

In der gleichen Weise werden alle übrigen Paare von unmittelbar miteinander verbundenen Kondensationsstellen behandelt.

Ähnlich werden auch die Fundamentalwege zu den Paaren von nicht unmittelbar miteinander verbundenen Kondensationsstellen bestimmt. Nur müssen die hierbei ermittelten Fundamentalwege jetzt im wesentlichen paarweise, d.h. jeder mit jedem anderen, zu Cyclen kombiniert werden. „Im wesentlichen“ soll dabei besagen, daß im Maschinenprogramm dafür Sorge getragen wurde, daß „zu einer Klasse gehörige Fundamentalwege“ (vgl. Abschnitt 2.1.) nicht miteinander kombiniert werden.

Auf diesem Wege ergeben sich schließlich sämtliche Fundamentalringe, welche aus der Betrachtung von jeweils zwei Kondensationsstellen herrühren. Diese Menge ergibt zusammen mit der Menge der Fundamentalringe, welche aus der Betrachtung der Basiscyclen mit maximal einer einzigen Kondensationsstelle herrühren, die Gesamtmenge der Fundamentalringe, welche im Graphen enthalten sind.

Das Maschinenprogramm zur Ermittlung der Fundamentalringe ist in der problemorientierten Sprache „Fortran“ geschrieben. Es ist bereits auf den IBM®-Maschinen 7010, 7090 und 360 Modell 40 – letztere mit einem Kernspeicher von 64 K – getestet worden. Dabei wurde eine Reihe von verschiedenartigen Strukturformelgraphen mit maximal 12 Ringkondensationsstellen über Lochkarten in der kurzen topologischen

Form nach *Morgan*<sup>[\*]</sup> eingegeben und maschinell nach sämtlichen darin vorkommenden Fundamentalringen durchsucht. Die Ergebnisse wurden in Listenform ausgedruckt: eine Kopfzeile, die maximal 24 zweistellige Zahlen aufnehmen kann, enthält die einzelnen Ringgrößen; darunter stehen in einer vierzeiligen Matrix jeweils in einer Reihenfolge ihres Auftretens im Ring die einzelnen Ringglieder (vgl. Schema 6).

Es kann der Fall eintreten, daß eine hochkomplizierte Molekelstruktur derartig viele Kondensationsstellen und Fundamentalringe aufweist, daß der verfügbare Platz im Zentralspeicher der Rechenanlage nicht für alle Operationen des vollständigen Ringerkennungsprozesses ausreicht. Dann druckt die Maschine aus, welche Kondensationsstellen sie nicht mehr berücksichtigen konnte. Hiernach kann das Teilergebnis der Maschine leicht intellektuell vervollständigt werden. Durch den Übergang auf eine Maschine mit einem noch größeren Zentralspeicher oder durch die Wahl einer maschinen-orientierten Programmiersprache können, falls erforderlich, die derzeitigen Beschränkungen des Maschinenprogrammes überwunden werden.

*Wir danken den Herren M. Wildgrube und W. Schwier für wesentliche mathematische Beiträge.*

Eingegangen am 20. Juni 1966 [A 588]

[\*] Vgl. Abschnitt 3 [12].

## ZUSCHRIFTEN

### Katalysierte Synthese von *cis*-1,2-Divinylcyclobutan

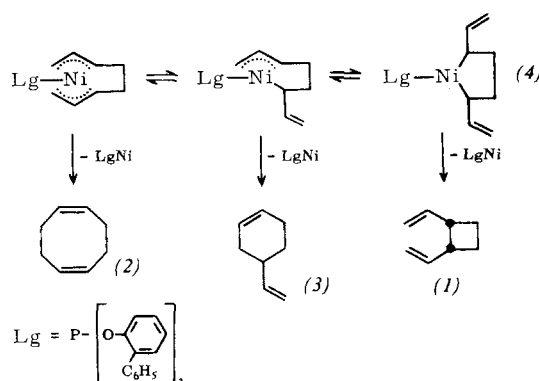
Von P. Heimbach<sup>[\*\*]</sup> und W. Brenner<sup>[\*]</sup>

*cis*-1,2-Divinylcyclobutan (1) wurde erstmals von Vogel<sup>[1]</sup> in einer vielstufigen Synthese dargestellt. Die von Vogel beschriebene Cope-Umlagerung dieses Vierringes in *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (2) stützte die von ihm aufgestellte Hypothese, daß die thermische Bildung von (2) aus Butadien<sup>[2]</sup> über (1) verläuft. Bei der photosensibilisierten Dimerisierung von Butadien bildet sich ebenfalls (1) (8–17 %) im Gemisch u.a. mit *trans*-Divinylcyclobutan<sup>[3]</sup>. Mit Komplexen des nullwertigen Nickels, die z.B. Tri-(2-biphenyl)phosphit als Liganden enthalten (Ni:P = 1:1), läßt sich Butadien mit hoher Geschwindigkeit (ca. 1 kg pro g Ni im Katalysator und pro Std.) bei Normaldruck und 80 °C zu (2) (97 %) – und in einer Nebenreaktion zu 4-Vinylcyclohexen (3) (2,7 %) – cyclodimerisieren<sup>[4]</sup>.

