

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 6. Mitt.:¹

C₂-substituierte Cyclopentadiene

Von

R. Riemschneider, E. Reichelt und E.-B. Grabitz

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem²

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. April 1960)

Aus Cyclopentadienmagnesiumbromid und Diäthylsulfat läßt sich unter milden Versuchsbedingungen ein Äthylcyclopentadienpräparat (I a) herstellen, das — im Gegensatz zu I-Präparaten anderer Herkunft³ — verhältnismäßig einheitlich reagiert. Das aus I a synthetisierte Maleinsäureanhydridaddukt erwies sich als 3-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthal-säureanhydrid (II a).

Die Konstitution der aus Cyclopentadien-Na und 1,2-Dibrom-äthan synthetisierten Kohlenwasserstoffe (C₇H₈)_n konnte weiter gestützt werden: Monomeres und Dimeres des 5,5'-disubstituierten Cyclopentadiens Spiro[4,2]-heptadien-(2,4) (III a). Sowohl aus I als auch aus III a läßt sich 1,1'-Diäthyl-ferrocen erhalten.

Bei der Umsetzung der Grignardverbindung des Cyclopentadiens mit Diäthylsulfat bei 0° (Methode III)⁴ und entsprechend milder Aufarbeitung erhielten wir ein verhältnismäßig einheitlich reagierendes Äthylcyclopentadien-(I a)-Präparat, das mit Maleinsäureanhydrid in Äther nicht wie die aus Cyclopentadien-Kalium und -Natrium und Äthylbromid (in siedendem Benzol, flüssigem NH₃ oder Tetrahydrofuran) synthetisierten³ I-Präparate ein öliges, sondern ein festes Addukt vom Schmp. 66°

¹ 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 805 (1960); 8. Mitt., Mh. Chem. **91**, 824 (1960).

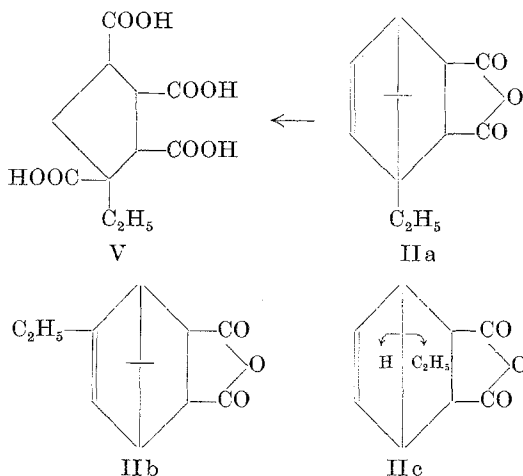
² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ 2. Mitt., Mh. Chem. **89**, 748 (1958); Methode I und II. Zur Methode IV vgl. 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959) und l. c. Fußnote 1.

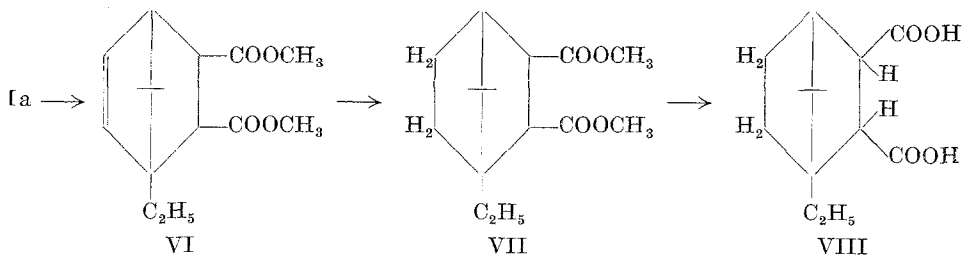
⁴ 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 568 (1959); Methode III. Vgl. auch l. c. Fußnote 1.

lieferte. Die Verhältnisse sind etwa mit denen für das tert.-Butylcyclopentadien vergleichbar, dessen Maleinsäureanhydrid-addukte mit zunehmendem Isomerengehalt tiefer schmelzen¹.

Für das I a-Maleinsäureanhydrid-addukt vom Schmp. 66° stehen die Formeln II a—c zur Diskussion. Von diesen läßt sich II b sofort aus-

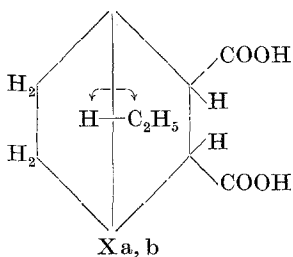
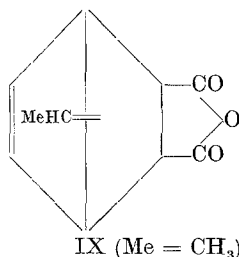


scheiden, da Ozonisation und Persäurebehandlung zu einer äthylsubstituierten Cyclopentadien-tetracarbonsäure (V) führen. Zwischen II a und II c kann auf Grund folgender Versuche zugunsten II a entschieden werden: Das Hydrierungsprodukt VII des aus dem I a-Maleinsäureanhydrid-addukt erhaltenen Dimethylesters VI liefert bei Natriumalkoholatbehandlung eine trans-Säure VIII, die nicht identisch ist mit den beiden isomeren (II c entsprechenden) trans-Säuren X a und X b, die eine Äthylgruppe in der Brücke tragen. Die beiden zuletzt genannten Säuren wurden analog II a $\rightarrow$ VIII aus dem Hydrierungsprodukt des Methylfulven-Maleinsäureanhydrid-adduktes IX hergestellt.

