

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  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta = 126$ ,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 4661$  Hz.  $^{105}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (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 Multipl.)  $\delta(\text{PtH}) = -15.35$ ,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1255$  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  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta = 160$ ,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 3673$  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,  $^4J_{\text{P-H}} = 1$  Hz,  $^4J_{\text{Pt-H}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{Pt-H}} = 16$  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,  $^2J_{\text{C-Pt}} = 4.7$  Hz,  $^2J_{\text{C-Pt}} = 129.4$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 16.02$  (q),  $^2J_{\text{C-Pt}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{C-Pt}} = 22.2$  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,  $^3J_{\text{C-Pt}} = 6.7$  Hz.  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.43 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta(\text{P1}) = 119.3$ ,  $^1J_{\text{Pt-P1}} = 3068$  Hz;  $\delta(\text{P2}) = 85.6$ ,  $^1J_{\text{Pt-P2}} = 6248$  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 Multipl.);  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 1.02$  (ddd),  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $^4J_{\text{P-H}} = 1$  Hz,  $^4J_{\text{Pt-H}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{Pt-H}} = 15$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 3.34$  (s);  $\delta(\text{P1-CH}_3) = 1.61$ ,  $^3J_{\text{P1-CH}_3} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{Pt-P1CH}_3} = 3$  Hz;  $\delta(\text{P2-CH}_3) = 1.58$ ,  $^3J_{\text{P2-CH}_3} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{Pt-P2CH}_3} = 9$  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,  $^2J_{\text{C-Pt}} = 4.9$  Hz,  $^2J_{\text{C-Pt}} = 108.5$  Hz;  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 15.9$ ,  $^3J_{\text{C-Pt}} = 6.0$  Hz (vorläufige Zuordnung);  $\delta(\text{PtCHCH}_3\text{COOCH}_3) = 180.99$ ,  $^2J_{\text{C-Pt}} = 40.3$  Hz,  $^3J_{\text{C-Pt}} = 4.9$  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  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ :  $\delta(\text{P1}) = 150$ ,  $^1J_{\text{Pt-P1}} = 2623$  Hz;  $\delta(\text{P2}) = 117$ ,  $^1J_{\text{Pt-P2}} = 5540$  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 Phomonkomponente 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

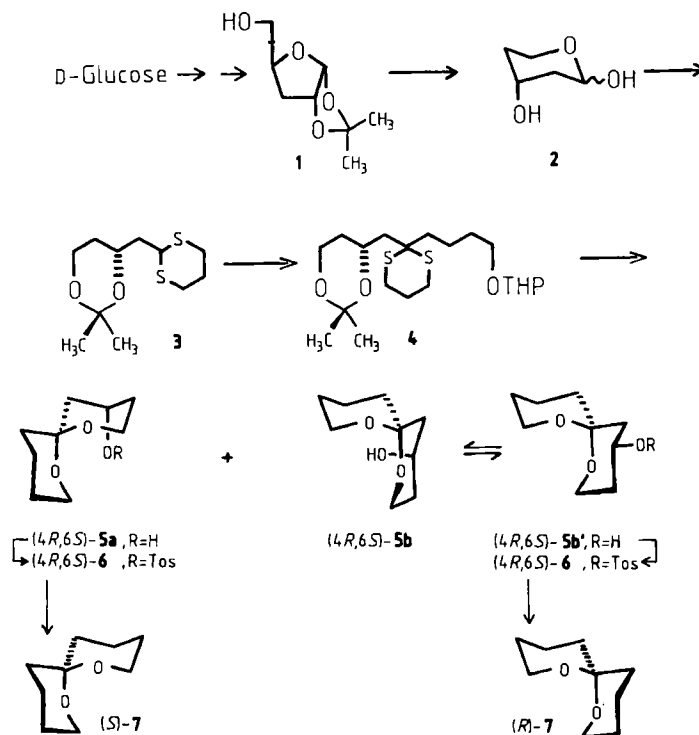
[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Redlich, Priv.-Doz. Dr. W. Francke  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] 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 Phomonbouquet 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 Komplextierungsgaschromatographie 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $[\alpha]_D^{20} -31.5$  ( $c = 0.85$  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 Cl-( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>-OTHP, 1 d bei  $0^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 1 d,  $[\alpha]_D^{20} -16.4$  ( $c = 1.0$  in MeOH), Ausbeute 75%) ergibt das vollständig geschützte C<sub>9</sub>-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'



kann dieses Molekül jedoch ebenfalls eine Anordnung am Spirozentrum erreichen, in der die Sauerstoffatome diaxiale Positionen einnehmen. Wegen der äquatorialen Lage der Hydroxygruppe in (4*R*,6*R*)-**5b'** ist diese Anordnung insgesamt sogar stabiler, was sich in dem Isomerenverhältnis (4*R*,6*S*)-**5a** : (4*R*,6*R*)-**5b'** = 3.5 : 6.5 ausdrückt.

