

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 9. Mitt.:¹

Phenylcyclopentadien

Von

R. Riemschneider und R. Nerin²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 18. Februar 1960)*

Phenylcyclopentadien läßt sich sowohl aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) als auch aus Cyclopenten-(1)-on-(3) über 1-Phenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1) gewinnen. Es reagiert in äther. Lösung noch in Spuren mit konz. Schwefelsäure unter Violett- bzw. Rotfärbung.

Phenylcyclopentadien ist bisher nicht in reiner Form erhalten worden. Nachgewiesen wurde es in einem zwischen 180 und 220⁰ siedenden Rohprodukt durch Überführung ins 1,1'-Diphenyl-ferrocen³.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Phenylcyclopentadien mit Hilfe der im allgemeinen zur Synthese von Cyclopentadien-Substitutionsprodukten herangezogenen Methoden⁴, d. h. ausgehend von Cyclopentadien-Metallverbindungen nicht hergestellt werden konnte, haben wir diese Verbindung auf folgenden Wegen synthetisiert:

- A. ω -Bromacetophenon $\xrightarrow{\text{Na-Acetessigester}}$ 1-Phenylcyclopenten-(1)-on-(3) (II) $\rightarrow$ I.
B. Cyclopentanon $\rightarrow$ 2-Chlor-cyclopentanon-(1) $\rightarrow$ 2-Chlor-cyclopentanon-(1)-äthylenketal $\rightarrow$ Cyclopenten-(1)-on-(3)-äthylenketal $\rightarrow$ Cyclopenten-(1)-on-(3) (III) $\rightarrow$ 1-Phenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1) (IV) $\rightarrow$ I.

* Auf Wunsch des Autors erscheint diese Abhandlung erst im Oktoberheft.

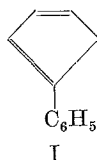
¹ 8. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 824 (1960).

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

³ P. L. Pauson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2187 (1954).

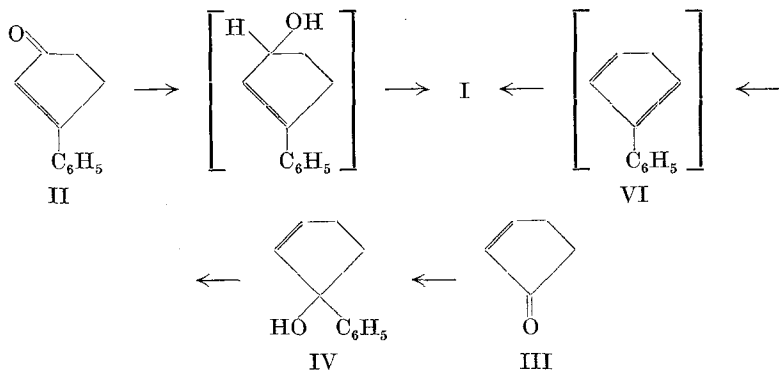
⁴ Methode I bis IV, vgl. 2. bis 4. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **89**, 748 (1958); **90**, 568, 573 (1959) und vorstehende Arbeiten.

Das nach A bzw. B erhaltene 1-Phenyl-cyclopentadien-(1,3) (I) schmilzt nach Sublimation bei 59—61°, sein Dimeres bei 94—99°.



Zu A: Das bei der Kondensation von ω -Bromacetophenon mit Na-Acetessigester zunächst entstehende Acetessigester-Derivat (V) wurde nur insoweit isoliert, wie es für die reibungslose Weiterverarbeitung zum 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (II) günstig erschien. Da sich V in alkoholischer Lösung befand, wurde die Lösung so weit mit Wasser verdünnt, bis das Umsetzungsprodukt als Öl ausfiel, das abgetrennt wurde und sofort in heiße, verdünnte Natronlauge eingetropft werden konnte. Hierbei traten Kondensation, Verseifung und Decarboxylierung in einem Schritt ein. Um die Konstitution von II zu stützen, haben wir es mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin umgesetzt. II bildete als α,β -ungesättigte Carbonylverbindung ein rotes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Reduktion der Keto-gruppe von II zum Alkohol mit Aluminiumisopropylat und Wasserabspaltung aus dem nicht isolierten 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3) zu I erfolgten in einem Schritt.

