

Prins-Reaktionen mit Arylaldehyden, 5. Mitt.¹:

Zur Umsetzung mit 2-Buten und mit Cyclohexen

Herfried Griengl*, Arnulf Mayer und Klaus Peter Geppert

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 8. Januar 1981. Angenommen 30. Januar 1981)

Prins Reactions of Arylaldehydes, V: On the Reaction with 2-Butene and with Cyclohexene

By reaction of 2-[(1*RS*, 2*RS*)-2-hydroxy-1-methyl-propyl]-2-phenyl-1,3-dithiane (**1a**) with *cis*-2-butene oxide, subsequent reduction and acetalization *c*-4,*t*-5-dimethyl-*r*-2,*c*-6-diphenyl-1,3-dioxane (**3a**) and *t*-4,*c*-5-dimethyl-*r*-2,*c*-6-diphenyl-1,3-dioxane (**3b**) were synthesized as model compounds. For the same purpose by aldol reaction of cyclohexanone and reduction (1*RS*, 2*SR*)-2[(*RS*)-hydroxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanol (**7a**), (1*RS*, 2*RS*)-2[(*SR*)-hydroxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanol (**8a**), and (1*RS*, 2*RS*)-2[(*RS*)-hydroxy-(4-nitrophenyl)methyl]cyclohexanol (**8b**), and by acetalization (2 α , 4 α , 4 $\alpha\beta$, 8 $\alpha\beta$)-2,4-bis(4-methoxyphenyl)hexahydro-4*H*-1,3-benzodioxin (**9a**) and (2 α , 4 α , 4 $\alpha\beta$, 8 $\alpha\beta$)-2,4-bis(4-nitrophenyl)hexahydro-4*H*-1,3-benzodioxin (**10b**) were obtained. From *Prins* reactions, starting with 2-butene **3a**, *c*-4,*c*-5-dimethyl-*r*-2,*c*-6-diphenyl-1,3-dioxane (**3c**), *r*-4,*t*-5-dimethyl-*c*-6-phenyl-1,3,2-dioxathiane-2,2-dioxide (**4**), and (2*Z*, 4*E*)-1,5-diphenyl-4-methyl-2,4-pentadien-1-on (**5**), and starting with cyclohexene (*E*)-3-(4-methoxybenzylidene)cyclohexenyl-4-methoxyphenyl ketone (**11**) have been isolated in low yields.

(Keywords: Addition reactions; 1,3-Diols; 1,3-Dioxanes)

Einleitung

Arylaldehyde können bei *Prins*-Reaktionen mit nucleophilen Olefinen wie Arylolefinen² oder Dienen³ als Carbonylkomponente eingesetzt werden. Ist die Alkenkomponente weniger reaktionsfreudig, so sind stärker saure Bedingungen notwendig. Wie am Beispiel der Reaktion von Benzaldehyd mit Cyclohexen gezeigt wurde, unterliegt in diesem Fall der Aldehyd auch einer säurekatalysierten *Cannizzaro*-Reaktion, was die Produktbildung beeinflusst⁴.

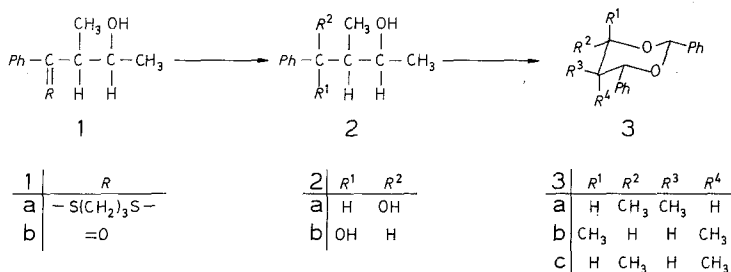
Die Frage, inwieweit ein elektronenziehender oder -drückender Substituent am Arylaldehyd oder der Einsatz eines acyclischen Monoolefins dieses Reaktionsbild verändert, war Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Ergebnisse und Diskussion

2-Buten als Olefinkomponente

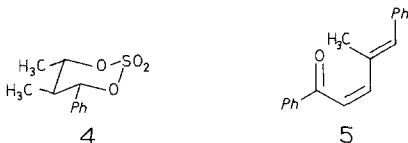
Erfahrungen aus der Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyclohexen^{1,4} zeigten, daß zur eindeutigen Strukturzuordnung der Komponenten des als komplex zu erwartenden Produktgemisches der *Prins*-Reaktion die unabhängige Synthese von Referenzverbindungen vorteilhaft ist. Dies insbesondere auch deshalb, weil bei der Reaktion Chiralitätszentren gebildet werden, so daß mit dem Auftreten von Diastereomeren zu rechnen ist.

