

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]

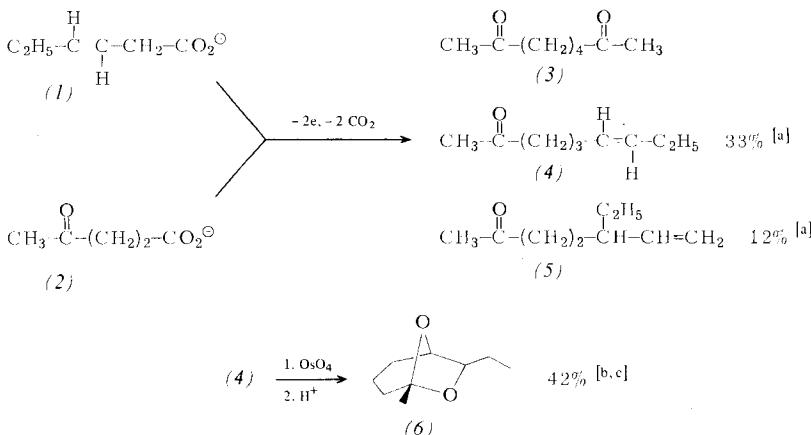
- [1] K. Bartel, A. Mayr u. W. P. Fehlhammer, Vortragsbericht Chemiedozentagung, Düsseldorf 1975.
- [2] W. P. Fehlhammer, A. Mayr u. B. Olgemöller, Angew. Chem. 87, 290 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 369 (1975).
- [3] I. Ugi, U. Feitzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 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 Anwendungsbereich^[2]. 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) → (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 $K_p = 90^\circ\text{C}/11$ 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.