

gen. Ein solcher Effekt ist von uns bei Versuchen mit Ceylon-Graphit, die sich an die Versuche mit Aktivkohle angeschlossen haben⁸⁾, und über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden, nachgewiesen worden. Überdies haben wir festgestellt, daß die magnetische Suszeptibilität von Graphit bei der Einwirkung von Chlor bei Temperaturen zwischen -10 und -80° erniedrigt wird, daß also unter diesen Bedingungen eine Chloreinlagerung auch in Ceylon-Graphit erfolgt.

64. Karl Ziegler, Helga Froitzheim-Kühlhorn und Klaus Häfner: Metallorganische Verbindungen XXI¹⁾: Metallverbindungen des Cyclopentadiens

[Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim (Ruhr)]
(Eingegangen am 22. Oktober 1955)

Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden verschiedene Methoden zur Herstellung von Cyclopentadien-natrium beschrieben. Mit Natriummétall reagiert Cyclopentadien wie eine „Säure“ unter Wasserstoffentwicklung. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak wird kein Wasserstoff entwickelt, aber $\frac{1}{3}$ des Cyclopentadiens zu Cyclopenten reduziert. – Cyclopentadien-calcium bildet sich leicht aus Cyclopentadien und Calciumcarbid unter Acetylenentwicklung, wenn flüssiges Ammoniak zugegen ist. Ähnlich dem Ammoniak wirken auch einige organische Basen. – Unter den Reaktionsprodukten des Cyclopentadien-natriums und -calciums mit CO₂ wurde eine neue Dicyclopentadien-dicarbonsäure aufgefunden.

Johannes Thiele, der Entdecker des Cyclopentadien-kaliums, hat angegeben, daß Cyclopentadien mit fein verteilt Natrium nicht reagiere²⁾. Später haben W. Schlenk und E. Bergmann mitgeteilt, in ätherischer Lösung werde Cyclopentadien durch Natrium in ähnlicher Weise polymerisiert wie z. B. Butadien oder Styrol³⁾. Hiernach mußte man damit rechnen, daß die Herstellung des Cyclopentadien-natriums vielleicht grundsätzliche Schwierigkeiten bereiten würde. Vom Cyclohexadien-(1.3) ist bekannt, daß es durch Lithium außerordentlich leicht und rasch polymerisiert, durch Natrium dagegen nicht verändert wird⁴⁾. Ein verschiedenartiges Verhalten des Cyclopentadiens gegenüber zwei verschiedenen Alkalimetallen war daher möglich.

Um diese Frage zu klären und um gegebenenfalls Cyclopentadien-natrium als Zwischenprodukt für weitere Umformungen in die Hand zu bekommen, haben wir vor einigen Jahren begonnen, uns mit den Cyclopentadien-Metallverbindungen zu beschäftigen⁵⁾. Cyclopentadien-natrium ist inzwischen von

⁸⁾ R. Juza, P. Schmidt, A. Schmeckenbecher u. P. Jönck, Naturwissenschaften 42, 124 [1955]. ¹⁾ XX. Mitteil.: K. Ziegler, K. Nagel u. M. Patheiger, Z. anorg. allg. Chem. 282, 345, Festband zum 60. Geburtstag von W. Hieber.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 68 [1901]. ³⁾ Liebigs Ann. Chem. 468, 60, 61 [1928].

⁴⁾ K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1, 27 [1950].

⁵⁾ a) Vergl. Dtsch. Bundes-Pat. 924029, angem. 22. IV. 1952, Erf. K. Ziegler; b) Vergl. Dtsch. Bundes-Pat. 927873, angem. 6. VIII. 1952, Erf. K. Ziegler u. K. Häfner.

anderer Seite⁶⁾) beschrieben worden — wir kommen darauf noch zurück —, zu Beginn unserer Arbeit war es jedoch noch unbekannt⁷⁾.

Wir konnten zunächst J. Thieles Beobachtungen bestätigen: Natrium ist tatsächlich nicht ohne weiteres in der gleichen Weise wie Kalium (Einwirkung des Metall-„Staubs“ auf Cyclopentadien in Benzol) mit Cyclopentadien in Reaktion zu bringen. Es gelang jedoch ohne weiteres — darin bestanden unsere ersten Bemühungen (H. Froitzheim-Kühlhorn) —, Cyclopentadien mit Inden-natrium und Fluoren-natrium zur Natriumverbindung umzusetzen. Die Natriumverbindungen des Indens und Fluorens sind seit langem bekannt und leicht aus dem Metall und dem betreffenden Kohlenwasserstoff bei hoher Temperatur (120—130° bzw. 180—200°), am besten unter Einleiten von Ammoniak, herzustellen. Der hohe Siedepunkt dieser Kohlenwasserstoffe gestattet derart energische Versuchsbedingungen. Die Eigenschaften des Cyclopentadiens lassen Ähnliches nicht ohne weiteres zu. Die seit langem bekannte Reihe steigender „Acidität“ ist: Fluoren, Inden, Cyclopentadien; daher war uns der Ausgang dieser ersten Versuche eigentlich nicht zweifelhaft. Wir haben das Cyclopentadien-natrium in der Folgezeit noch aus zahlreichen anderen Natriumverbindungen (NaNH_2 , $\text{NaN-C}_6\text{H}_5$, NaC_6H_5 , NaH u. a.) erhalten^{8).}



