

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 11. Mitt.:¹

Allylcyclopentadien und
(α -Cyclopentadienyl)-allyl-palladium-Komplexe

Von

R. Riemschneider, E. Horner und F. Herzel²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 27. März 1961)

Es wird über Synthese und Reaktionen des Allylcyclopentadiens (I) sowie (Allylcyclopentadienyl)-allyl-palladiums (VIII) und VIII-Analoger berichtet.

Allylcyclopentadien (I) entsteht bei der Umsetzung der *Grignard*-verbindung des Cyclopentadiens mit Allylbromid bei 0°¹. Erfolgt die Aufarbeitung unter möglichst milden Bedingungen, so resultiert ein verhältnismäßig einheitlich reagierendes I-Präparat. Das daraus erhaltene Maleinsäureanhydrid-addukt konnte durch oxydativen Abbau als 3-Allyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (II) identifiziert werden: Ausgehend von II erhält man mittels Permanganatoxydation in saurer Lösung die Carbonsäure IIIa vom Schmp. 233°, deren bei 158° schmelzender Methylester IIIb sich mit einem auf anderem Wege (IV → IIIc → III d → III e → III b) synthetisierten Präparat³ als identisch erweist. Mit der Überführbarkeit von II in Verbindungen vom Typ III ist gleichzeitig die Zugehörigkeit dieses Adduktes zur *endo*-Reihe bewiesen.

Katalytische Hydrierung von I führt zum bekannten Propylcyclopentan⁴ vom Sdp. 130—131°; n_D^{20} : 1,4268. Beim 3stdg. Kochen von I mit Hexachloreyclopentadien (C₅Cl₆) in Benzol im Molverhältnis 1:1 entsteht C₁₃H₁₀Cl₆ (V), das bei 30—50stdg. Erhitzen auf 100—125° ein wei-

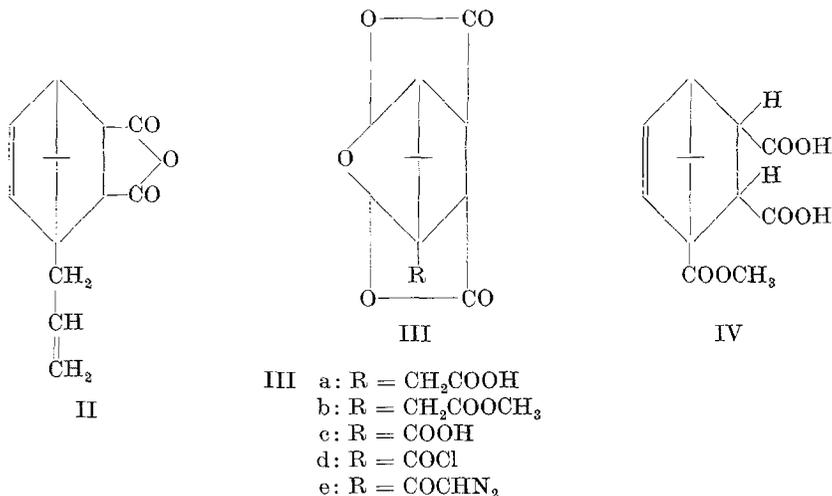
¹ Fortsetzung der 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 809 (1960).

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. R. Riemschneider, Hamburg-Blankenese, Fach 13 664.

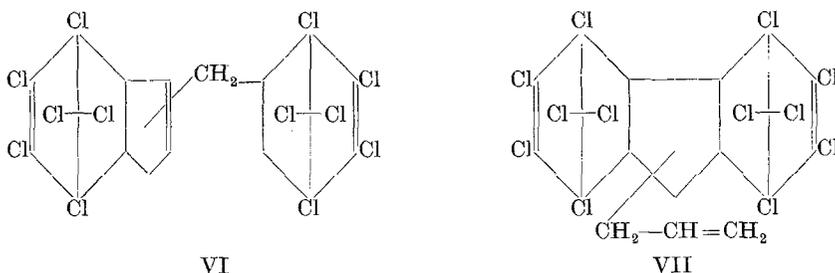
³ R. Riemschneider u. Mitarbb., unveröffentlicht. III d zersetzt sich ab 140°, III e schmilzt bei 168°.

