

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

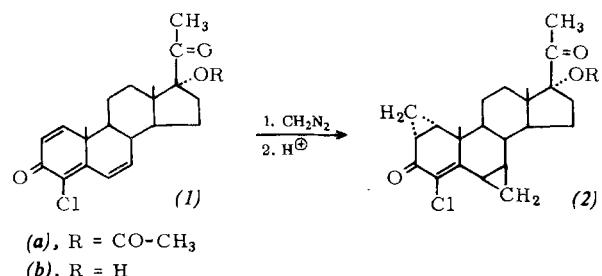
[*] Dr. P. Heimbach und Dipl.-Chem. W. Brenner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [**] 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 α ,2 α ;6 β ,7 β -dimethylen-Steroide

Von R. Wiechert [*]

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



Dagegen lagert 4-Chlor-3,20-dioxopregna-1,4,6-trien-17 α -yl-acetat (1a) [Fp = 213,5–214 °C, dargestellt durch Chlorierung von 3,20-Dioxopregna-1,4,6-trien-17 α -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 α ,2 α ;6 β ,7 β -dimethylen-Verbindung (2a), Ausbeute 16 %, Fp = 278,5–279 °C, UV: ε₂₇₄ = 12600 (Methanol), [α]_D²⁵ = -48,1° (c = 1,03 in CHCl₃), NMR: kein olefinisches Proton, 19-CH₃ bei δ = 1,12 (Tetramethylsilan als interner Standard in CDCl₃).

Die Addition von Diazomethan in δ,γ -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: ε₂₇₄ = 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 α ,2 α -Methylengruppe führt, während die β -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 gesteigerte und ovulationshemmende Wirkung.

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

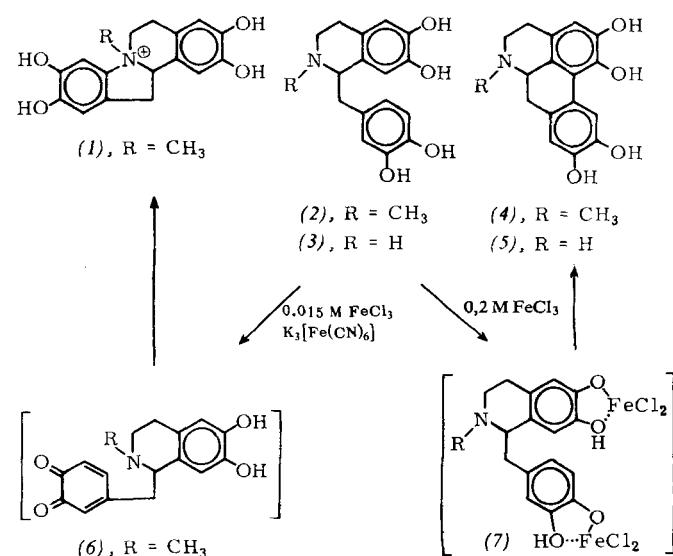
- [*] Dr. R. Wiechert
Hauptlaboratorium der Schering AG.
1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172
- [1] R. Wiechert u. E. Kaspar, Chem. Ber. 93, 1711 (1960).
- [2] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 867 (1962).
- [3] V. Franzen u. H. E. Driesen, Tetrahedron Letters 1962, 661.

Aporphine aus Laudanosolin und Norlaudanosolin^[1]