Nachdem wir uns von der Existenz des Cyclopentadien-natriums überzeugt hatten, versuchten wir seine bis dahin nie gelungene direkte Herstellung aus Natrium und Cyclopentadien. Zerstäubt man Natrium durch eine leistungsfähige schnell-laufende Emulgierzvorrichtung in siedendem Xylol und läßt, ohne die Rührung abzustellen, allmählich Cyclopentadien in einem solchen Tempo zutropfen, daß nur möglichst wenig davon abdestilliert, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung entgegen den Erfahrungen Thieles unter weniger günstigen Bedingungen Cyclopentadien-natrium doch, und die Umsetzung wird vollständig, wenn man das abdestillierte Cyclopentadien immer wieder in das Reaktionsgefäß zurückführt.

Bequemer kann man Cyclopentadien-natrium aus Dicyclopentadien in einem geeigneten, hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. Dekalin herstellen. Auch hier wird das Metall intensiv zerstäubt. Man stellt die Temperatur so ein (ca. 170°), daß das Dicyclopentadien langsam zerfällt, worauf dann das Cyclopentadien im Tempo seiner Bildung sofort wegreagiert. In geeigneten Apparaturen kann man so Cyclopentadien-natrium leicht in Mengen von vielen kg gewinnen.

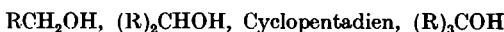
Es bedeutete einen weiteren Fortschritt, als der eine von uns (Hafner) fand, daß sich Cyclopentadien auch glatt mit Natrium-*tert.*-butylat in *tert.*-

⁶⁾ a) E. O. Fischer, R. Jira u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 8b, 327, 444 [1953]; b) G. Wilkinson u. F. A. Cotton, Chem. and Ind. 1954, 307; Z. Naturforsch. 9b, 417 [1954].

⁷⁾ Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind vom Unterzeichneten am 25. Sept. 1953 auf der Tagung der Ges. f. Mineralölwissenschaft und Kohlechemie in Goslar vorgetragen worden; vergl. Angew. Chem. 66, 209 [1954]. K. Ziegler.

⁸⁾ Wir würden diese Versuche hier kaum besonders mitteilen, wären sie nicht der Auftakt gewesen für die im nachfolgenden beschriebene kleine Untersuchung, die eine Reihe nicht ohne weiteres vorherzusehender Ergebnisse zeigte.

Butanol in Cyclopentadien-natrium überführen läßt⁹⁾). Sekundäre und primäre Alkohole setzen umgekehrt aus Cyclopentadien-natrium Cyclopentadien frei. Man kann somit die Aciditätsreihe

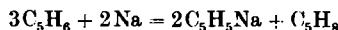


aufstellen.

Inden und Fluoren reagieren mit Natrium-*tert.*-butylat nicht. Offenbar ist *tert.*-Butanol nach seiner „Acidität“ zwischen Inden und Cyclopentadien einzureihen.

Man kann Cyclopentadien-natrium auch aus Cyclopentadien und Natrium in einem indifferenten Lösungsmittel bei Gegenwart einer relativ kleinen Menge *tert.*-Butanol (nicht aber von Ammoniak oder Aminen), das dann katalytisch wirkt, herstellen⁹⁾. Dieses Verfahren ist noch nicht im einzelnen entwickelt.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen haben wir (insbesondere K. Hafner) dann noch die Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf Cyclopentadien untersucht. Sie führt gleichfalls leicht zum Cyclopentadien-natrium^{5b)}. Dieser Weg ist nach uns, aber unabhängig von uns vor Bekanntgabe unserer Ergebnisse auch von E. O. Fischer, R. Jira und W. Hafner^{6a)} beschritten worden. Diesen Autoren ist jedoch offenbar entgangen, daß die Reaktion stöchiometrisch genau nach der Gleichung



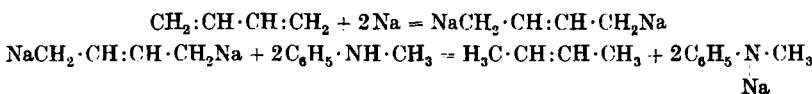
verläuft, d. h. nur $\frac{2}{3}$ des Cyclopentadiens geben die Natriumverbindung, das 3. Drittel wird glatt zu Cyclopenten hydriert¹⁰⁾. Es bildet sich keine Spur freien Wasserstoffs. Bei der Reaktion zwischen Cyclopentadien und Natriummétall, wie sie oben beschrieben wurde, entsteht dagegen genau die zu erwartende Menge elementaren Wasserstoffs. Man kann die tiefblaue Lösung des Natriums im Ammoniak mit Cyclopentadien im Sinne dieser Gleichung genau austitrieren. Gibt man nach der Entfärbung 2 Moll. Alkohol oder 2 Moll. Ammoniumchlorid zu, darauf $\frac{4}{3}$ Atome Natrium und setzt das Spiel sinngemäß fort, so erhält man schließlich aus Cyclopentadien glatt Cyclopenten, eine sehr einfache Methode zu dessen Herstellung. Aber auch als Weg zum Cyclopentadien-natrium ist die Reaktion sehr geeignet. Man muß nur die besonderen stöchiometrischen Verhältnisse beachten. Der Verlust an Cyclopentadien wiegt nicht schwer, da die Umsetzung sehr schnell geht und das erworbene Cyclopentadien-natrium sehr rein ist.