Durch Entfernen der Hydroxygruppe in (4*R*,6*S*)-**5a** und (4*R*,6*R*)-**5b'** können die beiden reinen Enantiomere (*S*)-**7** bzw. (*R*)-**7** erhalten werden. Die diastereomeren Hydroxyspiroacetale (4*R*,6*S*)-**5a** und (4*R*,6*R*)-**5b'** sind chromatographisch an Silicagel (Ether/Petrolether) trennbar, wobei **5a**, die Verbindung mit axialer Hydroxygruppe, erheblich mobiler ist<sup>[10]</sup>. **5a** reagiert in Pyridin mit Tosylchlorid nur sehr langsam zum Tosylat (4*R*,6*S*)-**6** ( $[\alpha]_D^{20} + 60.0$  ( $c = 1.92$  in  $\text{CDCl}_3$ ), Umsatz nach 3 d ca. 50%), während die Reaktion zum Diastereomer (4*R*,6*R*)-**6** ( $[\alpha]_D^{20} - 56.3$  ( $c = 2.46$  in  $\text{CDCl}_3$ )) glatt verläuft. Die Breite des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals für 4-H in (4*R*,6*S*)-**6** (400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum,  $\text{CDCl}_3$ , fünf Linien bei  $\delta = 4.78$ , Gesamtbreite 14.6 Hz entsprechend  $2 \times e : e$  und  $2 \times a : e$ ) und in (4*R*,6*R*)-**6** (neun Linien bei  $\delta = 4.87$ , Gesamtbreite 36.8 Hz, entsprechend  $2 \times a : a$  und  $2 \times a : e$ ) bestätigt die Zuordnung, die indirekt auch die Konfiguration des jeweiligen Spirozenters festlegt. Durch Eliminierung der Tosylgruppe<sup>[11]</sup> (Ether,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 h für (4*R*,6*S*)-**6**; 3–4 d für (4*R*,6*R*)-**6**) und anschließende Hydrierung (zur abfiltrierten Etherlösung  $\text{Et}_3\text{N}$  (katalyt.), dann  $\text{Pd/C/H}_2$ , Gesamtausbeute jeweils > 95%, gaschromatographisch bestimmt) können (*S*)-**7** und (*R*)-**7** mit einer optischen Reinheit von mehr als 95%<sup>[12]</sup> erhalten werden. Der bisher größte Drehwert wurde für die *R*-konfigurierte Verbindung bestimmt:  $[\alpha]_D^{19} - 122.8$  ( $c = 3.2$  in Pentan). Ähnlich wie 1,6-Dioxaspiro[4.4]nonan<sup>[5a]</sup> racemisiert 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan, durch Säurespuren katalysiert, relativ leicht<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 5. März,  
ergänzt am 24. April 1984 [Z 742]

[1] H. Redlich, B. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 412.

[2] W. Francke: *Les Mediateurs chimiques, Les Colloques d'INRA 7*, Verlag, Ort 1982, S. 81.

[3] W. Francke, G. Hindorf, W. Reith, *Naturwissenschaften* 66 (1979) 619.

[4] R. Baker, R. Herbert, P. E. Howse, O. T. Jones, W. Francke, W. Reith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 52.

[5] L. R. Smith, H. J. Williams, R. M. Silverstein, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3231; K. Mori, M. Sasaki, S. Tamada, T. Suguro, U. S. Mosuda, *Heterocycles* 10 (1978) 111; E. Hungerbühler, R. Naef, D. Wasmuth, D. Seebach, H. R. Loosli, A. Wehrli, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1960; K. Mori, K. Tanida, *Tetrahedron* 37 (1981) 3221; K. Hintzer, R. Weber, V. Schurig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 55; H. Redlich, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 708; K. Mori, M. Katsurada, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 157.

[6] R. Weber, K. Hintzer, V. Schurig, *Naturwissenschaften* 67 (1980) 453.

[7] Die Zuordnung im CIP-System erfolgt nach: H. Hirschman, K. R. Hanson, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3293.

[8] W. Francke, W. Reith, V. Sinnwell, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2686; P. Deslongchamps, D. D. Rowan, N. Pothier, T. Sauve, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 1105.

[9] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 231.

[10] (4*R*,6*S*)-**5a** ( $[\alpha]_D^{21} + 46$  ( $c = 3.0$  in Pentan)) und (4*R*,6*R*)-**5b'** ( $[\alpha]_D^{21} - 118$  ( $c = 3.3$  in Pentan)) sind zwei der vier möglichen isomeren 4-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane, die als Nebenkomponenten ebenfalls im Pheromonbouquet von *Dacus oleae* gefunden wurden. Siehe auch: R. Baker, R. Herbert, A. H. Parton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 601 und I. T. Kay, E. G. Williams, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5915 (Synthese des Racemats). Durch Inversion der Hydroxygruppe in (4*R*,6*S*)-**5** bzw. (4*R*,6*R*)-**5b** können alle vier Verbindungen in optisch reiner Form gewonnen werden. Experimentelle Details: H. Redlich, unveröffentlicht.

