

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, 32. Mitt.:

Über die Einwirkung von tert.-Butylhypochlorit auf Cyclopentadien¹

Von

R. Riemschneider und K.-D. Albrecht

Aus der Chemischen Abteilung des Instituts für Biochemie der Freien Universität Berlin²

(Eingegangen am 22. Juli 1963)

tert.-Butylhypochlorit wirkt auf Cyclopentadien unter geeigneten Versuchsbedingungen unter Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten ein.

Durch Einwirkung anorganischer Hypochlorite in alkalischer Lösung auf Cyclopentadien entstehen die in früheren Mitteilungen³ beschriebenen Chlorsubstitutionsprodukte. Organische Hypochlorite, z. B. tert.-Butylhypochlorit, reagieren mit Cyclopentadien in Gegenwart von Alkoholen oder Carbonsäuren unter elektrophiler Addition zu Monochlorcyclopentenyläthern⁴ bzw. -estern. In Form seines Kaliumsalzes jedoch reagiert Cyclopentadien mit tert.-Butylhypochlorit unter Substitution und bildet ein Gemisch von *Penta-* und *Hexachlorcyclopentadien* (a). Ebenfalls zu Chlorsubstitutionsprodukten führt die Umsetzung von Cyclopentadien mit dem genannten Hypochlorit in methanolischer KOH (b) oder in Natriummethylat/Methanol (c). In allen Fällen erfolgt die Umsetzung der ersten 5 Äquivalente des Hypochlorits schnell unter starker Wärmetönung, während das sechste Äquivalent langsam reagiert.

¹ Gleichzeitig 16. Mitt. über Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Professor Dr. R. Riemschneider, Berlin 19, Bolivarallee 8.

³ R. Riemschneider und A. Kühnl, 1. Mitt., Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947; Mh. Chem. **86**, 879 (1955); 7. Mitt., *Chimica e Industria* [Milano] **33**, 266 (1952).

⁴ R. Riemschneider und R. Nehring, Mh. Chem. **29**, 744 (1961); Ann. Chem. **660**, 44 (1962).

Experimenteller Teil

Penta-(C₅HCl₅)- und Hexachlorcyclopentadien(C₅Cl₆) aus tert.-Butylhypochlorit (I) und

a) Cyclopentadien-Kalium: In einem 1-l-Dreihalskolben wurden in Stickstoffatmosphäre 10 g (0,25 g-Atom) Kalium in Toluol bis zum Schmelzen erhitzt und mit einem Vibromischer fein zerstäubt. Unter Rühren und unter N₂ wurde das K mit 16,5 g (0,25 Mol) frisch destill. Cyclopentadien zur Cyclopentadien-Kalium-Verbindung umgesetzt. Unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis wurden zu der Cyclopentadien-Kalium-Suspension 162,9 g (1,5 Mol) I zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über CaCl₂ wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. das zurückbleibende Öl fraktioniert. C₅HCl₅ vom Sdp.₁₁ 90—96°C, C₅Cl₆ vom Sdp.₁₁ 100—105°C. Gesamtausb.: 49,9 g.

b) Cyclopentadien in methanol. KOH: In einem 1-l-Dreihalskolben (mit Tropftrichter, Rührer und in die Reaktionslösung eintauchendem Thermometer) wurden zu einer Lösung von 14 g (0,25 Mol) KOH in 500 ml Methanol 16,5 g (0,25 Mol) frisch destill. Cyclopentadien gegeben, die Lösung mit Aceton/Trockeneis auf —40°C gekühlt und dann 162,9 g (1,5 Mol) I zugetropft. Die Reaktionslösung zeigte anfangs eine grüne Farbe, die bald in Blau überging und dann schnell schmutziggelb wurde. Als die stark exotherm verlaufende Reaktion beendet war, blieb das Reaktionsgemisch bis zum nächsten Tag stehen, wurde mit der 3fachen Menge H₂O verdünnt, das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mehrmals mit H₂O gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Gesamtausbeute: 20 g, davon 11 g C₅Cl₆.

c) Cyclopentadien in Methanol-Natriummethylat: In einem 1-l-Dreihalskolben (mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer) wurden zu einer aus 5,75 g (0,25 g-Atom) Na in 500 ml Methanol bereiteten methanol. Natriummethylatlösung 16,5 g (0,25 Mol) frisch destill. Cyclopentadien gegeben und dann 162,9 g (1,5 Mol) I unter Eis/Kochsalz-Kühlung so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur zwischen 0° und 10°C blieb. Nach Beendigung der Reaktion wurde 2 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt, die Reaktionslösung im Vak. eingeeengt, mit H₂O versetzt und ausgeäthert. Gesamtausb.: 41 g, davon 27 g C₅Cl₆. C₅Cl₆ wurde als Addukt mit Cyclopentadien⁵ bzw. Maleinsäureanhydrid charakterisiert.

⁵ Zur Umsetzung von C₅Cl₆ bzw. C₅HCl₅ mit Cyclopentadien vgl. Botyu-Kagaku [Kyoko] **28**, 123 (1963), Z. Naturforsch. **6 b**, 395 (1951) und l. c.³.