

¹³C-NMR-Spektren von thermischen Oligomeren des Cyclopentadiens

Kiyoshi NAKAGAWA, Shoji IWASE, Yasutaka ISHII,
Sawako HAMANAKA, und Masaya OGAWA

Abteilung für Angewandte Chemie, Technische Fakultät der Universität Kansai, Senriyama, Suita, Osaka 564
(Received April 11, 1977)

Die zwei Isomere des Dicyclopentadiens und vier Isomere des Tricyclopentadiens werden isoliert und ihre ¹³C-NMR-Spektren werden vorgelegt, wobei die Trimerisationsstufe des Cyclopentadiens systematisch in allen Einzelheiten behandelt wird. Die ¹³C-NMR-Spektren von Oligomeren des Cyclopentadiens werden durch Vergleich mit Spektren von Vergleichssubstanzen zugeordnet. Es ist beachtenswert, dass zwei neue Stereoisomere des Tricyclopentadiens isoliert und nachgewiesen werden.

Die Oligomere des Cyclopentadiens erregen von früher her die Aufmerksamkeit.¹⁾ Die Entstehung des Tricyclopentadiens spielt eine bedeutende Rolle für alle folgenden Oligomerisationsprozesse. Die Addition des dritten Cyclopentadiens an den Cyclopentenring des *endo*- oder *exo*-Dicyclopentadiens wurde bisher noch nicht systematisch untersucht. Die ¹³C-NMR-Spektroskopie hat sich in den letzten Jahren zu einem leistungsfähigen Hilfsmittel des organischen Chemikers entwickelt. In der vorliegenden Arbeit werden die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten einer oligomeren Reihe von Cyclopentadien interpretiert, wobei die Trimerisationsstufe des Cyclopentadiens ausführlich diskutiert wird.

Ergebnisse und Diskussion

¹³C-NMR-Spektren von Dicyclopentadienen **1** und **2**.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **1**, das schon von Johnson und Jankowski berichtet wurde²⁾, konnte nicht vollständig zugeordnet werden. Die in der Tabelle 1 angegebenen Zuordnungen der ¹³C-Signale von **1** und **2** ergeben sich aus folgenden Gesichtspunkten. Bei Verbindung **7** liegen drei ¹³C-Signale um 5 bis 43.7 ppm bei tieferem Feld als bei **1**. Der Substituenten-

einfluss der Hydroxylgruppe auf die chemische Verschiebung des C-1-Signals ist α -Effekt von $\Delta\delta_{\alpha}=43.7$ ppm (vgl. ¹³C-NMR-Spektren von Cyclopentanol³⁾ und 2-Hydroxynorbornan⁴⁾). Daher entspricht dem C-1-Atom das Signal bei $\delta=34.7$ ppm. Der Einfluss der Hydroxygruppe auf das C-2- oder C-7a-Signal ist β -Effekt von $\Delta\delta_{\beta}=5$ oder 11.7 ppm. Charakteristisch getrennt von dem C-7a-Signal (sp^3 -Kohlenstoff) erscheint das C-2-Signal (sp^2 -Kohlenstoff). Somit entspricht dem C-2-Atom das Signal bei $\delta=132.1$ ppm, so dass das Signal bei $\delta=41.3$ ppm dem C-7a-Atom entspricht. Bei Verbindung **8** liegen zwei sp^3 -Kohlenstoff-Signale ca. 5 ppm bei höherem Feld als bei **1**. Da diese Hochfeldverschiebungen aufgrund der Hydrierung von Norbornendoppelbindung sind, entsprechen den C-4- und C-7-Atomen diese zwei sp^3 -Kohlenstoff-Signale bei $\delta=45.3$ und 46.3 ppm in **1**, wobei die Verschiebungsdifferenz zwischen C-4 und C-7 nicht zu unterscheiden ist. Bei Verbindung **9** wird das Signal des C-4-Atoms (γ -ständiges Kohlenstoffatom zu Cyclopentendoppelbindung in **8**) mit 1.7 ppm nach tieferem Feld im Vergleich zu **8** verschoben, während das δ -ständige C-7-Atom durch Hydrierung der Cyclopentendoppelbindung nahezu unbeeinflusst bleibt. Das Signal bei $\delta=45.3$ ppm muss also C-4 zugeordnet werden und das

