siedendem Benzol/Toluol suspendiert und nach Abdekantieren mit ca. 150 ccm reinstem THF versetzt. Dann wird unter Rühren und Kühlung im Stickstoffstrom langsam frisch durch Depolymerisation hergestelltes Cyclopentadien (35 g) eingetropft, wobei unter H₂-Entwicklung das Na in Lösung geht (klare rötliche Lösung).

⁷ Zur Methodik vgl. auch 4. und 8. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 573 (1959); **91**, 824 (1960).

⁸ Anmerkung bei der Korrektur: *H. Dohm* hat in seiner Dissertation (Marburg 1958) ebenfalls Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Cyclopentadien-Na in THF beschrieben.