

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

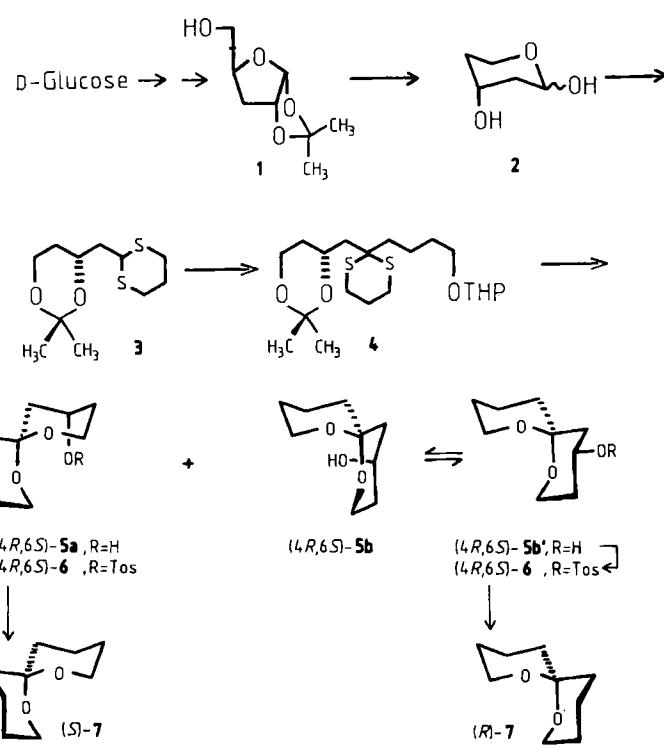
[*] Priv.-Doz. Dr. H. Redlich, Priv.-Doz. Dr. W. Francke
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] 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'**



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

Durch Entfernen der Hydroxygruppe in (4R,6S)-5a und (4R,6R)-5b' können die beiden reinen Enantiomere (S)-7 bzw. (R)-7 erhalten werden. Die diastereomeren Hydroxyspiroacetale (4R,6S)-5a und (4R,6R)-5b' sind chromatographisch an Silicagel (Ether/Petrolether) trennbar, wobei 5a, die Verbindung mit axialer Hydroxygruppe, erheblich mobiler ist^[10]. 5a reagiert in Pyridin mit Tosylchlorid nur sehr langsam zum Tosylat (4R,6S)-6 ($[\alpha]_D^{20} + 60.0$ ($c = 1.92$ in CDCl_3), Umsatz nach 3 d ca. 50%), während die Reaktion zum Diastereomer (4R,6R)-6 ($[\alpha]_D^{20} - 56.3$ ($c = 2.46$ in CDCl_3)) glatt verläuft. Die Breite des $^1\text{H-NMR}$ -Signals für 4-H in (4R,6S)-6 (400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, CDCl_3 , fünf Linien bei $\delta = 4.78$, Gesamtbreite 14.6 Hz entsprechend 2 x e:e und 2 x a:e) und in (4R,6R)-6 (neun Linien bei $\delta = 4.87$, Gesamtbreite 36.8 Hz, entsprechend 2 x a:a und 2 x a:e) bestätigt die Zuordnung, die indirekt auch die Konfiguration des jeweiligen Spirozentrums festlegt. Durch Eliminierung der Tosylgruppe^[11] (Ether, Al_2O_3 , 4 h für (4R,6S)-6; 3-4 d für (4R,6R)-6) und anschließende Hydrierung (zur abfiltrierten Etherlösung Et_3N (katalyt.), dann $\text{Pd/C}/\text{H}_2$, Gesamtausbeute jeweils >95%, gaschromatographisch bestimmt) können (S)-7 und (R)-7 mit einer optischen Reinheit von mehr als 95%^[12] 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]nonane^[5a] racemisiert 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan, durch Säurespuren katalysiert, relativ leicht^[13].

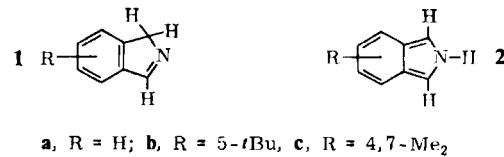
Eingegangen am 5. März,
ergänzt am 24. April 1984 [Z 742]

- [1] H. Redlich, B. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 412.
- [2] W. Francke: *Les Médiateurs 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] (4R,6S)-5a ($[\alpha]_D^{21} + 46$ ($c = 3.0$ in Pentan)) und (4R,6R)-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 (4R,6S)-5 bzw. (4R,6R)-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 2H-Isoindole**

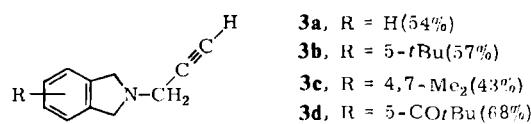
Von Richard P. Kreher* und Norbert Kohl
Professor Jan Thesing zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein einfaches Synthesekonzept, von Thesing et al. 1964 vorgestellt^[1a], ermöglichte die Herstellung von 1H-Isoindol 1a und stimulierte intensive Untersuchungen zum Nachweis^[1b] und zur Isolierung des tautomeren 2H-Isoindols 2a^[2]. Zur Herstellung von Lösungen von 2a für präparative Anwendungen ist die Base-induzierte 1,2-Eliminierung von Methansulfinsäure aus 2-Mesylisoindolinen besonders geeignet^[3]. Thermolyseverfahren^[2] 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 2H-Isoindolen durch thermische Retro-En-Reaktion^[4] von Isoindolinen 3, die am N-Atom eine Propinylgruppe tragen.



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 (NEt₃, Benzol, 1–8 d/Raumtemperatur)^[6a]. Folgende $^1\text{H-NMR}$ -Daten (60 MHz, CDCl_3) sind charakteristisch für 3: $\delta = 3.95\text{--}4.10$ (s, 4 H, benzylike CH_2 -Gruppen), 3.52–3.63 (d, $J = 2$ Hz, 2 H, propargylike CH_2 -Gruppen).

Thermolyse der Isoindoline 3 (500 °C/2 $\times 10^{-6}$ Torr)^[6] führt über die – nicht nachgewiesenen – 1H-Isoindole 1 zu den 2H-Isoindolen 2. Neben ^1H - 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.



Nach Befunden zum Mechanismus der Retro-En-Reaktion^[5] sollte der intramolekulare Wasserstofftransfer über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter Beteiligung einer Isoindolin-Methylengruppe und der CC-Dreifachbindung verlaufen. Die Aktivierung der 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.