

kontrolliert werden, weil **2** bei zu langer Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  allmählich zu Nitroferrocen **3** oxidiert wird. Im Gegensatz zu **3**<sup>[4]</sup> zersetzt sich **2** im festen Zustand bei Raumtemperatur allmählich. Die violetten Lösungen von **2** in Pentan oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6]</sup>. 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  $-78^\circ\text{C}$  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*-Butylnitril versetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung über eine mit Silicagel (Fluka, Korngröße 0.063–0.200 mm) gefüllte Säule (6 × 2 cm) chromatographiert. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden Ferrocen und wenig **2** eluiert, das Hauptprodukt **1** wird mit THF ausgewaschen. Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan ergibt dunkelviolette, 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 1 mL einer 10proz. wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung versetzt und kräftig gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; **1** läuft nicht, **2** langsam, **3** rasch). Ist **1** vollständig umgesetzt (ca. 45 min), wird das Reaktionsgemisch auf eine Säule (20 × 2 cm) gegeben, die trockenes Silicagel enthält. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{KOtBu}$  färbt sich die Lösung blau. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{PEt}_3$ ) zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, der Extrakt eingeengt und auf  $-20^\circ\text{C}$  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:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /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. Ziegler, *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 [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\nu(\text{NC}) = 2160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.32$  (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,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 99.6$  ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ ), 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 ( $\text{CH}_3$ ).

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

Von Werner R. Meyer und Luigi M. Venanzi\*

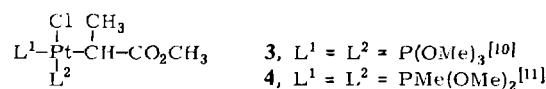
Komplexe des Typs *trans*- $\text{PtHXL}_2$  (L = tertiäres Phosphan, X = Halogenid) sind seit langem bekannt<sup>[1]</sup>, die analogen Verbindungen mit  $\text{L} = \text{P}(\text{OR})_3$ ,  $\text{PR}'(\text{OR})_2$  oder  $\text{PR}'_2(\text{OR})$  sind jedoch bisher nicht beschrieben worden, schon  $\text{PtHCl}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  als Kokatalysator für Isomerisierungen von Substraten mit beliebiger Verteilung von Doppelbindungen zu Produkten mit konjugierten Doppelbindungen postuliert wurde<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über die einfache Synthese von *trans*- $\text{PtHCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  **1** und *trans*- $\text{PtHCl}[\text{PMe}(\text{OMe})_2]_2$  **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 *cis*- $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ <sup>[3]</sup> mit  $\text{NaBH}_4$  in Acetonitril erhalten; durch Zugabe von Diethylether kann das farblose, feste Produkt ( $\nu(\text{Pt}-\text{H}) = 2050 \text{ cm}^{-1}$ ) isoliert werden. In getrocknetem Zustand zersetzt sich **1** rasch zu einem Gemisch von Folgeprodukten, wovon die Ausgangsverbindung *cis*- $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  sowie  $\text{Pt}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ <sup>[4]</sup> 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**<sup>[5]</sup> eignet sich vor allem die NMR-Spektroskopie<sup>[6]</sup>. So sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten in bezug auf den Hydridliganden sehr ähnlich denen von *trans*- $\text{PtHCl}[\text{PEt}_3]_2$ <sup>[7]</sup>, und die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten sind typisch für einen  $\text{P}(\text{OR})_3$ -Komplex (d. h.  $\delta$  bei tiefem Feld, große Werte für  $^1J_{\text{P-Pt}}$ )<sup>[8]</sup>.

Auf ähnlichem Wege wie der Phosphit-Komplex **1** ist auch der thermisch beständigere Phosphonit-Komplex **2** zugänglich<sup>[9]</sup>.

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 Einschleibungsreaktion ist dreierlei bemerkenswert:

1. Der glatte Verlauf, obwohl ein Chloridligand am Platinatom koordiniert ist; im Gegensatz zu **1** und **2** reagiert *trans*- $\text{PtHCl}[\text{PEt}_3]_2$  unter ähnlichen Bedingungen nicht mit Methylacrylat<sup>[12]</sup>.
2. Die Komplexe **3** und **4** haben die gewöhnliche *cis*-Konfiguration; sie wandeln sich nicht in ihre *trans*-Isomere um wie die entsprechenden  $\text{PEt}_3$ -Komplexe<sup>[13]</sup>.
3. 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  $\text{PEt}_3$ -Komplexen neben der verzweigten Form immer auch das lineare Isomer auf, und das Verhältnis dieser beiden Formen ist abhängig vom Solvens<sup>[14]</sup>.