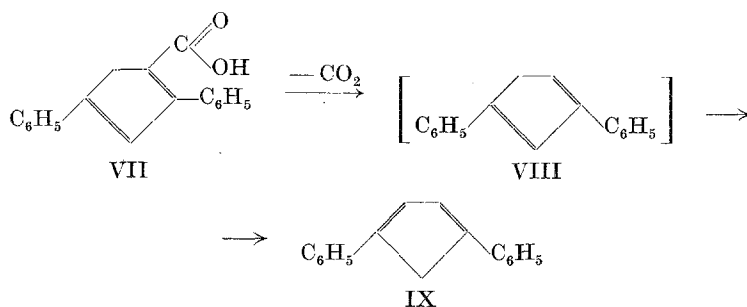
Die Reduktion von II nach Meerwein-Ponndorf-Verley ergab erst dann das gewünschte Produkt, als wir den Aluminiumisopropylat-Komplex mit konzentrierter Natronlauge zerlegten.



Zu B: Der Alkohol IV, der sich aus III und Phenylmagnesiumbromid in nahezu quantitativer Ausbeute kristallin erhalten läßt, konnte durch Destillation im Vak. in I übergeführt werden. Wichtig ist, daß das bei der Grignardierung von III entstehende Reaktionsprodukt nicht mit Salz- oder Schwefelsäure, sondern mit ammoniakalischer Ammonium-

chloridlösung zersetzt wird. Einwirkung von Lithiumphenyl auf III führt nur zu einem öligen, IV enthaltenden Produkt, aus dem durch Vakuumdestillation ebenfalls I erhalten werden konnte.

Die Umlagerung von 2-Phenyl-cyclopentadien (VI), dessen primäre Entstehung bei Synthese B gefordert werden muß, zum 1-Isomeren (I) dürfte aus Gründen der Bildung der energetisch stabilsten Form stattfinden. Nur in der Struktur I wird die Resonanzenergie ein Maximum erreichen, nur hier kann eine durchgehende Konjugation ausgebildet werden. Als Stütze für diese Annahme kann das aus 2,4-Diphenyl-cyclopentadien-(1,3)-carbonsäure-(1) (VII) durch Decarboxylierung hergestellte 1,4-Diphenyl-cyclopentadien-(1,3) (IX) angeführt werden⁵. Die Struktur der offensichtlich nur als Zwischenprodukt fungierenden Verbindung VIII ließ sich nicht nachweisen, die Ozonisierungsprodukte des erhaltenen Diphenylcyclopentadiens wiesen auf das alleinige Vorhandensein von IX hin.



Als ein experimenteller Beweis für die Identität der beiden nach Methode A und B erhaltenen Phenylcyclopentadien-Präparate läßt sich die Entstehung nur eines C₁₆H₁₀Cl₆-Adduktes vom Schmp. 137—138° bei ihrer Umsetzung mit Hexachlorcyclopentadien (X) anführen. Ein in 1- und 2-Stellung phenylsubstituiertes C₁₆H₁₀Cl₆-Isomerengemisch dürfte kaum einen scharfen und derart hohen Schmelzpunkt haben, zumal das bereits in einer Patentschrift⁶ beschriebene, aus 1-Brom-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden und Benzol in Gegenwart von HgF₂ hergestellte 1-Phenyl-Derivat einen bedeutend tieferen, zwischen 77—78,5° liegenden Schmelzpunkt besitzt. Das bei 137—138° schmelzende Addukt ist demnach das 2-Phenyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden (XIV). XIV wurde als C₁₆H₉Cl₉ vom Schmp. 237° charakterisiert. Die Chlorierung von C₁₆H₁₀Cl₆ verläuft überraschend leicht.

⁵ N. L. Drake und J. R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1326 (1939).

⁶ U. S. Pat. 2709180.

I färbt sich an der Luft nach kurzer Zeit rot und verharzt allmählich. Ebenso verhält sich das dimere Produkt, das durch Umkristallisieren von I aus Lignoïn erhältlich ist.

In ätherischer Lösung zeigen I sowie sein Dimeres mit allmählichem Zusatz von konz. Schwefelsäure eine Farbvertiefung von schwach violett über rot nach dunkelrot, bei Zusatz von Wasser wird diese Farbreaktion in umgekehrter Richtung bis zur Farblosigkeit durchlaufen. Selbst Spuren sind durch ihre Färbung noch gut erkennbar. Entsprechendes gilt für IV, das durch Dehydratisierung leicht in I übergeht. — Cyclopentanon, II, III, X und die bisher untersuchten X-Addukte geben unter diesen Bedingungen keine Färbung. Die Farbeffekte anderer Cyclopentadien-Substitutionsprodukte und -derivate sind: Äthylcyclopentadien: grüngelb bis rot, Methylcyclopentadien-Dimeres: grün, tert.-Butylcyclopentadien (XI): rotbraun, XI-Dimeres: rot, Phenylazid-addukt des XI-Dimeren: gelb, Triphenylmethylcyclopentadien: gelbrot, Tri-p-tolylmethyl-cyclopentadien (XII): rotbraun, Maleinsäureanhydrid-addukt von XII: rot. Cyclopentadien selbst gibt eine Blaufärbung.

