

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 7. Mitt.:¹

Isodicyclopentadien und Bortricyclopentadienyle

Von

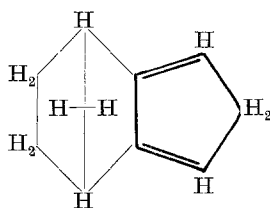
R. Riemschneider und K. Heymons²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem und dem Hamburger Privatlaboratorium des Verfassers

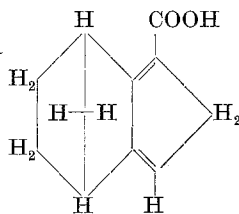
(Eingegangen am 14. Dezember 1960)*

Isodicyclopentadien (I) und I-Substitutionsprodukte zeigen das reaktive Verhalten von 2,3-di- bzw. 1,2,3-trisubstituierten Cyclopentadienen. Bor-triisodicyclopentadienyl und Bor-tri-cyclopentadienyl werden beschrieben.

Das zuerst von Alder und Mitarbeitern³ beschriebene Isodicyclopentadien (I) bildet ebenso wie Cyclopentadien und viele seiner Substitutionsprodukte eine Grignardverbindung, aus welcher durch Umsetzung mit



I⁴



II

geeigneten Komponenten sowohl I-Substitutionsprodukte als auch metallorganische Verbindungen⁵ erhalten werden können. Zum Beispiel entsteht bei

* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Arbeit erst im Herbst 1961.

¹ 1. Mitt.: *Chim. e l'Ind. [Milano]* **33**, 266 (1952); 2. bis 6., 8. und 9. Mitt.: *Mh. Chem.* **89**, 748 (1958); **90**, 568, 573 (1959); **91**, 805, 812, 824, 829 (1960).

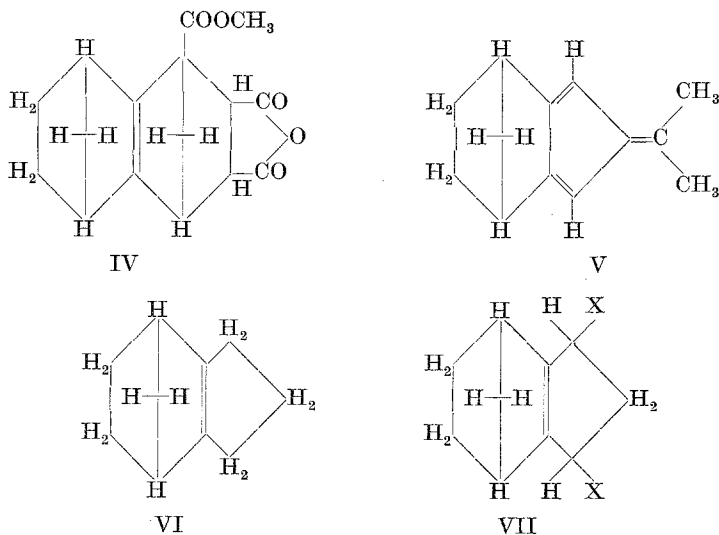
² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ K. Alder, H. P. Flock und P. Jansen, *Chem. Ber.* **89**, 2690 (1956).

⁴ Cyclopentadienring verstärkt gezeichnet, um I als Cyclopentadien-substitutionsprodukt zu charakterisieren.

⁵ Unveröffentlichte Versuche.

der Einwirkung von CO_2 auf die *Grignard*-Verbindung von I die Isodicyclopentadien-1-carbonsäure (II); mit Alkylhalogeniden (Dialkylsulfaten) bildet die *Grignard*-Verbindung von I Alkyl-isodicyclopentadiene (III). Die 1-Stellung des Substituenten in II ergibt sich aus dem UV-Spektrum des II-Methylesters (Konjugation von CO-Gruppe und Cyclopentadienring). Ebenso wie I zeigen auch II und III folgende typischen Reaktionen des Cyclopentadiens: Addition von Philodienen (z. B. IV aus II-Methylester und Maleinsäureanhydrid), Dimerisation, hier erst beim längeren Erhitzen, Fulvenbildung mit Ketonen in Gegenwart von Alkoholat (z. B. V aus I und Aceton).



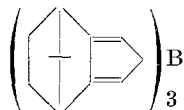
Hydrierung von I führt zu VI (und Tetrahydrodicyclopentadien³), Halogenaddition zu VII. Das Vorliegen eines Bicycloheptensystems in VI und IV läßt sich durch Umsetzung mit Phenylazid beweisen. Der oxydative Abbau von VI bzw. VII führt zur *cis*-Cyclopentan-1,3-dicarbon-säure (VIII).

Das aus der *Grignard*-Verbindung von I und Eisenacetylacetat hergestellte Bis-isodicyclopentadienyl-eisen schmilzt bei $172,5\text{--}173^\circ$ (gelbbraune Rhomben aus Aceton bzw. Dimethylformanid).

Die *Grignard*-Verbindung von I reagiert* mit BF_3 in Diäthyläther unter Bildung von IX, wenn die Komponenten im molaren Verhältnis von $> 3:1$ umgesetzt werden. Aus Cyclopentadien selbst erhielten wir durch Umsetzung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid mit BF_3 unter ent-

* Zusatz, eingegangen am 31. März 1961. Diese Untersuchungen sind gemeinsam mit Herrn F. Maaz im Jahre 1957 in Hamburg durchgeführt worden.

sprechenden Bedingungen den erwarteten Grundkörper $(C_5H_5)_3B$ (X) in mäßiger Ausbeute**.



