

kontrolliert werden, weil **2** bei zu langer Einwirkung von H_2O_2 allmählich zu Nitroferrocen **3** oxidiert wird. Im Gegensatz zu **3**^[4] zersetzt sich **2** im festen Zustand bei Raumtemperatur allmählich. Die violetten Lösungen von **2** in Pentan oder CH_2Cl_2 sind dagegen auch bei Raumtemperatur tagelang beständig. Ausgehend von **2** können neue Ferrocenyl-Verbindungen des Typs $\text{Fc}-\text{N}=\text{X}$ erhalten werden; Beispiele sind die Umsetzungen mit Malonsäuredinitril oder Triethylphosphan zu **4** bzw. **5**.

Die spektroskopischen Daten von **2–5** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen das für Ferrocenylgruppen typische Muster^[5]. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren fällt auf, daß C-1 in **2** sehr viel stärker entschirmt ist als in **3**. Ein ähnlich großer Unterschied in der chemischen Verschiebung der den Substituenten tragenden Ringatome C-1 wird auch bei den Benzol-Derivaten $\text{Ph}-\text{NO}$ ($\delta(\text{C-1})=165.63$) und $\text{Ph}-\text{NO}_2$ ($\delta(\text{C-1})=148.3$) gefunden^[6]. In den Massenspektren von **2–5** kann stets das Molekülion als sehr intensiver Peak beobachtet werden.

Arbeitsvorschrift

1: Zu 400 mg (2.1 mmol) festem $\text{Fc}-\text{Li}$ [7] werden bei -78°C 15 mL Tetrahydrofuran (THF) und dann eine Lösung von 425 mg (2.0 mmol) $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ in 15 mL THF gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird mit 0.45 mL (4.0 mmol) *tert*-Butylisonitril versetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über eine mit Silicagel (Fluka, Korngröße 0.063–0.200 mm) gefüllte Säule ($6 \times 2 \text{ cm}$) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 werden Ferrocen und wenig **2** eluiert, das Hauptprodukt **1** wird mit THF ausgewaschen. Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergibt dunklviolette, fast schwarz erscheinende Kristalle, $\text{Fp}=151^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 750 mg (84%) [8].

2: Eine Lösung von 445 mg (1.0 mmol) **1** in 20 mL CH_2Cl_2 wird mit 1 mL einer 10proz. wäbrigen H_2O_2 -Lösung versetzt und kräftig gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel CH_2Cl_2 ; **1** läuft nicht, **2** langsam, **3** rasch). Ist **1** vollständig umgesetzt (ca. 45 min), wird das Reaktionsgemisch auf eine Säule ($20 \times 2 \text{ cm}$) gegeben, die trockenes Silicagel enthält. Mit CH_2Cl_2 wird zunächst wenig **3** als blaßrosa Zone, dann **2** als blaue Zone eluiert. Beim Austritt aus der Säule ändert **2** die Farbe; das Eluat läuft violett ab. Aus Pentan kristallisiert **2** als violette, temperaturempfindliche Kristalle, $\text{Fp}=110^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 140 mg (65%).

4: 82 mg (0.38 mmol) **2** und 75 mg (1.14 mmol) Malonsäuredinitril werden in 20 mL THF gelöst. Bei Zugabe von ca. 10 mg KORu färbt sich die Lösung blau. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung an Silicagel chromatographiert. Kristallisation aus Pentan liefert dunkelblaue Kristalle von **4**, $\text{Fp}=114^\circ\text{C}$, Ausbeute 23 mg (23%).

5: Eine Lösung von 60 mg (0.28 mmol) **2** und 0.2 mL Triethylphosphan in 20 mL Pentan wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbbraune Lösung wird (zur Entfernung von überschüssigem PEt_3) zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, der Extrakt eingeengt und auf -20°C gekühlt. Dabei kristallisiert **5** als hellbraune Nadeln, $\text{Fp}=88^\circ\text{C}$, Ausbeute 42 mg (47%). Der Extraktionsrückstand enthält wenig Azoxyferrocen, $\text{Fc}-\text{N}=\text{N}(\text{O})-\text{Fc}$, das durch Chromatographie an Silicagel (Laufmittel: CH_2Cl_2) und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan gereinigt werden kann; $M_r=414$ (MS).

