

Beiträge zur Chemie des Cyclopentadiens, 2. Mitt.¹

Zur Einwirkung von Perameisensäure auf Cyclopentadien

Von

H. Koch, J. Kotlan und H. Mohar

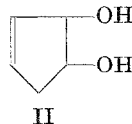
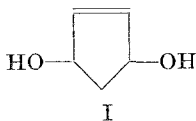
Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Wien und dem
Forschungslaboratorium der Chem. Fabrik F. Joh. Kwizda, Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1964)

Die Reaktion von Cyclopentadien mit Perameisensäure wird beschrieben und die Reaktionsprodukte untersucht.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde über die Umsetzung von Cyclopentadien mit Peressigsäure berichtet. Als Reagens war bei diesem Verfahren eine destillierte Lösung von Peressigsäure in wasserfreier Essigsäure verwendet worden. Bei der Reaktion entstand in bemerkenswert hohen Ausbeuten ein Gemisch von teilweise acetylierten Cyclopentendiolen, aus dem durch alkalische Verseifung die Glykole I und II erhalten wurden.



Bei unseren Bemühungen, ein möglichst einfaches und billiges Verfahren zur Darstellung der sehr begehrten Cyclopentendiole I und II aus Cyclopentadien zu entwickeln¹, führten wir auch eine Reihe von Oxydationsversuchen mit Perameisensäurelösungen durch, von welchen wir im folgenden einige Ergebnisse beschreiben wollen.

Bei Verwendung von Mischungen aus Ameisensäure (98—100proz.) und wasserhaltigem Wasserstoffperoxyd (30—85proz.), welchen zur rascheren

¹ H. Koch, J. Pirsch und A. Benedikt, Mh. Chem. **94**, 1093 (1963).

Einstellung des Gleichgewichts mit der Persäure² eine katalytische Menge Schwefelsäure zugesetzt worden war, bildeten sich zum überwiegenden Teil polymere Produkte und nur in geringen Ausbeuten destillierbare Gemische oxydierter Cyclopentene (ca. 15%), in welchen neben Cyclopentendiolestern stets auch Verbindungen mit Ketonfunktion enthalten waren. Bei diesen Versuchen war das frisch destillierte Cyclopentadien mit Ameisensäure gemischt vorgelegt und die Persäurelösung unter Turbinieren zugesetzt worden; infolge der schlechten Löslichkeit von Cyclopentadien in Ameisensäure mußten die Umsetzungen in inhomogener Mischung durchgeführt werden, wobei eine kontrollierte Lenkung der Reaktion unmöglich und damit reproduzierbare Produkte nicht zu erhalten waren.

Die Ausbeuten an Cyclopentendiolen stiegen auf etwa 25—35% an, als Cyclopentadien mit mineral säurefreien Gemischen³ aus Ameisensäure und 30—75proz. H₂O₂ zur Reaktion gebracht wurde. Auch bei diesen Versuchen war das Reaktionsgemisch inhomogen, schlecht unter Kontrolle zu halten und dementsprechend die Anteile an höher oxydierten und polymeren Produkten sehr hoch.

Um eine homogene Reaktionslösung zu erhalten, wurde bei den weiteren Versuchen Cyclopentadien in Eisessig gelöst und die vorher bereitete Perameisensäurelösung³, enthaltend 1 Mol H₂O₂ auf 1 Mol Cyclopentadien, unter Turbinieren und ausreichender Kühlung zufließen gelassen. Die Produkte, welche auf diese Weise erhalten wurden, sind nicht einheitlich; immerhin gelang es jedoch, die Ausbeute an I und II auf etwa 50% zu steigern. Der Nachteil der geringeren Ausbeute an I und II gegenüber dem Verfahren mit Peressigsäure¹ wird durch die einfachere Bereitung der Perameisensäurelösungen und die damit verbundene Arbeitszeiterparnis teilweise ausgeglichen.