Zur Erklärung des eigentlichen Reaktionsverlaufs kann man annehmen, daß es sich um eine indirekte Substitution handelt, die etwa analog der Reduktion des Butadiens durch Natrium und Methylanilin in Äther verlief.

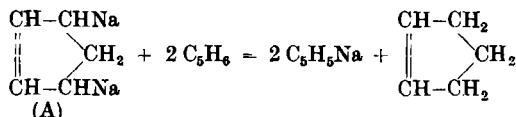
⁹⁾ Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. Z 4713 IV c/12 o vom 10. II. 1955.

¹⁰⁾ Wir haben inzwischen erfahren, daß auch W. Hückel aus einer etwas anderen Problemstellung heraus sich mit der Einwirkung von Natrium in Ammoniak auf Cyclopentadien befaßt und ähnliche Ergebnisse wie wir erhalten hat (W. Hückel u. R. Schwen, Chem. Ber. 89, 150 [1956]). Auf die ursprünglich verabredete gleichzeitige Veröffentlichung mußte aus äußeren Gründen verzichtet werden.

Diese von K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan und A. Wenz¹¹⁾ gefundene Reaktion spielt sich wahrscheinlich so ab:

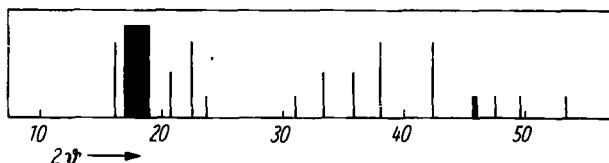


Im Falle des Cyclopentadiens würde sich gleichfalls zunächst ein Additionsprodukt (A) bilden, und dann übernahme das Cyclopentadien die Rolle des Methylanilins in dem eben beschriebenen Vorgang:



Interessant ist, daß diese indirekte Substitution nur in flüssigem Ammoniak eintritt, nicht dagegen mit festem Natriummetall. Diesem gegenüber erweist sich das Cyclopentadien regelrecht als „Säure“.

Cyclopentadien-natrium ist, wenn ganz rein, ein weißes kristallines Pulver. Meist ist es schwach rötlich oder gelblich gefärbt. An der Luft verglimmt es unter Rauchentwicklung und Hinterlassung einer kohligen Asche. Bei langsamer Oxydation entsteht ein rotbraunes Harz. In den meisten indifferenten organischen Medien ist es schwer löslich. Gut löslich ist es in flüssigem Ammoniak und nach G. Wilkinson und F. A. Cotton^{12b)} auch in Glykol-bis-methyläther und Tetrahydrofuran. Thermisch ist es sehr beständig. Wir konnten es – unter Stickstoff – lange Zeit ohne nachweisbare Veränderung auf 300° erhitzen. Es gibt ein linienreiches Debye-Scherrer-Diagramm¹²⁾ (vergl. die Abbild.), in dem sich an zwei Stellen die Linien offenbar zu schwer auflösbaren „Banden“ häufen.



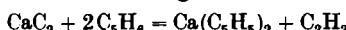
Debye-Scherrer-Diagramm des Cyclopentadien-natriums CuK_α, 35 kV, 19 mA

Wie eingangs erwähnt, ist die vorliegende Arbeit auch zu dem Zweck unternommen worden, um Cyclopentadien-natrium als Zwischenprodukt für weitere Reaktionen zu gewinnen. Es war dabei u. a. auch an die Umwandlung in Dicyclopentadien-dicarbonsäure gedacht, die sich mit Kohlendioxyd aus den Metallverbindungen des Cyclopentadiens leicht bildet. Wenn unsere ersten Versuche die Umsetzung des Cyclopentadiens mit Inden- und Fluoren-natrium betrafen, so hat dabei auch der Gedanke mitgesprochen, man könne vielleicht die technische Abscheidung von Inden und Fluoren aus Teerfraktionen über die Natriumverbindungen mit der Herstellung der Dicyclopentadien-dicarbonsäure koppeln.

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 511, 64, 68 ff. [1934].

¹²⁾ Das Debye-Scherrer-Diagramm hat Herr Dr. Patheiger aufgenommen.

Eine ähnliche Überlegung der Ausnutzung einer in anderem Zusammenhang schon wichtigen metallorganischen Verbindung zur Einführung eines Metallatoms ins Cyclopentadien lag unseren Bemühungen zugrunde, Cyclopentadien-calcium aus Calciumcarbid gemäß der Gleichung



herzustellen. Acetylen wird in der Technik vielseitig gebraucht. Gelang die Reaktion, so würde man statt des wertlosen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei der gewöhnlichen Acetylenentwicklung das wertvolle Cyclopentadien-calcium als Nebenprodukt gewinnen.

