

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 8. Mitt.:¹

Triarylcyclopentadienylmethane

Von

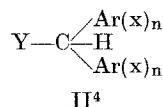
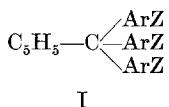
R. Riemschneider und R. Nehrin²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 14. Dezember 1959)*

Die Klasse der Triarylcyclopentadienylmethane (I) ist durch Umsetzung der Grignardverbindung des Cyclopentadiens mit den entsprechenden Triarylhalogenmethanen zugänglich.

Triarylcyclopentadienylmethane (I) interessieren uns sowohl für unsere Untersuchungen über Cyclopentadien-substitutionsprodukte als auch im Rahmen unserer stereochemischen Arbeiten in der Diphenylmethanreihe³ (II): Verbindungen vom Typ I lassen sich



Ia: Z = H, Schmp. 197—199°
Ib: Z = 4-CH₃, Schmp. 132—134°
Ic: Z = 2-Cl, 4'-Cl, 4''-Cl = Öl

Y = C₅H₅, CCl₃, CHCl₂ u. a.

formal zu solchen der DDT-Reihe (II: Y = CCl₃) in Beziehung setzen.

I-Verbindungen sind in guter Ausbeute nach der von uns zur Synthese von tert.-Butylcyclopentadien herangezogenen Methode⁵, also

* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Oktoberheft 1960. Die 7. Mitt. wird später erscheinen.

¹ 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 805 (1960); 3. Mitt., ebenda **90**, 568 (1959).

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

³ Zum Beispiel Chem. Ber. **89**, 2702 (1956); **90**, 2720 (1957); **91**, 2600 (1958); **92**, 894 (1959); Z. Naturforsch. **11 b**, 38 (1956); **12 b**, 803 (1957).

⁴ Vgl. Erläuterungen in Z. Naturforsch. **9 b**, 96 (1954).

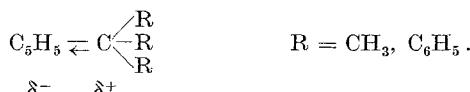
⁵ Methode III, 3. Mitt., 1. c. Fußnote 1.

durch Umsetzung der Grignardverbindung von Cyclopentadien bzw. Cyclopentadien-substitutionsprodukten mit geeigneten Triarylhalogen-methanen (III) zugänglich: Beispiele I a—c. Sie entstehen auch bei der Reaktion von Cyclopentadien-Na mit III in Tetrahydrofuran (Methode IV)⁶, allerdings werden nicht sofort einheitlich schmelzende Produkte erhalten; im Falle des Grundkörpers z. B. resultieren Fraktionen vom Schmp. 197—199° (= I a) und 234—237°.

Die Charakterisierung der I-Verbindungen als Cyclopentadienderivate erfolgte durch Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid und Hexachlor-cyclopentadien. Es ist bemerkenswert, daß die sperrigen Substituenten den Verlauf der Dien-Synthese nicht sonderlich beeinflussen. Mit Untersuchungen über die Stellung der Tritylgruppe am Cyclopentadien-ring sowie mit der Aufklärung des räumlichen Baus von I-Verbindungen und -Derivaten sind wir beschäftigt.

In den oben genannten Tritylcyclopentadienen (I a—c) wie auch in einem (1- und 2-Isomeres enthaltenden) tert.-Butylcyclopentadien-Präparat läßt sich — im Gegensatz zum Cyclopentadien und Methylecyclopentadien⁷ — kein Austausch des Wasserstoffs durch Halogen mit alkalischer Hypohalogenitlösung mehr erzielen. Selbst unter verschärften Bedingungen trat keine Reaktion zu den entsprechend substituierten Polyhalocyclopentadienen ein; die Ausgangsprodukte ließen sich quantitativ zurückgewinnen.

Offensichtlich verhindert der relativ starke negative induktive Effekt des mit einem tertiären C-Atom versehenen Substituenten weitestgehend eine Protonenabspaltung im Cyclopentadienring. Im Falle der I-Verbindungen dürften allerdings auch die infolge ihres hohen Molekulargewichts (I a = 308,4) stark veränderten physikalischen Eigenschaften eine Rolle spielen.

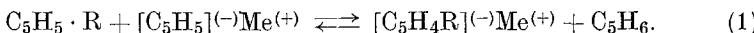


Einen umgekehrten Effekt, und zwar Induktion einer positiven Ladung im Cyclopentadienring, übt die Cl-Substitution aus: Bei dem durch OCl' -Einwirkung zunächst entstehenden Monochloreyclopentadien ist Protonenabspaltung begünstigt, beim Dichlorsubstitutionsprodukt entsprechend usw., so daß die Chlorierung glatt bis zum Penta- und vor allem zum Hexachlorsubstitutionsprodukt⁷ führt. Niederchlorierte Cyclopentadiene entstehen nach eigenen Erfahrungen unter den für die Synthese von Hexachlorcyclopentadien günstigsten Versuchsbedingungen⁷ nur in geringer Menge.