Experimenteller Teil

Phenylcyclopentadien nach Synthese A

1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (II): Durch Auflösen von 17 g (0,75 Mol) Na in 330 ml absol. Alkohol und Zugabe von 98 g (0,75 Mol) Acetessigester in 50 ml absol. Alkohol wurde das Na-Salz des Acetessigesters hergestellt. Zu dieser schwach gekühlten Lösung wurden unter Wasserausschluß 133 g (0,67 Mol) Phenacylbromid vom Schmp. 47—49°, in 150 ml absol. Alkohol vorher heiß gelöst, in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reaktion setzte sofort unter Erwärmung und NaBr-Abscheidung ein. Das Reaktionsprodukt wurde nach 2stdg. Stehen in so viel Wasser gegeben, daß bei weiterer Verdünnung keine Trübung mehr auftrat. Dazu waren ca. 3,7 l notwendig. Im Laufe der Zeit setzte sich V als gelbes Öl ab, das abgetrennt wurde: 164 g (99% d. Th.). Dieses Zwischenprodukt wurde in Portionen von je 41 g in je 1,2 l 2proz. NaOH von 60° unter kräftigem Rühren eingetragen und noch ca. 10 Min. gekocht. Beim Abkühlen bildete sich neben einem braunen Öl eine gelbliche Kristallmasse. Über Nacht wurde in den Kühlschrank gestellt, dann scharf abgesaugt, mit Wasser und wenig kaltem Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Das im Filtrat befindliche braune Öl ergibt nur eine geringe Menge reines II; es kann deswegen vernachlässigt werden. Die auf Ton getrocknete Kristallmasse wurde an der Ölpumpe in eine weite Vorlage destilliert. Bei 0,5 mm ging II bei genau 144° als gelbes Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrte. Das Destillat wurde darauf noch einmal aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und über CaCl₂ scharf getrocknet. 36 g (34% d. Th.) farbloser Nadeln mit dem Schmp. 81—83°.

Das *2,4-Dinitrophenylhydrazon von II* schmilzt bei 256—257° (Zers.): 1 g *2,4-Dinitrophenylhydrazin* in einer Mischung von 100 ml 5 n-HCl und 50 ml Alkohol wurde mit 0,8 g II in alkohol. Lösung versetzt. Nach 1stdg.

Erhitzen im kochenden Wasserbad wurde der Niederschlag abgesaugt. Aus Dioxan entstanden rote Nadeln.

$C_{17}H_{14}N_4O_4$ (338,3). Ber. C 60,35, H 4,17. Gef. C 59,95, H 4,22.

1-Phenyl-cyclopentadien (I) aus II: 6 g (0,038 Mol) II wurden in einer Mischung von 30 ml absol. Toluol und 20 ml absol. Isopropylalkohol gelöst und von einem geringen unlöslichen Rückstand abfiltriert. Außerdem wurden 30 g (0,148 Mol) Al-Isopropylat in 130 ml absol. Isopropylalkohol und 60 ml absol. Toluol unter Kochen gelöst und von ungelösten Anteilen abdekantiert. Beide Lösungen wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben vereinigt und der Inhalt unter N_2 und kräftigem Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Badtemp. nicht über 100°). Darauf wurde über eine entsprechend lang gewählte Kolonne innerhalb 19 Stdn. bei 100° Badtemp. laufend ein Gemisch aus Isopropylalkohol und Aceton abdestilliert. Die Flüssigkeitsmenge des Kolbeninhalts wurde darauf durch Zutropfen absol. Isopropylalkohols konstant gehalten. Der Versuch wurde abgebrochen, obwohl der Acetontest mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin noch positiv ausfiel. Die stark rotbraun gefärbte Lösung wurde im Vak. eingengt und der dunkelrote Rückstand mit konz. NaOH unter Kühlung und kräftigem Rühren zerlegt. Es wurde ausgeäthert, die äther. Phase neutral gewaschen und filtriert. Nach dem Abziehen eines großen Teils des Lösungsmittels wurde noch einmal filtriert. Der Rückstand — ein tiefrotes Öl — wurde im Vak. bei 1 mm in eine weite Vorlage destilliert. Das Destillat erstarrte sofort zu einem öligen Kristallbrei; die teilweise sublimierte Substanz hatte einen Schmp. von $58-61^\circ$. Bei 1 mm gingen zwischen $72-74^\circ$ 0,7 g (13% d. Th.) Vorlauf und zwischen $74-75^\circ$ konstant 2,8 g I (52% d. Th.) über. Als Rückstand verblieben 1,2 g.

