

Ringdeformationen und rotamerer Verhalten des Phenylrestes in 2,2-disubstituierten 1,3-Dioxanen**

Gezielte Konformationsänderungen an cyclischen Systemen,
4. Mitt.

Von

Elisabeth Langer und Harald Lehner*

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1975)

Ring Distorsions and Rotameric Behaviour of the Phenyl Group in 2,2-disubstituted-1,3-Dioxanes

Introduction of substituents in position 2 of 1,3-dioxanes decreases the torsional angles of the $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ moiety ($\varnothing_{4,5}$, $\varnothing_{5,6}$) indicating an enhanced flattening in this part of the molecule. In geminally substituted 2-alkyl-2-phenyl-1,3-dioxanes the phenyl group is *axial*, and *gonal* with respect to the rotameric state, while in ortho-substituted derivatives, e.g. 2-methyl-2-(o-methylphenyl)-1,3-dioxane the *axial* phenyl ligand assumes an intermediate rotameric position. The *axial* preference is not influenced by intramolecular dipole—dipole interaction generated by a p-substituent in the phenyl group as is shown for various 2-methyl-2-(p-substituted-phenyl)-1,3-dioxanes.

Einleitung

Dem rotameren Verhalten sphärisch nicht symmetrischer Liganden an homo- und heterocyclischen Ringsystemen ist im Zusammenhang mit der Entwicklung und Verfeinerung der konformationsanalytischen Methoden erhöhtes Interesse entgegengebracht worden. Unter dem Aspekt der kinetischen und thermodynamischen Behinderung der Drehbarkeit¹ um die Aryl-C-Einfachbindung wurde in letzter Zeit das Verhalten des Phenyl-Liganden eingehender studiert²⁻⁸. Dabei hat sich gezeigt, daß die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen

* Herrn Prof. Dr. K. Kratzl zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen bei der Tagung des Vereins Österreichischer Chemiker in Wien am 20. März 1975.

Rotameren manchmal beträchtlich sind, so daß man in diesen Fällen mit einer nahezu vollständigen Besetzung *eines* Rotameren rechnen kann. Eine zusätzliche Vereinfachung derartiger Untersuchungen ergibt sich aus den dem Phenyl-Liganden inhärenten Nachweismöglichkeiten:

Die diamagnetische Anisotropie des aromatischen Ringes⁹ bedingt konformationsabhängige Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen

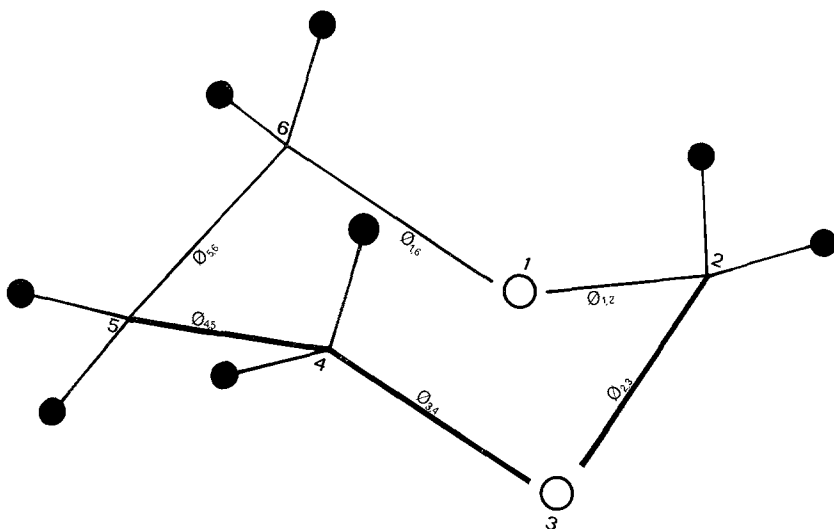


Abb. 1. Torsionswinkel ($\varnothing_{i,j}$) und Bezifferung im 1,3-Dioxan

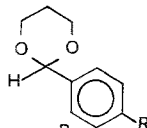
anderer Protonen im $^1\text{H-NMR}^{2,8}$, deren Deutung freilich nur dann relevant ist, wenn die Ringgeometrie selbst durch die Konformation des Liganden nicht beeinflusst wird.