Eingegangen am 14. März,
ergänzt am 17. Mai 1984 [Z 759]

[1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Fe, Eisenorganische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 4, Springer, Berlin 1980.

[2] E. M. Acton, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1487.

[3] L. N. Nekrasov, *Elektrokhimiya* 11 (1975) 851; *Sov. Electrochem.* 11 (1975) 789.

[4] H. Grubert, K. L. Rinehart, *Tetrahedron Lett.* 1959, Nr. 12, S. 16.

[5] Vgl. M. Herberhold, M. Ellinger, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 227.

[6] J. Kroner, W. Schneid, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, G. Ziegleder, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 74 (1978) 1909.

[7] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4011.

[8] Charakterisierung von **1**: Relative Molekülmasse $M_r=445$ (MS); IR [CH_2Cl_2]: $\nu(\text{NC})=2160 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NO})=1645 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta=5.32$ (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$), 4.21 (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$), 5.01, 4.21 (2 m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$), 1.47 (s, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CDCl_3): $\delta=99.6$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$), 70.1 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$), 121.2, 67.4, 67.2, 63.4, 63.2 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$), 30.1 (CH_3).

Hydridoplatin(II)-Komplexe mit Phosphiten oder Phosphoniten und ihre Reaktionen mit Methylacrylat**

Von Werner R. Meyer und Luigi M. Venanzi*

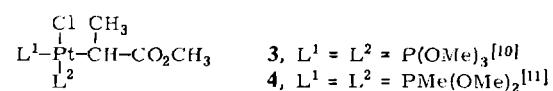
Komplexe des Typs trans-PtHXL_2 (L = tertiäres Phosphan, X = Halogenid) sind seit langem bekannt^[1], die analogen Verbindungen mit $\text{L}=\text{P}(\text{OR})_3$, $\text{PR}'(\text{OR})_2$ oder $\text{PR}_2'(\text{OR})$ sind jedoch bisher nicht beschrieben worden, obwohl $\text{PtHCl}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ als Cokatalysator für Isomerisierungen von Substraten mit beliebiger Verteilung von Doppelbindungen zu Produkten mit konjugierten Doppelbindungen postuliert wurde^[2]. Wir berichten nun über die einfache Synthese von $\text{trans-PtHCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ **1** und $\text{trans-PtHCl}[\text{PMc}(\text{OMe})_2]_2$ **2** sowie die Reaktionen dieser Komplexe mit $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$.

Der Komplex **1** läßt sich mit hoher Ausbeute durch Umsetzung von $\text{cis-PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ^[3] mit NaBH_4 in Acetonitril erhalten; durch Zugabe von Diethylether kann das farblose, feste Produkt ($\nu(\text{Pt-H})=2050 \text{ cm}^{-1}$) isoliert werden. In getrocknetem Zustand zersetzt sich **1** rasch zu einem Gemisch von Folgeprodukten, wovon die Ausgangsverbindung $\text{cis-PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ sowie $\text{Pt}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ ^[4] anhand ihrer $^{31}\text{P-NMR}$ -Parameter identifiziert wurden. Hingegen sind Lösungen von **1** bei Raumtemperatur sogar an der Luft stundenlang stabil.

Zur Charakterisierung des neuen Komplexes **1**^[5] eignete sich vor allem die NMR-Spektroskopie^[6]. So sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten in bezug auf den Hydridliganden sehr ähnlich denen von $\text{trans-PtHCl}[\text{PEt}_3]_2$ ^[7], und die $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten sind typisch für einen $\text{P}(\text{OR})_3$ -Komplex (d. h. δ bei tiefem Feld, große Werte für $^{1}\text{J}_{\text{P-P}}$)^[8].

