

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

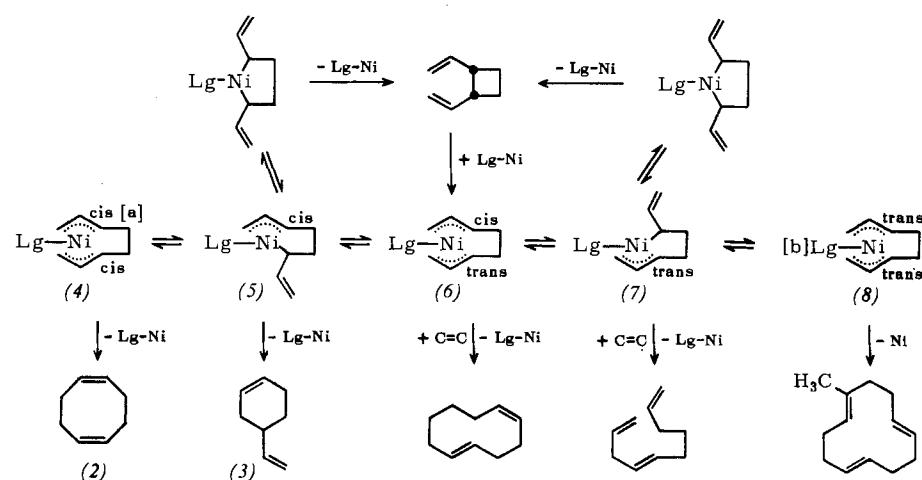
[6] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 814 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 9 (1967).

[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

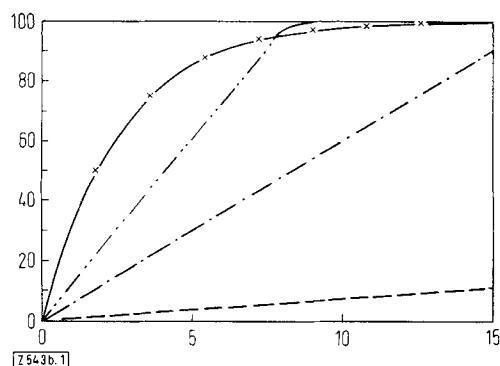


Abb. 1. —x—x— thermische Umlagerung von (1) bei 80 °C.

— — — 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

intermediär entstehende Bis-allyl-Komplex mit weiteren Komponenten zu reagieren vermag, sind neuartige Phänomene. Mit analogen Untersuchungen bei anderen 1,5-Dienen mit Nickel- und anderen Übergangsmetallkatalysatoren sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 21. März 1967 [Z 543b]  
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] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 813 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 9 (1967).

[2] G. Wilke u. P. Heimbach, unveröffentlicht.

[3] Vorgetragen von P. Heimbach auf der GDCh-Tagung im September 1965 in Bonn.

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

[5] G. Wilke, E. W. Müller u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963), dort Seite 17–18; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963), Seite 112–113.

[6] G. Wilke u. P. Heimbach [5], Seite 18–19; Angew. Chem. internat. Edit. 2, S. 113–114 (1963).

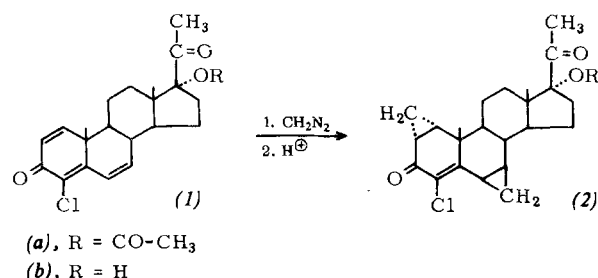
[7] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller u. G. Wilke, Makromolekulare Chem. 69, 18 (1963).

[8] J. C. Trebellas, J. R. Olechowski u. H. B. Jonassen, J. organomet. Chem. 6, 412 (1966).

#### 4-Chlor-1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ;6 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethylen-Steroide

Von R. Wiechert[\*]

$\Delta^{1,4,6}$ -Trien-3-ketosteroid addieren Diazomethan auch im Überschuß selektiv an der  $\Delta^1$ -Doppelbindung zu 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ -Pyrazolin-Verbindungen [1]. Spaltet man diese thermisch oder mit Lewis-Säuren, so erhält man 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ -Methylen- $\Delta^{4,6}$ -dien-3-keto-Steroide.