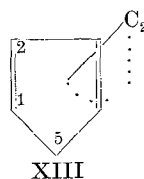
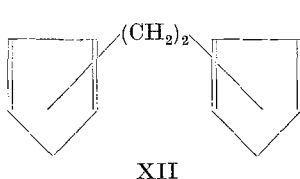


IR-spektroskopische Untersuchungen¹ sprechen für II a und gegen II b: Die Doppelbindung in VI ist unsubstituiert (II c bereits ausgeschieden).

I a läßt sich über die Grignardverbindung leicht in 1,1'-Diäthylferrocen (XI) überführen. XI haben wir auch durch Überleiten von I-Präparaten über erhitztes Eisenoxalat erhalten⁵.

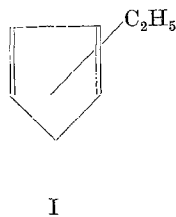
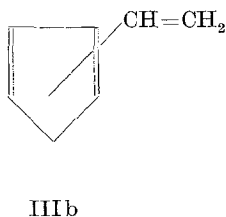
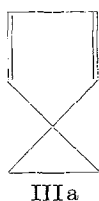


Versuche, das noch unbekannte Bis-cyclopentadienyl-äthan der Formel XII aus Cyclopentadienmetallverbindungen und 1,2-Dibromäthan zu synthetisieren, führten zu einem Reaktionsprodukt, aus dem zwei reine Verbindungen isoliert werden konnten: Ein bei 112—115° siedendes C₂-substituiertes Cyclopentadien vom Typ XIII und sein Dimeres vom Schmp. 45—48°.



Die Zugehörigkeit des Monomeren zum Typ XIII ergibt sich (außer aus seiner Dimerisierungstendenz) aus der Tatsache, daß es analog anderen Cyclopentadiensubstitutionsprodukten⁶ mit Hexachloreyclopentadien unter Bildung eines Cl₆-Adduktes (XIV) und Cl₁₂-Adduktes (XV) reagiert. Daß die beiden isolierten Verbindungen im Verhältnis von Monomerem zu Dimerem zueinander stehen, läßt sich experimentell auch dadurch beweisen, daß das bei 45—48° schmelzende Dimere mit Hexachloreyclopentadien wie das Monomere unter Bildung des Cl₆-Adduktes XIV reagiert.

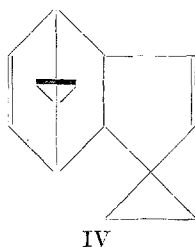
Im einzelnen waren für das Monomere die Strukturen III a, b und I zu diskutieren:



⁵ Dtsch. Bundes Pat. Anm. R 20398 IV b/12 o. Vgl. auch Z. Naturforschung **14 b**, 811 (1959) und 2. Mitt. dieser Reihe, l. c. Fußnote 3.

⁶ Mh. Chem. **91**, 22 (1960); **89**, 748 (1958); **83**, 802 (1952).

Die Nichtidentität mit I ergibt sich schon aus dem Vergleich mit den physikalischen Eigenschaften von I-Präparaten verschiedener Provenienz. I-Dimere sind flüssig: Tab. 1. Der negative Ausfall der Fulvenreaktion steht im Einklang mit Struktur III a und spricht ebenso wie die Untersuchungen über die Molrefraktion und das Molvolumen gegen III b und I. Permanganatoxydation von III a führt zur Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure vom Schmp. 136°. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorhandensein des Cyclopropanringes in den aus III a erhältlichen Addukten IV, XIV und XV, und zwar weisen alle die Bande um $9,75\ \mu$ (1026 cm^{-1}) auf, die bisher bei vielen spektroskopisch untersuchten Cyclopropanderivaten nachgewiesen werden konnte⁷, weiterhin zeigen die Addukte übereinstimmend die Bande um $10,9\ \mu$ (917 cm^{-1}). Die nach *S. E. Wiberley* und *S. C. Bunce*^{7c} für den Cyclopropanring charakteristischen Absorptionen bei $3,23\ \mu$ (3096 cm^{-1}) und $3,32\ \mu$ (3012 cm^{-1}) sind in XIV und XV nicht nachzuweisen, dagegen zeigt IV drei Banden im Bereich von 2875 bis 3050 cm^{-1} (Abb. 1). Damit ist das Monomere als ein 5,5-disubstituiertes Cyclopentadien, und zwar als Spiro[4,2]-heptadien-(2,4)^{8,9} identifiziert, das Dimere vom Schmp. 45–48° als das zweimal den Cyclopropanring enthaltende Dicyclopentadienderivat der Formel IV.