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

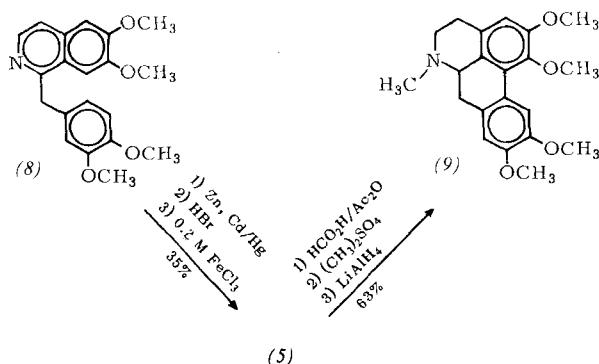
Die Darstellung des Grundgerüsts der zahlreichen Aporphin-Alkaloide, z.B. (4), in Anlehnung an deren Biosynthese durch oxidative Kondensation von Derivaten des Laudanosolins (2) ist ein seit langem untersuchtes Problem der Alkaloidchemie^[2–4]. Laudanosolin (2)^[3, 4] und Norlaudanosolin (3)^[5] ergaben 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, wasierlösliche Komplexe (7) übergeführt und zugleich oxidiert. Nach Einwirkung von 2,5 Äquivalenten FeCl₃ 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-



bar. Dagegen trat bei Oxidation von (2) mit derselben Menge FeCl_3 in sehr verdünnter Lösung ($0,015 \text{ M}$), oder mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[3] keine ausreichende Komplexierung ein, und es entstand über die *o*-Chinon-Zwischenstufe (6) mit mehr als 70% Ausbeute das Chlorid von (1), $\text{Fp} = 305^\circ\text{C}$ ^[3].

Das Hydrochlorid von (4), $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ ($\text{Fp} = 243^\circ\text{C}$), zeigt in Methanol das typische UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 281$ ($\epsilon = 13800$) und 306 ($\epsilon = 13970$) nm der Aporphin-Alkaloide vom Glaucintyp (9). Sein NMR-Spektrum enthält drei 1-Protonen-Singulets bei $\delta = 6,23, 6,44$ und 766 ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$, DSS^[**] = 0). Im Massenspektrum tritt das charakteristische Hauptfragment tertären Aporphine ($M - \text{CH}_2 = \text{N} - \text{CH}_3$) bei $m/e = 256$ auf^[9]. Analog ließ sich das Hydrochlorid von (5), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$, $\text{Fp} = 280^\circ\text{C}$, identifizieren. Außerdem wurde daraus durch *N*-Formylierung, Methylierung und Reduktion der Formylgruppe das weit verbreitete Alkaloid Glaucin (9) erhalten. Somit ermöglicht (5), das nun in drei Schritten aus Papaverin (8) zugänglich ist, die bisher einfachste Glaucinsynthese.



[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. L.-F. Tietze
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Neue Universität

[1] 8. Mitteilung über Biogenesähnliche Alkaloidsynthesen durch oxidative Kondensation. — 7. Mitteilung: [7].

[2] R. Robinson: The Structural Relations of Natural Products. Clarendon Press, Oxford 1955; E. E. van Tamelen, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Wien) 19, 242 (1961).

[3] C. Schöpf u. K. Thierfelder, Liebigs Ann. Chem. 497, 22 (1932).

[4] R. Robinson u. S. Sugasawa, J. chem. Soc. (London) 1932, 789.

[5] J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1953, 1465.

[6] B. Franck u. G. Schlingloff, Liebigs Ann. Chem. 659, 123 (1962); B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, Angew. Chem. 75, 957 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 192 (1964).

[7] B. Franck u. G. Blaschke, Liebigs Ann. Chem. 695, 144 (1966).

[8] S. M. Albonico, A. M. Kuck u. V. Deulofeu, Liebigs Ann. Chem. 685, 200 (1965); A. H. Jackson u. J. A. Martin, J. chem. Soc. (London) 1966, 2061.

[9] M. Ohashi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, M. Shamma, W. A. Slusarchyk u. C. Djerasi, J. Amer. chem. Soc. 85, 2807 (1963).

[**] DSS bedeutet Natrium-2,2-dimethyl-2-silapantan-5-sulfonat.

Struktur der tert.-Butylate der Alkalimetalle

Von E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühr^[*]

Die tert.-Butylate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind nach röntgenographischen Untersuchungen der Kristallpulver tetramer. Es liegen kubische Gitter vor mit jeweils einer tetrameren Einheit in der Elementarzelle [Raumgruppe P 43 m, $a_0 = 8,475 \text{ \AA}$ (K); 8,610 (Rb); 8,902 (Cs)]. Die tetrameren Struktureinheiten besitzen T_d -Symmetrie, wobei die Metall- und O-Atome alternierend die Ecken eines nur wenig verzerrten Würfels besetzen, der von den vier tert.-Butyl-

gruppen in Richtung der verlängerten Raumdiagonalen umgeben ist (Abb. 1).