Im exper. Teil ist ein Versuchsansatz beschrieben, bei dem die optimale Ausbeute an I und II erhalten wurde. Die Verseifung und Aufarbeitung der Produkte erfolgte in der früher¹ beschriebenen Weise, doch mußten die im Rohprodukt enthaltenen Cyclopentendiolester von den begleitenden Verbindungen, vornehmlich den höher siedenden Anteilen, vorher durch Destillation abgetrennt werden.

Die destillierbaren Anteile der Reaktionsprodukte wurden einer eingehenden Untersuchung unterzogen und mit den nach dem früher beschriebenen Verfahren mit Peressigsäure¹ dargestellten verglichen. Es zeigte sich dabei, daß nach beiden Methoden hauptsächlich die isomeren Cyclopentendiole (I und II) gebildet werden, wobei die Diole in dem mit

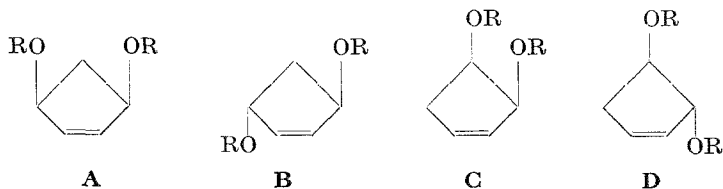
² Die Reaktion $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOOH} + \text{H}_2\text{O}$ ist reversibel; die Gleichgewichtslage ist stark abhängig von den Konzentrationen der verwendeten Ameisensäure- bzw. H₂O₂-Lösungen. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt ohne Katalysator in 30 Min. bis 2 Stdn. Vgl. hiezu *D. Swern*, Chem. Rev. **45**, 1 (1949); dort weitere Literaturhinweise.

³ Es ist nicht notwendig, die Persäure in Substanz herzustellen; ihre Bildung² schreitet in dem Maß fort als sie durch die Reaktion verbraucht wird. Die (relativ) schlechte Haltbarkeit der Perameisensäure ist ohne Belang; in der für die Umsetzung benötigten Zeit tritt noch keine Gehaltsminderung durch spontane Zersetzung ein, wenn man die Lösung kühl hält.

Perameisensäure hergestellten Produkt praktisch zu 100% verestert waren (im Säureanteil herrschte die Ameisensäure mit 95,6% gegenüber der Essigsäure mit 4,4% vor, obwohl Ameisen- und Essigsäure im äquimolaren Verhältnis im Reaktionsgemisch vorhanden waren), während bei den nach dem Peressigsäure-Verfahren erhaltenen Produkten Veresterungsgrade zwischen 55—75% beobachtet worden waren¹. Die relativen Anteile von I und II im Gemisch liegen bei der Darstellungsweise mit Perameisensäure in homogener Reaktionslösung nahezu konstant bei einem Verhältnis von 4:1, während bei der Oxydation von Cyclopentadien mit Peressigsäure größere Schwankungen festgestellt worden waren¹.

Die konfigurative Zuordnung der von uns dargestellten Cyclopentendiole versuchten wir seinerzeit¹ durch Darstellung von Derivaten, welche bereits früher in der Literatur⁴ beschrieben worden waren, zu klären. Die vorliegenden Angaben⁴ weisen jedoch Widersprüche auf, so daß diesen Vergleichen keine Beweiskraft zukommen konnte. Die Unstimmigkeiten sind zu einem großen Teil auf die Schwierigkeiten zurückzuführen, welche sich bei der präparativen Auftrennung der Gemische der isomeren Cyclopentendiole bzw. ihrer Derivate ergaben. Die freien Diole unterscheiden sich in ihren Siedepunkten nur wenig und halten überdies hartnäckig Wasser fest, sodaß sich die Reindarstellung der Isomeren durch fraktionierte Destillation überaus verlustreich gestaltet und selbst dann noch zu keinen restlos befriedigenden Resultaten führt. Daher wurden in der Regel feste Derivate der Cyclopentendiole oder ihrer Hydrierungsprodukte hergestellt und diese durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt⁴. Abgesehen davon, daß dieses Verfahren unverhältnismäßig mühsam und gleichermaßen verlustreich ist, läßt es, wie die mitunter beträchtlich divergierenden Schmelzpunktangaben⁴ zeigen, keine endgültige Entscheidung über die Reinheit der auf diese Weise erhaltenen Fraktion zu.