TABELLE 1. ¹³C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ IN ppm, $\delta_{TMS}=0$) UND MULTIPLIZITÄTEN VON DICYCLOPENTADIENEN UND IHREN DERIVATEN

	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-8
1	34.7 (t)	132.1 (d)	135.6 (d)	54.8 (d)	45.3 (d)	131.9 ^{a)} (d)	132.2 ^{a)} (d)	46.3 (d)	41.3 (d)	50.3 (t)
7	78.4 (d)	137.1 (d)	135.2 (d)	54.5 (d)	44.5 (d)	132.2 (d)	134.6 (d)	44.5 (d)	53.0 (d)	51.1 (t)
8	32.3 (t)	130.2 (d)	132.8 (d)	53.1 (d)	39.8 (d)	25.4 (t)	22.1 (t)	41.4 (d)	42.7 (d)	41.4 (t)
9	27.0 (t)	28.7 (t)	27.0 (t)	45.5 (d)	41.5 (d)	23.1 (t)	23.1 (t)	41.5 (d)	45.5 (d)	43.3 (t)
2	36.5 (t)	132.9 (d)	132.0 (d)	51.4 (d)	45.5 (d)	137.2 ^{a)} (d)	137.0 ^{a)} (d)	48.0 (d)	41.8 (d)	41.3 (t)
10	40.0 (t)	132.5 ^{a)} (d)	131.6 ^{a)} (d)	56.0 (d)	40.6 (d)	29.3 ^{b)} (t)	29.0 ^{b)} (t)	43.3 (d)	44.1 (d)	31.8 (t)
11	32.6 (t)	27.4 (t)	32.6 (t)	48.4 (d)	40.8 (d)	28.9 (t)	28.9 (t)	40.8 (d)	48.4 (d)	32.2 (t)

a), b) Tauschbare Zuordnungen.

Signal bei $\delta=46.3$ ppm entspricht C-7 in **1**. Somit können die Verschiebungen bei 135.6 und 54.8 ppm C-3 und C-3a in **1** zugeordnet werden.

Die Zuordnung der Signale von C-5, C-6, und C-8 in Verbindung **2** ergibt sich, wenn man berücksichtigt, dass C-5 und C-6 durch sterischen Kompressionseffekt des Cyclopentenringes nicht beeinflusst werden, während C-8 durch diesen Effekt nach höherem Feld verschoben wird. Für C-5 und C-6 in **2** beobachtet man die Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu **1**.

Wie bei **1** können die Signale von anderen Kohlenstoffatomen in **2** durch Vergleich mit Spektren von Vergleichssubstanzen **10** und **11** zugeordnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Longitudinale Relaxationszeiten T_1 von Dicyclopentadienen. Wenn Relaxationsvorgänge durch intramolekulare C-H-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beherrscht werden, sollte die longitudinale Relaxationszeit T_1 von ^{13}C charakteristisch von der Anzahl direkt an Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome abhängen.⁵⁾ T_1 von Dicyclopentadienen sind in Schema 1 zusammengefasst. Diese Ergebnisse unterstützen die oben erwähnten Zuordnungen der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Dimeren des Cyclopentadiens.

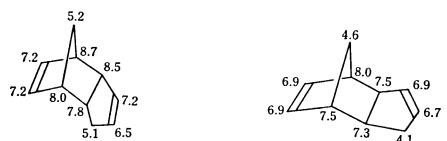


TABELLE 3. ¹³C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, $\delta_{TMS}=0$) UND MULTIPLIZITÄTEN DER TRICYCLOPENTADIENE **3** UND **4**

	3	4
G-1	31.3 (t)	38.9 (t)
G-2	132.0 (d)	132.4 (d)
G-3	131.2 (d)	131.5 (d)
G-3a	56.0 (d)	58.8 (d)
G-4	41.3 (d)	42.4 (d)
G-4a	44.8 (d)	48.6 (d)
G-5 oder C-8	46.9 (d), 47.2 (d)	46.6 (d)
G-6 oder C-7	135.7 (d), 136.3 (d)	135.2 (d), 135.4 (d)
G-8a	40.4 (d)	49.6 (d)
G-9	42.7 (d)	44.8 (d)
G-9a	44.4 (d)	46.6 (d)
G-10	38.9 (t)	26.8 (t)
G-11	53.3 (t)	53.2 (t)