Im vorliegenden Fall kann man zur Darstellung der Referenzverbindungen die stereospezifische Ringöffnung von Epoxiden durch Alkylolithiumverbindungen heranziehen: *cis*-1,2-Dimethyloxiran⁵ führt mit 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian^{6,7} stereospezifisch zum maskierten Aldol **1 a**, in dem die relative Konfiguration der Chiralitätszentren C-2 und C-3 dadurch festgelegt ist. Aus **1 a** werden über **1 b** mit LiAlH₄ die 1,3-Diole **2** als Diastereomergemisch erhalten, das durch Kristallisation in **2 a** und **2 b** trennbar ist. Umsetzung mit Benzaldehyd führt zu den 1,3-Dioxanen **3 a** und **3 b**.



Die relative Konfiguration der bei der Reduktion neu gebildeten Chiralitätszentren ist aus dem ¹H-NMR-Spektrum aus der Kopplungskonstante $J_{H-1,H-2}$ (in **2**), bzw. $J_{H-5,H-6}$ (in **3**) zu bestimmen, da die Diole **2** bevorzugt in der durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke begünstigten *synclinalen* Konformation vorliegen und sie unter Konfigurationserhalt in die 1,3-Dioxane **3** übergehen^{1,8}, deren Phenylringe eine diequatoriale Stellung einnehmen. Die größere Kopplungskonstante entspricht dabei in jedem Fall dem Diastereomeren mit antiperiplanarer Anordnung der beiden Wasserstoffatome. Diese Konfigurationsbestimmung sichert eine bereits früher von Coxon in anderem Zusammenhang getroffene Zuordnung⁹.

Die Umsetzungen von (*Z*)- und (*E*)-2-Buten mit einem Überschuß Benzaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure verliefen unbefriedigend. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde etwa 40% Umsatz erzielt, wobei chromatographisch aus dem komplexen Reaktionsgemisch aus (*Z*)-2-Buten das cyclische Sulfat **4** und das 1,3-Dioxan **3a**, aus (*E*)-2-Buten das Dioxan **3c** isoliert wurden. Weiters entstand in beiden Fällen das Dienon **5**.



Die sterische Zuordnung von **3c** ist aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Zahlenwerte im experimentellen Teil) durch Vergleich mit Literaturdaten¹⁰⁻¹² möglich. Auf Grund der Kopplungskonstanten ist die Stellung von H-4, H-5 und H-6 *axial-equatorial-axial*, CH_3 an C-4 steht demnach *equatorial*, in Übereinstimmung mit der chemischen Verschiebung. H-4 liegt bei überraschend tiefem Feld. Es dürfte dies, wie auch an anderen 5-Methyl-6-phenyl-1,3-dioxanen beobachtet wurde¹², auf den Ringstromeffekt des *equatorialen* Phenylringes an C-6 zurückzuführen sein, der durch eine *axiale* Methylgruppe an C-5 etwas aus der bevorzugten senkrechten Konformation¹³ verdreht wird.

In **5** weisen die Kopplungskonstanten der ungesättigten Protonen auf eine (2*Z*,4*E*)-Konformation hin, wobei der relativ geringe Wert der UV-Extinktion auf eine Verdrehung des Chromophors aus der planaren Anordnung hindeutet.