⁶ 5. Mitt., I. c. Fußnote 1 und 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

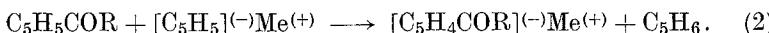
⁷ 1. Mitt., La Chimica e l'Industria [Milano] **33**, 266 (1952).

Der hier beschriebene Einfluß der Substituenten auf das reaktive Verhalten von Cyclopentadien-substitutionsprodukten ist auch für die Synthese dieser Verbindungen von Bedeutung: Monoalkylcyclopentadiene spalten weniger leicht ein Proton ab als Cyclopentadien selbst, so daß bei ihrer Synthese aus Cyclopentadien-Alkali die Reaktion bevorzugt auf der Monostufe stehenbleibt; d. h. es tritt kein Austausch von Wasserstoff und Metall im Sinne des oberen Pfeiles der Gl. (1) ($R = \text{Alkyl}$) ein:



Über die Herstellung mehrfach alkylierter Cyclopentadiene durch Wiederholung der Umsetzungen vgl. 2. Mitt.⁸ dieser Reihe.

Aus Cyclopentadien-Alkali und Acylchlorid resultieren sofort Disubstitutionsprodukte (z. B. 4. Mitt., 1. c. Fußnote 6). Die erste Acylgruppe vermag infolge ihres elektromeren Effektes den Cyclopentadienring so zu positivieren, daß gemäß Gl. (2) Austausch von Wasserstoff und Metall möglich ist; mit einem zweiten Mol Acylchlorid tritt sofortige Weiterreaktion ein. Das gebildete Cyclopentadien konnten wir nachweisen.



Daß die Reaktion in diesem Falle nicht über die Distufe hinausgeht, dürfte mit der Ausbildung einer Fulvenstruktur zusammenhängen; vgl. 4. Mitt. 1. c. Fußnote 6.

Experimenteller Teil

Farbreaktionen der Triaryl-cyclopentadienylmethane I a und I b: In äther. Lösung gibt I a mit konz. Schwefelsäure gelbrote, I b rotbraune Färbungen. Die Tiefe der Färbungen hängt von der I- und der Schwefelsäure-Menge ab. Zusatz von wenig Wasser zerstört die Färbungen.

Triphenylcyclopentadienylmethan (I)

a) nach Methode III: Aus 8 g (0,33 Mol) Mg-Spänen und 40 g (0,37 Mol) Äthylbromid in 120 ccm absol. Äther wird unter trockenem Stickstoff und Rühren die Grignardverbindung hergestellt. Darauf werden bei Raumtemperatur innerhalb 1 Stde. 20 g (0,30 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugeropft. Nach 8stdg. kräftigem Rühren in der Siedehitze des Äthers ist ein farbloses Kristallisat ausgefallen, das sich sofort auf dem Boden des Kolbens absetzt. Unter zeitweiliger Kühlung mit Eis wird nun in 1 Stde. mit einer Lösung aus 52 g (0,19 Mol) Triphenylchlormethan vom Schmp. 108 bis 111° in 150 ccm absol. Äther und 50 ccm Benzol versetzt. Schon bei der Zufügung des Triphenylchlormethans scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der bei weiterem 4stdg. Rühren bei Raumtemp. beträchtlich zunimmt. Da I a in Äther mäßig löslich ist, fällt es schon teilweise zusammen mit dem Magnesiumhalogenid aus. Das Reaktionsprodukt wird in NH_4Cl -haltiges Eiswasser eingerührt, kräftig durchgeschüttelt und die äther. Phase filtriert. Der Filtrationsrückstand ergibt nach dem Waschen, Trocknen und Umkristallisieren

⁸ 2. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. 89, 748 (1958).

aus Benzol 20 g farbloser Nadeln mit dem Schmp. 197—199°⁹. Die Mutterlauge wird zusammen mit dem Ätherfiltrat aufgearbeitet. Man erhält nach mehrmaligem Aufkochen mit Kohle und Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol weitere 18 g (ingesamt 66% d. Th.). I a ist in Äther, Alkohol, Methanol sehr schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in der Hitze zum größten Teil löslich.

$C_{24}H_{20}$ (308,42). Ber. C 93,46, H 6,54. Gef. C 92,98, H 6,29.

b) nach Methode IV¹⁰: Die Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Cyclopentadien-Na in reinstem Tetrahydrofuran erfolgte nach einer in Mitt. 5¹ für tert.-Butylcyclopentadien gegebenen Vorschrift. Aus 52 g Tritylverbindung erhielten wir 28 g I a und 14 g vom Schmp. 234—237° (prakt. unlöslich in Äther).

x-Triphenylmethyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure: 3,1 g I a und 1 g Maleinsäureanhydrid werden in 15 ml Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das 2 Stdn. mit konz. Sodalösung im siedenden Wasserbad behandelt wird. Nach dem Ansäuern mit verd. HCl wird die freie Säure abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Aus Methanol/Wasser erhielten wir nach dem Aufkochen mit Kohle und mehrmaligen Umkristallisieren feine Nadeln vom Schmp. 204—207° (Zers.).