Kürzlich haben wir über rotamere 2-Phenyl-1,3-dithiane berichtet⁸. Wegen der Abflachung im S-1—C-2—S-3-Teil und des relativ großen C—S-Abstandes (1,8 Å)¹⁰ konnte eine gesonderte Untersuchung der Ringgeometrie — auch bei Anwesenheit *axialer* Substituenten in Stellung 2 — unterbleiben. Bei 2-substituierten 1,3-Dioxanen ist eine derartige Betrachtungsweise a priori nicht zulässig, obwohl bekannt ist, daß äquatoriale Substituenten in Stellung 2 keine Verzerrung des Stammkörpers verursachen¹¹. Die im Vergleich zum Cyclohexan und 1,3-Dithian geänderte Ringgeometrie des 1,3-Dioxans manifestiert sich in einer Zunahme der Torsionswinkel $\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{2,3}$ (63°) und einer Abnahme von $\varnothing_{4,5}$ und $\varnothing_{5,6}$ (55°)¹². Bedingt durch die damit verbundene Verkürzung der interatomaren Abstände H-2 *a*—H-4 *a* und H-2 *a*—H-6 *a* resultiert daraus eine verstärkte 1,3-*diaxiale* Wechselwirkung (s. Abb. 1).

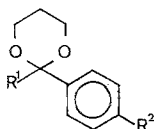
Beim Ersatz von H-2 *a* bzw. H-4 *a* durch Alkyl oder Aryl wird diese zusätzlich vergrößert, weshalb eine Spannungsrelaxation zu erwarten ist, die zu einer Verlängerung dieser Distanzen und damit zu einer Änderung der Ringgeometrie führen sollte^{13, 14, 15}. Derartige Ringdeformationen sind in vielerlei Hinsicht von großem Interesse¹⁶⁻¹⁸.



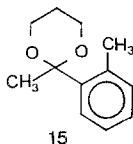
	R ¹	R ²
1	H	H
2	CH ₃	H
3	CH ₃	i-C ₃ H ₇
4	CH ₃	t-C ₄ H ₉



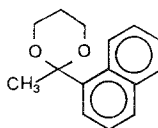
	R
5	H
6	Cl
7	CH ₃



	R ¹	R ²
8	CH ₃	H
9	CH ₃	CH ₃
10	CH ₃	Cl
11	CH ₃	Br
12	CH ₃	OCH ₃
13	C ₂ H ₅	H
14	t-C ₄ H ₉	H



15



16

Eine Vielzahl bei der Bestimmung der freien Konformationsenthalpie von Liganden beobachteter „Anomalien“ konnte auf eine geänderte Ringgeometrie des *axial*- bzw. *äquatorial*-substituierten Isomeren zurückgeführt werden¹⁶⁻¹⁸. Da bei solchen Studien häufig ein Zweitsubstituent als „holding-group“ Verwendung findet, kann eine Spannungsrelaxation — je nach Stellung des Zweitsubstituenten — durch diesen mehr oder weniger behindert sein („Buttressing-Effekt“). Dies führt zu unterschiedlichen Werten für die freien Konformationsenthalpien ein und desselben Liganden.

In 2,2-disubstituierten 1,3-Dioxanen *muß* einer der beiden Liganden die *axiale* Lage einnehmen, sofern das Ringsystem nicht in einer

flexiblen Konformation vorliegt. Das Ziel der vorliegenden Mitteilung war es, die dadurch hervorgerufenen Ringverzerrungen quantitativ zu erfassen. Im Zusammenhang damit sollte auch die Aussagekraft verschiedener Nachweismöglichkeiten bezüglich des rotameren Verhaltens der Phenylgruppe (Konformationen A—D, s. Abb. 2) untersucht werden. Im 1,3-Dioxan bevorzugen stark polare Substituenten unter Umständen die *axiale* gegenüber der (sterisch begünstigten) *äquatorialen* Lage^{13, 16, 20}.

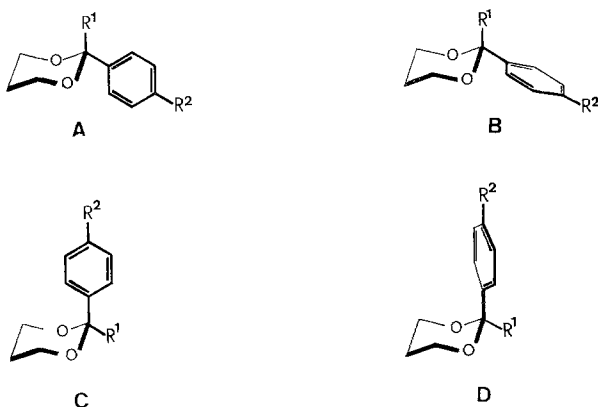


Abb. 2. Konformere 2-Alkyl-2-phenyl-1,3-dioxane A—D

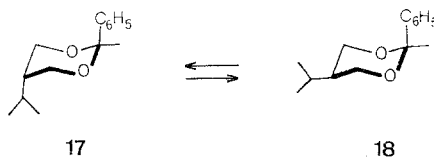
Deshalb war es von Interesse, durch Einführen polarer Reste in die *p*-Stellung des Phenylringes zu klären, inwieweit Dipol—Dipol-Wechselwirkungen die Population der Konformeren beeinflussen.