Die oben zur Charakterisierung von III a (und IV) als Cyclopentadien-

⁷ Literatur zur IR-Spektroskopie von Cyclopropanderivaten: a) *H. I. Linett*, J. Chem. Phys. **6**, 692 (1938); b) *J. M. Derfer*, *E. E. Pickett* und *C. E. Boord*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2482 (1949); c) *S. E. Wiberley* und *S. C. Bunce*, Anal. Chem. **24**, 623 (1952); d) *F. J. Piehl* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5023 (1953); e) *R. Criegee* und *A. Rimmelin*, Chem. Ber. **90**, 416 (1957); f) *R. Riemschneider* und *H. Lange*, Z. Naturforsch. **14 b**, 820 (1959).

⁸ Eine ungenaue, aber anschauliche Bezeichnung für III a ist „Äthylen-cyclopentadien“; in Mh. Chem. **91**, 24 (1960) [vgl. aber dazu die Berichtigung am Ende dieses Heftes] sowie in der in Fußnote 10 zitierten Arbeit ist die Verbindung als Cyclopropyl-cyclopentadien bezeichnet.

⁹ Vgl. auch *R. J. Lewina*, *N. N. Mesenzowa* und *O. W. Lebedew*, J. allgem. Chem. **25**, 1097 und Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 697 (1956), Ref. Chem. Abstr. **50**, 3257.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der isolierten* C₂-substituierten Cyclopentadiene und ihrer Dimeren

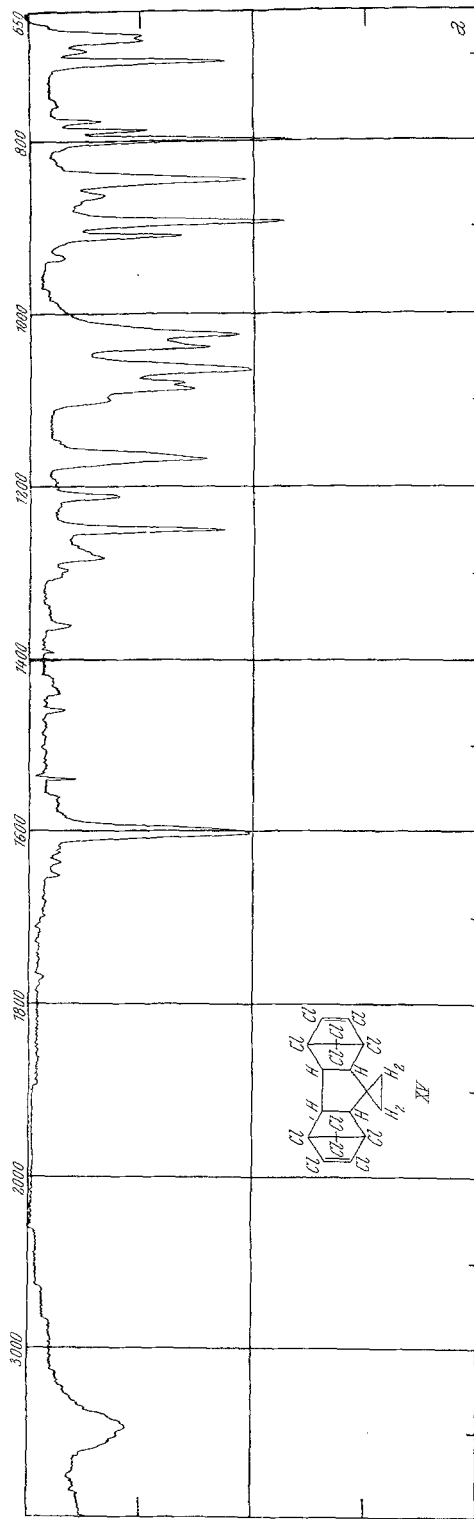
Cyclopentadien-Substitutionsprodukt	Mol.-Gew.	Sdp. °C (mm)	Schmp. °C	n_D^{20}	d_4^{20}	R_M ber.	R_M gef.
Äthylcyclopentadien Ia	94,15	98—101 ³ 25—27 (40)	—	1,459	0,818	31,39	31,37
Diäthylcyclopentadien (I-Dimeres)	188,30	73—78 (0,6)	—	1,500	0,941	59,32	58,88
Spiro[4,2]-heptadien-(2,4) IIIa	92,13	112—115** (760) 26—28 (14)	—	1,497	0,909***	29,89†	29,67
IIIa-Dimeres (IV)	184,27	65—68 (0,8)	45—48	1,526	0,997***	56,32	56,69

