

**Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 27. Mitt.<sup>1</sup>:**  
Partielle Substitution des Chlors im Hexachlorcyclopentadien  
durch Kohlenwasserstoffreste\*

Von

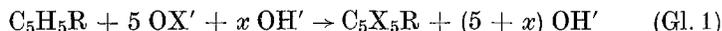
**R. Riemschneider und R. Nehring**

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem<sup>2</sup>

(Eingegangen am 31. Juli 1961)\*\*

Über eine Halogen—Metall-Austauschreaktion und anschließende Kondensation mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen lassen sich Substituenten in das Hexachlorcyclopentadien einführen.

Seit einiger Zeit werden in unserem Laboratorium Versuche unternommen, den Wasserstoff in Cyclopentadien-Substitutionsprodukten gemäß Gl. 1 mit alkalischer Hypochloritlösung gegen Chlor auszutauschen<sup>3, 6</sup>.



Methylcyclopentadien läßt sich tatsächlich in geringer Ausbeute zum Methylpentachlorcyclopentadien chlorieren; Äthyl-, Propyl- und Phenylcyclopentadien reagieren dagegen unter starker Verharzung; tert.-Butyl- und Trityl-cyclopentadien sind völlig inaktiv gegenüber alkalischer Hypochloritlösung<sup>4</sup>.

Wir beschritten nunmehr einen anderen Weg und versuchten, Hexachlorcyclopentadien (I) selbst zu substituieren. Dabei fanden wir, daß I

\* Gleichzeitig 12. Mitt. der Reihe „Cyclopentadien-Substitutionsprodukte“.

\*\* Auf Wunsch der Verfasser erscheint diese Arbeit erst im vorliegenden Heft.

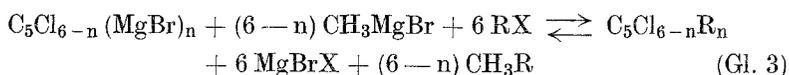
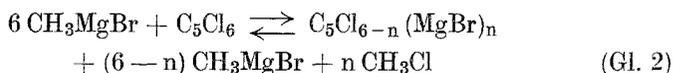
<sup>1</sup> 26. Mitt.: *R. Riemschneider* und *F. D. Grabitz*, *Botyu-Kagaku* [Kyoto, Japan] **26**, 105 (1961).

<sup>2</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3</sup> *R. Riemschneider*, *La Chimica e l'Industria* [Milano] **33**, 266 (1952).

<sup>4</sup> *R. Riemschneider* und *R. Nehring*, *Mh. Chem.* **91**, 825 (1960).

eine Grignard-Verbindung bildet (Gl. 2), mit der Alkylhalogenide mit genügend beweglichem Halogen nach Art einer Kohlenwasserstoffsynthese zu Substitutionsprodukten von I umgesetzt werden können (Gl. 3):



Zur Durchführung der in Gl. 2 und 3 formulierten Reaktionen wurde I zu einer vorgelegten  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ -Lösung getropft. Nach der Um-Grignardierung wurde die reaktionsfähige Halogenverbindung hinzugegeben. Hauptsächlich entstanden disubstituierte chlorierte Cyclopentadiene, aber auch tri- und monosubstituierte, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:

	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Analysen	
			Ber. %	Gef. %
Trimethyltrichlorcyclopentadien <sup>4 a</sup>	57—59/1	1,5172	Cl 50,29	Cl 50,3
Diäthyltetrachlorcyclopentadien	73—76/1,5	1,5235	Cl 54,55	Cl 54,7
Dipropyltetrachlorcyclopentadien	92—95/0,8	1,5084	Cl 49,24	Cl 50,4
Diisopropyltetrachlorcyclopentadien	98—102/1,5	1,5203	Cl 49,24	Cl 49,5
Diallyltetrachlorcyclopentadien	98—102/1,5	1,5372	Cl 49,93	Cl 49,9
Di- <i>t</i> -butyltetrachlorcyclopentadien	124—126/1,5	1,5326	C 49,40 H 5,74	C 49,4 H 5,6
Propargylpentachlorcyclopentadien	82—85/1,5	1,5496	C 34,76 H 1,09	C 34,6 H 1,6

Auch Tetrachlorcyclopentadien ist einer Substitution zugänglich, wobei u. a. in geringer Ausbeute die auch aus I erhältlichen Produkte gebildet werden. Die hergestellten Substanzen sind wie I gelblich gefärbte Öle, die sich im Geruch von I stark unterscheiden und nur im gut gereinigten Zustand haltbar sind.