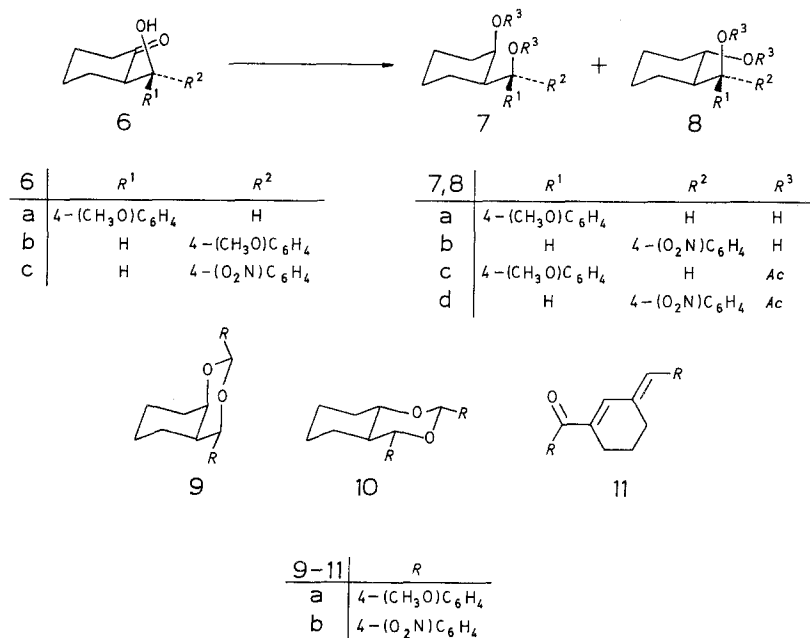
Die Bildung von **5** dürfte, ähnlich wie es bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyclohexen beobachtet wurde⁴, über Angriff eines durch *Cannizzaro*-Reaktion gebildeten Benzoylkations an — durch Addition von Benzaldehyd mit nachfolgender Eliminierung aus 2-Buten entstandenes — 2-Methyl-1-phenyl-1,3-butadien erfolgen. Für Redox-Vorgänge spricht auch das Auftreten von Benzylalkohol und 2-Butyl-benzylether unter den flüchtigen Nebenprodukten der Reaktion.

Substituierte Arylaldehyde

Um allfällige signifikante Substituenteneinflüsse auf den Verlauf der *Prins*-Reaktion von Benzaldehyd mit Cyclohexen feststellen zu können, wurden auch die Umsetzungen mit Anisaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd untersucht.

In diesem Fall ist eine Synthese von Referenzverbindungen über das Aldol **6** möglich¹⁴⁻¹⁶, die nach Reduktion zu den 1,3-Diolen **7** und **8** zu den 1,3-Dioxanen **9** und **10** führt. Die sterische Zuordnung ergibt sich durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit denjenigen der unsubstituierten Verbindungen¹. Auf eine Isolierung aller möglichen Stereoisomeren wurde verzichtet.

Die *Prins*-Reaktion in Gegenwart von Schwefelsäure zeigt ein ähnliches Bild, wie es bereits für Benzaldehyd beobachtet wurde. Wieder wird nach komplexer Reaktion neben 1,3-Dioxan **10** bzw. den Acetaten der Diole **8** das ungesättigte Keton **11** gebildet.



Im Gegensatz zur *Prins*-Reaktion von Arylaldehyden mit stärker nucleophilen Olefinen geben daher Umsetzungen mit schwächer aktivierten Alkenen stets komplexe Produktgemische. Ihre Untersuchung ermöglichte zwar Aufschlüsse zum Reaktionsmechanismus⁴, als präparatives Verfahren sind sie jedoch nicht oder nur eingeschränkt brauchbar.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts 2875.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach *Tottoli* (Büchi), unkorrigiert. IR: Beckman IR-33. UV: Beckman DB 2. NMR: Jeol C-60 H. Alle Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, δ in ppm (*TMS*). Dünnschichtchromatographie: Standardtechnik, Kieselgel GF₂₅₄ (Merck), Sichtbarmachung: UV (254 nm), 5proz. Lösung von Vanillin in konz. Schwefelsäure. Elementaranalysen: *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz. Der verwendete Petrolether (*PE*) hatte Sdp. 60—80 °C, soweit nicht anders angegeben.