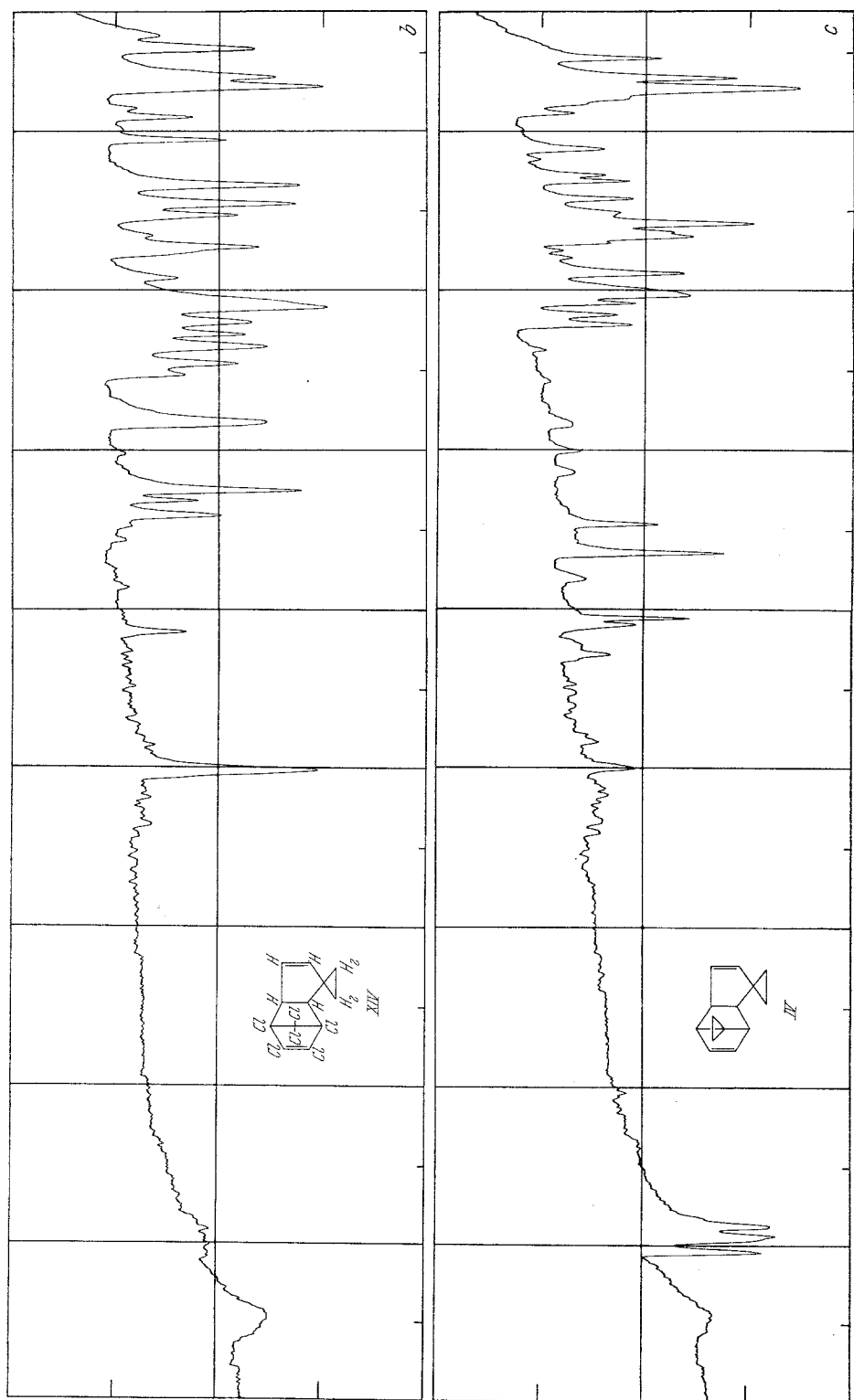
* Frisch hergestellt.

** Niedrigere Siedepunkte werden gefunden, wenn sehr langsam destilliert und mit einer gut wirkenden Kolonne gearbeitet wird; vgl. I. c. Fußnote 8.

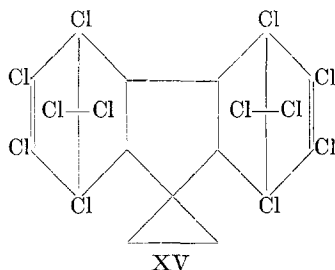
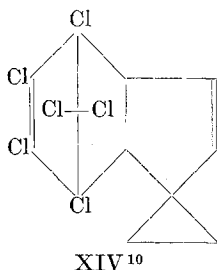
*** d_4^{20}

† R_M berechnet für Vinylcyclopentadien (IIIb): 30,98.





substitutionsprodukte synthetisierten Addukte $C_{12}H_8Cl_6$ (XIV) und $C_{17}H_8Cl_{12}$ (XV) sind wie folgt zu formulieren:



Aus dem Umsetzungsprodukt der Natriumverbindung von III a mit Eisenchlorid in Tetrahydrofuran läßt sich 1,1'-Diäthylferrocen (XI) isolieren, das nach Siedepunkt und Brechungsindex mit den aus I synthetisierten XI-Präparaten identisch ist. III a reagiert demnach mit Na unter Aufspaltung des Cyclopropanringes.