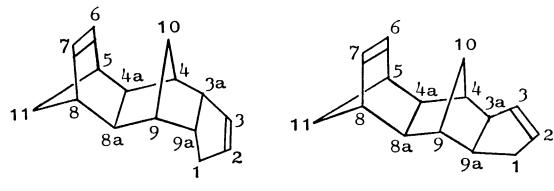


TABELLE 4. DIE CHARAKTERISTISCHEN ABSORPTIONSBANDEN DER IR-SPEKTREN VON TRICYCLOPENTADIENEN

Tricyclo- pentadiene	C=C (cm ⁻¹)	
	Norbornenring	Cyclopentenring
3	1570	1620
4	1570	1617
5	1568	—
6	1570	—

TABELLE 5. DIE ZUSAMMENSETZUNG DER TRIMERE BEI DER REAKTION VON CYCLOPENTADIEN UND *endo*- ODER *exo*-DICYCLOPENTADIEN IN BENZOL (180 °C 1 Stde.)

Reaktionen	Zusammensetzung der Trimere (%)			
	3	4	5	6
Cyclopentadien				
+ <i>endo</i> -Dicyclopentadien	66.8	16.0	17.2	0.0
Cyclopentadien				
+ <i>exo</i> -Dicyclopentadien	14.6	74.5	0.0	10.9

Andererseits können die ¹³C-Signale von Norbornenringen (C-5, C-6, C-7, C-8, und C-11) durch Vergleich der ¹³C-chemischen Verschiebungen von **1** und **2** zugeordnet werden. Die ¹³C-Signale von Cyclopentenringen (C-1, C-2, und C-3) können durch Vergleich der Verbindungen **8** und **10** zugeordnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

1H- und ¹³C-NMR-Spektren von Tricyclopentadienen **5 und **6**.** Was die Addition des dritten Cyclopentadiens an die Cyclopentendoppelbindungen der Dimere betrifft, ist es bisher noch nicht möglich, zwischen der *endo*- und *exo*- Stellung zu entscheiden. Die Isolierung einheitlicher Isomere des Cyclopentadiens ist zwar mit Schwierigkeiten verbunden, aber doch ist es uns gelungen, zwei neue Isomere, **5** und **6**, neben **3** und **4** durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen zu isolieren (s. exp. Teil).

Die Elementaranalysen und das in den Massenspektren von **5** und **6** beobachtete Auftreten eines Molekul-Ions bei $m/e=198$ weisen beide Verbindungen als Trimere des Cyclopentadiens aus. In den IR-Spektren von **5** und **6** treten C=C-Valenzschwingungen des Norbornenringes auf, aber keine C=C-Valenzschwingungen des Cyclopentenringes (s. Tabelle 4), was die folgende Tatsache zeigt, dass **5** und **6** zueinander Stereoisomere sind, die durch Addition von Cyclopentadien an Cyclopentendoppelbindungen der Dimere gebildet werden.

Dem Nachweis, dass die neuen Trimere im Verhältnis der Stereoisomere zueinander stehen, schliesst sich eine weitgehende Klärung der konfigurativen Verhältnisse an. Tabelle 5 bietet Daten für Zusammensetzung der Tricyclopentadiene bei der Reaktion von Cyclopentadien an *endo*- oder *exo*-Dicyclopenta-

dien(s. exp. Teil). Da die Norbornendoppelbindung bei weitem reaktiver als die Cyclopentendoppelbindung ist, tritt Trimer **4** auf als Nebenprodukt bei der ersten Reaktion durch *exo-endo*-Addition von Cyclopentadien an Norbornendoppelbindung des *exo*-Dicyclopentadiens, das infolge der Isomerisierung des *endo*-Dicyclopentadiens entsteht, und tritt Trimer **3** auf als Nebenprodukt bei der zweiten Reaktion durch *exo-endo*-Addition von Cyclopentadien an Norbornendoppelbindung des *endo*-Dicyclopentadiens, das infolge der leichten Dimerisierung des Cyclopentadiens entsteht. Es ist bemerkenswert, dass kein Trimer **6** bei der ersten Reaktion nachgewiesen wird und dass kein Trimer **5** bei der zweiten Reaktion gefunden wird. Dieses Resultat führt zwangsläufig zu der Folgerung, dass Trimer **5** durch Addition von Cyclopentadien an Cyclopentendoppelbindung des *endo*-Dicyclopentadiens gebildet wird und dass Trimer **6** durch Addition von Cyclopentadien an Cyclopentendoppelbindung des *exo*-Dicyclopentadiens gebildet wird. Eine Fülle zusätzlicher Informationen steuern die NMR-Messungen bei.

