

innerhalb von 3 h getropft. Nach Einengen der klaren, neutralen Lösung im Rotationsverdampfer (Bad 30–40°C) wird der Rückstand bei 0.01 Torr (Bad 30–40°C) vom restlichen Lösungsmittel und vom Äthylmethylsulfid befreit. Das Reaktionsprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und vom Natriumtetrafluoroborat abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben 0.68 g (90%) farbloses Öl, das aus >90% (8) und <10% (9) besteht (NMR-Spektrum). – (8) wird als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat erhalten, wenn eine konzentrierte wäßrige Lösung von (8)/(9) mit Trinitrobenzolsulfosäure bis zur vollständigen Fällung versetzt und der Niederschlag dreimal aus Wasser umkristallisiert wird; Ausb. 80%, hellgelbe Kristalle vom $F_p = 136\text{--}137^\circ\text{C}$ (Zers.).

cis-Äthyl(2-methoxyvinyl)methylsulfonium-tetrafluoroborat (10)

Zur Suspension aus 10.00 g (0.028 mol) (3) in 100 ml wasserfreiem Methanol werden bei -40°C unter Rühren innerhalb von 3 h 28.0 ml einer 1 M Natriummethanolatlösung getropft. Die neutrale, farblose Lösung wird weitere 12 h bei -40°C gerührt und analog (8) aufgearbeitet. Man erhält 5.85 g (95%) eines fast farblosen Öls, das aus >90% (10) und <10% (8) besteht (NMR-Spektrum). – Das 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat (Ausb. 70%) bildet hellgelbe Kristalle vom $F_p = 134\text{--}135^\circ\text{C}$ (Zers., aus Wasser).

Eingegangen am 11. Juli 1975 [Z 295b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56553-75-4 / (3): 56553-77-6 / (8): 56553-79-9 /
trans-Äthyl(2-methoxyvinyl)methylsulfonium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat: 56553-80-1 / (9) als Tetraphenylborat: 56553-82-3 / (10): 56553-84-5 /
cis-Äthyl(2-methoxyvinyl)methylsulfonium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat: 56553-85-6.

- [1] a) Zusammenfassungen: C. N. Matthews u. G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* 2, 373 (1969); H. J. Bestmann u. R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* 1971, 130; b) R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3985; zit. Lit.; H. J. Bestmann, G. Schmid u. D. Sandmeier, *Angew. Chem.* 87, 34 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 53 (1975); zit. Lit.
- [2] D. Michelot, G. Linstrumelle u. S. Julia, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 10.
- [3] H. Braun u. A. Amann, *Angew. Chem.* 87, 773 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 11 (1975).
- [4] Zum Mechanismus vinylischer Substitutionen vgl. W. D. Stohrer, *Tetrahedron Lett.* 1975, 207; zit. Lit.
- [5] A. R. Firestone, DOS 2004814 (1970). Merck and Co., Inc.; *Chem. Abstr.* 73, 77385u (1970).

Umwandlung von Carbonyl- in Isocyanid-Liganden über Carbamoyl-Zwischenstufen^{**}

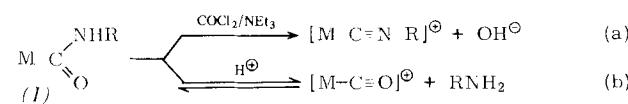
Von Wolf Peter Fehlhammer und Andreas Mayr^{**}

Für die Chemie der Isocyanide R—NC bietet ihre unter besonders milden Bedingungen mögliche *Synthese am Komplex* einige Vorteile: Frei nicht existenzfähige oder sehr labile Isocyanide sind praktisch nur so erhältlich. Am schützenden Metall können Folgereaktionen der Substituentengruppen R ablaufen, ohne daß dabei die NC-Gruppe angegriffen wird. Dem steht eine *Aktivierung am Komplex* gegenüber^[11], die sich zu (metallkatalysierten) α -Additionen an die Isocyanidfunktion nutzen läßt.

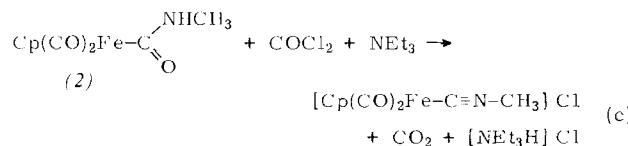
Der lange bekannten Alkylierung von Cyanokomplexen konnten wir die oxidative Addition von Isocyaniddichloriden an Metallkomplexe als eine weitere Isocyanidsynthese am

Komplex mit breitem Anwendungsspektrum an die Seite stellen^[22]. Wir berichten hier über ein neues Verfahren, das offenbar generell anwendbar ist.