⁴ E. Timmermans, Bull. Soc. chim. Belgique **31**, 390 (1922).

teres Mol C_5Cl_6 unter Bildung von $C_{18}H_{10}Cl_{12}$ (VI) addiert. Der relativ niedrige Schmelzpunkt von VI (215—218°) sowie seine Inaktivität gegenüber C_5Cl_6 und Brom schließen das Vorliegen des Doppeladduktes der



Formel VII aus. $C_{15}H_6Cl_{12}$, der unsubstituierte Grundkörper der VII-Reihe, schmilzt bei 306°⁵.

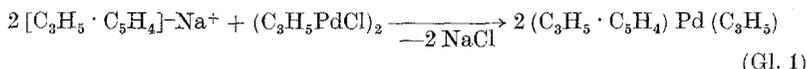


Die Metallierbarkeit von I sowie seine *Grignard*-verbindung bieten eine Fülle von Ansatzpunkten für weitere Untersuchungen. Die Anwesenheit einer Allylgruppe im Cyclopentadienring regte zur experimentellen Prüfung der allgemeinen Frage an, ob Durchdringungskomplexe mit je einem Allyl- und Cyclopentadienyl-anion möglich sind. Auf Grund seiner Elektronenkonfiguration kam hier Palladium als geeignetes Übergangselement in Betracht (Pd^{II}). In entsprechenden Versuchen, ausgehend von stöchiometrischen Mengen Allylcyclopentadien-Na und „Bis-allyl-dipalladiumdichlorid“⁶ in Tetrahydrofuran, erhielten wir im Sinne von Gl. 1 rotes

⁵ R. Riemschneider, Z. Naturforschg. **6 b**, 395 (1951). Vgl. auch Mh. Chem. **91**, 22 (1960).

⁶ Hergestellt nach R. Hüttel und J. Kratzer, Angew. Chem. **76**, 456 (1959).

diamagnetisches (Allylcyclopentadienyl)-allyl-palladium (VIII). Die von uns synthetisierten VIII-Analogen der Zusammensetzung



($x \cdot \text{C}_5\text{H}_4$)Pd(C₃H₅) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Grundkörper der Reihe (Tab. 1, lfd. Nr. 1) ist inzwischen auch von *Shaw*⁷ beschrieben worden. Das in unserem Laboratorium erhaltene Cyclopentadienyl-allyl-palladium schmilzt bei 61°. Die Untersuchungen über die Synthese von Durchdringungskomplexen aus I werden fortgesetzt.

Tabelle 1. (X-Cyclopentadienyl)-allyl-palladium (VIII)-Verbindungen *

Lfd. Nr.	X	Summenformel	% C		% H	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	H	C ₈ H ₁₀ Pd	45,1	44,9	4,72	4,88
2	CH ₃	C ₉ H ₁₂ Pd	47,6	47,8	5,30	5,41
3	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₁₄ Pd	49,9	50,1	5,82	5,79
4	n-C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₁₆ Pd	51,9	51,8	6,29	6,31
5	C ₃ H ₅ **	C ₁₁ H ₁₄ Pd	52,2	52,1	5,53	5,61

* Sämtlich diamagnetisch. — Löslich in Pentan, Hexan, Benzol.

** Allyl.

Experimenteller Teil

Allylcyclopentadien (I): Zu 18 g Mg-Spänen in 40 ml absol. Äther (und einem Jodkristall) wurde unter Rühren im Stickstoffstrom ein Gemisch von 90 g Äthylbromid und 200 ml absol. Äther zugetropft. Die Reaktion lief nach kurzem Anwärmen auf dem Wasserbad an und dauerte bis zum restlosen Verbrauch des Äthylbromids etwa 90 Min. Anschließend wurde noch 30 Min. gekocht und innerhalb der nächsten Stde. unter Rühren 45 g frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugetropft. Am nächsten Morgen wurden unter Eiskühlung im Verlauf von 2 Stdn. 90 g Allylbromid eingetragen und noch 6 Stdn. unter Eiskühlung gerührt. Beim Stehen über Nacht hatte sich der Kolbeninhalt zum Teil verfestigt. Er wurde in 400 ml NH₄Cl-haltiges Eiswasser eingerührt und dreimal unter sorgfältiger Eiskühlung mit 200 ml Äther extrahiert. Nach Waschen der Auszüge mit Eiswasser bis zur neutralen Reaktion und Trocknen mit Na₂SO₄ (unter Kühlung) wurde der Äther im Vak. bei 0° abgezogen. Bei 13 mm ließen sich bei einer Badtemp. von 20° in die mit Eis/Kochsalz gut gekühlte Vorlage 35 g I-Rohprodukt überdestillieren, das in einer geeigneten Apparatur rektifiziert wurde: Sdp.₁₃: 24—26°.