Das ¹H-NMR-Spektrum von Tricyclopentadien **5** (s. Abb. 1) oder **6** (s. Abb. 2) weist ein oder zwei Multiplets für olefinische Protonen des Norbornenringes ($\delta=5.65-6.10$) und kein Multiplett für olefinische Protonen des Cyclopentenringes ($\delta=5.20-5.60$) auf, was mit dem Ergebnis der Tabelle 4 übereinstimmt. Die olefinischen Protonen des Norbornenringes von **5** sind äquivalent und die von **6** sind nicht äquivalent. Somit kann man sagen, dass Trimer **5** die symmetrische Verbindung ist und dass Trimer **6** die asymmetrische Verbindung ist. Aus alledem ergibt sich, dass das symmetrische Trimer **5** durch *exo-endo*-Addition von Cyclopentadien an Cyclopentendoppelbindung des *endo*-Dicyclopentadiens gebildet wird und dass das asymmetrische Trimer **6** nicht durch *exo-endo*-Addition von Cyclopentadien an Cyclopentendoppelbindung des *endo*-Dicyclopentadiens ge-

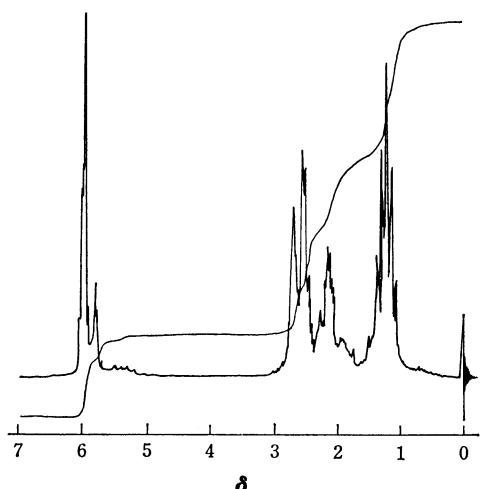


Abb. 1. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von Tricyclo-pentadien **5** in CCl_4 (Reinheit; 80%).

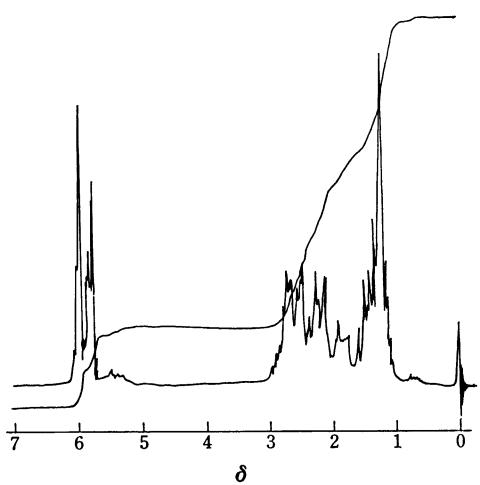
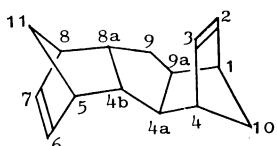


Abb. 2. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von Tricyclopentadien **6** in CCl_4 (Reinheit; 71%).

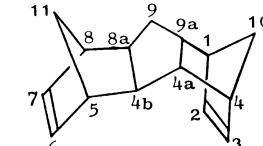
bildet wird, sondern durch *endo-endo*-Addition von Cyclopentadien an Cyclopentendoppelbindung des *exo*-Dicyclopentadiens. Es ist schwer, die anderen Wasserstoffe, mit Ausnahme der Brücken-Methylene ($\delta=1.05-1.50$), vollständig zuzuordnen, da die Signalgruppen überlappen.