\*] 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 Reagentien 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, 21 441; *Chem. Abstr.* 84 (1976) 410, 16 722 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 Zersetzlichkeit der Verbindung eine zuverlässige Elementaranalyse verhinderte, wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse das Elementverhältnis zu 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),  $^1J_{\text{P-H}} + ^2J_{\text{P-H}} = 14$  Hz;  $\delta(\text{PtH}) = -16.34$ ,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1211$  Hz,  $^2J_{\text{P-H}} = 18$  Hz.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (36.43 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta = 126$ ,  $^1J_{\text{P-P}} = 4661$  Hz.  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (53.53 MHz,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ext.) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = -4956.5$  (t).
- [7] F. R. Hartley: *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London 1973, S. 50 ff. und zit. Lit.
- [8] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* 9 (1972/73) 1.
- [9] IR:  $\nu(\text{Pt-H}) = 2060$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz) in Benzol:  $\delta(\text{OCH}_3) = 3.62$  (Pseudotriplett),  $^1J_{\text{P-H}} + ^2J_{\text{P-H}} = 7$  Hz;  $\delta(\text{CH}_3) = 1.68$ – $1.93$  (komplexes Multipllett);  $\delta(\text{PtH}) = -15.35$ ,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1255$  Hz,  $^2J_{\text{P-H}} = 9.4$  Hz.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (36.43 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta = 160$ ,  $^1J_{\text{P-P}} = 3673$  Hz. Bestimmung von Pt:P:Cl ergab 1:1.95:1.04.
- [10] IR:  $\nu(\text{C=O}) = 1740$ ,  $\nu(\text{Pt-Cl}) = 310$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta(\text{POCH}_3) = 3.70$ ,  $3.80$ ;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 1.5$  (ddd),  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $^4J_{\text{P2-H}} = 1$  Hz,  $^4J_{\text{P1-H}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{R-H}} = 16$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 3.50$  (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (62.87 MHz) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Multiplizität für „off-resonance“-Experiment in Klammern):  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 28.79$  (t),  $^1J_{\text{C-Pt}} = 460.8$  Hz,  $^2J_{\text{C-P1}} = 4.7$  Hz,  $^2J_{\text{C-P2}} = 129.4$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 16.02$  (q),  $^2J_{\text{C-P1}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 22.2$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 50.23$  (q);  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 180.44$  (s),  $^2J_{\text{C-Pt}} = 42.0$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 6.7$  Hz.  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.43 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta(\text{P1}) = 119.3$ ,  $^1J_{\text{P1-Pt}} = 3068$  Hz;  $\delta(\text{P2}) = 85.6$ ,  $^1J_{\text{P2-Pt}} = 6248$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 40$  Hz. Bestimmung von Pt:P:Cl ergab 1:1.94:1.05.
- [11] IR:  $\nu(\text{C=O}) = 1700$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta(\text{POCH}_3) = 3.43$ ,  $3.61$  (komplexes Multipllett);  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 1.02$  (ddd),  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $^4J_{\text{P2-H}} = 1$  Hz,  $^4J_{\text{P1-H}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{R-H}} = 15$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 3.34$  (s);  $\delta(\text{P1-CH}_3) = 1.61$ ,  $^2J_{\text{P1-CH}_3} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{P1-P1CH}_3} = 3$  Hz;  $\delta(\text{P2-CH}_3) = 1.58$ ,  $^2J_{\text{P2-CH}_3} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{P2-P2CH}_3} = 9$  Hz.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (62.87 MHz) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 28.31$ ,  $^1J_{\text{C-Pt}} = 458.4$  Hz,  $^2J_{\text{C-P1}} = 4.9$  Hz,  $^2J_{\text{C-P2}} = 108.5$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 15.9$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 6.0$  Hz (vorläufige Zuordnung);  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 180.99$ ,  $^2J_{\text{C-Pt}} = 40.3$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4.9$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 50.19$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.43 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta(\text{P1}) = 150$ ,  $^1J_{\text{P1-Pt}} = 2623$  Hz;  $\delta(\text{P2}) = 117$ ,  $^1J_{\text{P2-Pt}} = 5540$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 27$  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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup> wurde 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan als Hauptkomponente im Pheromonbouquet weiblicher Olivenfliegen (*Dacus oleae*) identifiziert<sup>[4]</sup>. Die absolute Konfiguration dieser chiralen Substanz mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie blieb jedoch unbekannt. Einige Synthesen optisch aktiver Spiroacetale sind beschrieben<sup>[5]</sup>, und mit der Komplexierungs-gaschromatographie an optisch aktiven Metallkomplexen gelang Schurig et al. die Trennung enantiomerer Spiroacetale<sup>[6]</sup>.

Wir haben optisch reines (S)- und (R)-1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan 7 aus D-Glucose synthetisiert<sup>[7]</sup>. Da 7 nur ein chirales Zentrum hat, ist ein Aufbau der reinen Enantiomere unter Ausnutzung weiterer chiraler Elemente<sup>[1]</sup> nicht möglich. Wir nutzten den anomeren Effekt, der beim 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan-System besonders ausgeprägt ist<sup>[8]</sup>. Ausgehend von der aus D-Glucose herstellbaren Didesoxyverbindung 1<sup>[9]</sup>, kann nach Abspaltung der Isopropylidengruppe (0.5 N HCl, Raumtemperatur) durch Periodatspaltung (Ethanol/Wasser (1:1),  $\text{NaIO}_4$  in Wasser,  $0^\circ\text{C}$ ) die freie 2,4-Didesoxy-D-glycero-pentopyranose 2 erhalten werden. Über das offenkettige Dithian (Chloroform, 3 Äquiv. 1,3-Propanedithiol, konz. HCl,  $0^\circ\text{C}$ ) wird die Isopropyliden-Verbindung 3 (Aceton,  $\text{CuSO}_4$ , katalytische Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -31.5$  ( $c=0.85$  in MeOH), Ausbeute  $>80\%$  über alle Stufen) synthetisiert; Umsetzung nach der Corey-Seebach-Methode<sup>[9]</sup> mit dem Tetrahydropyranyl(THP)-Ether des 4-Chlorbutanols<sup>[5a]</sup> [Tetrahydrofuran (THF), 1.1 Äquiv. BuLi,  $-70 \rightarrow -20^\circ\text{C}$ , 1 h, dann  $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4\text{-OTHP}$ , 1 d bei  $0^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 1 d,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -16.4$  ( $c=1.0$  in MeOH), Ausbeute 75%) ergibt das vollständig geschützte  $\text{C}_9$ -Gerüst 4.

Die Schutzgruppen in 4 lassen sich in einem Schritt (Aceton/Wasser (99:1),  $\text{CuCl}_2/\text{CuO}$  (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'