Aus dem Rückstand im Kolben isolierten wir durch mehrmalige unmittelbare Extraktion mit Äther 6,5 g einer gelben, klebrigen Flüssigkeit, die über Nacht zu kräftigen Nadeln erstarrte.

⁷ B. L. Shaw, Proc. Chem. Soc. 1960, 247.

Das aus I und Maleinsäureanhydrid erhaltene *3-Allyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthal säureanhydrid (II)* schmilzt bei 58°.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204,2). Ber. C 70,6, H 5,93. Gef. C 70,7, H 5,90.

Hinsichtlich der II entsprechenden Säure vgl. l. c. Fußnote 1.

Über III a—e und IV wird in anderem Zusammenhang berichtet werden³. Die Elementaranalysen von III a und III b:

III a, $C_{11}H_{10}O_7$ (254,2). Ber. C 52,0, H 3,97. Gef. C 51,6, H 3,97.

III b, $C_{12}H_{12}O_7$ (268,2). Ber. C 53,7, H 4,51. Gef. C 53,4, H 4,39.

Als weniger vorteilhaft zur Synthese eines I-Präparates erwies sich folgender Weg: Vinylfulven vom Sdp.₁₃: 44° (aus Acrolein und Cyclopentadien-Magnesiumbromid, dann Wasserabspaltung) läßt sich bei 65° mit Äthylmagnesiumbromid unter Äthylenentwicklung in einer Ausbeute von 25% zu I (Isomerenmischung) reduzieren. Reaktion beendet, wenn Gelbfärbung verschwindet.

$C_{13}H_{10}Cl_6$ (V) und $C_{13}H_{10}Cl_{12}$ (VI): a) 10,6 g (0,1 Mol) I und 27,3 g (0,1 Mol) C_5Cl_6 wurden in 250 ml trockenem Benzol 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte das zurückbleibende schwach gefärbte Öl nach kurzem Einstellen in Eis/Kochsalz vollständig aus. Die Hälfte nahmen wir in heißem Methanol auf. Beim Abkühlen schied sich V in schönen weißen Kristallen ab. Nach dem Abfiltrieren wurde die Mutterlauge unter Kühlung tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei noch eine kleine Menge V gewonnen werden konnte: Schmp. 62—63°.

Bei der Destillation der anderen Hälfte des zuerst erhaltenen Kristallisats im Vak. von 2 mm ging bei 148—149° ein farbloses Öl über, das in der Vorlage sofort zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Es wurde hierbei ohne Kühler und unter Anheizen des Vorstoßes gearbeitet. Der Schmelzpunkt von V lag sofort bei 62—63°. Gesamtausb. 78,5% d. Th.

$C_{13}H_{10}Cl_6$ (379,0). Ber. C 41,2, H 2,66, Cl 56,1.

Gef. C 41,0, H 2,80, Cl 56,6.

V, in wenig Eisessig gelöst, entfärbte einige Tropfen Bromlösung innerhalb von 1—2 Stdn.

b) 3,8 g (0,01 Mol) V wurden mit 0,01 Mol C_5Cl_6 im Rohr 15 Stdn. auf 80°, dann 18 Stdn. auf 100° und 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt zum größten Teil durchkristallisiert. Die Reaktionsmasse wurde zerkleinert und 4mal mit 75 ml Methanol in der Kälte extrahiert. Der Rückstand ließ sich durch längeres Kochen mit Äthanol in Lösung bringen (Aufhellung durch kurzes Aufkochen mit Aktivkohle). Nach dem Abkühlen hatte sich eine kleine Menge feinkristallinen Produktes abgeschieden. Es wurde filtriert und durch Zusatz von Eiswasser und 10stdg. Stehen im Kühlschrank eine weitere Fraktion gewonnen. Die Kristallisate hatten hellbraunes Aussehen und konnten erst durch 3maliges Umkristallisieren aus schwach verd. Aceton gereinigt werden: 3,5 g VI vom Schmp. 215—218°.

$C_{18}H_{10}Cl_{12}$ (651,8). Ber. C 33,2, H 1,55, Cl 65,3.

Gef. C 33,5, H 1,65, Cl 65,4.

VI addiert auch beim 20stdg. Erhitzen mit C_5Cl_6 im Rohr auf 200° kein weiteres Mol Dien.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung dieser Untersuchungen aus den Jahren 1955—60 bestens gedankt.