Phenylcyclopentadien nach Synthese B

1-Phenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1) (IV): Zu der aus 4,9 g (0,20 Mol) Mg-Spänen und 34,5 g (0,22 Mol) Brombenzol in 100 ml absol. Äther unter Rühren hergestellten Grignardlösung wurden bei 0° innerhalb 1 Stde. 10 g (0,13 Mol) Cyclopenten-(1)-on-(3) vom Sdp.₁₄: $49-51^\circ$ (III; n_D^{20} : 1,4806) in 50 ml absol. Äther zugegeben. An der Eintropfstelle bildete sich ein weißer Niederschlag, der bei kräftigem Rühren wieder in Lösung ging. Am Schluß blieb der Niederschlag bestehen. Während des nun folgenden 3stdg. Rührens wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach einigem Stehen wurde der Kolbeninhalt in NH_4Cl -haltiges Eiswasser eingerührt, das mit etwas verd. Ammoniak versetzt worden war, nach dem Ausäthern die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und im Vak. eingengt. IV kristallisierte sofort in prachtvollen, fettig glänzenden Schuppen aus, Ausb.: 19 g (98% d. Th.). Aus Äther/Ligroin umkristallisiert, schmolz die Substanz bei $109-111^\circ$.

$C_{11}H_{12}O$ (160,22). Ber. C 82,46, H 7,55. Gef. C 82,19, H 7,50.

1-Phenyl-cyclopentadien (I) aus IV: 18 g IV wurden im Vak. unter N_2 destilliert. Dabei entstand unter Wasserabspaltung I. Da dieses reaktionsfähige Dien leicht mit sich selbst reagiert und das Addukt erst während der Destillation monomerisiert, muß die Badtemp. im Vergleich zur Destillationstemp. ungewöhnlich hoch gehalten werden. Die Badtemp. wurde innerhalb von 3 Stdn. langsam von 120° auf 210° erhöht. Bei 2,5 mm gingen zwischen $76-80^\circ$ 10 g I (63% d. Th.) über.

1-Phenyl-cyclopentadien (I) aus III: 4,5 g (0,65 Mol) fein zerschnittenes Li in 150 ml absol. Äther wurden unter N₂ und Rühren tropfenweise mit 52 g (0,33 Mol) Brombenzol versetzt, so daß die Lösung im gelinden Sieden blieb. Nach dem vollständigen Zusatz des Brombenzols wurde noch 2 Stdn. unter Rühren gekocht, dann auf 0° abgekühlt und 15 g (0,18 Mol) Cyclopenten-(1)-on-(3) vom Sdp.₁₄ 49—51° (III) in 75 ml absol. Äther in 1 Stde. zugetropft. An der Eintropfstelle bildete sich ein farbloser Niederschlag, der bei kräftigem Rühren wieder in Lösung ging. Es wurde noch eine weitere Stde. bei 0° gerührt, dann noch 3 Stdn. bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegeben und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach gelbes Öl, das sofort im Vak. unter N₂ destilliert wurde. Um eine Depolymerisation von I herbeizuführen, wurde I auch hier bei einer langsam (von 135 auf 210°) ansteigenden Badtemp. bei 1,5 mm zwischen 75—77° überdestilliert. Ausb.: 20 g (77% d. Th.). Da I sofort zu einem öligen Kristallbrei erstarrte, wurde es in eine weite Vorlage destilliert. Ein am oberen Teil der Vorlage befindliches Sublimat zeigte den Schmp. 58—61°.

C₁₁H₁₀ (142,20). Ber. C 92,91, H 7,09. Gef. C 92,69, H 7,10.

Das zunächst farblos erhaltene I verfärbte sich an der Luft von gelb nach dunkelrot und wurde nach längerer Zeit zu einem glasigen Harz.