Konformationsgleichgewichte

Für die aufgezeigte Problematik ist die Klärung der Frage nach der konformativen Homogenität der *geminal* substituierten 1,3-Dioxane **3**, **4** und **8—16** wesentlich. Das Vorliegen energetisch ungleicher Konformerer ergäbe nämlich einen zeitgemittelten Einfluß der Substituenten auf die Ringgeometrie. Die Folge davon wäre eine — der Population beider Konformerer entsprechende — Mittelung der Torsionswinkel. Darüber hinaus würde die Anwesenheit zweier Konformerer im schnellen Gleichgewicht in den Dioxanen **3**, **4** und **8—16** die Ermittlung des rotameren Zustandes des Phenylliganden komplizieren.

Aus einem Vergleich der *vicinalen* Kopplungskonstanten, insbesondere J_{4a-5a} (12,4 Hz) und J_{4e-5e} (1,3 Hz), von **2** (dessen konformative Homogenität als gesichert gelten kann) mit denen der *geminal* disubstituierten 1,3-Dioxane **4**, **8**, **13**, **14** und **16** (s. Tab. 1) folgt, daß dieses

Konformationsgleichgewicht in allen Fällen zu $> 90\%$ auf der Seite eines Konformeren liegt, d. h. $\Delta G > 1,3$ kcal angesetzt werden kann. Auch die weitgehende Invarianz der chemischen Verschiebungen der *axialen* (1,99—2,16 ppm) bzw. *äquatorialen* (1,10—1,23 ppm) Protonen an C-5 (s. Tab. 2 und 3) erhärtet diesen Befund. Die geringfügigen Änderungen bei den Alkyl- gegenüber den Aryl-1,3-dioxanen sind zweifellos dem Einfluß des Phenyl- bzw. Naphthylliganden zuzuschreiben (s. unten).



Eine weitere Bestätigung dieses Ergebnisses erhält man aus der Äquilibriumierung des *cis*- und *trans*-Isomeren **17** und **18**. Aus $\Delta G_{5\text{-Isopropyl}} \sim 1,2$ kcal und den gleichen chemischen Verschiebungen der Methylgruppen an C-2 (1,33 ppm; die Resonanz erweist sich als konformationsempfindlich, s. unten) ergibt sich auch die energetische Bevorzugung von *axialem* gegenüber *äquatorialem* Phenyl in **8** mit $\Delta G > 1,2$ kcal* (vgl. auch ^{21, 22}).

Im Gegensatz zu den oben behandelten Verbindungen steht das 2-Methyl-2-isopropylderivat **3**: Es ist konformativ *nicht* homogen. Aus den aktuellen *vicinalen* Kopplungskonstanten $\bar{J}$ (s. Tab. 1) erhält man mit

$$\bar{J} = x \cdot J_{i,j}^M + (1 - x) \cdot J_{i,j}^N$$

worin M und N die beiden im schnellen Gleichgewicht befindlichen Konformeren bedeuten, eine Besetzung von 75 : 25. Die Kopplungskonstanten $J_{i,j}^M$ bzw. $J_{i,j}^N$ wurden dabei mit denen von **4** gleichgesetzt. Die erhaltenen Besetzungszahlen stellen daher grobe Abschätzungen dar²³. Zusammen mit der Resonanzlage der Methylgruppe von **3** (1,22 ppm, s. Tab. 5) bedeutet das ein Überwiegen des Konformeren mit *axialer* Isopropylgruppe!

Ringgeometrie

Bezüglich des Einflusses zweier *geminaler* Substituenten (bzw. eines *axialen* Phenylliganden) auf die Ringgeometrie sind die vorhandenen röntgenographischen Daten^{24, 25} keineswegs schlüssig: Die untersuchten Verbindungen besitzen auch an anderen Ringpositionen Alkylgruppen,

* Für 2*r*-Phenyl-2,4-*trans*-dimethyl-1,3-dioxan wurden 2,4 kcal/Mol ermittelt²¹.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten J (Hz)*, R -Werte ($R_{4,5} = R_{5,6}$) und Torsionswinkel ($\varnothing_{4,5} = \varnothing_{5,6}$) der 1,3-Dioxane 3-5, 8 und 13, 14 und 16

	5	8	13	16	3**	4	14	2 ¹¹
J^2								
J_{4a-4e}	— 11,3	— 11,1	— 10,7	— 10,2	— 11,2	— 11,3	— 10,9	— 11,7
J_{5a-5e}	— 13,2	— 12,9	— 12,6	— 12,7	— 12,7	— 13,3	— 12,9	— 13,3
J^3								
<i>trans</i>								
J_{4a-4a}	12,2	12,9	12,5	12,5	9,2	12,5	12,1	12,4
J_{4e-5e}	1,2	1,1	1,2	1,5	3,9	0,8	0,8	1,3
<i>cis</i>								
J_{4a-5e}	2,5	2,8	2,6	2,8	3,5	3,1	2,8	2,6
J_{4e-5a}	4,8	5,3	5,3	5,5	4,8	5,0	5,2	5,0
$R_{4,5}$	1,84	1,73	1,73	1,69	1,58	1,64	1,61	1,80
$\varnothing_{4,5}$	55,5°	54,6°	54,6°	54,2°	53,1°	53,7°	53,4°	55,2°

* Die J^5 -Kopplung J_{4e-6e} liegt zwischen 1,8 und 2,5 Hz.