Wir haben daher versucht, die Auftrennung und Charakterisierung der bei unseren Experimenten erhaltenen Diolgemische sowie die der daraus hergestellten Derivate mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie vorzunehmen. Als Vergleichspräparate benutzten wir die Dibenzoate (A—D, R = C₆H₅—CO—) der vier stereoisomeren Cyclopentendiole (A—D, R = H), welche in ihrer Konfiguration durch eine neuere Untersuchung⁵ eindeutig sichergestellt erscheinen.



⁴ Vgl. die bei¹ zitierte Literatur.

⁵ *H. Z. Sable* und *Th. Posternak*, *Helv. Chim. Acta* **45**, 370 (1962); Herrn Professor *Sable* danken wir für die freundliche Überlassung von Substanzproben.

Die Dünnschichtchromatogramme der nicht fraktionierten Gemische wie auch der bei der Destillation über eine wirksame Kolonne erhaltenen verschiedenen Fraktionen der freien Diole (Abb. 1) zeigen ebenso wie die der aus diesen hergestellten Dibenzoate (Abb. 2) nur zwei anstelle der zu erwartenden vier Isomeren (A—D) an. Aus den R_f -Werten der Dibenzoate unserer Produkte und den R_f -Werten der Vergleichspräparate⁵ sowie aus den Schmelzpunkten der präparativ isolierten Bis-phenyl-

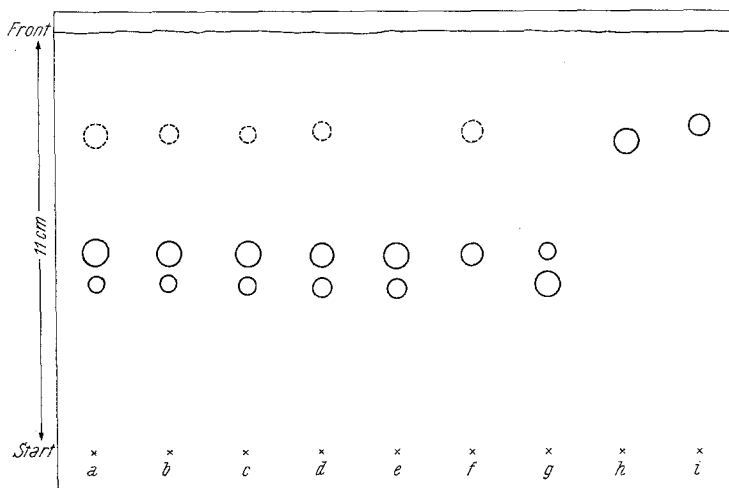


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm der Cyclopentendiol-Gemische

- a) Gesamtdiolgemisch, mittels Peressigsäure¹ hergestellt
- b) Gesamtdiolgemisch, Sdp.₁₀ 100—130°
- c) Fraktion vom Sdp._{0,5} 75—80°
- d) Fraktion vom Sdp._{0,5} 80—100°
- e) Fraktion vom Sdp._{0,5} 100—112°
- f) konstant siedende Fraktion, Sdp._{0,5} 77—79°
- g) konstant siedende Fraktion, Sdp._{0,5} 110—112°
- h) Dicyclopentadiendioxid IV⁶
- i) Dihydro-dicyclopentadienoxid V⁶

Die Fraktionen b) bis g) wurden mittels Perameisensäure hergestellt

urethane und Di-*p*-nitrobenzoate geht hervor, daß in den von uns durch Oxydation von Cyclopentadien mit Perameisensäure und Peressigsäure¹ dargestellten Cyclopentendiol-Gemischen das *cis*-Cyclopenten-3,4-diol (C, R = H) und das *trans*-Cyclopenten-3,5-diol (B, R = H) vorliegt. Im Falle des letzteren müssen wir daher unsere früher¹ ausgesprochene Ansicht revidieren.