Daher kann man nur sieben ^{13}C -Signale für die symmetrische Verbindung **5** erwarten. In der Tat beobachtet man sieben Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **5**. Die Zuordnung der Signale von **5** ergibt sich, wenn man die Ergebnisse der Tabelle 1 und die Off-Resonance-Technik benutzt(s. Tabelle 6). Das ^{13}C -NMR-Spektrum der asymmetrischen Verbindung **6** weist die Existenzen von sp^2 -Kohlenstoffatomen der *exo*- und *endo*-Norbornentypen und Brücken-Kohlenstoffatome der *exo*- und *endo*-Norbornentypen auf(s. Tabelle 6), was mit der Struktur **6** in Tabelle 2 übereinstimmt. In diesem Fall sind die unsicheren Zuordnungen von C-1, C-4, C-4a usw. kein grosses Problem. Die in dieser Arbeit angegebenen Zuordnungen der ^{13}C -NMR-Spektren von thermischen Oligomeren des Cyclopentadiens werden nach Einführungen von Deuterium und anderen Substituenten festgestellt werden.

TABELLE 6. ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ IN ppm, $\delta_{\text{TMS}} = 0$) UND MULTIPLIZITÄTEN DER TRICYCLO-PENTADIENE **5** UND **6**



5



C-1, C-4	47.6 (d)	C-2 oder	135.6 (d)
C-5, C-8		C-3 oder	136.3 (d)
C-2, C-7	136.5 (d)		
C-3, C-6	oder	C-6 oder	137.0 (d)
	136.8 (d)	C-7 oder	137.2 (d)
C-4a, C-4b	52.9 (d)		
C-8a, C-9a	oder	C-9	34.2 (t)
	53.1 (d)	C-10	50.9 (t)
C-9	32.9 (t)	C-11	43.4 (t)
C-10, C-11	51.9 (t)	C-1, C-4, C-4a, C-4b, C-5, C-8, C-8a, C-9a	47.8, 48.6, 48.7, 49.3, 50.5, 51.0, 51.5, 52.1

Angesichts der vielen theoretischen Möglichkeiten der Tricyclopentadiene ist es besonders auffällig, dass nur vier Vertreter bekannt sind. Offenbar findet bei der Bildung der Tricyclopentadiene eine weitgehende Stereoauslese statt. Da sich in ähnlicher Weise Argumente für die Konstitution der höheren Oligomere des Cyclopentadiens beibringen lassen, bilden dies Ergebnisse den Schlüssel für das Verständnis des Aufbaues der ganzen oligomeren Reihe.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem JEOL-Gerät PS-100 in CCl_4 (TMS als innerer Standard), während die Massenspektren mit LEOL-Gerät JMS-OISG aufgenommen wurden(75 eV). Die IR-Spektren wurden mit einem Shimadzu-Gerät IR-27G aufgenommen. Zur Aufnahme der Puls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren diente ein JPS-EC-100 von JEOL-Gerät mit einer Messfrequenz von 25.15 MHz, wobei die Reproduzierbarkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen ± 0.05 ppm beträgt. Alle Substanzen wurden als 50%-ige Lösungen in CDCl_3 gemessen(TMS als innerer Standard). Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diente als Lock(Lockfrequenz 15.36 MHz). Die FT- ^{13}C -NMR-Spektren wurden unter Akkumulation von 200 Pulsinterferogrammen bei einer Pulsbreite von 12.5 μsek (Pulsinkel 45°) und einem Pulsintervall von 6 sek durch Fourier-Transformation des akkumulierten Interferogramms mit einem JEG-6-Rechner erhalten(Spektrumbreite 5 kHz; Datenpunkte 16382). Die in den Tabellen 1, 3, und 6 angegebenen Multiplizitäten berhen auf Off-Resonance-Technik. Die Messung von T_1 beruhte auf Inversion-Wiederherstellung- ^{13}C -Experimenten ($180^\circ\text{-}t\text{-}90^\circ$), wobei ein JEOL-Auto- T_1 -Programm verwendet wurde. Die Genauigkeit von T_1 beträgt ± 0.7 sek.