Experimenteller Teil

Äthylcyclopentadien (I a = vorwiegend 1-Isomeres):

Zu 12 g (0,5 Mol) Mg-Spänen in absol. Äther wird eine Lösung von 60 g (0,55 Mol) Äthylbromid in 200 ml absol. Äther unter trockenem Stickstoff und Rühren so hinzuge tropft, daß der Kolbeninhalt in schwachem Sieden bleibt. Nach ca. 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad ist alles Mg gelöst. Die Lösung wird wiederum im Verlauf von ca. 1 Stde. bei Zimmertemp. mit 30 g (0,45 Mol) frisch destill. Cyclopentadien versetzt und anschließend ca. 9 Stdn. unter kräftigem Rühren gekocht, wobei sich ein helles, leicht grünliches Kristallinat absetzt. Am nächsten Tag werden dann unter guter Eiskühlung langsam 85 g (0,55 Mol) Diäthylsulfat zugetropft. Unter weiterem starken Rühren bei Eiskühlung setzt sich im Verlauf von 4—5 Stdn. das gebildete Kristallinat zu einem gelben, amorphen, breiigen Niederschlag um. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wird dann langsam unter Kühlung in NH_4Cl -haltiges Eiswasser eingerührt. Nach dem Auswaschen bis zur Neutralreaktion wird die äther. Lösung über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers bei 20° destilliert I a unter einem Druck von 45—30 mm zwischen 23 und 24° über. Kühler und Vorlage werden mit Methanol/Trockeneis gekühlt. Ausb.: 17 g (40% d. Th.).

In einem Parallelversuch wurde der Äther im Vak. unter 10° abgezogen. Die Destillation des Rückstandes erfolgte bei einem Druck von 12—15 mm bei 10—12°. Ausb.: 16 g. Bei diesem Versuch wurde ein senkrecht absteigender Kühler verwendet, dessen Mantel oben offen ist und mit Methanol/Trockeneis beschickt wird. Die Vorlage wurde ebenfalls mit Methanol/Trockeneis gekühlt, das Destillat nochmals mit Na_2SO_4 getrocknet und sofort für die weiteren Umsetzungen verwendet.

Vergrößerung der Diäthylsulfatmenge, z. B. Arbeiten im Molverh. 1:2, steigert die Ausbeute an I a etwas.

¹⁰ Vgl. auch Z. Naturforsch. **14 b**, 820 (1959).

Methylcyclopentadien:

Das in analoger Weise aus Cyclopentadienmagnesiumbromid und Dimethylsulfat gewonnene Methylcyclopentadien reagiert ebenfalls verhältnismäßig einheitlich als 1-Isomeres. Das analog nachstehender Arbeitsvorschrift synthetisierte 3-Methyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid schmilzt bei 82—83°, die durch Sodabehandlung daraus isolierte Säure bei 133°:

$C_{10}H_{10}O_3$ (178,2). Ber. C 67,4, H 5,66. Gef. C 67,5, H 5,80.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196,2). Ber. C 61,2, H 6,17. Gef. C 61,3, H 6,13.

Zum oxydativen Abbau des Anhydrids vgl. nachstehenden Versuch, letzter Absatz.

3-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (II a) und 1-Äthyl-cyclopentan-tetracarbonsäure (V):

Das unter Methanol/Trockeneis-Kühlung frisch destillierte Äthylcyclopentadien (I a) wird durch Trocknen mit Na_2SO_4 von kondensierter Feuchtigkeit befreit. 17 g I a werden unter Verwendung von etwa 50 ml absol. Äther als Reaktionsmedium portionsweise mit 17 g Maleinsäureanhydrid unter guter Eiskühlung und aufgesetztem Rückflußkühler in exothermer Reaktion zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung gut durchgeschüttelt, wodurch eine klare Lösung erhalten wird, aus welcher nach einigen Min. feine Kristalle auszufallen beginnen. Nach ca. 15 Min. ist der ganze Kolbeninhalt zu einer kristallinen, schneeweißen Masse erstarrt, welche, aus absol. Äther bei Zimmertemp. ohne weiteres Erwärmen wiederholt umkristallisiert, bei 65—66° schmilzt.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192,2). Ber. C 68,73, H 6,29. Gef. C 68,70 H 6,60.

Beim längeren Kochen von II a mit Methanol entsteht ein Monoester vom Schmp. 110°. Zum Umkristallisieren des zunächst anfallenden Öls eignet sich Petroläther-Ligroin.

Das durch Ozonisierung von 2 g II a bei —5° in Essigester erhaltene Ozonid wird 9 Stdn. mit Peressigsäure auf 90° erhitzt. Die isolierte Tetracarbonsäure V schmilzt nach Umkristallisieren bei 217—219°.

$C_{11}H_{14}O_8$ (274,2). Ber. C 48,2, H 5,15. Gef. C 48,1, H 5,21.

Durch Acetylchlorid- oder Acetanhydrid-Behandlung von V entsteht unter Abspaltung von 2 Mol Wasser leicht ein bei 130° schmelzendes Bis-Anhydrid.

$C_{11}H_{10}O_6$ (238,2). Ber. C 55,5, H 4,23. Gef. C 55,6, H 4,40.

Ozonisierung von 3 g 3-Methyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid und anschließende Peressigsäurebehandlung führt zum nächst niederen V-Homologen vom Zersetzungspunkt 207—209°.