Dagegen lagert 4-Chlor-3,20-dioxopregna-1,4,6-trien-17 $\alpha$ -yl-acetat (1a) [Fp = 213,5–214 °C, dargestellt durch Chlorierung von 3,20-Dioxopregna-1,4,6-trien-17 $\alpha$ -yl-acetat mit Chlor in Dimethylformamid/Propionsäure] zwei Äquivalente Diazomethan an. Die Spaltung des labilen rohen Bispyrazolins mit katalytischen Mengen Perchlorsäure in Aceton bei Raumtemperatur führt zur 4-Chlor-1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ;6 $\beta$ ,7 $\beta$ -dimethylen-Verbindung (2a), Ausbeute 16 %, Fp = 278,5–279 °C, UV:  $\epsilon_{274} = 12600$  (Methanol),  $[\alpha]_D^{25} = -48,1^\circ$  (c = 1,03 in CHCl<sub>3</sub>), NMR: kein olefinisches Proton, 19-CH<sub>3</sub> bei  $\delta = 1,12$  (Tetramethylsilan als interner Standard in CDCl<sub>3</sub>).

Die Addition von Diazomethan in  $\delta,\gamma$ -Stellung eines Enon-Systems ist bisher nicht beschrieben worden. Sie wird in (1a) durch den 4-Chlor-Substituenten ermöglicht (Elektronenmangel an C-7).

Die Verbindung (2a) erhält man auch durch direkte Methylierung von (1b) [Fp = 199–201 °C, aus (1a) durch Verseifung] nach Corey [2] und Franzen [3] mit Dimethylsulfoxonium-methylid zu (2b) [Ausbeute 28 %, Fp = 246–250 °C, UV:  $\epsilon_{274} = 12400$  (Methanol)] und anschließende Acetylierung.

Wegen sterischer Behinderung der C(1)–C(2)-Bindung durch die anguläre Methylgruppe an C-10 muß ein Rückseitenangriff angenommen werden, der zur 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ -Methylengruppe führt, während die  $\beta$ -Stellung der 6,7-Methylengruppe aus der Lage des NMR-Signals der Methylgruppe an C-13 folgt [Verschiebung um –0,17 ppm gegenüber (1)].

Im Tierversuch hat (2a) eine außerordentlich starke gestagene und ovulationshemmende Wirkung.

Eingegangen am 17. Mai 1967 [Z 521]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[\*] Dr. R. Wiechert

Hauptlaboratorium der Schering AG.  
1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172

[1] R. Wiechert u. E. Kaspar, Chem. Ber. 93, 1711 (1960).

[2] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 867 (1962).

[3] V. Franzen u. H. E. Driesen, Tetrahedron Letters 1962, 661.

#### Aporphine aus Laudanosolin und Norlaudanosolin [1]

Von B. Franck und L.-F. Tietze[\*]

Die Darstellung des Grundgerüsts der zahlreichen Aporphin-Alkaloide, z.B. (4), in Anlehnung an deren Biosynthese durch oxidative Kondensation von Derivaten des Laudanosolins (2) ist ein seit langem untersuchtes Problem der Alkaloidchemie [2–4]. Laudanosolin (2) [3, 4] und Norlaudanosolin (3) [5] ergaben mit verschiedenen Oxidationsmitteln ausschließlich Dibenzo-pyrrocolin-Derivate (1). Ein Fortschritt wurde erreicht, als wir [6] und seitdem weitere Autoren [8] zeigen konnten, daß sich Laudanosolin und verwandte Verbindungen oxidativ zu Aporphinen kondensieren lassen, wenn ihr Stickstoffatom durch Quaternisierung geschützt wird.

Wir fanden nun, daß Laudanosolin (2) und Norlaudanosolin (3) mit guter Ausbeute und überraschend einfach Aporphine ergeben, wenn man die Bildung einer *o*-Chinon-Zwischenstufe (6) [3] bei der Oxidation durch Komplexieren der Brenzkatechin-OH-Gruppen erschwert. Dies gelingt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung in hoher Konzentration. Durch sie werden Laudanosolin-Derivate in schwache, tiefgrüne, wasserlösliche Komplexe (7) übergeführt und zugleich oxidiert. Nach Einwirkung von 2,5 Äquivalenten FeCl<sub>3</sub> in 0,2 M Lösung auf (2) oder (3) während 48 Std. bei 20 °C und anschließendem Einengen kristallisierten die Aporphine (4) und (5) mit 63 % bzw. 52 % Ausbeute als Hydrochloride aus. Kondensationsprodukte des Typs (1) waren nicht nachweis-