Der Dien-Charakter einiger der substituierten Cyclopentadiene wurde durch Adduktbildung mit geeigneten Philodienen sichergestellt. Besonders gut wird Maleinsäureanhydrid von Trimethyltrichlor- und Propargylpentachlorcyclopentadien addiert.

### Experimenteller Teil

*Di-tert.-butyltetrachlorcyclopentadien:* Zur Herstellung der  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ -Lösung wurde in den Gasraum einer Mischung von 7,3 g Mg (0,3 Mol) in 100 ml Äther  $\text{CH}_3\text{Br}$  in solchem Strom eingeleitet, daß die Lösung am gelinden Sieden

<sup>4 a</sup> Vgl. Z. Naturforschg. **17 b**, 524 (1962).

blieb. Nach vollständiger Auflösung des Mg wurde noch 30 Min. gekocht. Darauf wurde unter  $N_2$  und starkem Rühren und Kühlung mit einem Wasserbad 13,5 g I (0,05 Mol) in 50 ml Äther innerhalb einer Stde. zugetropft. Die Lösung färbte sich unter schwacher Gasentwicklung rotbraun. Unter Turbinieren wurde die Lösung weitere 4 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Zu dieser Lösung wurde dann 23 g tert.-Butylchlorid (0,24 Mol) in 50 ml Äther in 45 Min. unter Kühlung und starkem Rühren gegeben. Das Reaktionsprodukt muß danach mindestens 12 Stdn. stehen; es bildete sich im Laufe der Zeit ein voluminöser Niederschlag. Die Aufschlammung wurde in  $NH_4Cl$ -haltiges Eiswasser eingerührt und ausgeäthert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergab bei der Destillation 8 g eines Öls vom Sdp.<sub>1,5</sub>: 124—126°;  $n_D^{22} = 1,5326$ .

*Addukt aus Trimethyltrichlorcyclopentadien und*

a) *Maleinsäureanhydrid*: 2,1 g analog obiger Vorschrift hergestelltes Trimethyltrichlorcyclopentadien wurde mit 1 g Maleinsäureanhydrid in 10 ml Xylol gelöst und 3 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Benzol/Ligroin einige Male umkristallisiert. 2 g vom Schmp 222—223°.

$C_{12}H_{11}Cl_3O_3$  (309,59). Ber. C 46,56, H 3,58, Cl 34,36.

Gef. C 46,80, H 3,81, Cl 34,30.

Wird das Addukt mit Wasser verseift, getrocknet und einige Male aus Ligroin/Benzol umkristallisiert, so resultiert eine Säure mit dem Schmp. 140—142°.

$C_{12}H_{13}Cl_3O_4$  (327,60). Ber. C 44,00, H 4,00. Gef. C 43,69, H 4,10.

b) *p-Chinon*: 4 g Trimethyltrichlorcyclopentadien wurden mit 2,1 g p-Chinon in 10 ml Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierte die Substanz in grün-gelben Blättchen aus, die aus Ligroin umkristallisiert wurden. 3,6 g mit dem Schmp. 155—158°.

*Maleinsäureanhydrid-Addukt von Propargylpentachlorcyclopentadien*

6,0 g Propargylpentachlorcyclopentadien wurden mit 2,1 g Maleinsäureanhydrid in 5 ml Xylol 6 Stdn. unter Wasserausschluß am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Kohle geklärt und mit Wasser unter Kochen zur Säure verseift. Die vom Wasser befreite Substanz (4 g) wurde dann aus Benzol/Ligroin und zuletzt aus  $CCl_4$  umkristallisiert. Schmp. 155—157°

$C_{12}H_7Cl_5O_4$  (392,47). Ber. Cl 45,17. Gef. Cl 45,00.