3-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure:

1,5 g II a werden mit überschüssiger Sodalösung zusammengebracht. Bei Anwendung einer Wasserbadtemperatur von 40—45° konnte unter kräftigen Schütteln nach 1—3 Stdn. schließlich eine nahezu restlose Auflösung des Adduktes II a erreicht werden; es blieb nur eine ganz schwache Trübung. Nachdem das Schütteln noch einige Zeit fortgesetzt worden ist, fällt das Natriumsalz nach einigem Stehen aus, welches durch das Fehlen

eines Schmelzpunktes als solches erkannt wird: Es schmolz nicht bis über 300°. Der Kolbeninhalt wird anschließend mit ca. 10proz. HCl unter stetigem Schütteln sehr langsam neutralisiert und dann bis auf etwa pH = 1 angesäuert. Auch hier kann bei entsprechendem Arbeiten das langsame Auftreten feiner Flocken beobachtet werden, welche über Nacht im Eisschrank zu prächtigen Kristallen auskristallisieren. Schmp. 131—132°¹.

x-Äthyl-3,6-methylen-cyclohexan-trans-dicarbonsäuren-1,2 (VIII: *x* = 3; X a und b: *x* = 7):

a) Die aus II a durch Behandlung mit Sodalösung erhaltene freie Dicarbonsäure vom Schmp. 129—131° (aus Äther) wird mit Diazomethan in den Dimethylester VI übergeführt. Dieser wird nach Hydrierung mit Natriumalkoholat behandelt. Isoliert werden konnte VIII vom Schmp. 185°.

VIII = C₁₁H₁₆O₄ (212,2). Ber. C 62,3, H 7,6. Gef. C 62,4, H 7,9.

b) Das durch Hydrierung des Methylfulven-Maleinsäureanhydridadduktes IX und entsprechende Aufarbeitung erhaltene Säuregemisch wird nach Veresterung mit Diazomethan mit Natriumalkoholat behandelt. Aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes lassen sich die beiden isomeren Dicarbonsäuren X a und b mit brückenständiger Äthylgruppe isolieren. Die in Wasser leichter lösliche Säure X a schmilzt bei 173°, X b bei 194°.

X a = C₁₁H₁₆O₄ (212,2). Ber. C 62,3, H 7,6. Gef. C 62,5, H 7,7.

X b = C₁₁H₁₆O₄ (212,2). Ber. C 62,3, H 7,6. Gef. C 62,2, H 7,8.

c) Die aus der 4-Äthyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure¹¹ gemäß a) erhaltene 4-Äthyl-3,6-methylen-cyclohexan-trans-dicarbonsäure-(1, 2) schmilzt bei 166—167°, ist also nicht mit VIII und X a, b identisch.

Diäthylidicyclopentadien (I-Dimeres):

Das I-Dimere wird aus dem gemäß Mitt. 2 dieser Reihe³ durch Umsetzung von Cyclopentadiennatrium und Äthylbromid in fl. Ammoniak erhaltenen Produkt gewonnen. Nach Isolierung des Monomeren I durch Destillation an einer gut wirksamen Kolonne unter normalem Druck hinterbleibt ein öliges Rückstand, der etwa knapp die Hälfte des anfangs erhaltenen Rohproduktes von I ausmacht. Es handelt sich um eine hellbraune, leicht viskose, klare Flüssigkeit, die anschließend einer Destillation im Ölpumpenvakuum unterworfen wird. Dabei destilliert nach einem Zwischenlauf eine weitere Fraktion bei 70—80° unter einem Druck von 0,6 mm Hg über. Das Destillat ist eine schwach gelbliche, nur leicht viskose Flüssigkeit, die auch bei längerem Stehen im Eisschrank nicht erstarrt. Ausb. 8 g. Weitere Versuchsdaten in Tab. 1.

1,1'-Diäthylferrocen (XI):

a) aus Äthylcyclopentadien (I)³: 7,9 g Mg-Späne werden mit 20 cm absol. Äther versetzt und dann in der üblichen Weise durch Zusatz eines Gemisches von 35 g Äthylbromid und 60 cm absol. Benzol zur Grignardverbindung umgesetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann bei 50° tropfenweise mit 30 g I versetzt, wobei das gebildete Äthan durch den Rückflußkühler entweicht. Nach 5stdg. Erhitzen und Abkühlen wird eine

¹¹ Noch unveröffentlicht.

Lösung von 15 g FeCl_3 in 100 ccm Äther zugetropft. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen und am nächsten Tag noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Einrühren in eine mit Eis versetzte Ammonchloridlösung wird abgesaugt, der Filtrerrückstand dreimal mit je 50 ccm Benzol gewaschen und die wäßrige Schicht im Scheidetrichter abgetrennt. Die mit Wasser gewaschene und über CaCl_2 getrocknete benzol. Schicht wird nach Filtrieren im Vak. vom Benzol befreit und fraktioniert: XI, ein dunkelgelbes Öl, siedet bei 1 mm zwischen $102\text{--}106^\circ$; $n_D^{20} = 1,5751$. Ausb. 10 g.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}$ (242,12). Ber. C 69,9, H 7,49. Gef. C 70,3, H 7,60.