IX

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung dieser in den Jahren 1956—1958 durchgeführten Untersuchungen bestens gedankt. Die Elementaranalysen sind in dankenswerter Weise von Herrn Dipl.-Ing. K. Kühnl durchgeführt worden.

Experimenteller Teil

Isodicyclopentadien-1-carbonsäure (II): In eine Ätherlösung der — aus 13 g I^3 und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Toluol hergestellten — Grignard-Verbindung von I wird bei $+5^\circ$ unter Turbinieren Trockeneis eingetragen. Nach üblicher Aufarbeitung⁶ und vorsichtigem Umkristallisieren erhielten wir 7,5 g II vom Schmp. $134-136^\circ$.

$C_{11}H_{12}O_2$ (176,2). Ber. C 74,98, H 6,86. Gef. C 74,60, H 6,77.

Der II-Methylester geht bei 0,8 mm zwischen 107 und 109° über, sein Maleinsäureanhydrid-Addukt IV schmilzt bei 152° .

IV = $C_{16}H_{16}O_5$ (288,3). Ber. C 66,70, H 5,59. Gef. C 66,90, H 5,44.

Das daraus synthetisierte Phenyl-dihydrotriazolderivat zersetzt sich ab 218° .

$C_{22}H_{21}N_3O_5$ (407,4). Ber. N 10,3. Gef. N 10,2.

Methyl-isodicyclopentadien (Methyl-I) wurde analog II aus der Grignard-Verbindung von I und Dimethylsulfat bei 0° erhalten. Methyl-I siedet bei 11 mm und 74° .

$C_{11}H_{14}$ (146,2). Ber. C 90,35, H 9,65. Gef. C 90,46, H 9,89.

Isodicyclopentadien-Dimere (I-Dimere): Beim 18stdg. Kochen von I in Toluol resultiert das I-Dimere, das im Wasserstrahlvak. zwischen 188 und 190° übergeht.

$C_{20}H_{24}$ (264,4). Ber. C 90,88, H 9,16. Gef. C 91,01, H 9,08.

Fulven V: Aus I und Aceton in alkohol. Na-Methylatlösung bei 35° . V schmilzt bei 51° (gelbe Kristalle).

$C_{13}H_{16}$ (172,3). Ber. C 90,6, H 9,36. Gef. C 90,1, H 9,45.

V addiert Maleinsäureanhydrid unter Bildung eines bei 108° schmelzenden Adduktes.

V nimmt bei der Hydrierung (Bedingungen wie für VI) 2 Mol H_2 auf, unter Erhaltung der semicyclischen Doppelbindung. Das entstandene $C_{13}H_{20}$ siedet im Wasserstrahlvak. bei $112-114^\circ$.

⁶ Vgl. frühere Mitt. dieser Reihe¹.

** Ende des Zusatzes.

4,7-Methylen-4,5,6,7-tetrahydro-indan (VI): Reaktionsbedingungen analog der Hydrierung von Dicyclopentadien zu Dihydrodicyclopentadien. Katalysator: Raney-Ni. Aus 25 g I erhielten wir nach frakt. Destillation 9 g VI vom Sdp. 60° (11 mm) und 8 g Tetrahydrodicyclopentadien vom Schmp. 76—77°. In Zwischenläufen ließ sich I nachweisen, charakterisiert als *Dibromid* vom Schmp. 110° (VII; X = Br.)

$C_{10}H_{12}Br_2$ (292,0). Ber. Br 54,7. Gef. Br 54,3.

Das *Phenyldihydrotriazolderivat* von VI schmilzt bei 89°.

$C_{16}H_{19}N_3$ (253,3). Ber. N 16,6. Gef. N 16,9.

Ozonisierung von VI und hydrolytische *Spaltung des Ozonids* führen zu VIII (Schmp. 119°).

*Bortricyclopentadienyl**: Zu der unter Reinststickstoff aus 45 g Cyclopentadien hergestellten Cyclopentadien-*Grignard*-Verbindung⁷ wurde unter Rühren eine Lösung von BF_3 -Ätherat in Äther getropft. Die Aufarbeitung führte zu X vom Zers.-P. 135—137° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{15}H_{15}B$ (206,1). Ber. C 87,4, H 7,34, B 5,25.
Gef. C 87,3, H 7,40, B 5,19.

Beim Eintragen der dreifachen BF_3 -Menge entstand $(C_5H_5)BF_2$ vom Schmp. 37—38°.

$C_5H_5BF_2$ (113,9). Ber. C 52,8, H 4,42, B 9,48.
Gef. C 52,9, H 4,50, B 9,53.

In analoger Weise wird IX aus I erhalten.

$C_{30}H_{33}B$ (404,4). Ber. C 89,1, H 8,23, B 2,67.
Gef. C 88,9, H 8,30, B 2,72.**

⁷ Vgl. z. B. R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak, 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 809 (1960).

* Zusatz, eingegangen am 31. März 1961. Vgl. auch Fußnote * auf S. 1081.

** Ende des Zusatzes.