Cyclopentadien und Calciumcarbid reagieren nicht miteinander, auch dann nicht, wenn man das Carbid durch Naßvermahlen in einem indifferenten Medium äußerst fein verteilt¹³⁾. Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion in flüssigem Ammoniak leicht eintritt¹⁴⁾. Man kann mit Vorteil auch eine feine Suspension von Calciumcarbid in z. B. Dekalin mit einer kleinen Menge flüssigen Ammoniaks mischen und das Ganze in einem Autoklaven längere Zeit zusammen röhren. Das in dieser Weise gewonnene Cyclopentadien-calcium ist nach dem Verdampfen des Ammoniaks zunächst stets ein Ammoniakat der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot 2\text{NH}_3$. Das Ammoniak ist sehr fest gebunden. Erhitzen im Hochvakuum schließlich bis auf 170° führt zum ammoniakfreien Produkt, ebenso längeres Kochen in Dekalin unter Rückfluß. Nur ein solches ammoniakfreies Cyclopentadien-calcium gibt mit Kohlendioxyd die bekannte Dicyclopentadien-dicarbonsäure. Bei Gegenwart von Ammoniak zersetzt offenbar zunächst entstandene Carbaminsäure das Calciumcyclopentadien, und statt der Cyclopentadien-carbonsäure bzw. der Dicyclopentadien-dicarbonsäure erhält man Cyclopentadien und Calciumcarbaminit.

In den soeben beschriebenen Versuchen läßt sich das Ammoniak durch eine Reihe organischer Basen – nicht durch beliebige – ersetzen¹⁴⁾. Als brauchbar erweisen sich: Methylamin, Äthylendiamin¹⁵⁾ und Diäthylentriamin¹⁵⁾, auch in heterogener Mischung mit Dekalin. Unwirksam waren: Di- und Trimethylamin, Diäthylamin, Diaminodipropyläther¹⁵⁾, Dipropylentriamin¹⁵⁾, Tetramethylendiamin¹⁵⁾, Hexamethylendiamin¹⁵⁾, Anilin, Pyridin, Piperidin und Phenylhydrazin. Anscheinend besteht ein Zusammenhang zwischen reaktionsfördernder Wirkung eines Amins und seinem Stickstoffgehalt: dieser darf offenbar nicht wesentlich kleiner sein als der Kohlenstoffgehalt.

In Äthylendiamin kann man auch Dicyclopentadien bei etwa 160° direkt mit Calciumcarbid zum Cyclopentadien-calcium umsetzen.

Das aus Calciumcarbid gewonnene Cyclopentadien-calcium ist ein schwach gelblich-graues Pulver von der angenähert richtigen Zusammensetzung. Es enthält natürlich noch die Verunreinigungen des Calciumcarbids wie Calciumoxyd u. dergleichen. Auch Cyclopentadien-calcium verglimmt an der Luft. Seine Löslichkeit ist in jedem Fall gering.

¹³⁾ Vergl. K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91, 110ff. [1954].

¹⁴⁾ Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. Z 3647 IV c/12 o vom 26. VIII. 1953.

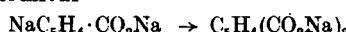
¹⁵⁾ Für die Überlassung dieser Präparate danken wir Hrn. Prof. Dr. Otto Bayer, Farbwurke Bayer, Leverkusen, bestens.

Beide hier beschriebenen Metallverbindungen geben, mit Kohlendioxyd und anschließend mit Säure behandelt, die bekannte Thielesche Dicyclopentadien-dicarbonsäure¹⁾. Die Ausbeute ist gut bei Einleiten eines sehr raschen Kohlendioxydstroms in die Suspension des Cyclopentadien-natriums oder beim Aufgießen dieser Suspension auf Trockeneis. Schüttelt man solche Suspensionen hingegen in einer Kohlendioxydatmosphäre, so wird zwar pro Mol. bzw. Äquivalent Cyclopentadien-metall genau 1 Mol. CO₂ absorbiert, allein die Ausbeute an der Dicarbonsäure beträgt höchstens 50 %, meist weniger. Deren wäßrige Mutterlauge enthält dann eine zweite, in Wasser gut lösliche, mit Äther extrahierbare, isomere Säure, die – mit Vorbehalt – Malonsäurestruktur zu haben scheint, da sie bei 100–150° 1 Mol. CO₂ abspaltet und in eine Dicyclopentadien-monocarbonsäure übergeht. Eine mögliche Erklärung der Bildung einer solchen Säure wäre folgende:

1. Bei langsamer Einwirkung des Kohlendioxyds wirkt noch nicht verändertes Cyclopentadien-natrium(calcium) metallierend auf das schon gebildete carbonsaure Salz:



2. Das metallierte Salz gibt mit Kohlendioxyd Cyclopentadien-dicarbonsäure mit Malonsäurestruktur



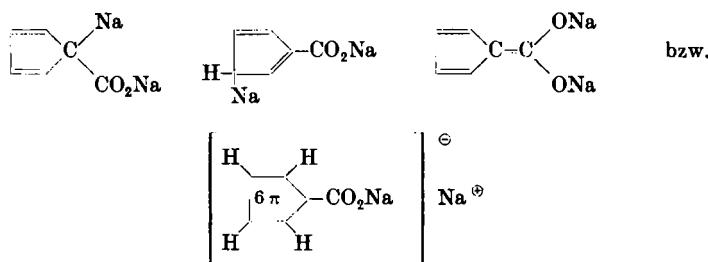
3. Cyclopentadien-dicarbonsäure lagert das bei 1. abgespaltene Cyclopentadien im Sinne einer Diensynthese wieder an.