2-[(1RS,2RS)-2-Hydroxy-1-methylpropyl]-2-phenyl-1,3-dithian (1a)

Zu 24,8 g (123 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian¹⁷ in 200 ml wasserfreiem *THF* tropft man unter Stickstoff bei -30°C die äquimolare Menge einer 1,5 bis 2 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan¹⁸ und rührt bei dieser Temp. 1,5 h. Hierauf versetzt man bei -78°C mit 8,85 g (123 mmol) *cis*-2-Butenoxid⁵, läßt die Temp. innerhalb von 5 bis 6 h auf 0°C ansteigen, hält über Nacht bei 0°C , gießt in 1,2 l Wasser, schüttelt viermal mit je 100 ml Chloroform aus und wäscht die vereinigten organischen Phasen anschließend zweimal mit 250 ml 10proz. Kalilauge und einmal mit 500 ml Wasser. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. werden 23,3 g (72% d. Th.) farblose Nadeln erhalten, Schmp. $87-88^{\circ}\text{C}$ (aus *PE*).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}_2$. Ber. C 62,64, H 7,51.

Gef. C 62,97, H 7,52.

NMR (CDCl_3): $\delta = 0,90$ (d, $J = 7,0$, CH_3), 1,06 (d, $J = 6,0$, CH_3), 1,7–2,3 (m, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{CH}$), 2,5–2,9 (m, $\text{S}-\text{CH}_2$), 3,8–4,3 (m, $\text{O}-\text{C}-\text{H}$), 7,2–7,5, 7,8–8,0 (m, Phenyl).

*(1RS,2RS,3RS)-2-Methyl-1-phenylbutan-1,3-diol (2a)*und *(1RS,2SR,3SR)-2-Methyl-1-phenylbutan-1,3-diol (2b)*

Eine Suspension von 16,0 g (59 mmol) 2-[(1RS,2RS)-2-Hydroxy-1-methylpropyl]-2-phenyl-1,3-dithian (**1a**), 40,7 g (150 mmol) Quecksilber(II)-chlorid und 15,0 g (70 mmol) Quecksilberoxid in 500 ml 90proz. Methanol wird unter starkem Rühren 45 min rückfließend erhitzt und anschließend filtriert. Den Rückstand wäscht man mit Ether, das Filtrat gießt man in 500 ml Wasser und schüttelt dreimal mit je 200 ml Ether aus. Die vereinigten etherischen Lösungen werden einmal mit 250 ml Wasser, einmal mit 250 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Ethers im Vak. und Trocknen bei 0,01 mbar über konz. Schwefelsäure gibt 6,0 g (57% d. Th.) grünliches Öl, das aus (2RS,3RS)-3-Hydroxy-2-methyl-1-phenylbutan-1-on (**1b**) und einer Verunreinigung mit größerem R_F -Wert (DC, *PE*/Ether 7:3) besteht.

Zur Reduktion tropft man unter Eiskühlung 5,1 g (29 mmol) dieses Öls in 20 ml wasserfreiem Ether zu einer Suspension von 2,28 g (60 mmol) LiAlH_4 in 30 ml Ether, rührt 1 h bei Raumtemp., versetzt anschließend vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser, löst den gebildeten Niederschlag durch Zugabe 10proz. Schwefelsäure, schüttelt die wäßrige Phase zweimal mit Ether aus und wäscht die vereinigten Etherphasen zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung und einmal mit Wasser. Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Ethers im Vak. gibt 3,6 g (68% d. Th.) Diastereomerenmischung von **2a** und **2b**, das durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/*PE* getrennt werden kann.

2a: Farblose Nadeln, Schmp. $89-90^{\circ}\text{C}$, NMR in Übereinstimmung mit Lit.⁸.

2b: Farblose Nadeln, Schmp. 108°C , NMR in Übereinstimmung mit Lit.⁸.

c-4,t-5-Dimethyl-r-2,c-6-diphenyl-1,3-dioxan (3a)

1,07 g (6,1 mmol) (1RS,2RS,3RS)-2-Methyl-1-phenylbutan-1,3-diol (**2a**) und 0,68 g (6,4 mmol) Benzaldehyd werden in Gegenwart einer katalytischen Menge Toluol-4-sulfonsäure Monohydrat in *PE*, Sdp. $40-60^{\circ}\text{C}$, 1 h rückfließend am Wasserabscheider erhitzt. Hierauf schüttelt man mit 30proz. Natriumhydrogensulfit-Lösung, wäscht mit gesättigter Natriumchloridlösung

und mit Wasser und erhält nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des *PE* im Vak. **3a** in praktisch quant. Ausb., farblose Nadeln, Schmp. 87,5—88,5 °C (aus Methanol/Wasser).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 80,56, H 7,51.