Bei der Trennung der isomeren Cyclopentendiole durch fraktionierte Destillation erwies es sich als vorteilhaft, das Diolgemisch vorher sorgfältig zu entwässern. Erst hierauf gelang es, das Cyclopenten-3,4-diol (II) chromatographisch rein abzutrennen, während dies bei dem Cyclopenten-3,5-diol (I) — obwohl dieses im Gemisch im vierfachen Überschuß gegenüber II enthalten war — selbst dann nicht vollständig gelang.

Die Entfernung des letzten II-Anteils aus der an I angereicherten Fraktion erreichten wir jedoch mühelos an einer Säule mit Kieselgel G „Merck“; bei der Eluierung mit Butanol—Wasser (9:1) ging II in den ersten Eluaten quantitativ ab und I konnte aus den restlichen Eluaten rein gewonnen werden.

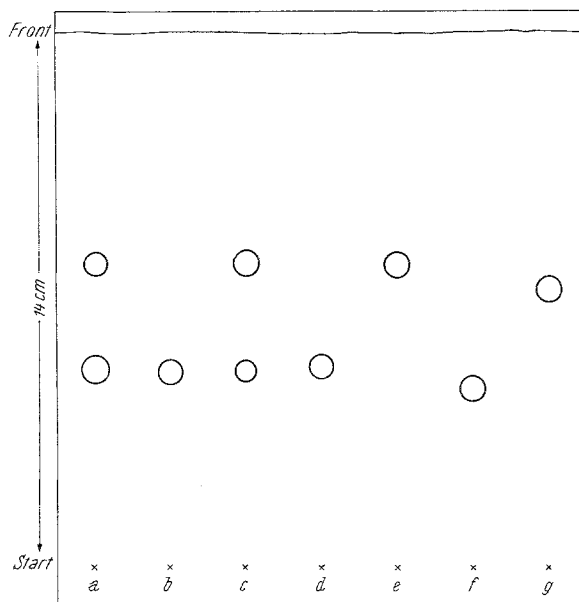
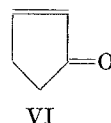
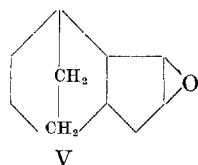
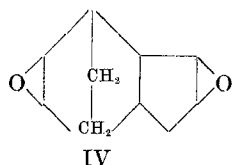


Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm verschiedener Cyclopentendiol-dibenzoate

- a) Dibenzoat aus Gesamtdiolgemisch Sdp.₁₀ 100°—130°
- b) Dibenzoat aus Fraktion Sdp._{0,5} 77°—79°
- c) Dibenzoat aus Fraktion Sdp._{0,5} 110°—112°
- d) *cis*-Cyclopenten-3,4-diol-dibenzoat nach ⁵
- e) *trans*-Cyclopenten-3,5-diol-dibenzoat nach ⁵
- f) *cis*-Cyclopenten-3,5-diol-dibenzoat nach ⁵
- g) *trans*-Cyclopenten-3,4-diol-dibenzoat nach ⁵

Im Dünnschichtchromatogramm der Dirole trat mitunter noch ein weiterer Fleck auf, u. zw. besonders deutlich in den ersten Fraktionen der mittels Perameisensäure hergestellten Produkte (vgl. Abb. 1). Eine präparative Isolierung dieses Nebenproduktes gelang nicht, doch spricht sein R_f -Wert dafür, daß es sich hierbei um ein (oder mehrere) Dicyclopentadienderivat(e) handelt, wie die R_f -Werte der zum Vergleich herangezogenen Epoxide IV⁶ und V⁶ wahrscheinlich machen (vgl. Abb. 1). Derartige Epoxide entstehen z. B. bei der Einwirkung von Peressigsäure auf Dicyclopentadien⁶, welches sich im Reaktionsgemisch durch Dimerisierung von Cyclopentadien gebildet haben könnte.