Die beiden ersten Stufen haben ihr Analogon in der Bildung von Phenylmalonsäure (neben Phenylessigsäure) aus Benzylnatrium und Kohlendioxyd nach A. A. Morton, F. Fallwell jr. und L. Palmer¹⁸⁾.

K. Alder, F. H. Flock, A. Hausweiler und R. Reeber¹⁷⁾ haben kürzlich bewiesen, daß das Additionsprodukt von Cyclopentadien an Cyclopentadien-mono-carbonsäureester sich von einer Form dieser Ester ableitet, die die Gruppierung $\text{>C}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ und nicht $\text{>CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ enthält, und daraus geschlossen, auch für die zugrunde liegende Cyclopentadien-monocarbonsäure müsse Analogen gelten. Wenn unsere wasserlösliche neue Säure wirklich Malonsäurestruktur hat – für endgültig gesichert halten wir das noch nicht –, so könnte ihr nur eine Form mit der Gruppierung $\text{>CH}\cdot\text{CO}_2\text{Na}$ als Vorstufe zugrunde liegen. Unverständlich wäre das auch dann nicht, wenn der Rückschluß von K. Alder und Mitarbb. vom Ester auf die ursprüngliche Säure sich auch bei einer weiteren experimentellen Prüfung als stichhaltig erweisen sollte. Denn über die bevorzugte Reaktionsform einer Verbindung, für die man (neben einer weiteren möglichen) die 4 auf S. 440 wiedergegebenen Strukturen in Betracht ziehen müßte, weiß man nichts.

Wir halten es jedoch für keineswegs ausgeschlossen und jedenfalls durch die Versuche von K. Alder und Mitarbb. noch nicht schlüssig widerlegt, daß das erste Einwirkungsprodukt von CO₂ auf Cyclopentadien-natrium tatsächlich noch die $\text{>CH}\cdot\text{CO}_2\text{Na}$ -Struktur hat und sich erst anschließend (z. B. in der alkalischen Lösung vor dem Ansäuern) umlagert.

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 1426 [1938]. ¹⁷⁾ Chem. Ber. 87, 1752 [1954].



Daß dem Carbonisierungsprodukt des Cyclopentadien-natriums ähnlich dem der Kaliumverbindung¹⁸⁾ zunächst praktisch ausschließlich noch die monomere Säure zugrunde liegt, kann man leicht zeigen (Nachweis vergl. O. Süs¹⁸). In verdünnter wäßriger Lösung hält sich das Salz der Monocarbon-säure in der Kälte lange Zeit. Daß sich beim Ansäuern praktisch momentan die dimere Form bildet, liegt unzweifelhaft hauptsächlich daran, daß mit der Abscheidung der freien Säure in unlöslicher Form eine starke Erhöhung der Konzentration verbunden ist. Möglich wäre, daß zusätzlich die freie Säure leichter der intermolekularen Diensynthese zugänglich ist, als das Salz. Nach langem Stehenlassen oder in der Wärme verschwindet die Monocarbonsäure aber auch aus der alkalischen wäßrigen Lösung.

Unsere Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentadien-natrium aus:

1. Inden- und Fluoren-natrium: Inden- und Fluoren-natrium, in Form der grobstückigen technischen Produkte der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, wurden unter Benzol rasch zerrieben und dann in der Kugelschwingmühle zu etwa 1.5–2 molaren Suspensionen naß vermahlen¹⁹⁾. Als dann geben wir das 1.1fache der Theorie an monomerem Cyclopentadien über einen mit der Kugelmühlenbüchse verbundenen beweglichen Tombakschlauch unter weiterem Schütteln tropfenweise zu und ließen die Schwingmühle nach Abnahme des Schlauchs noch 5 Std. in Betrieb. Die eingetretene Umsetzung zum Cyclopentadien-natrium wurde durch Umwandlung in die Dicyclopentadien-dicarbonsäure nach den Angaben von J. Thiele¹⁾ bewiesen. Über die beste Form der Carbonisierung vergl. allgemeinen Teil und weiter unten.