Gef. C 80,64, H 7,38.

NMR (CDCl_3): $\delta = 0,64$ (d, $J = 7,0$, CH_3 -5), 1,33 (d, $J = 7,0$, CH_3 -4), 3,70 (dq, $J = 7,0$; 10,0, H-4), 4,30 (d, $J = 10,0$, H-6), 5,67 (s, H-2), 7,3 (m, Phenyl).

t-4, c-5-Dimethyl-r-2, c-6-diphenyl-1,3-dioxan (3b)

In gleicher Weise gibt (1*RS*, 2*SR*, 3*SR*)-2-Methyl-1-phenylbutan-1,3-diol (**2b**) in praktisch quant. Ausb. **3b**, farblose Tafeln, Schmp. 63—64 °C (aus Methanol/Wasser).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 80,56, H 7,51.

Gef. C 80,34, H 7,55.

NMR (CDCl_3): $\delta = 0,95$ (d, $J = 7,0$, CH_3 -5), 1,60 (d, $J = 7,0$, CH_3 -4), 4,13 (q, $J = 7,0$, H-4), 5,25 (d, $J = 2,5$, H-6), 5,88 (s, H-2), 7,3 (m, Phenyl).

(2*RS*)-2-[(*SR*)-Hydroxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanon (**6b**)

Umsetzung von Cyclohexanon mit 4-Methoxybenzaldehyd führt nicht nur zu (2*RS*)-2-[(*RS*)-Hydroxy(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanon (**6a**)¹⁴, Schmp. 120—121,5 °C (Lit.¹⁴ 119—120 °C), sondern es wird bei Umkristallisation aus *PE* auch etwa 10% **6b** erhalten, farblose Kristalle, Schmp. 73—74 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 71,77, H 7,74.

Gef. C 71,95, H 7,81.

NMR (CDCl_3): $\delta = 1,2$ —2,2 (m, $\text{C}-\text{CH}_2$), 2,2—2,9 [m, $\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2$, $\text{C}(=\text{O})-\text{CH}$], 3,85 (s, OCH_3), 3,95 (d, $J = 2,5$, OH), 4,80 (dq, $J = 2,5$; 8,5, H^a), 7,35 (AA'BB', Phenyl).

(1*RS*, 2*SR*)-2-[(*RS*)-Hydroxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanol (**7a**)

In einer Apparatur zur Heißeextraktion werden innerhalb von 10 h 10,78 g (46 mmol) (2*RS*)-2-[(*RS*)-Hydroxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanon (**6a**)¹⁴ durch den unter Rückfluß siedenden Ether einer gerührten Suspension von 2,72 g (71,6 mmol) LiAlH_4 gelöst und so der Umsetzung zugeführt. Hierauf versetzt man unter Eiskühlung vorsichtig, vorerst tropfenweise, mit 150 ml Wasser und bringt mit etwa 30 ml 10proz. Schwefelsäure auf *pH* 5. Abtrennen der Etherphase, dreimaliges Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Ether, Waschen der vereinigten etherischen Lösungen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Ethers im Vak. gibt 9,83 g (90% d. Th.) Diastereomergemisch **7a** und **8a**, aus dem durch Kristallisation aus Methylenchlorid/*PE* 6,56 g (60% d. Th.) **7a** erhalten werden, farblose Nadeln, Schmp. 107—108 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71,25, H 8,48.

Gef. C 71,39, H 8,31.

NMR (CDCl_3): $\delta = 1,2$ —2,0 (m, CH_2), 3,82 (s, OCH_3), 4,17 (breites s, H^1), 4,95 (breites s, H^2), 7,10 (AA'BB', Phenyl).

(1RS,2SR)-2[(RS)-Acetoxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexylacetat (7c)

Aus **7a** mit Pyridin/Essigsäureanhydrid, Ausb. quant., farblose Tafeln, Schmp. 79—80 °C (aus Chloroform/*PE*).

$C_{18}H_{24}O_5$. Ber. C 67,00, H 7,48.
Gef. C 66,92, H 7,42.

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2—2,0 (m, CH_2), 2,0 (s, CH_3), 2,07 (s, CH_3), 3,78 (s, OCH_3), 4,45 (m, H^1), 5,53 (d, J = 8,0, H^2), 7,12 (AA'BB', Phenyl).

