

# Über die Einwirkung von tert. Butyl-hypochlorit auf Cyclopentadien

Von

R. Riemschneider und R. Nehring<sup>1</sup>

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)\*

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Chlorierung von Cyclopentadien (I) mit alkal. Hypochloritlösungen<sup>2, 3</sup> prüften wir auch das Verhalten organischer Unterchlorigsäureester gegenüber I und I-Substitutionsprodukten. Als besonders geeignet erwies sich das verhältnismäßig stabile tert. Butyl-hypochlorit (II). Bei Vereinigung von I mit II findet eine Addition im Sinne von Gl. 1 statt und nicht die — in Analogie zur Umsetzung von I mit alkal. NaOCl-Lösung<sup>3</sup> — vielleicht zu erwartende Bildung von polychlorsubstituierten Cyclopentadienen. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Alkoholen bzw. Carbonsäuren durch, so werden die entsprechenden Äther bzw. Ester gebildet (Gl. 2), von denen einige in der Tabelle zusammengestellt sind.

Die Umsetzung von I mit II kann als elektrophiler Angriff des Chlorions an eine polarisierte Doppelbindung von I gedeutet werden (Gl. 1). Infolge der relativ schwachen Acidität des tert. Butylalkohols und des bedeutend leichter beweglichen Wasserstoffs der verwendeten Alkohole bzw. Carbonsäuren geben diese reaktionsfähigen „Lösungsmittel“ sofort ein Proton an das tert. Butylat-anion ab unter Bildung des tert. Butylalkohols und der betr. Chloreyclopentenol-äther bzw. -ester (Gl. 2).

Verbindungen vom Typ III, die, wie Cyclopentenylchlorid, leicht zersetzlich sind, besitzen sehr bewegliches und damit leicht substituierbares Chlor; sie sind somit als Ausgangsstoffe für eine Reihe von Synthesen geeignet. Sogar in heterogener Reaktion wird durch Schütteln mit

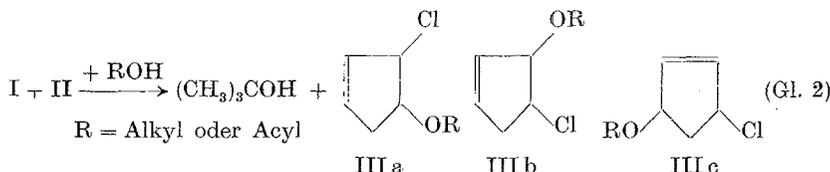
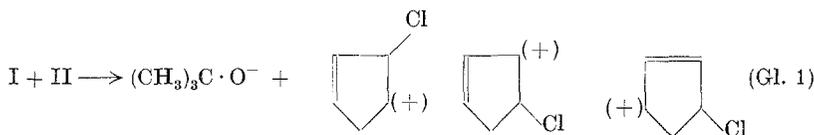
<sup>1</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

\* Auf Wunsch der Autoren erscheint die Arbeit erst im Juniheft.

<sup>2</sup> R. Riemschneider und R. Nehring, Mh. Chem. **91**, 825 (1960).

<sup>3</sup> R. Riemschneider, Chim. e l'Ind. [Milano] **33**, 266 (1952); Mitt. Physiolog. Chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947; Mh. Chem. **86**, 879 (1955).

$\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$  bei Raumtemperatur sofort  $\text{AgCl}$  gefällt. Diese Reaktion verläuft an den beschriebenen Körpern, von denen IIIa und IIIc das



Halogen in Allylstellung haben, sogar schneller als am Allylbromid. Die in Gl. 2 formulierten Isomerieverhältnisse werden in einer folgenden Mitteilung behandelt werden.

Tabelle 1. Einige der synthetisierten Cyclopentenderivate vom Typ III

III, R	Sdp. °C (mm)	$n_D^{22}$	% Cl	
			Ber.	Gef.
$\text{CH}_3-$	59—63 (17)	1,4743	26,7	26,2
$\text{C}_2\text{H}_5-$	49—52 (7)	1,4680		4
$\text{C}_3\text{H}_7-$	57—60 (6)	1,4660		4
i- $\text{C}_3\text{H}_7-$	54—57 (8)	1,4655		4
tert.- $\text{C}_4\text{H}_9-$	76—79 (14)	1,4648		4
$\text{CH}_3\text{CO}-$	57—61 (2)	1,4706	22,1	22,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-$	70—73 (1,5)	1,4700	20,3	20,7
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-$	80—82 (1,5)	1,4676	18,8	19,3

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Bei starkem Rühren wird  $\text{II}^5$  zu äquimolaren Mengen I, das mit der vierfachen Menge des betr. reaktionsfähigen Lösungsmittels verdünnt ist, in ca. 2 Stdn. getropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Temp. im Kolben darf  $30^\circ$  nicht überschreiten. Die farblos gebliebene Lösung wird nach der Zugabe von II noch 1 Stde. gerührt. Darauf wird in Wasser gegeben, zur besseren Trennbarkeit etwas  $\text{CCl}_4$  hinzugefügt und die organische Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Das Chlor in dem isolierten Produkt ist so leicht beweglich, daß nach einigem Schütteln mit Wasser die wäßrige Phase sofort wieder sauer reagiert. Es wurde über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und im Vak. über eine Kolonne destilliert. Die in der Tabelle angegebenen Siedepunkte bezeichnen die Hauptfraktionen des Isomerengemisches. Die Ausbeuten der Rohprodukte liegen zwischen 50—80%.

<sup>4</sup> Diese leicht zersetzlichen Substanzen wurden durch Derivate charakterisiert.

<sup>5</sup> H. M. Teeter und E. W. Bell, Org. Synth. Vol. 32, 20.