Auf ähnlichem Wege wie der Phosphit-Komplex **1** ist auch der thermisch beständiger Phosphonit-Komplex **2** zugänglich^[9].

Beide Verbindungen **1** sowie **2** reagieren in Aceton bei Raumtemperatur rasch mit $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ zu den Insertionsprodukten **3** bzw. **4**.



An dieser Einschiebungsreaktion ist dreierlei bemerkenswert:

- Der glatte Verlauf, obwohl ein Chloridligand am Platinatom koordiniert ist; im Gegensatz zu **1** und **2** reagiert $\text{trans-PtHCl}[\text{PEt}_3]_2$ unter ähnlichen Bedingungen nicht mit Methylacrylat^[12].
- Die Komplexe **3** und **4** haben die gewöhnliche *cis*-Konfiguration; sie wandeln sich nicht in ihre *trans*-Isomere um wie die entsprechenden PEt_3 -Komplexe^[13].
- Bei der Insertion in die Pt-H-Bindung entsteht unabhängig von der Natur des verwendeten Lösungsmittels ausschließlich eine verzweigte Alkylkette; im Gegensatz dazu tritt bei den PEt_3 -Komplexen neben der verzweigten Form immer auch das lineare Isomer auf, und das Verhältnis dieser beiden Formen ist abhängig vom Solvens^[14].

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dipl.-Natw. W. R. Meyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Ciba-Geigy AG, Basel, unterstützt.

Leicht erhältliche Hydridoplatin(II)-Komplexe mit Phosphiten oder Phosphoniten wie die Verbindungen **1** bzw. **2** könnten aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Regioselektivität bei der Alken-Insertion nützliche Reagenzien und/oder Katalysatoren für die Organometallchemie werden.

Eingegangen am 28. Februar,
in veränderter Fassung am 3. Mai 1984 [Z 728]