*Pentachlorcyclopentadien*<sup>5</sup>

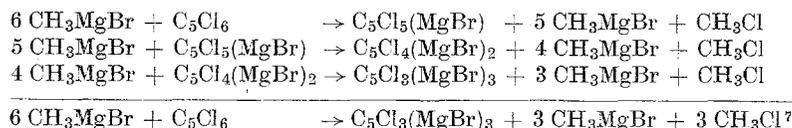
In ein Gemisch aus 12 g (0,5 Mol) Mg-Spänen in 120 ml absol. Äther wurde  $CH_3Br$  bis zur völligen Auflösung des Metalls eingeleitet, danach zur Vertreibung überschüssigen Methylbromids noch 30 Min. gekocht, die darauf gekühlte Lösung dann mit 22 g (0,08 Mol) Hexachlorcyclopentadien in 60 ml absol. Äther in 40 Min. unter  $N_2$  und Rühren versetzt und anschließend 3 Stdn. gerührt und 15 Min. erhitzt. Nach 14stdg. Stehen wurde durch vorsichtiges Einrühren in  $NH_4Cl$ -haltiges Eiswasser zersetzt, ausgeäthert, die

<sup>5</sup> Zusatz, eingegangen am 16. 5. 1962.

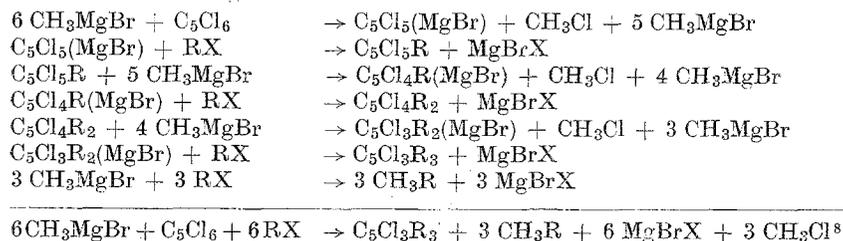
äther. Phase neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Reaktionslösung enthielt in diesem Fall in verhältnismäßig großer Menge polymere Rückstände (4 g). 12 g Rohprodukt wurden einer Destillation unterworfen, die ohne Vorlauf 7 g (37% d. Th.) Pentachlorcyclopentadien vom Sdp.<sub>1</sub> 73—76° und  $n_D^{22} = 1,5605$  ergaben. Nach einigen Tagen bildete sich durch Dimerisation aus dem Öl das 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Dekachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden vom Schmp. 216—219°<sup>6</sup> (aus Alkohol).

Gl. 2 und 3 beschreiben summarisch den Verlauf der Austausch- und Kondensationsreaktionen, ohne Näheres über die einzelnen Schritte der Umsetzungen auszusagen. Hier einige auf Versuchsergebnissen basierende Überlegungen zum Reaktionsverlauf. Wie vorstehender Versuch zeigt, kann bei der Zersetzung der nach Gl. 2 erhaltenen Grignard-Lösung nur Pentachlorcyclopentadien isoliert werden, nicht aber Tetra- oder gar Trichlorcyclopentadien. Dieser Befund erlaubt eine Entscheidung zwischen zwei möglichen Arten des Reaktionsablaufes, formuliert als Schema 1 und 2:

*Schema 1*



*Schema 2*



Während bei der Annahme einer fortlaufenden Grignardierung (Schema 1) nach Zersetzung mit Wasser neben Penta- auch Tetra- und Trichlorcyclopentadien entstehen muß, kann bei Gültigkeit von Schema 2 nach erfolgter Zersetzung mit Wasser ohne vorherige Zugabe eines Alkylhalogenids lediglich Pentachlorcyclopentadien erwartet werden. Eine endgültige Aufklärung des Reaktionsablaufes ist z. Z. noch nicht möglich. Diese Untersuchungen wie auch die Umsetzungen der Grignard-Verbindung mit anderen Komponenten werden in unserem Institut fortgesetzt.

<sup>6</sup> 214° nach *R. Riemschneider* und *A. Kühnl*, Mitt. Physiolog. chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947; Mh. Chem. **86**, 884 (1955).

<sup>7</sup> Gl. 2 für  $n = 3$ .

<sup>8</sup> Gl. 2 und 3 für  $n = 3$ .