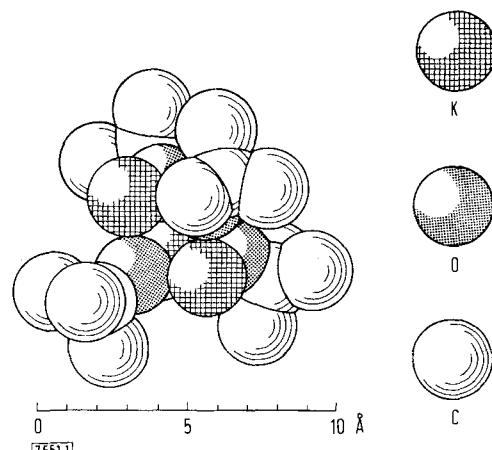


Abb. 1. Struktur von Kalium-tert.-butylat

Für die K-Verbindung ergaben sich folgende Atomabstände: K—O: 2,56; C—O: 1,39; C—CH₃: 1,56 Å und als Bindungswinkel O—C—CH₃: 112,1°; in den Rb- und Cs-Verbindungen ließen sich die Nichtmetallatome nicht genau lokalisieren. Na-tert.-butylat kristallisiert in einem niedrigsymmetrischen Gitter mit noch unbekannter Struktur.

Aus den ¹H-NMR-Spektren (Breitlinienresonanz) der K-Verbindung sind folgende Informationen über innere Rotationen zu entnehmen: das 2. Moment (S_2)^[1] ist zwischen +20 und -20°C nahezu konstant ($2,4 \pm 0,3 \text{ G}^2$), steigt zwischen -20 und -50°C rasch an und erreicht bei -80°C den Wert $8,0 \pm 0,5 \text{ G}^2$, was wir durch Einfrieren der Rotation aller tert.-Butylgruppen um ihre dreizähligen Achsen im Temperaturbereich von -20 bis -50°C deuten. Bei weiter fallender Temperatur werden auch die Rotationen der einzelnen Methylgruppen immer mehr behindert, was durch den weiteren Anstieg von S_2 , besonders im Gebiet von -130 bis -160°C , angezeigt wird. Bei -190°C findet man einen Endwert von etwa 40 G^2 .

Eingegangen am 11. Juli 1967 [Z 551]

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. H. Alsdorf und Dipl.-Chem. H. Kühr
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] Das 2. Moment ist definiert als $S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(H) \Delta H^2 dH / \int_{-\infty}^{+\infty} f(H) dH [G]^2$. Die Maßeinheit G bedeutet Gauß.

Organoborhalogenide aus Halogenalkenen und Organoborhydriden

Von R. Köster und W. Fenzl^[*]

In Vinyl- oder Allylstellung chlorierte oder bromierte Alkene und Cycloalkene lassen sich mit Borhydriden vollständig enthalogenieren. Während Vinylmonochloride^[1-4] und Vinylidenchloride bereits bei Raumtemperatur reagieren, tauschen Trichloräthylen oder Tetrachloräthylen sowie analoge Verbindungen (z.B. Perchlorpropylen) erst oberhalb 150°C einigermaßen rasch Chlor gegen Wasserstoff aus.

Mit hoher Ausbeute erhält man Organoborchloride auch aus perchlorierten Cycloalkenen (z.B. Perchlorcyclopentadien) oder Dienen (Perchlorbutadien) und Organoborhydriden.

Wie Organoborhydride (z.B. Tetraalkylborane, die stets im Gleichgewicht mit Dialkylborhydrid stehen) reagiert auch Natriumboranat in Gegenwart von Trialkylboranen. Für die Reaktion