⁶ J. Pirsch, Mh. Chem. 85, 154 (1954). Herrn Professor Pirsch danken wir für die freundliche Überlassung der Vergleichssubstanzen IV und V.



Ein weiteres Nebenprodukt konnte aus den ersten Vorläufen bei der fraktionierten Destillation der Rohprodukte isoliert werden: durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde ein rotes Kristallinat gewonnen, welches sich durch Schmelzpunkt und Analyse als 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Cyclopentenons (VI) erwies. Aus der Literatur⁷ ist bekannt, daß diese Verbindung unter der Einwirkung saurer Katalysatoren aus I und II entstehen kann.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen der höhersiedenden Destillate, welche ca. 10% des gesamten Rohproduktes ausmachen, deuten auf das Vorliegen von 1,2,3,4-Cyclopentantetrolen und anderen Verbindungen hin; wegen der komplizierten sterischen Verhältnisse bei diesen Verbindungen möchten wir diese Untersuchungen an Hand eines größeren Versuchsmaterials fortsetzen und die Ergebnisse einer eventuellen späteren Mitteilung vorbehalten. Entsprechendes gilt auch für die nicht destillierbaren, polymeren Nebenprodukte, die mengenmäßig mit etwa 30—80% am gesamten Rohprodukt beteiligt sind. Wie wir feststellen konnten, sind diese durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln in mehrere Anteile auftrennbar, welche unterschiedlichen Polymerisationsgraden entsprechen dürften. Die Untersuchung dieser Produkte könnte einen Einblick in den Mechanismus der Polymerisation von Cyclopentadien unter der Einwirkung von Persäuren ermöglichen.

Experimenteller Teil*

Umsetzung von Cyclopentadien mit Perameisensäure

132 g (2 Mol) frisch destill. Cyclopentadien wurden in 300 ml (5,25 Mol) Eisessig gelöst und unter Rühren mit einer vorbereiteten Perameisensäurelösung innerhalb von 4 Stdn. zur Reaktion gebracht, wobei durch Regulierung der Zutropfgeschwindigkeit und Außenkühlung dafür gesorgt wurde, daß die Temp. im Reaktionsgefäß nicht über + 10° stieg. Das Reagens bestand aus 273 ml (7,25 Mol) Ameisensäure und 95,3 ml einer H₂O₂-Lösung, deren Gehalt mit 0,7140 g H₂O₂ pro ml bestimmt worden war (2 Mol H₂O₂). Diese Mischung blieb 1 Stde. bei Raumtemp. stehen und wurde dann in Eiswasser gekühlt; sie zeigte noch nach 4 Stdn. keine Gehaltsabnahme.

Nachdem die ganze Perameisensäure zugesetzt worden war, wurde noch 3 Stdn. unter Köhlen gerührt und dann über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Hierauf wurden überschüssige Ameisensäure, Essigsäure und Wasser i. Vak. über eine gut wirksame Kolonne abdestilliert und der hellgelbe, dünnflüssige Rückstand i. Vak. fraktioniert.

* Sämtliche Schmp.-Bestimmungen wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometer-Ablesung) ausgeführt.

⁷ C. H. de Puy und K. L. Eilers, *J. Org. Chem.* **24**, 1380 (1959).

Die Fraktion vom Sdp.₁₀ 90°—125° wog 179,7 g; n_D^{25} 1,4673, d_4^{20} 1,170. Sie enthielt praktisch die gesamten Cyclopentendiole als Ameisensäure- und Essigsäureester.