[1] J. Chatt, L. A. Duncanson, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc. London* 1957, 343.
[2] H. Itaya, K. Nakajima, *Jap. Pat.* 75, 21441; *Chem. Abstr.* 84 (1976) 410, 16722 g.
[3] M. J. Church, M. J. Mays, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 253.
[4] C. Crocker, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Res. (S)* 1979, 378.
[5] Da die Zersetzung der Verbindung eine zuverlässige Elementaranalyse verhinderte, wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse das Elementverhältnis zu $\text{Pt:P:Cl} = 1:2.14:0.95$ bestimmt. Für die Messung danken wir Prof. B. Magyar und B. Aeschlimann.
[6] $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: $\delta(\text{CH}_3) = 3.88$ (Pseudotriplett), $^3J_{\text{Pt}-\text{H}} + ^5J_{\text{Pt}-\text{H}} = 14$ Hz; $\delta(\text{PtH}) = -16.34$, $^1J_{\text{Pt}-\text{H}} = 1211$ Hz, $^2J_{\text{Pt}-\text{H}} = 18$ Hz, $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (36.43 MHz, H_3PO_4 ext.) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: $\delta = 126$, $^1J_{\text{Pt}-\text{P}} = 4661$ Hz, $^{199}\text{Pt}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (53.53 MHz, K_2PtCl_6 ext.) in CD_2Cl_2 : $\delta = -4956.5$ (t).
[7] F. R. Hartley: *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London 1973, S. 50ff. und zit. Zit.
[8] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* 9 (1972/73) 1.
[9] IR: $\nu(\text{Pt-H}) = 2060$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) in Benzol: $\delta(\text{OCH}_3) = 3.62$ (Pseudotriplett), $^3J_{\text{Pt}-\text{H}} + ^5J_{\text{Pt}-\text{H}} = 7$ Hz; $\delta(\text{CH}_3) = 1.68$ –1.93 (komplexes Multiplett); $\delta(\text{PtH}) = -15.35$, $^1J_{\text{Pt}-\text{H}} = 1255$ Hz, $^2J_{\text{Pt}-\text{H}} = 9.4$ Hz. $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (36.43 MHz, H_3PO_4 ext.) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: $\delta = 160$, $^1J_{\text{Pt}-\text{P}} = 3673$ Hz. Bestimmung von Pt:P:Cl ergab 1:1.95:1.04.
[10] IR: $\nu(\text{C=O}) = 1740$, $\nu(\text{Pt-Cl}) = 310$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) in CD_2Cl_2 : $\delta(\text{POCH}_3) = 3.70$, 3.80; $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 1.5$ (ddd), $^3J_{\text{Pt}-\text{H}} = 7$ Hz, $^4J_{\text{Pt}-\text{H}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{Pt}-\text{H}} = 14$ Hz, $^3J_{\text{Pt}-\text{H}} = 16$ Hz; $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 3.50$ (s). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (62.87 MHz) in CD_2Cl_2 (Multiplett für „off-resonance“-Experiment in Klammern): $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 28.79$ (t), $^1J_{\text{C}-\text{Pt}} = 460.8$ Hz, $^2J_{\text{C}-\text{Pt}} = 4.7$ Hz, $^2J_{\text{C}-\text{P2}} = 129.4$ Hz; $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 16.02$ (q), $^2J_{\text{C}-\text{Pt}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 22.2$ Hz; $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 50.23$ (q); $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 180.44$ (s), $^2J_{\text{C}-\text{Pt}} = 42.0$ Hz, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 6.7$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (36.43 MHz, H_3PO_4 ext.) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: $\delta(\text{P1}) = 119.3$, $^1J_{\text{Pt}-\text{H}} = 3068$ Hz; $\delta(\text{P2}) = 85.6$, $^1J_{\text{Pt}-\text{H}} = 6248$ Hz, $^2J_{\text{Pt}-\text{P}} = 40$ Hz. Bestimmung von Pt:P:Cl ergab 1:1.94:1.05.
[11] IR: $\nu(\text{C=O}) = 1700$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) in CD_2Cl_2 : $\delta(\text{POCH}_3) = 3.43$, 3.61 (komplexes Multiplett); $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 1.02$ (ddd), $^3J_{\text{Pt}-\text{H}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{Pt}-\text{H}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{Pt}-\text{H}} = 9$ Hz, $^3J_{\text{Pt}-\text{H}} = 15$ Hz; $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 3.34$ (s); $\delta(\text{P1}-\text{CH}_3) = 1.61$, $^2J_{\text{P1}-\text{CH}_3} = 9$ Hz, $^3J_{\text{P1}-\text{P1CH}_3} = 3$ Hz; $\delta(\text{P2}-\text{CH}_3) = 1.58$, $^2J_{\text{P2}-\text{CH}_3} = 7$ Hz, $^3J_{\text{P1}-\text{P2CH}_3} = 9$ Hz. $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (62.87 MHz) in CD_2Cl_2 : $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 28.31$, $^1J_{\text{C}-\text{Pt}} = 458.4$ Hz, $^2J_{\text{C}-\text{Pt}} = 4.9$ Hz, $^2J_{\text{C}-\text{P2}} = 108.5$ Hz; $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 15.9$, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 6.0$ Hz (vorläufige Zuordnung); $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 180.99$, $^2J_{\text{C}-\text{Pt}} = 40.3$ Hz, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 4.9$ Hz; $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 50.19$. $^{31}\text{P-NMR}$ (36.43 MHz, H_3PO_4 ext.) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: $\delta(\text{P1}) = 150$, $^1J_{\text{Pt}-\text{H}} = 2623$ Hz; $\delta(\text{P2}) = 117$, $^1J_{\text{Pt}-\text{H}} = 5540$ Hz, $^2J_{\text{Pt}-\text{P}} = 27$ Hz. Bestimmung von Pt:P:Cl ergab 1:1.98:1.02.
[12] W. R. Meyer, unveröffentlichte Befunde.
[13] L. M. Venanzi, *Coord. Chem.* 20 (1980) 99 und zit. Lit.
[14] L. M. Venanzi, *Coord. Chem.* 21 (1981) 151 und zit. Lit.