Carbamoylmetallverbindungen (1), die als metallierte Formamide aufgefaßt werden können, lassen sich mit Acylhalogeniden in Gegenwart von Basen^[3] unter Erhaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung glatt in die entsprechenden Isocyanide

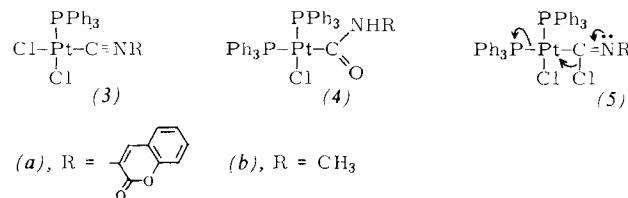


komplexe überführen (a). Protonensäuren bewirken hingegen Umkehrung der Bildungsreaktion von (1) aus (kationischem) Metallcarbonyl und primärem Amin (b)^[4]. Der Reaktionslösung muß deshalb zumindest soviel Aminbase zugesetzt werden, daß alles entstehende HCl gebunden wird (c). Überschüssiges Phosgen und folglich eine saure Reaktion der Lösung nach Hydrolyse beeinträchtigen die Ausbeute nicht.



Auf Wärmezufuhr, wie sie die Wasserabspaltung aus Formamiden häufig erfordert, kann verzichtet werden; die Abspaltung von OH^- aus Carbamoylkomplexen (1) läuft auch unterhalb 0°C noch genügend rasch ab: Das Lösen der C—H-Bindung im Formamid entfällt hier, und die C=O-Bindung [$\nu(\text{CO}) \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$] ist gegenüber der im Formamid [$\nu(\text{CO}) \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$] geschwächt.

Die Darstellung von (3a) [*IR(KBr)*: 2200 sst [$\nu(\text{NC})$]; 1744, 1733 sst [$\nu(\text{C=O})$]; 340, 304 m cm^{-1} [$\nu(\text{PtCl}_2)$], 98% Ausbeute, 273°C (Zers.)] aus dem Carbamoylkomplex (4a)^[5] unterstreicht die Anwendbarkeit der Methode auch zur Synthese von *funktionellen* Isocyaniden am Komplex. Hierbei legt die Substitution von Triphenylphosphan einen Reaktionsweg über die Zwischenstufe (5a) nahe, die sich unter Chlorwanderung zum Metall stabilisiert^[6]. Ein analoger Methylisocyanid-Platin-Komplex (3b) wurde aus (4b)^[7] erhalten.



Die Umwandlung eines Carbonyl- in einen Isocyanid-Liganden ohne Isolierung der Carbamoyl-Zwischenstufe gelingt besonders einfach – wenn auch bisher nur in Ausbeuten $\leq 10\%$ – durch Mischen von Pentacarbonyleisen, primärem Amin im Überschuß und Phosgen bei 0°C , Hydrolyse und Extrahieren des Reaktionsproduktes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNR}$ mit Petroläther. Versuche zur Optimierung dieser „Eintopfreaktion“ sind zur Zeit im Gang.

$[\eta^5\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CNCH}_3]\text{PF}_6$:

In eine Lösung von 0.4 g (1.7 mmol) (2)^[8] und 0.48 ml (3.5 mmol) Triäthylamin in 10 ml Methylenchlorid leitet man während 5 min Phosgen. Nach Abziehen des Lösungsmittels

[*] Dr. W. P. Fehlhammer und Dipl.-Chem. A. Mayr
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Isonitrilsynthesen am Komplex, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].

wird der Rückstand mit Wasser (10 ml) extrahiert. Aus dem Extrakt läßt sich der Methylisocyanidkomplex durch Fällung mit einer konzentrierten Lösung von NH_4PF_6 (0.3 g = 1.9 mmol) isolieren; Ausbeute nach Umkristallisation aus Aceton/Äther: 0.33 g (54%).

Eingegangen am 15. Juli 1975 [Z 299]

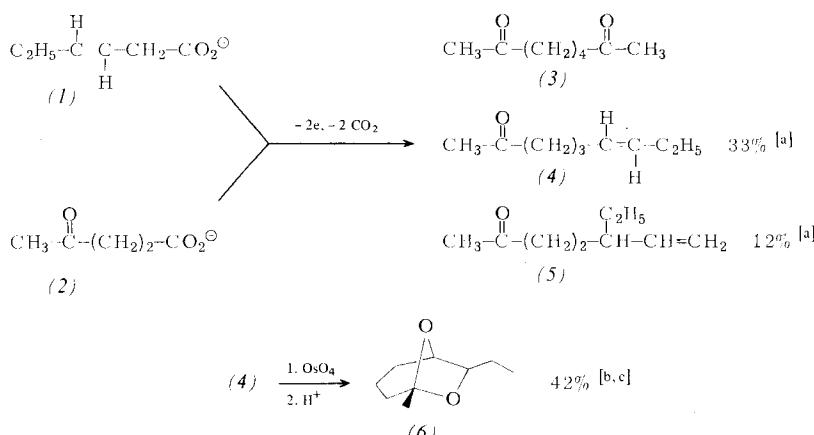
- [1] K. Bartel, A. Mayr u. W. P. Fehlhammer, Vortragsbericht Chemiedozentagung, Düsseldorf 1975.
- [2] W. P. Fehlhammer, A. Mayr u. B. Olgemöller, Angew. Chem. 87, 290 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 369 (1975).
- [3] I. Ugi, U. Feitzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).
- [4] R. J. Angelici, Acc. Chem. Res. 5, 335 (1972).
- [5] W. P. Fehlhammer, K. Bartel u. W. Petri, J. Organometal. Chem. 87, C 34 (1975).
- [6] Die gleiche Zwischenstufe postulieren wir für die Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Isocyaniddichloriden, vgl. [2].
- [7] C. R. Green u. R. J. Angelici, Inorg. Chem. 11, 2095 (1972).
- [8] L. Busetto u. R. J. Angelici, Inorg. Chim. Acta 2, 391 (1968).