Verseifung und Aufarbeitung

80 g dieses Estergemisches wurden in der früher beschriebenen Weise¹ mit methanol. KOH verseift und aufgearbeitet. Das rohe Gemisch von I und II wurde durch Kochen mit CH₂Cl₂ unter Rückfluß und Zwischenschaltung eines Wasserabscheiders sorgfältig entwässert und anschließend i. Vak. destilliert. Farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 100°—130°, Menge 48,6 g, n_D^{22} 1,5026, d_4^{20} 1,1530.

Die erschöpfend extrahierte alkal. Lösung wurde angesäuert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat wurde acidimetrisch der Gesamtgehalt an Säuren mit 0,6520 Mol (= 100%) ermittelt; die Titration mit KMnO₄ in sodaalkalischer Lösung⁸ ergab einen Gehalt von 28,70 g (0,6235 Mol oder 95,63%) Ameisensäure; Die Differenz von 0,0285 Mol Säure entspricht der im Estergemisch enthaltenen Essigsäure (1,71 g oder 4,37%). Zur Kontrolle wurde auch das ursprüngliche Estergemisch mit Acetanhydrid—Pyridin behandelt und der Verbrauch an Acetanhydrid trimetrisch⁹ bestimmt. Es konnte kein acetylierbares OH nachgewiesen werden.

Ein Teil des destill. Gemisches von I und II wurde, wie früher beschrieben¹, hydriert und der Gehalt an 1,2-Diol mittels Perjodattitration ermittelt. Drei voneinander unabhängig durchgeführte Bestimmungen ergaben die Werte 19,63, 19,67 bzw. 19,78% 1,2-Diol.

Der Rest des Gemisches von I und II wurde über eine 15 cm hohe *Widmer*-Kolonnen in mehrere Fraktionen zerlegt:

1. Fraktion: Sdp._{0,5} 75°—80°,
2. Fraktion: Sdp._{0,5} 80°—100°,
3. Fraktion: Sdp._{0,5} 100—115°.

Durch wiederholte Destillation der 1. und 3. Fraktion konnten schließlich zwei konstant siedende Anteile erhalten werden, welche praktisch den beiden Isomeren entsprechen:

cis-Cyclopenten-3,4-diol (II): Sdp._{0,5} 77—79°, n_D^{22} 1,4938, d_4^{20} 1,1489.

trans-Cyclopenten-3,5-diol (I): Sdp._{0,5} 110—112°, n_D^{22} 1,5019, d_4^{20} 1,1559.

Dünnschichtchromatographie der Cyclopentendiolgemische

Je 20—30 µg des nicht fraktionierten Gemisches von I und II sowie der einzelnen Fraktionen (s. oben) und einer mittels Peressigsäure¹ hergestellten Vergleichsprobe wurden auf einer mit Kieselgel G „Merck“ beschichteten Platte (Format 20 × 20 cm, Dicke der Adsorptionsschicht: 0,25 mm) aufgetragen und mit Aceton—Chloroform (4 + 1) aufgetrennt, Laufzeit 10—15 Min., Laufstrecke 11 cm, Kammersättigung.

Zum Vergleich wurden auch je eine Probe von IV⁶ und V⁶ mitaufgetragen. Nach einer Trocknungszeit von 20 Min. bei 110° wurde mit einer Lösung von $n/10$ KMnO₄ + 2*n*-Essigsäure (1:1) entwickelt.

⁸ A. Lieben, Mh. Chem. **14**, 746 (1893).

⁹ A. Verley und F. Bölsing, Ber. dtsch. Chem. Ges. **34**, 3354 (1901).

Darstellung und Dünnschichtchromatographie der Cyclopentendiol-dibenzoate

Aus dem nicht fraktionierten Gemisch von I und II vom Sdp.₁₀ 100—130° sowie aus den nach mehrfacher Destillation erhaltenen konstant siedenden Anteilen vom Sdp.₁₀ 77—79° bzw. 110—112° wurden durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin die Dibenzoate hergestellt (vgl. hierzu ⁵). Die Produkte wurden ohne weitere Reinigung durch Destillation oder Umkristallisation chromatographiert. Hierzu wurden je 20—40 µg auf einer mit Kieselgel G „Merck“ beschichteten Platte (Format 20 × 20 cm, Dicke der Adsorptionsschicht 0,25 mm) aufgetragen und mit einem Fließmittel aus Cyclohexan—CCl₄—Äthylacetat (15 + 80 + 5) aufgetrennt, Laufzeit 60 Min., Laufstrecke 14 cm.