Folgende Versuche sind unternommen worden, um Phenylcyclopentadien bzw. -Substitutionsprodukte direkt ausgehend von Cyclopentadienmetallverbindungen⁴ zu erhalten: Bei 20stdg. Erhitzen von Jodbenzol mit Cyclopentadien-Kalium, suspendiert in siedendem Benzol (Xylol), beobachteten wir keine KJ-Abscheidung. Das in siedendem Benzol lösliche Methylcyclopentadien-KJ reagiert unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen nicht mit Jodbenzol und nicht mit dem rel. beweglichen Fluor des 5-Fluor-1,2,4-trichlor-benzols (Methode I). Cyclopentadien-Na war weder in flüssigem Ammoniak noch in siedendem Tetrahydrofuran mit Jodbenzol oder Brombenzol zur Umsetzung zu bringen (Methode II und IV). Ebenso erfolglos verlief die Einwirkung von Cyclopentadienmagnesiumbromid auf Jodbenzol (Methode III).

Mit der Untersuchung der Frage, ob sich aus dem Reaktionsprodukt von p-Dibrombenzol und Cyclopentadien-Na in fl. Ammoniak Phenylcyclopentadien isolieren läßt, sind wir noch beschäftigt. Versuche zur Synthese von Methoxyphenylcyclopentadien aus Cyclopentadien und Anisol in Gegenwart von Phosphorsäure über die Stufe des o- bzw. p-Cyclopentenylanisols und Wiedereinführung der zweiten Doppelbindung sind bisher negativ verlaufen. Aryl-Δ²-cyclopentene sind als Ausgangsstoffe zur Gewinnung arylsubstituierter Cyclopentadiene nicht geeignet, wie wir am Beispiel des p-Methoxyphenylcyclopenten-dibromids und des Dixanthogenates des p-Methoxyphenylcyclopentan-diols-(2,3) zeigen konnten.

2-Phenyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden (XIV)

a) Eine Lösung von 2,8 g I (aus Synthese A) und 5,5 g Hexachlorcyclopentadien in 10 ml Benzol wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Methanol angerieben, abgesaugt und kräftig gewaschen: 4,5 g (54% d. Th.). Nach dem Aufkochen mit Kohle und Umkristallisieren aus Äther/Methanol schmolz XIV bei 137—138°.

C₁₆H₁₀Cl₆ (415,00). Ber. C 46,31, H 2,43, Cl 51,26.
Gef. C 46,50, H 2,80, Cl 50,98.

b) Ein analoger Ansatz unter Verwendung von I aus Synthese B ergab ein Addukt, das ebenfalls einen Schmp. von 137—138° hat und mit dem unter a) beschriebenen XIV-Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

$C_{16}H_{10}Cl_6$ (415,00). Ber. Cl 51,26. Gef. Cl 51,50.

Chlorierungsprodukt von XIV: In eine Lösung aus 9 g XIV und 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde einige Stdn. Chlor eingeleitet, zuletzt unter Sieden am Rückfluß. Die Chlorierung verlief unter HCl-Einwirkung und starker Erwärmung des Kolbeninhalts. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der gut kristallisierende Rückstand abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 237°.

$C_{16}H_9Cl_9$ (520,36). Ber. C 36,93, H 1,74, Cl 61,33.
Gef. C 37,00, H 1,90, Cl 61,20.

Diphenyldicyclopentadien: 6 g I wurden in 130 ml Ligroin durch Kochen nahezu gelöst, von geringen schmierigen Produkten abdekantiert, stark eingengt und über Nacht gekühlt. Es bildeten sich schwach gelbe Nadeln in einer Ausbeute von 2 g (33% d. Th.), die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmp. von 94—99° aufwiesen. Die Substanz sublimiert im Vak., allerdings unter Gelbfärbung.

$C_{22}H_{20}$ (284,40). Ber. C 92,91, H 7,09. Gef. C 92,80, H 7,10.

Phenylazid-addukt: 0,8 g Diphenyldicyclopentadien wurden mit einem Überschuß Phenylazid 10 Stdn. bei ca. 60° Badtemp. behandelt. Das überschüssige Phenylazid wurde im Vak. abdestilliert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Nach einigen Tagen wurde von schmierigen Produkten abdekantiert, eingengt und gekühlt. Die sich nun bildenden Kristalle wiesen einen Schmp. von 179—183° auf. Aus Alkohol/Äther feine Nadeln mit einem Schmp. von 182—185°.

$C_{28}H_{25}N_3$ (403,53). Ber. N 10,41. Gef. N 10,80.

Diese Untersuchungen sind in den Jahren 1948 bis 1958 durchgeführt worden. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.