2. Cyclopentadien und Natrium: 23 g Natrium (1 g-Atom) wurden durch starkes Röhren unter 150 bis 200 ccm Xylol von 110° zu äußerster Feinheit zerstäubt; dann ließ man 80 g (rund 1.2 Mol) monomeres Cyclopentadien durch einen in das Xylol tauchenden Tropftrichter unter weiterem lebhaftem Röhren innerhalb etwa 1 Stde. zu tropfen. Es begann sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, die in geeigneter Weise gemessen wurde. Der abgehende Gasstrom wurde durch eine tiefgekühlte Vorlage geleitet und die Zutropfgeschwindigkeit des Cyclopentadiens so geregelt, daß möglichst wenig davon in die Vorlage destillierte und der Wasserstoff etwa in einer der Zugabe des Cyclopentadiens entsprechenden Geschwindigkeit entbunden wurde. Die Gesamtreaktionsdauer, wesentlich vom Feinheitsgrad des Natriums bestimmt, ließ sich auf 2 bis 3 Std. abkürzen, wenn man mittels eines rasch umlaufenden Emulgierapparates das Natrium emulgierte. Der sog. „Ultraturrax“ der Firma Jancke und Kunckel, Staufen, Süd-

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 556, 85, 87 ff. [1944].

baden, erwies sich als sehr wirksam. Man mußte jedoch den unteren Simmer-Ring herausnehmen und von oben her durch die Wellenführung etwas Stickstoff durchleiten. Das in der Vorlage gesammelte Cyclopentadien ließ man nochmals in die Reaktionsmischung eintropfen, worauf bei einem gut geleiteten Verfahren die Wasserstoffentwicklung bald nachließ und bei genau $\frac{1}{2}$ Mol H₂ stehenblieb. Der Überschuß an Cyclopentadien sammelte sich wieder in der Vorlage.

Im Reaktionsgefäß befand sich eine gleichmäßige Suspension von farblosem oder schwach bräunlich gefärbtem Cyclopentadien-natrium, aber kein Natrium mehr. Hieraus konnte durch Eindampfen, Zentrifugieren oder Filtrieren, natürlich unter Luftausschluß, das reine Cyclopentadien-natrium als farbloses oder schwach gefärbtes Pulver gewonnen werden.

3. Dicyclopentadien und Natrium: In einen Rührautoklav, am besten mit magnetischer Rührung, von 5 l Inhalt, gibt man 207 g Natrium, 2200 g Dekahydronaphthalin, 782 g technisches 90-proz. Dicyclopentadien, heizt auf 170 bis 180°, setzt die Rührung in Gang und verfolgt den bald einsetzenden Druckanstieg.

Man läßt den Druck zweckmäßig nicht über 2 at steigen und entspannt jeweils durch einen Druckrückflußkühler. Sammelt sich der Wasserstoff zu höherem Druck in dem Autoklav an, so kann unter Verminderung der Endausbeute eine Hydrierung (katalysiert durch Natrium oder Spuren gebildeten Natriumhydrids) stattfinden. In der angegebenen Weise wird schließlich unter weitgehendem Verbrauch des Natriums eine dickflüssige Suspension von Cyclopentadien-natrium in Dekahydronaphthalin erhalten. Der Versuch kann mit ähnlichem Erfolg auch bei gewöhnl. Druck in einer eisernen Kanne ähnlich dem vorigen Versuch ausgeführt werden. Die Versuchsdauer hängt von der Rührintensität ab. Sie schwankte zwischen 3 und 15 Stunden. Auch hier ist die Verwendung der Emulgierzvorrichtung empfehlenswert.

4. Natrium-*tert*-butylat und Cyclopentadien: Wir lösten 2.3 g fein verteiltes Natrium unter gutem Rühren in 100 ccm siedendem *tert*-Butylalkohol, wobei sich gegen Ende der Reaktion nach etwa 1 Stde. ein Teil des Butylats ausschied, kühlten auf 40° ab und ließen 10 g (50% Überschuß) Cyclopentadien zutropfen. Das Cyclopentadien-natrium bildete sich sehr rasch und setzte sich im Gegensatz zum Natrium-*tert*-butylat als feinkrist. Niederschlag gut ab. Der Hauptteil der Flüssigkeit konnte abgegossen und die Natriumverbindung selbst entweder durch Filtrieren unter Stickstoff oder an der Zentrifuge¹³⁾ (Auswaschen mit Äther oder Pentan) isoliert werden.

5. Natrium und Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak: Wir ließen regelmäßig ganz frisch destilliertes, einwandfrei monomeres Cyclopentadien unter Röhren zur blauen Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm Ammoniak zutropfen. Bei Verwendung von weniger Ammoniak können sich Schwierigkeiten durch vorzeitige Ausscheidung von Cyclopentadien-natrium ergeben. Zur Gewinnung des Cyclopentadien-natriums braucht man nur das Ammoniak zu verdampfen und den Rückstand noch einige Zeit i. Vak. auf 80–100° zu erhitzen. Wenn man will, kann man durch vorsichtiges Abdestillieren der Hauptmenge des Ammoniaks bei tiefer Temperatur und anschließendes Destillieren des Flüssigkeitsrestes in gekühlte Salzsäure hinein auch das Cyclopenten gewinnen. (Zur Herstellung des Cyclopentens als Hauptprodukt vergl. allg. Teil.)