Zum Vergleich wurden authentische Präparate⁵ der vier isomeren Cyclopentendiol-dibenzoate mitaufgetragen.

Nach einer Trocknungszeit von 30 Min. bei 110° wurde mit einer Lösung von *n*/10 KMnO₄—2*n*-Essigsäure (1:1) entwickelt.

Bis-phenylurethane

Von den konstant siedenden Fraktionen vom Sdp._{0,5} 77—79° bzw. 110 bis 112° wurden je 2 g mit 4,3 g Phenylisocyanat leicht erwärmt; die Reaktion setzte unmittelbar ein und nach einigen Min. erstarrten die Gemische zu weißen Kristallmassen, welche mit Benzol angerieben und abgesaugt wurden. Nach sorgfältiger Trocknung wurde aus Äthanol umkristallisiert.

cis-Cyclopenten-3,4-diol-bis-phenylurethan: Nadeln, Schmp. 231—232°.

C₁₉H₁₈N₂O₄ (338,35). Ber. N 8,28. Gef. N 8,43.

trans-Cyclopenten-3,5-diol-bis-phenylurethan: Blättchen, Schmp. 193° bis 195°.

C₁₉H₁₈N₂O₄ (338,35). Ber. N 8,28. Gef. N 8,25.

Von beiden Produkten wurde jeweils ein Teil in Eisessig gelöst und bei Raumtemp. bis zur Sättigung hydriert (Pd-Kohle); die aufgenommenen H₂-Mengen entsprachen den für eine Doppelbindung berechneten.

cis-Cyclopentan-1,2-diol-bis-phenylurethan: Schmp. 209°.

C₁₉H₂₀N₂O₄ (340,36). Ber. C 67,04, H 5,92, N 8,23.
Gef. C 67,18, H 5,85, N 8,30.

trans-Cyclopentan-1,3-diol-bis-phenylurethan: Schmp. 162°—163°.

C₁₉H₂₀N₂O₄ (340,36). Ber. C 67,04, H 5,92. Gef. C 67,20, H 6,02.

Di-p-nitrobenzoate

Von den Fraktionen vom Sdp._{0,5} 77—79° bzw. 110—112° wurden in der üblichen Weise die Di-p-nitrobenzoate hergestellt:

cis-Cyclopenten-3,4-diol-di-p-nitrobenzoat: Schmp. 114°.

C₁₉H₁₄N₂O₈ (398,32). Ber. N 7,04. Gef. N 7,03.

trans-Cyclopenten-3,5-diol-di-p-nitrobenzoat: Schmp. 192°—194°.

C₁₉H₁₄N₂O₈ (398,32). Ber. N 7,04. Gef. N 7,02.

Identifizierung von VI

100 ml des vom rohen Reaktionsprodukt abdestillierten Ameisensäure—Essigsäure—Wasser-Gemisches (Gesamtmenge ca. 560 ml) wurden mit Dinisrophenylhydrazin versetzt; der ausfallende rote Niederschlag wurde abgesaugt, wiederholt mit Wasser gewaschen und getrocknet, Menge 1,1 g, Schmp. 148—155°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol: Schmp. 168—170° (Lit.: Schmp. 165—171°)¹⁰.

$C_{11}H_{10}N_4O_4$ (262,22). Ber. N 21,37. Gef. N 21,38.

¹⁰ *E. Dane* und *K. Eder*, Ann. Chem. **539**, 211 (1939); *M. Mousseron*, *R. Jacquier* und *A. Fontaine*, Bull. Soc. chim. France **1952**, 767; *M. Rosenblum*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3179 (1957).