IR ($CHCl_3$): 1730 cm^{-1} (C=O).

(1RS,2RS)-2[(SR)-Hydroxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanol (8a)

665 mg Sirup aus der eingeeengten Mutterlauge der Kristallisation von **7a** geben bei PSC (Kieselgel: 60 F₂₅₄; Chloroform/Ether 9:1) 204 mg **8a** als die am weitesten laufende Substanzzone, farblose feine Kristalle, Schmp. 78—79 °C (aus Ether/*PE*).

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71,25, H 8,48.
Gef. C 71,45, H 8,37.

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,8—2,1 (m, CH_2), 3,50 (dt, schlecht aufgelöst, J = 10,0; 5,0, H^1), 4,89 (breites s, H^2), 7,10 (AA'BB', Phenyl).

(1RS,2RS)-2[(RS)-Hydroxy-(4-nitrophenyl)methyl]cyclohexanol (8b)

Man versetzt 1,13 g (4,5 mmol) (2*RS*)-2-[(*SR*)-Hydroxy-(4-nitrophenyl)methyl]cyclohexanon (**6c**)¹⁶ in 100 ml Essigsäureethylester mit 380 mg (10 mmol) $NaBH_4$ in 5 ml Wasser und rührt 45 min bei Raumtemp., trennt die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 40 ml 10proz. Natriumchloridlösung, trocknet über Na_2SO_4 und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. 1,05 g (93% d. Th.) **8b**, schwach gelbliche Kristallnadeln, Schmp. 123—124 °C (aus Methanol).

$C_{13}H_{17}NO_4$. Ber. C 62,13, H 6,82, N 5,58.
Gef. C 62,47, H 7,17, N 5,64.

NMR (Pyridin): δ = 0,6—2,4 (m, CH_2), 3,5—4,0 (m, H^1), 5,45 (d, J = 7,0, H).

(1RS,2RS)-2[(SR)-Acetoxy-(4-nitrophenyl)methyl]cyclohexylacetat (8d)

Aus **8b** mit Pyridin/Essigsäureanhydrid, Ausb. 90% d. Th., farblose Kristalle, Schmp. 85—86 °C (aus Ethanol/Wasser).

$C_{17}H_{21}NO_6$. Ber. C 60,86, H 6,31, N 4,18.
Gef. C 60,90, H 6,25, N 4,20.

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,0—2,1 (m, CH_2), 2,03 (s, CH_3), 2,09 (s, CH_3), 4,3—5,0 (m, H^1), 6,03 (d, J = 6,0, H^2), 7,81 (AA'BB', Phenyl).

IR ($CHCl_3$): 1730 cm^{-1} (C=O).

(2\alpha,4\alpha,4a\beta,8a\beta)-2,4-Bis(4-methoxyphenyl)hexahydro-4H-1,3-benzodioxin (9a)

1,7 g (7,2 mmol) (1*RS*,2*SR*)-2[(*RS*)-Hydroxy-(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanol (**7a**) und 0,98 g (7,0 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd werden in Gegenwart einer katalytischen Menge Toluol-4-sulfonsäure Monohydrat in *PE*, Sdp. 35—45 °C/Methylenchlorid 9:1 29 h rückfließend am Wasserabscheider erhitzt. Hierauf schüttelt man mit 50 ml 5proz. Natronlauge und anschließend

mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. 1,59 g (62% d. Th.) farblose Kristallnadeln, Schmp. 101—102 °C (aus *PE*/Chloroform 10:1).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 74,49, H 7,66.

Gef. C 74,47, H 7,51.

NMR (CDCl_3): $\delta = 1,0\text{--}2,1$ (m, CH_2 , CH-4 a), 3,85 (s, OCH_3), 4,24 (d, $J = 1,0$, H-8 a), 5,05 (d, $J = 2,0$, H-4), 5,73 (s, H-2), 7,34 (AA'BB', Phenyl).