6. Cyclopentadien-calcium (Dicyclopentadienyl-calcium) (aus Cyclopentadien und Calciumcarbid)

Reaktion in flüssigem Ammoniak: Man stellte zunächst aus einem Calciumcarbid von guter technischer Qualität (90% CaC₂) in der Kugelschwingmühle eine feine Suspension in Pentan mit ca. 20% Feststoff her¹³⁾. Dann entnahm man 7 g (0.1 Mol) in Form dieser Suspension, überführte sie in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben und destillierte zunächst das Pentan unter Stickstoff ab. Dann kondensierte man bei –40° 75 ccm trocknes flüssiges Ammoniak auf das Carbid. Beim Rühren bildete sich eine schwach bläulich gefärbte Suspension, in die man 20 g Cyclopentadien (50% Überschuß) eintropfen ließ. Die Mischung wurde bei –40° 24 Stdn. gerührt. Dabei verwandelte sich das schwere, rasch zu Boden sinkende Calciumcarbid allmählich in das wesentlich leich-

terc, voluminöse Cyclopentadien-calcium. Es entwich nur wenig Acetylen. Die Hauptmenge blieb zunächst im Ammoniak gelöst. Nach beendet Reaktion dampfte man das acetylenhaltige Ammoniak durch langsames Erwärmen ab und leitete es durch verdünnte Säure. Das entstandene Acetylen konnte man dann im Gasometer auffangen (ca. 2.2 l). Nach Abdunsten des Ammoniaks erhielt man ein schwach rötlich gefärbtes, feinkrist. Pulver, das man i. Hochvak. auf 160° bis zur Gewichtskonstanz erhitzte. Nach etwa 8 Stdn. war das zunächst noch gebundene Ammoniak entfernt. Es blieben 17 g Cyclopentadien-calcium in Gestalt eines farblosen, zuweilen schwach gelblich gefärbten Pulvers, das an der Luft sofort zu einer schwarzen Masse verglimmte. Der Calciumgehalt derart hergestellter Präparate liegt bei etwa 25% Ca gegen 23.5% der Theorie. Das Mehr ist auf die Verunreinigungen des technischen Calciumcarbids, in der Hauptsache wohl CaO, zurückzuführen.

7. Reaktion in Dekalin + Ammoniak: 96 g (1.35 Mol) 90-proz. Calciumcarbid, fein suspendiert in 1 l Dekalin, wurden zusammen mit 186 g Ammoniak und 264 g Cyclopentadien (4 Mol) in einem 2-l-Magnetrührautoklav bei Raumtemperatur gerührt. Der Druck betrug 12 at; er stieg wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Acetylens im flüssigen Ammoniak nicht wesentlich an. Wir ließen den Versuch 48 Stdn. laufen; wahrscheinlich würde eine weit geringere Versuchsdauer genügen. Anschließend entspannten wir in ein mit verd. Salzsäure gefülltes Gasometer und erhielten so 30 Nl Acetylen, was praktisch der theoretischen Menge entspricht. Wir füllten die dunkelgraue Suspension unter Stickstoff aus. Für die Aufarbeitung hat man die folgenden Möglichkeiten:

Entweder man destilliert das Dekalin i. Vak. ab und erhitzt den Rückstand, wie im vorigen Versuch beschrieben, i. Hochvak.; das gewonnene Präparat hat dann wieder ca. 25% Calcium.

Oder man kocht die Dekalin-Suspension rückfließend unter Röhren und führt das frei werdende Ammoniak durch einen langsamen Stickstoffstrom weg. Es wird unmittelbar in Wasser eingeleitet und laufend mit 2*n*HCl titriert. Nach 5 Stdn. sind genau 2 Moll. Ammoniak pro Mol. des ursprünglich eingesetzten CaC₂ entwichen, und die Ammoniak-Entwicklung hört auf. Die so erhaltene Dekalin-Suspension des Cyclopentadien-calciums eignet sich vorzüglich zu der unten beschriebenen Carbonisierung.

Die in diesem Versuch verwandte Ammoniakmenge war sicher weit größer als notwendig. Die Mindestmenge Ammoniak beträgt unzweifelhaft 2 Moll. pro Mol. CaC₂. Wahrscheinlich wird man zweckmäßig 3 Moll. nehmen (etwas weniger als die Hälfte der oben verwandten Menge). Als wir in einem Versuch mit Ammoniak im Unterschub arbeiteten, blieb die Reaktion nach Entwicklung von 1/2 Mol. Acetylen pro Mol. Ammoniak stehen.

8. Reaktion bei Gegenwart organischer Basen. Äthyldiamin: In 100 ccm über Natrium getrocknetem Äthyldiamin wurden 6.4 g Calciumcarbid (90%) in einer kleinen Kugelschwingmühle (Büchseninhalt 600 ccm) über Nacht vermahlen¹⁸⁾. In die unter Stickstoff ausgefüllte Suspension wurden dann unter starkem Rühren und anfänglich unter Eiskühlung, später bei Raumtemperatur, 15 g Cyclopentadien eingetropft. Es entwickelte sich sofort Acetylen (1.6 l nach insgesamt 20 Min.). Beim Erwärmen auf 50° kamen weitere 600 ccm (Acetylen ist stark löslich in Äthyldiamin). Gesamtmenge 2.0 Nl (98% d. Th.). Aufarbeitung wie in Vers. 7, erste Variante. Das Äthyldiamin ließ sich i. Hochvak. bei 80–100° vollständig entfernen. Der Rückstand enthielt 25.4% Calcium.

Das Resultat ist ähnlich bei Vermahlen des Carbids in Dekalin und Zugabe von Äthyldiamin im Verhältnis 30 ccm Amin : 70 ccm Dekalin : 6.4 g 90-proz. CaC₂.