Führt man diese katalysierte Reaktion in flüssigem Butadien bei unvollständigem Umsatz an Butadien aus, so bildet sich mit Ausbeuten bis zu 40 % (1) neben (2) und (3). Die Abhängigkeit der Ausbeuten vom Butadien-Umsatz zeigt die Tabelle (Katalysator: Ni<sup>0</sup>(COD)<sub>2</sub><sup>[5]</sup> + Tri-(2-biphenyl)phosphit, Molverhältnis 1:1).

	Butadien-Umsatz (20 °C)			
	30 %	85 %	95 %	100 %
(1), Ausb.	36 %	36 %	14 %	–
(3), Ausb.	2,0 %	2,0 %	2,2 %	2,4 %
(2), Ausb.	61 %	61 %	83 %	97 %

Wir vermuten, daß bei hohen Butadien-Konzentrationen beim Übergang der  $\pi$ -Allylgruppen in  $\sigma$ -Allylgruppen die freiwerdenden Koordinationsstellen am Nickel durch Butadien besetzt werden (in der angegebenen Gleichung nicht berücksichtigt) und daß dadurch die Synthese von (2) in eine Synthese von (1) umgelenkt wird. (1) wird wahrscheinlich aus der Bis- $\sigma$ -allylform (4) gebildet.



Die Geschwindigkeit der Synthese von (1) ist stark von der Art des Liganden (Lg) abhängig. Bei kurzen Reaktionszeiten (z.B. 0,5 Std.) können auch bei 80 °C noch Ausbeuten von über 30 % (1) erzielt werden, obwohl dann bereits die thermische Umlagerung von (1) in (2) einsetzt<sup>[6]</sup>. Reines (1) erhält man durch Destillation im Vakuum: Kp = 8 °C/9 Torr,

$n_D^{20} = 1,4562$ <sup>[1]</sup>. Substituierte Butadiene lassen sich ebenfalls mit guten Ausbeuten katalytisch in Cyclobutanderivate umwandeln<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 21. März 1967 [Z 543a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Dr. P. Heimbach und Dipl.-Chem. W. Brenner  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[\*\*] Vorgetragen von P. Heimbach am 11. April 1967 in Sheffield (Symposium on Allylic and Olefinic Complexes of Metals).

[1] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 1 (1958).

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

[3] G. S. Hammond, N. J. Turro u. A. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 (1961).

[4] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963), dort Seite 17–18; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 105 (1963), Seite 112–113.

[5] B. Bogdanovic, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

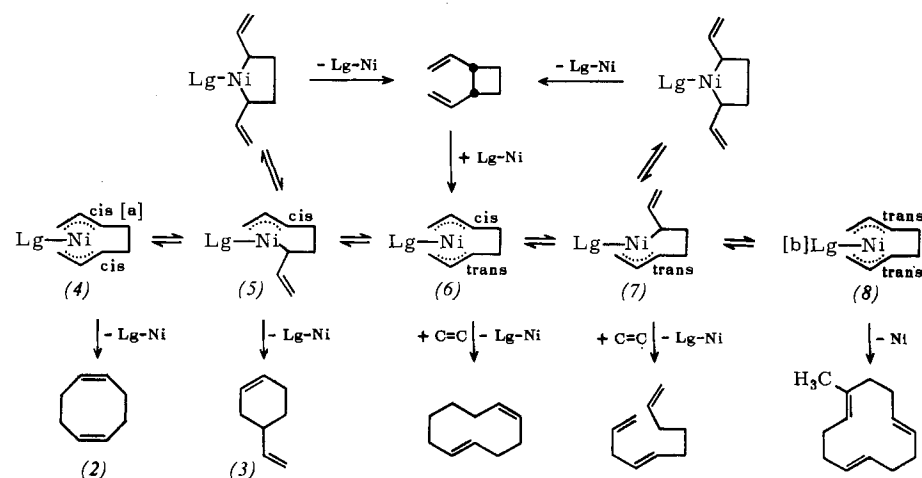
[6] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 814 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 9 (1967).

[7] Anmerkung bei der Korrektur (27. Juli 1967): Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß sowohl Cyclooctadien als auch *cis*-1,2-Divinylcyclobutan wahrscheinlich aus der Bis- $\pi$ -allylform gebildet werden.