(2 α , 4 α , 4 $\alpha\alpha$, 8 $\alpha\beta$)-2,4-Bis(4nitrophenyl)hexahydro-4 H-1,3-benzodioxin (**10b**)

1,0 g (4 mmol) (1*RS*, 2*RS*)-2[(*RS*)-Hydroxy-(4-nitrophenyl)methyl]cyclohexanol (**8b**) und 0,6 g (4 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 20 ml Methylenchlorid werden in Gegenwart einer katalytischen Menge Toluol-4-sulfonsäure Monohydrat 24 h rückfließend erwärmt, wobei sich am Kühler Wassertropfen abscheiden. Anschließend verdünnt man mit 30 ml Methylenchlorid, schüttelt je einmal mit 30 ml 5proz. Natronlauge und 30 ml Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. 1,55 g (Ausb. quant.) **10b**, farblose Nadeln, Schmp. 142—143 °C (aus Ethanol/Wasser).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 62,49, H 5,25, N 7,29.

Gef. C 62,73, H 5,40, N 7,01.

NMR (CDCl_3): $\delta = 0,9\text{--}2,2$ (m, CH_2 , CH-4 a), 3,6—4,0 (m, H-8 a), 4,68 (d, $J = 9,5$, H-4), 5,94 (s, H-2), 7,9 (AA'BB', Phenyl).

Prins-Reaktionen

1. Umsetzungen von Benzaldehyd mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten

In einem Glasautoklaven wurde bei —78 °C 170 ml (1,66 mol) Benzaldehyd portionsweise mit insgesamt 21,4 ml (0,33 mol) konz. Schwefelsäure versetzt und anschließend 37,3 g (0,66 mol) (*Z*)- oder (*E*)-2-Buten einkondensiert. Nach dem Verschließen hielt man entweder 5 d bei Raumtemp. oder 30 d bei —20 °C. Hierauf wurde das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch mit Ether verdünnt und mit 4proz. Natronlauge, 30proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung, 4proz. Natronlauge und 10proz. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt.

Umkondensieren bei 0,1 mbar und 50 °C Badtemp. in eine auf —78 °C gehaltene Vorlage gab als flüchtige Umsetzungsprodukte 2-Butanol, Benzylalkohol und *sec*-Butylbenzylether. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Merck) aufgetrennt und gab aus (*Z*)-2-Buten **4** (7% d. Th.), **3a** (13% d. Th.) und **5** (2% d. Th.), aus (*E*)-2-Buten **3c** (25% d. Th.) und **5** (10% d. Th.).

r-4, *t*-5-Dimethyl-*c*-6-phenyl-1,3,2-dioxathian-2,2-dioxid (**4**)

Farblose Kristalle, Schmp. 114 °C (aus Methylenchlorid/*PE*).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 54,53, H 5,82, S 13,23.

Gef. C 54,20, H 5,91, S 13,07.

NMR (CDCl_3): $\delta = 0,72$ (d, $J = 7,0$, CH_3 -5), 1,48 (d, $J = 7,0$, CH_3 -4), 1,9—2,5 (m, H-5), 4,78 (dq, $J = 7,0$; 10,0, H-4), 5,33 (d, $J = 10,0$, H-6), 7,36 (s, Phenyl).

IR (CCl_4): 1190 und 1410 cm^{-1} ($\text{—SO}_2\text{—}$).

c-4, *c*-5-Dimethyl-*r*-2, *c*-6-diphenyl-1,3-dioxan (**3c**)

Farblose Kristalle, Schmp. 95–96 °C (aus Ether/PE).

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber. C 80,56, H 7,51.

Gef. C 80,64, H 7,80.

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,80 (d, J = 7,0, CH_3 -5), 1,32 (d, J = 7,0, CH_3 -4), 4,25 (dq, J = 2,0; 7,0, H-4), 5,10 (d, J = 2,5, H-6), 5,72 (s, H-2), 7,3 (m, Phenyl).

(2Z, 4E)-1,5-Diphenyl-4-methyl-2,4-pentadien-1-on (**5**)

Blaßgelbe feine Nadeln, Schmp. 156–157 °C (aus Methylenchlorid/PE).

$C_{18}H_{16}O$. Ber. C 87,16, H 6,50.

Gef. C 87,90, H 6,21.

NMR ($CDCl_3$): δ = 2,0 (d, J = 1,8, CH_3 -4), 5,15 (q, J = 1,8, H-5), 6,97 (s, Phenyl), 7,0–7,4 (m, Phenyl und H-3), 7,45 (d, J = 1,6, H-2).