Darstellung und Isolierung der Verbindungen 1-6. Dimer 1 wurde durch Dimerisierung des Cyclopentadiens, das durch thermische Zersetzung des verkauflichen *endo*-Dicyclopentadiens gewonnen wurde⁹⁾, bei Zimmertemperatur gewon-

nen, während Dimer **2** nach der Methode von Bartlett und Goldstein gewonnen wurde.¹⁰⁾ Trimere **3—6** wurden auf folgende Weise gewonnen. Frisch destilliertes Cyclopentadien wurde unter N₂ im Autoklaven 5 Stdn. auf 150 °C erhitzt. Nach der Entfernung des Dicyclopentadiens wurde das Produktgemisch durch Behandeln mit siedendem Methylalkohol, in dem Tetracyclopentadien und die höheren Oligomere unlöslich sind, von dem Tricyclopentadien völlig befreit.^{1b)} Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt man Trimer **3** (*m/e* 198, 132, 66). Durch Rektifikation der Mutterlauge erhielt man Trimer **5** (C₁₅H₁₈, Ber. C, 91.0; H, 9.0%. Gef. C, 90.9; H, 9.1%. *m/e* 198, 132, 66). Äquimolare Mengen frisch destillierten Cyclopentadiens und Dimer **2** wurden unter N₂ im Autoklaven 2 Stdn. auf 250 °C erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol und Rektifikation der Mutterlauge erhielt man Trimere **4** und **6** (Gef. C, 91.1; H, 8.9%. *m/e* 198, 132, 66).

Darstellung der Verbindungen 7—11. α -1-Hydroxy-dicyclopentadien **7** wurde nach der Methode von Rosenblum gewonnen.¹¹⁾ 5,6-Dihydro-dicyclopentadien **8** oder **10** wurde durch Hydrierung der Norbornendoppelbindung von **1** oder **2** mittels Raney-Nickel-Katalysators bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffdruck von 140 kg/cm² gewonnen. 2,3,5,6-Tetrahydro-dicyclopentadien **9** oder **11** wurde durch Hydrierung der Cyclopentendoppelbindung von **8** oder **10** mittels Raney-Nickel-Katalysators bei 150 °C unter Wasserstoffdruck von 140 kg/cm² gewonnen. Alle diese Verbindungen wurden mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektren bestätigt.

Reaktion von Cyclopentadien und endo- oder exo-Dicyclopentadien. Äquimolare Mengen (5×10^{-2} Mol) frisch destillierten Cyclopentadiens und *endo*- oder *exo*-Dicyclopentadien wurden in 160 ml Benzol unter N₂ im 300 ml Autoklaven 1 Std. auf 180 °C erhitzt. In dieser Reaktionsbedingung waren Ausbeuten von Trimeren 2—3% und wurden keine weiteren Oligo-

mere des Cyclopentadiens nachgewiesen. Gaschromatographische Bestimmung des Mengenverhältnisses der Isomere des Tricyclopentadiens erfolgte mit einem Shimazu-Gerät GC-3AF mit Flammenionisationsdetektor; Säulenfüllung: PEG 6000 10 wt%; Säulendimension: 3 mmφ × 3 m; Trägergas: N₂.

Literatur

- 1) z.B. a) H. Staudinger und A. Rheiner, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 23 (1924); b) H. Staudinger und H. A. Bruson, *Liebigs Ann. Chem.*, **447**, 97 (1926); c) K. Alder und G. Stein, *ibid.*, **485**, 211, 228 (1931); d) *idem.*, *Angew. Chem.*, **52**, 837 (1934); e) B. Raistrick, R. H. Sapiro und D. M. Newitt, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1761; f) R. G. Foster und M. C. McIvor, *J. Chem. Soc., B*, 188 (1969); g) S. Tsuchida, S. Hamanaka, und M. Ogawa, *J. Japan Petrol. Inst.*, **15**, 159 (1972).
- 2) L. F. Johnson und W. C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, New York (1967), S. 372.
- 3) J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz und H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1338 (1970).
- 4) J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7107 (1970).
- 5) K. F. Kuhlmann, D. M. Grant und P. K. Harris, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3439 (1970).
- 6) S. B. Soloway, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1027 (1952).
- 7) J. K. Stille und D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4273 (1959).
- 8) L. de Vries und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5363 (1960).
- 9) *Org. Synth.*, **32**, 41 (1952).
- 10) P. D. Bartlett und S. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2553 (1947).
- 11) M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3179 (1957).