## Katalysierte Cope-Umlagerung des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans

Von P. Heimbach<sup>[\*\*]</sup> und W. Brenner<sup>[\*]</sup>

Bei der katalysierten Dimerisierung von Butadien hängt die Ausbeute an *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (1) stark vom Umsatz ab<sup>[1]</sup>. Das ließ vermuten, daß zunächst gebildetes (1) katalytisch weiter verändert wird. Erste Versuche zeigten, daß aus (1) überwiegend *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (2) neben wenig 4-Vinylcyclohexen (3) gebildet wird. Aufgrund der Volumenkontraktion sowie der Änderung des Brechungsindex während der Reaktion und durch gaschromatographische Analyse ließ sich die Geschwindigkeit der katalytischen Umlagerung von (1) bei 24 °C bestimmen. Die Lösung war 0,2- oder 0,1-molar an Katalysator (Ni:Ligand = 1:1). Bis zu einem Umsatz an (1) von ca. 97 % hängt die Geschwindigkeit direkt von der Ni-Konzentration und der Art des Liganden ab.



[a] Die Präfixe *cis* und *trans* geben die Konfigurationen in den Allylgruppen zwischen den C-Atomen 2 und 3 bzw. 6 und 7 an.

[b] In diesem Fall ist Lg = Isopren.

Abb. 1 zeigt den Verlauf der thermischen (d.h. nicht katalysierten) Umlagerung von (1) in (2) bei 80 °C. Es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung. Dagegen ist die katalysierte Umlagerung bezogen auf (1) nullter Ordnung. Die

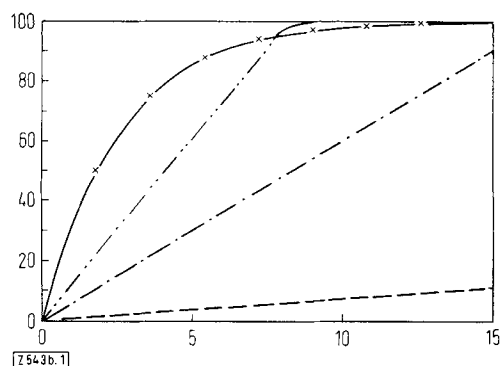


Abb. 1. —x—x— thermische Umlagerung von (1) bei 80 °C.

— — — katalysierte Umlagerung, 24 °C, 0,2 M Lösung, Ligand: Tri-(2-biphenyl)phosphit. — — — katalysierte Umlagerung, 24 °C, 0,1 M Lösung, Ligand: Tri-(2-biphenyl)phosphit. — — — katalysierte Umlagerung, 24 °C, 0,2 M Lösung, Ligand: Triphenylphosphin. Ordinate: % umgelageretes (1). Abszisse: Zeit (Stunden).

starke Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgemisches von der Art des Liganden [Tri-(2-biphenyl)phosphit: 0,5 % (3), 99 % (2). — Triphenylphosphin: 31 % (3), 60 % (2). — Tricyclohexylphosphin: 33 % (3), 55 % (2)] bestätigt die Annahme, daß bei starker Rückbindung vom Nickel in die freien d-Orbitale des Phosphors (Phosphit) die Reaktivität der Bis- $\pi$ -allylform (4), bei schwacher Rückbindung (Phosphin) die Reaktivität der  $\pi$ -Allyl- $\sigma$ -allylform (5) ansteigt<sup>[2,3]</sup>.

Die aus (1) intermediär am  $Ni^0$ -Lg-System entstehende  $\alpha$ - $\omega$ -Allyl- $C_8$ -Kette liegt offenbar im Gleichgewicht verschiedener Formen vor.

Bei der katalysierten Umlagerung von (1) in (2) und (3) reagieren nur die Formen (4) und (5). Setzt man der Reaktionsmischung Äthylen zu [ca. 45 atm, 20 °C, Lg =  $P(C_6H_5)_3$ ], so bilden sich 73 % *cis,trans*-1,5-Cyclododecadien [aus (6) + Äthylen] und 1 % *trans*-n-1,4,9-Decatrien [aus (7) + Äthylen] neben (2) und (3). Mit Isopren, z.B. in Gegenwart von Cyclododecatrien-nickel(0)<sup>[4]</sup>, reagiert (1) zu *trans,trans*-1-Methyl-1,5,9-cyclododecatrien [aus (8) + Isopren]. Diese Reaktionen stützen die Annahme, daß sich bei der Synthese der acht-<sup>[5]</sup>, zehn-<sup>[6]</sup> und zwölfgliedrigen Ringe<sup>[7]</sup> an Komplexen des Nickel(0) intermediär eine  $C_8$ -Kette bildet<sup>[2]</sup>.

Kürzlich haben Trebellas et. al.<sup>[8]</sup> erstmals eine durch Übergangsmetallverbindungen ausgelöste, aber stöchiometrisch ablaufende Cope-Umlagerung beschrieben. Die katalysierte Cope-Umlagerung von (1) sowie die Tatsache, daß der dabei