$C_{28}H_{24}O_4$ (424,50). Ber. C 79,23, H 5,69. Gef. C 79,21, H 5,74.

x-Triphenylmethyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden: 3,1 g I a werden mit 11 g Hexachlorycyclopentadien (3facher Überschuß) 2¹/₂ Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach Abziehen des überschüssigen Hexachlorycyclopentadiens im Vak. und Kochen des Rückstands mit Alkohol am Rückfluß wird das ausgefallene Kristallisat abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausb.: 5 g = 86% d. Th. Nach dem Reinigen mit Kohle wird aus Alkohol/Äther umkristallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 187—189°.

$C_{29}H_{20}Cl_6$ (581,22). Ber. C 59,93, H 3,47, Cl 36,60.
Gef. C 59,99, H 3,58, Cl 36,67.

Bromierungsprodukt von I a:

Zu einer siedenden Lösung von 3,1 g I a in 30 ml Chloroform werden 8,0 g Brom (Überschuß) in 60 ml Chloroform innerhalb 5 Stdn. hinzugeropft. Die Bromierung läuft unter HBr-Entwicklung ab. Nach weiterem 3stdg. Kochen unter Rückfluß wird die Lösung filtriert und vom Lösungsmittel und überschüssigen Brom befreit. Die Rohausbeute ist nahezu quantitativ. Aus Benzol/Alkohol erhält man nach dem Umkristallisieren schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 170—172°.

$C_{24}H_{19}Br_3$ (547,16). Ber. C 52,68, H 3,50, Br 43,82.
Gef. C 53,00, H 3,71, Br 42,90.

Tri-p-tolylcyclopentadienylmethan (I b):

Zur Grignardverbindung aus 3,4 g (0,14 Mol) Mg-Spänen, 16,4 g (0,15 Mol) Äthylbromid in 70 ml trockenem Äther werden bei Raumtemp. innerhalb

⁹ Von H. Hartmann und K. H. Flenner [Z. physikal. Chem. **194**, 278 (1950)] als gelbes Produkt vom Schmp. 194° beschrieben.

¹⁰ Diesen Versuch hat Herr U. Becker 1957 in unserem Laboratorium in dankenswerter Weise durchgeführt. — Vgl. auch Korrekturanmerkung der 5. Mitt., l. c. Fußnote 1.

$\frac{1}{2}$ Stde. 8 g (0,12 Mol) Cyclopentadien zugetropft und anschließend 9 Stdn. unter Röhren gekocht. 23 g (0,072 Mol) Tri-p-tolylchlormethan vom Schmp. 171—173°, gelöst in 150 ml trockenem Benzol, werden bei Raumtemp. innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. hinzugegeben. An der Eintropfstelle bildet sich ein gelber Niederschlag, der durch kräftiges Röhren sofort wieder in Lösung geht. Da die Reaktion exotherm verläuft, wird zeitweilig gekühlt. Nach 6stdg. Röhren bei Raumtemp. wird die Lösung gemeinsam mit dem ausgefallenen Magnesiumhalogenid in NH₄Cl-haltiges Eiswasser gegossen. Nach üblicher Aufarbeitung resultiert ein Öl, das durch Anreiben mit Alkohol zur Kristallisation gebracht wird: 21 g I b (84% d. Th.). Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol: 132—134°.

C₂₇H₂₆ (350,51). Ber. C 92,52, H 7,47. Gef. C 92,70, H 7,29.

x-(Tri-p-tolylmethyl)-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure:

3,5 g I b werden mit 1 g Maleinsäureanhydrid in 15 ml Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit konz. Sodalösung 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser auf ca. 300 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und sofort filtriert. Das Filtrat ergibt nach dem Ansäuern mit verd. HCl 4,1 g Rohprodukt (87% d. Th.). Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol: 224—226°.

C₃₁H₃₀O₄ · H₂O (484,60). Ber. C 76,83, H 6,66. Gef. C 76,78, H 7,00.

x-(Tri-p-tolylmethyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden:

3,5 g I b werden mit 13,5 g Hexachlorcyclopentadien (4facher Überschuß) 1 Stde. bei ca. 130° Ölbadiemp. erhitzt, das restliche Hexachlorcyclopentadien im Vak. abdestilliert und der stark gefärbte Rückstand in Benzol/Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen wird von 2 g braunem und öligem Produkt abdekantiert. Danach setzt eine spontane Kristallisation ein: 3,8 g Rohprodukt (61% d. Th.). Wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol/Alkohol ergibt einen Schmp. von 206—208°.

C₃₂H₂₆Cl₆ (623,30). Ber. Cl 34,13. Gef. Cl 33,7.

Bromierungsprodukt von I b:

Die Bromierung von I b erfolgte in gleicher Weise wie die von I a. Aus Benzol/Alkohol erhält man schwach gelbe Kristalle mit einem Schmp. von 186—189°.

C₂₇H₂₆Br₃ (589,25). Ber. C 55,04, H 4,28, Br 40,69.
Gef. C 55,47, H 4,57, Br 39,86.