Die Herstellung von XI durch Überleiten von I über erhitztes, in Zersetzung befindliches Eisenoxalat erfolgt analog der für 1,1'-Dimethylferrocen in der 2. Mitt.³ gegebenen Vorschrift. Vgl. auch l. c. Fußnote 5.

b) aus *Spiro*[4,2]-heptadien-(2,4) (III a): Zu 10,8 g (0,47 Mol) Natriumstaub in 150 ccm reinstem Tetrahydrofuran (THF) werden im Verlauf von 45 Min. unter Rühren und Stickstoff (99,9%) bei Raumtemp. 43,5 g (0,47 Mol) frisch dest. III a hinzuge tropft, wobei sich ein gelbbraunes, in THF unlösliches Produkt bildet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 90 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen fügt man unter Eiskühlung und Stickstoff bei 5° eine FeCl_2 -THF-Lösung ein, die durch 5stdg. Kochen von 25,5 g (0,158 Mol) FeCl_3 in 100 ccm THF mit 4,4 g (0,078 Mol) Eisenpulver in Stickstoffatmosphäre hergestellt worden ist. Zum Schluß wird das Reaktionsgemisch noch 8 Stdn. zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten noch etwa 1 Stde. gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels unter Stickstoff im Vak. wird das erhaltene dunkle Reaktionsprodukt gründlich mit Petroläther ausgeschüttelt (rotbraune Lösung), mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Filtrieren abdestilliert, der rotbraune ölige Rückstand unter Ausschluß von Luftsauerstoff im guten Vak. destilliert. Als rotbraunes Öl gehen über: 13,5 g vom Sdp. $98\text{--}106^\circ/1,0$ mm und 3,5 g vom Sdp. $110\text{--}158^\circ/1,0$ mm. Rückstand: 11 g. XI aus der ersten Fraktion siedet nach Redestillation bei 2,8 mm bei 115° ; $n_D^{22} = 1,5742$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}$ (242,12). Ber. C 69,9, H 7,49. Gef. C 70,4, H 7,51.

Wie weitere Versuche über die Einwirkung von Alkalimetall auf III a zeigten, verbraucht 1 Mol III a insgesamt ca. 3 Mol Na (Wasserstoffentwicklung). Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange.

Spiro[4,2]-heptadien-(2,4) (III a) und III a-Dimeres (IV):

Es hängt im wesentlichen von der Destillation des Reaktionsproduktes bei der Aufarbeitung ab, ob man mehr Monomeres (III a) oder mehr Dimeres (IV) erhält. Bei Aufarbeitung im Wasserstrahlvakuum gemäß Vorschrift a) resultiert hauptsächlich III a, bei Destillation unter Normaldruck gemäß Vorschrift b) wird die Ausbeute an IV durch hierbei auftretende Polymerisation von III a vergrößert.

Herstellung des Reaktionsproduktes: In einem 2-l-Weithalskolben werden 46 g (2 Mol) Na unter Rühren in 1800 ml flüss. NH_3 gelöst und anschl. im Verlauf von 90 Min. 198 g (3 Mol) frisch dest. Cyclopentadien vom Sdp. $40\text{--}41^\circ$ bis zur völligen Entfärbung der blauen Na-Lösung zugetropft (meist ist ein geringer Überschuß notwendig). Sodann werden innerhalb 45 Min. 240 g (1,25 Mol) 1,2-Dibromäthan tropfenweise zugegeben und noch 1 Stde.

weiter gerührt. Nach dem Absitzenlassen wird der größte Teil des überstehenden flüss. NH_3 vorsichtig dekantiert, das Reaktionsprodukt langsam (anfangs nur tropfenweise!) mit Wasser versetzt und unter Ätherzugabe bis zur Neutralreaktion mit Wasser gewaschen. Der dabei auftretende braune, nicht filtrierbare Schlamm hält erhebliche Mengen Waschwasser fest und wird am besten gesondert mit NaSO_4 behandelt, abfiltriert und zusammen mit der oben erhaltenen ätherischen Lösung über Na_2SO_4 getrocknet.

a) Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird das Reaktionsprodukt unter N_2 im Vak. fraktioniert und liefert hierbei eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit; Sdp.₁₄ 26—28°, $n_D^{20} = 1,4970$.

Die Ausb. beträgt 88 g III a (75% d. Th.). Bei dieser Destillation muß die Vorlage wegen der Flüchtigkeit von III a gut gekühlt werden. Aus dem Rückstand wird nach b) das Dimere IV isoliert.

b) Zur Gewinnung des Dimeren IV destilliert man sowohl das Lösungsmittel als auch das Monomere III a unter Normaldruck ab. III a zeigt dabei einen Sdp. von 112—115°.

Der Rückstand, ein gelb bis bräunlich gefärbtes, viskoses Öl, wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert, wobei unter 0,6—0,8 mm das Dimere IV zwischen 60 und 70° als nur schwach gelbstichige Flüssigkeit in einer Ausb. von 27 g (28% d. Th.) übergeht. Diese erstarrt zu farblosen, groben Kristallen, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 45—48° schmelzen.