IR (CCl_4): 1620, 1640 (C=C), 1685 cm^{-1} (C=O).

UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 230 (4,0, sh), 320 (4,1).

2. Umsetzung von 4-Methoxybenzaldehyd mit Cyclohexen

27,2 g (200 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd, 4,0 (40 mmol) konz. Schwefelsäure und 2,4 g (40 mmol) Eisessig wurden unter Rühren langsam mit 3,3 g (40 mmol) Cyclohexen versetzt und unter Stickstoff 17 h bei 60 °C gehalten. Nach Entfernen alles Flüchtigen bei 1,5 mbar und 100 °C Badtemp. verblieb ein dunkel gefärbter Rückstand. Behandeln mit Ether und Einengen der etherischen Lösung gab 1,7 g (13% d. Th.) **11**.

(E)-3-(4-Methoxybenzyliden)-cyclohexenyl-4-methoxyphenylketon (**11**)

Gelbe Kristalle, Schmp. 165–166 °C (aus Benzol).

$C_{22}H_{22}O_3$. Ber. C 80,00, H 6,64.

Gef. C 79,87, H 6,49.

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,6–2,0 (m, CH_2), 2,8–3,1 (m, =C– CH_2), 3,85 (s, OCH_3), 7,25 (AA'BB', Phenyl), 7,85 (s, CH).

IR ($CHCl_3$): 1670 cm^{-1} (C=O).

UV ($CHCl_3$): λ_{max} (log ϵ) = 245 (4,3), 358 (4,4).

3. Umsetzung von Nitrobenzaldehyd mit Cyclohexen

Zu 7,55 g (50 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd, 57 ml (1 mol) Eisessig und 5,5 ml (0,1 mol) konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren langsam 5 ml (50 mmol) Cyclohexen gegeben und 24 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Verdünnen mit Ether wurde mit 4proz. Natronlauge, Wasser, 30proz. Natrium-hydrogensulfatlösung und 10proz. Natrium-hydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Dünnschichtchromatogramm in 3 Laufmitteln (Dibutylether; Diisopropylether; Chloroform/Methanol 95:5) zeigt die Anwesenheit von **8d** und **10b**. Auf eine weitere präparative Aufarbeitung wurde verzichtet.

Literatur

- 1 4. Mitt.: Griengl, H., Nowak, P., Mh. Chem. **109**, 11 (1978).
- 2 Griengl, H., Geppert, K. P., Mh. Chem. **107**, 421 (1976).
- 3 Griengl, H., Geppert, K. P., Mh. Chem. **107**, 675 (1976).

- ⁴ *Griengl, H., Nowak, P.*, Mh. Chem. **108**, 407 (1977).
- ⁵ *Pasto, D. J., Cumbo, Ch. C.*, J. Org. Chem. **30**, 1271 (1965).
- ⁶ *Seebach, D.*, Synthesis **1969**, 17.
- ⁷ *Vedjes, E., Fuchs, P. L.*, J. Org. Chem. **36**, 366 (1971).
- ⁸ *Fremaux, B., Davidson, M., Hellin, M., Coussemant, F.*, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 4243.
- ⁹ *Coxon, J. M., Hii, G. S. C.*, Aust. J. Chem. **30**, 835 (1977).
- ¹⁰ *Eliel, E. L., Knoeber, M. C.*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3444 (1968).
- ¹¹ *Anteunis, M. J. O., Tavernier, D., Borremans, F.*, Heterocycles **4**, 293 (1976).
- ¹² *Bocard, C., Hellin, M., Davidson, M., Coussemant, F.*, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 490.
- ¹³ *Eliel, E. L.*, Angew. Chem. **84**, 779 (1972).
- ¹⁴ *Billimoria, J. D.*, J. Chem. Soc. (London) **1955**, 1126.
- ¹⁵ *Kresze, G. K., Gnauk, B.*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 174 (1956).
- ¹⁶ *Stiles, M., Winkler, R. R., Chang, Y., Traynor, L.*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3337 (1964).
- ¹⁷ *Seebach, D., Erickson, B. W., Singh, G.*, J. Org. Chem. **31**, 4303 (1966).
- ¹⁸ *Schöllkopf, U.*, in: Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 87. Stuttgart: G. Thieme. 1970.