Beim Verhältnis 20 ccm Amin : 80 ccm Dekalin muß die Reaktionstemperatur auf 50° gesteigert werden. Das Cyclopentadien ist dann vorsichtig im Tempo seines Wegreagierens zuzutropfen.

9. Vom Dicyclopentadien ausgehend: 32 g CaC₂ (90-proz.), in 350 ccm Äthyldiamin vermahlen, werden mit 80 g Dicyclopentadien im 2-l-Magnetrührautoklav 24 Stdn. auf 165° (innen) erhitzt. Der Druck steigt auf 7 at. Nach dem Erkal-

ten geht er wieder ganz zurück. Aufarbeitung wie im Vers. 7, erste Variante. Das Cyclopentadien-calcium hatte 25.1% Cu.

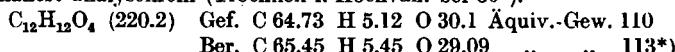
Ähnlich dem Äthylendiamin wirkt Diäthylentriamin ($(H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 NH$), jedoch sind die Ergebnisse nicht ganz so gut. Die Versuche dauern länger, und man muß höhere Temperaturen einhalten. Allenfalls brauchbar wäre noch Monomethylamin. Es ist ähnlich dem Ammoniak zu verwenden, bietet aber keinerlei Vorteile. Weitere geprüfte 11 organische Basen ohne Wirkung sind im allgemeinen Teil genannt.

Carbonisierung der Cyclopentadien-metall-Verbindungen

Die folgenden beiden von uns gemachten Erfahrungen gehen über das Bekannte hinaus:

10. Die neue wasserlösliche Dicyclopentadien-dicarbonsäure: Hinweise auf die Möglichkeit eines abnormen Verlaufs der Carbonisierung erhielten wir zuerst bei Versuchen, in denen Cyclopentadien-natrium in Suspension in einer CO_2 -Atmosphäre geschüttelt wurde. Z. B. in einer Kugelschwingmühle im Anschluß an die Herstellung aus Inden- oder Fluoren-natrium: Es wurde unter Selbsterwärmung genau die richtige Menge CO_2 absorbiert, jedoch wurden die Ausbeuten an der bekannten Dicyclopentadien-dicarbonsäure schwankend und meist schlecht (30–60%). Bei Einleiten eines lebhaften CO_2 -Stroms oder mit festem CO_2 erhielten wir dagegen regelmäßig 80–90%.

Extrahiert man die wäßrigen Mutterlaugen nach dem Absaugen der bekannten Säure erschöpfend im Schacherl-Apparat mit Äther, so erhält man einen Extrakt, der nach dem Verjagen des Äthers und Evakuieren sich zum Schluß schaumig aufbläht. Der Schaum läßt sich dann mit dem Spatel zu einem schwach gelblichen Pulver zerteilen. Kristallin ist die Säure nicht. An der Luft zieht sie Wasser an, doch löst sie sich nicht beliebig in Wasser, sondern nur zu etwa 15%. Durch nochmaliges Auflösen in Wasser, Klären mit Tierkohle und Wiederholen der Extraktion bekommt man die Säure fast farblos und angenähert analysesrein (Trocknen i. Hochvak. bei 50°).



*) Titration in Wasser.

Die Säure wird bei 85° weich und schmilzt zusammen. Dabei ist bereits eine leichte Gasabspaltung zu bemerken. Nach 2 stdg. Erhitzen auf 110° betrug der Gewichtsverlust 5%, nach weiteren 3 Stdn. bei 150° 19.4% (Ber. 20.0%). Das Äquivalentgewicht des Rückstandes wurde in 2 Versuchen zu 174 und 182 gefunden. Ber. für Dicyclopentadien-monocarbonsäure 176.

Die in Wasser unlösliche Thielesche Dicyclopentadien-dicarbonsäure spaltet unter gleichen Bedingungen kein CO_2 ab. Sie verlor in 3 Stdn. bei 200° 4–5% an Gewicht.

11. Dicyclopentadien-dicarbonsäure aus Cyclopentadien-calcium: Die bei der Natriumverbindung erprobten Methoden (s. oben) zur Umwandlung in die Carbonsäure bewährten sich bei der Calciumverbindung des Cyclopentadiens schlecht. Als gut gangbar erwies sich das folgende Verfahren:

42.5 g Cyclopentadien-calcium in 350 ccm Dekalin wurden in einem 2-l-Magnetrührautoklaven unter 58 at CO_2 -Druck gerührt. Das Kohlendioxyd wurde aus einem Stahlzylinder entnommen und über ein druckfestes Stahlrohr mit Magnesiumperchlorat dem Autoklav zugeleitet. Innerhalb von 24 Stdn. fiel der Druck auf 43 at. Man entspannte und destillierte nach dem Umlönen in ein Glasgefäß das Dekalin i. Vak. ab. Der Rückstand wog 56 g. Ber. (bei Beachtung von 10% CaO im ursprünglichen CaC_2) ~60 g. Nach dem Ansäuern lieferte das Calciumsalz 35 g (71% d. Th.) der bekannten und 4 g (8.1% d. Th.) der neuen Dicyclopentadien-dicarbonsäure.