In einem speziellen Fall wurden folgende Daten gefunden (bezogen auf einen 1 Mol-Ansatz): Destillation an einer gut wirksamen Kolonne unter Normaldruck ergab: 4,6 g bei 45—60° ($n_D^{20} = 1,4432$); 5,1 g bei 60—90° ($n_D^{20} = 1,4458$); 7,5 g III a bei 90—115° ($n_D^{20} = 1,4967$) und 31 g Rückstand ($n_D^{20} = 1,5435$). Der Rückstand wurde zur Isolierung von IV bei 0,8 mm fraktioniert: 3,5 g bei 30—65° ($n_D^{20} = 1,5158$); 12,5 g IV bei 65—68° ($n_D^{20} = 1,5258$), die nach längerem Stehen kristallisieren: Schmp. 45—48°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184,3). Ber. C 91,3, H 8,75. Gef. C 91,8, H 8,55.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$ (XIV) und $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_{12}$ (XV) aus Hexachlorcyclopentadien und III a bzw. IV:

a) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$ (XIV) aus III a: Zu einer Lösung von 9 g (0,1 Mol) III a in Äther werden 27 g (0,1 Mol) Hexachlorcyclopentadien unter Eiskühlung gegeben. Beim Stehen tritt unter Selbsterwärmung langsam Reaktion ein. Nach 4stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad und dem Abziehen des Äthers gehen bei 1—1,5 mm zwischen 150—153° 10 g XIV über, die bereits im Luftkühler erstarren. XIV schmilzt nach Umkristallisieren bei 89—91°¹⁰.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$ (364,94). Ber. Cl 58,30. Gef. Cl 58,35.

b) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$ (XIV) aus IV: 3 g IV und 4,5 g Hexachlorcyclopentadien werden im Rohr 16 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen besteht der Rohrinhalt aus einer schwarzen, klebrigen Masse, die mehrfach mit Alkohol ausgekocht wird. Das isolierte XIV-Präparat schmilzt bei 89—91°.

c) $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_{12}$ (XV) aus XIV: 3 g XIV und 2,3 g Hexachlorcyclopentadien in 30 ml Xylol werden im Ölbad 24 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols und nicht umgesetzten Hexachlorcyclopentadiens im Vak. erstarrt das rohe Reaktionsprodukt beim Stehen. Es wird dann zuerst wiederholt mit Alkohol am Rückfluß ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich unumgesetztes XIV aus. Die im Kolben und auf dem Filter befindlichen

geringen Mengen Rückstand werden nun aus Xylol zweimal umkristallisiert und zeigen dann einen Schmp. von 286—287°: XV.

d) $C_{17}H_8Cl_{12}$ (XV) aus III a: 10 g (0,11 Mol) III a und 59 g (0,22 Mol) Hexachlorcyclopentadien werden ohne Lösungsmittel im Rohr langsam auf 125° erhitzt. Das vorher leicht bewegliche, helle Reaktionsgemisch hat nach 24 Stdn. eine kräftige gelbe Farbe angenommen und ist leicht viskos geworden; nach weiteren 24 Stdn. haben sich erste Kristalle gebildet. Nach insgesamt 68stdg. Erhitzen auf 125° besteht der Hauptteil des Rohrinhaltes aus großen Kristallen, während der noch flüssige Anteil unverändert stark gelb gefärbt ist (Vorsicht beim Öffnen des Rohres). Nach dem Absaugen der Kristalle wird das Filtrat im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei 17 g Hexachlorcyclopentadien zurückgewonnen werden. Der Filterrückstand wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Aus den vereinigten alkohol. Auszügen kristallisieren 9 g XIV vom Schmp. 89—91° aus. Der in Alkohol unlösliche Rückstand von 12 g wird wiederholt aus Xylol umkristallisiert und liefert XV vom Schmp. 286—287°.

$C_{17}H_8Cl_{12}$ (637,74). Ber. Cl 66,72. Gef. Cl 67,0.

Bei Verwendung höherer Temperaturen verfärbt sich das Reaktionsprodukt rasch und verharzt zu einer zähen Masse, deren Aufarbeitung schwieriger wird und schlechtere Ausbeuten liefert.

3,6-Cyclopropyliden-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XIX): Äther. Lösungen von 3 g III a und 3 g Maleinsäureanhydrid werden unter Eiskühlung zusammengegeben, wobei die Reaktion stark exotherm sofort einsetzt. XIX schmilzt nach Umkristallisieren aus Essigester bei 98—100°; Ausb. 92%.

$C_{11}H_{10}O_3$ (190,2). Ber. C 69,46, H 5,30. Gef. C 69,50, H 5,40.

Kochen von XIX mit Sodalösung führt zu einer bei 165—168° schmelzenden Säure.

IR-Spektren: Die Präparation der Addukte IV, XIV und XV erfolgte durch Einbettung in KBr (4 mg Addukt + 500 mg KBr; 3 mg Addukt im Falle XV). Die IR-Spektren sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt. Die IR-Spektren sind in dankenswerter Weise von Herrn Dr. Kreße, Berlin, aufgenommen worden.