Synthese von Brevicomin durch Kolbe-Elektrolyse^{[1][**]}

Von Jochen Knolle und Hans J. Schäfer^[*]

Die Kolbe-Elektrolyse von Carbonsäuren ist ein einfaches Verfahren zur CC-Verknüpfung mit breitem Anwendungsbe-^[2]reich. Durch gemischte Kolbe-Dimerisierung von *trans*-3-Hexensäure (1) und Lävulinsäure (2) wird Brevicomin (*exo*-7-Äthyl-5-methyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan) (6)^[3a], der Sexual-Lockstoff des amerikanischen Kiefernschädlings *Dendroctonus brevicomis*, in einer verkürzten Synthese^[3a, c] zugänglich.

Elektrolyse von (1)^[4] und (2) ergibt neben 2,7-Octandion (3) die unsymmetrischen Kupplungsprodukte *trans*-6-Nonen-2-on (4) und 5-Äthyl-6-hepten-2-on (5); (4) läßt sich durch *cis*-Hydroxylierung und Ketalisierung in Brevicomin (6) umwandeln (vgl. Schema 1).



Schema 1. [a] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute, bezogen auf (1); [b] isolierte Ausbeute: (4) \rightarrow (6); [c] die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [3b].

trans-6-Nonen-2-on (4): 0.5 mol (1) und 0.1 mol (2) wurden nach Zugabe von 0.1 mol Kaliummethanolat in 120 ml Methanol an Platin-Elektroden bei 166 mA/cm² bis zum Verbrauch von 0.56 F elektrolysiert. Die Fraktion mit $K_p = 75$ bis 80 °C/12 Torr (5.2 g) des Rohprodukts (23.74 g) wurde gaschromatographisch (SE 30, 25 %, 130 °C) in (4) und (5) getrennt.

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer und Dipl.-Chem. J. Knolle
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Brevicomin (6): 2.3 mmol (4) wurden mit 2.36 mmol OsO_4 in 10 ml Pyridin 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt (380 mg) wurde in 3 ml Methanol und 2 ml Wasser gegen Kongorot angesäuert. Kugelrohrdestillation ergab bei $K_p = 90$ °C/11 Torr 0.97 mmol (6).

Eingegangen am 21. Juli 1975 [Z 300]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 1577-18-0 / (2): 123-76-2 / (3): 56889-98-6 / (5): 56889-99-7 /
- (6): 20290-99-7.

- [1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 15. Mitteilung. 14. Mitteilung: M. Klehr u. H. J. Schäfer, Angew. Chem. 87, 173 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 247 (1975).
- [2] B. C. L. Weedon, Adv. Org. Chem. 1, 1 (1960).
- [3] a) R. M. Silverstein, R. G. Browne, T. E. Bellas, D. L. Wood u. L. E. Browne, Science 159, 889 (1968); b) R. M. Silverstein, J. Chem. Ed. 45, 794 (1968); c) T. E. Bellas, R. G. Browne u. R. M. Silverstein, Tetrahedron 25, 5149 (1969); H. H. Wassermann u. E. H. Barber, J. Am. Chem. Soc. 91, 3674 (1969); B. P. Mundy, R. D. Otzenberger u. A. R. De Bernardis, J. Org. Chem. 36, 2390 (1971); K. B. Lypkowitz, B. P. Mundy u. D. Geeseman, Synth. Commun. 3, 453 (1973); K. Mori, Tetrahedron 30, 4223 (1974).
- [4] S. E. Boxer u. R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1931, 740.

Thermische Diastereomerisierung von 3-Methyl-6-äthylidenbicyclo[3.1.0]hexan; orthogonales versus planares Trimethylenmethan^[**]

Von Wolfgang R. Roth und Gerhard Wegener^[*]

Stereochemische Untersuchungen von Doering et al.^[11] haben gezeigt, daß die strukturell entartete Umlagerung des Methylenencyclopropan unter Inversion am wandernden Kohlenstoffatom abläuft und daß eine Orbitalsymmetriekontrolle für diesen Prozeß ausgeschlossen werden kann. Die Reaktion

wurde über ein orthogonales Methylenallyl-Diradikal (1) formuliert, das nach MINDO/2-Rechnungen um ca. 25 kcal/mol^[2], nach ab-initio-Rechnungen sogar um 52 kcal/mol (bei Berücksichtigung der Jahn-Teller-Aufspaltung um 31.6 bzw. 32.6 kcal/mol)^[3] gegenüber dem planaren Trimethylenmethan

[*] Prof. Dr. W. R. Roth^[**] und Dipl.-Chem. G. Wegener
Abteilung für Chemie der Universität
4630 Bochum, Postfach 2148

[**] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.