[11] G. H. Posner, R. J. Johnson, M. J. Whalen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 281.

[12] Wir danken Prof. V. Schurig, Tübingen, für die Prüfung unseres synthetischen Materials auf optische Reinheit.

[13] Anmerkung bei der Korrektur: Prof. K. Mori, Tokio, teilte uns freundlicherweise mit, daß er die Enantiomere von **7** ebenfalls hergestellt hat: K. Mori, T. Uematsu, H. Watanabe, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984), im Druck.

## Ein rationelles Herstellungsverfahren für 2*H*-Isoindole\*\*

Von Richard P. Kreher\* und Norbert Kohl

Professor Jan Thesing zum 60. Geburtstag gewidmet

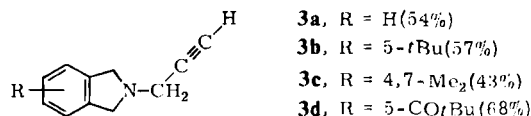
Ein einfaches Synthesekonzept, von Thesing et al. 1964 vorgestellt<sup>[1a]</sup>, ermöglichte die Herstellung von 1*H*-Isoindol **1a** und stimulierte intensive Untersuchungen zum Nachweis<sup>[1b]</sup> und zur Isolierung des tautomeren 2*H*-Isoindols **2a**<sup>[2]</sup>. Zur Herstellung von Lösungen von **2a** für präparative Anwendungen ist die Base-induzierte 1,2-Eliminierung von Methansulfinsäure aus 2-Mesyloisoindolinolinen besonders geeignet<sup>[3]</sup>. Thermolyseverfahren<sup>[2]</sup> sind dann vorteilhaft, wenn das *o*-chinoide Hetaren isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden soll; der präparative Engpaß ist dabei die aufwendige Gewinnung der Ausgangsverbindungen für die thermisch-induzierten Cycloeliminierungs- oder Cycloreversions-Reaktionen. Wir berichten hier über einen leichten Zugang zu 2*H*-Isoindolen durch thermische Retro-En-Reaktion<sup>[4]</sup> von Isoindolinen **3**, die am *N*-Atom eine Propinylgruppe tragen.



**a**, R = H; **b**, R = 5-*t*Bu; **c**, R = 4,7-Me<sub>2</sub>

Die 2-(2-Propinyl)isoindoline **3** können nach einem Routineverfahren aus 1,2-Bis(brommethyl)benzol bzw. entsprechenden Derivaten und 2-Propinylamin durch cyclisierende *N*-Alkylierung hergestellt werden ( $\text{NEt}_3$ , Benzol, 1–8 d/Raumtemperatur)<sup>[6a]</sup>. Folgende  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) sind charakteristisch für **3**:  $\delta = 3.95$ –4.10 (s, 4H, benzyliche  $\text{CH}_2$ -Gruppen), 3.52–3.63 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, propargylische  $\text{CH}_2$ -Gruppen).

Thermolyse der Isoindoline **3** ( $500^\circ\text{C}/2 \times 10^{-6}$  Torr)<sup>[6]</sup> führt über die – nicht nachgewiesenen – 1*H*-Isoindole **1** zu den 2*H*-Isoindolen **2**. Neben  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten beweist die Diels-Alder-Reaktion mit *N*-(4-Methylphenyl)maleinsäureimid das Vorliegen der *o*-chinoiden Struktur **2**. Auch massenspektrometrisch werden aus **3** unter Abspaltung von Allen Isoindole gebildet.



**3a**, R = H (54%)

**3b**, R = 5-*t*Bu (57%)

**3c**, R = 4,7-Me<sub>2</sub> (43%)

**3d**, R = 5-CO*t*Bu (68%)

Nach Befunden zum Mechanismus der Retro-En-Reaktion<sup>[5]</sup> sollte der intramolekulare Wasserstofftransfer über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter Beteiligung einer Isoindolin-Methylengruppe und der CC-Dreifachbindung verlaufen. Die Aktivierung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch den Benzolring scheint für die Reaktion wesentlich zu sein. Seitenketten mit einer terminalen CC- oder CO-Doppelbindung sind nach vorläufigen Beobachtungen für

[\*] Prof. Dr. R. P. Kreher, N. Kohl

Lehrstuhl für Organische Chemie II, Abteilung Chemie der Universität Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[\*\*] Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindolinen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 21. Mitteilung: R. Kreher, K. J. Herd, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 305.