Synthese enantiomerenreiner 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane, einer Pheromonkomponente der Olivenfliege (*Dacus oleae*)**

Von Hartmut Redlich* und Wittko Francke

Spiroacetale haben in letzter Zeit als chemische Kommunikationssubstanzen zunehmend Interesse geweckt^[12]. Durch massenspektrometrische Untersuchungen dieser

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Redlich, Priv.-Doz. Dr. W. Francke
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Chirale Bausteine aus Kohlenhydraten, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: [1].

Verbindungsklasse^[3] wurde 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan als Hauptkomponente im Pheromonbouquet weiblicher Olivenfliegen (*Dacus oleae*) identifiziert^[4]. Die absolute Konfiguration dieser chiralen Substanz mit C_2 -Symmetrie blieb jedoch unbekannt. Einige Synthesen optisch aktiver Spiroacetale sind beschrieben^[5], und mit der Komplexierungs-gaschromatographie an optisch aktiven Metallkomplexen gelang Schurig et al. die Trennung enantiomerer Spiroacetale^[6].

Wir haben optisch reines (*S*)- und (*R*)-1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan **7** aus D-Glucose synthetisiert^[7]. Da **7** nur ein chirales Zentrum hat, ist ein Aufbau der reinen Enantiomere unter Ausnutzung weiterer chiraler Elemente^[1] nicht möglich. Wir nutzten den anomeren Effekt, der beim 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan-System besonders ausgeprägt ist^[8]. Ausgehend von der aus D-Glucose herstellbaren Didesoxyverbindung **1**^[5f], kann nach Abspaltung der Isopropylidengruppe (0.5 N HCl, Raumtemperatur) durch Periodatspaltung (Ethanol/Wasser (1:1), NaIO_4 in Wasser, 0°C) die freie 2,4-Didesoxy-D-glycero-pentopyranose **2** erhalten werden. Über das offenkettige Dithian (Chloroform, 3 Äquiv. 1,3-Propandithiol, konz. HCl, 0°C) wird die Isopropyliden-Verbindung **3** (Aceton, CuSO_4 , katalytische Menge H_2SO_4 , $[\alpha]_{D}^{20} = 31.5$ ($c = 0.85$ in MeOH), Ausbeute > 80% über alle Stufen) synthetisiert; Umsetzung nach der Corey-Seebach-Methode^[9] mit dem Tetrahydropyranyl(THP)-Ether des 4-Chlorbutanols^[5g] [Tetrahydrosuran (THF), 1.1 Äquiv. BuLi, $-70 \rightarrow -20$ °C, 1 h, dann $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{OTHP}$, 1 d bei 0°C, 0°C → RT, 1 d, $[\alpha]_{D}^{20} = 16.4$ ($c = 1.0$ in MeOH), Ausbeute 75%) ergibt das vollständig geschützte C_9 -Gerüst **4**.

Die Schutzgruppen in **4** lassen sich in einem Schritt (Aceton/Wasser (99:1), CuCl_2/CuO (1:1), Ausbeute > 95%) abspalten. Das freie Trihydroxyketon cyclisiert zu den diastereomeren Spiroacetalen (*4R,6S*)- **5a** und (*4R,6R*)-**5b**/**5b'**. In (*4R,6S*)-**5a** sind die beiden Pyransauerstoffatome so angeordnet, daß der anomere Effekt für beide Pyranringe wirksam ist. In (*4R,6R*)-**5b** wird der anomere Effekt nur für den unsubstituierten Pyranring wirksam; durch Änderung der Konformation zu (*4R,6R*)-**5b'**