** Konformativ inhomogen, s. Text.

denen ein zusätzlicher Effekt auf die Geometrie zugeschrieben werden muß. Selbst bei 2-monosubstituierten Derivaten ist dieser Einfluß relativ groß.

So ergibt sich beim Übergang von 2-(p-Bromphenyl)-1,3-dioxan ($\varnothing_{4,5} = 55^\circ$)¹³ zum 2-(p-Bromphenyl)-*cis*-4-*cis*-6-dimethyl-1,3-dioxan ($\varnothing_{4,5} = 53,2^\circ$)²⁶ eine Differenz der Torsionswinkel von nahezu 2° .

Für die Bestimmung der Geometrie des 1,3-Dioxanringes in Abhängigkeit von Zahl und Art der Substituenten in Stellung 2 haben wir das *Lambert—Buys*-Kriterium^{27, 28} (*R*-Wert-Methode) herangezogen. Seine Leistungsfähigkeit wurde an Hand zahlreicher Ringsysteme demonstriert^{11, 28–30}. Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich der Torsionswinkel $\varnothing_{i,j}$ eines $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{CH}_2\text{CHX}-$ Fragments aus den *vicinalen* Kopplungskonstanten bestimmen. $R_{i,j}$ ist definiert als^{27, 28}

$$R_{i,j} = \frac{J_{\text{trans}}}{J_{\text{cis}}}$$

und mit dem Torsionswinkel $\varnothing_{i,j}$ durch die Beziehung^{27, 28}

$$\cos^2 \varnothing_{i,j} = \frac{3}{2 + 4 R_{i,j}}$$

verknüpft. Aus den *AA'BB'CD*-Spinsystemen des $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ Fragments in **3–5**, **8**, **13**, **14** und **16** erhält man aus Symmetriegründen zwei idente *R*-Werte ($R_{4,5} = R_{5,6}$) bzw. Torsionswinkel ($\varnothing_{4,5} = \varnothing_{5,6}$):

$$R_{4,5} = R_{5,6} = \frac{J_{4a,5a} + J_{4e,5e}}{J_{4a,5e} + J_{4e,5a}}$$

Die ungefähren Parameter wurden den aktuellen NMR-Spektren entnommen, und die Analysen mit Hilfe eines Computerprogramms (LAOCOON III)³¹ durchgeführt. Die erhaltenen Kopplungskonstanten, *R*-Werte und Torsionswinkel finden sich in Tab. 1, die chemischen Verschiebungen in den Tab. 2 und 3.

Aus den Daten der Tab. 1 ist ersichtlich, daß die Einführung eines Zweitsubstituenten in Stellung 2 des 1,3-Dioxans die Torsionswinkel $\varnothing_{4,5}$ ($\varnothing_{5,6}$) um 1 – 2° erniedrigt. Daraus resultiert eine Abflachung im C-4—C-5—C-6-Teil des Heterocyclus. Dies ist zwanglos als Folge einer Drehung der *axialen* Protonen in Stellung 4 und 6 *aus* dem Ringinneren (Verminderung der 1,3-diaxialen Wechselwirkung mit dem Substituenten in Stellung 2, Reflexeffekt)³² interpretierbar.

Eine Relaxation der 1,3-*diaxialen* Spannung kann ebenso durch einen gleichartigen Vorgang in Stellung 2 erfolgen: Hier ist die Drehung des

axialen Liganden aus dem Ringinneren von einer Verminderung der Torsionswinkel $\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{2,3}$ begleitet. Das von uns angewandte Verfahren (*R*-Wert-Methode) liefert freilich keine Aussage über die Geometrie des O-1—C-2—O-3-Fragments. Es darf jedoch erwartet werden, daß ein „Ausweichen“ des *axialen* Liganden bei Vergrößerung des (*äquatorialen*) Zweitsubstituenten durch verstärkte Ligand—Ligand-

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen (ppm) für die Protonen an C-4 (C-6) und C-5 der 1,3-Dioxane **2—6** (100 MHz, 5proz. Lösungen in CS₂)

δ/Nr.	2	3*	4	5	6
4 <i>a</i>	3,62	3,82	3,89	3,88	3,86
4 <i>e</i>	4,00	3,71	3,70	4,18	4,16
5 <i>a</i>	1,98	1,73	1,99	2,16	2,16
5 <i>e</i>	1,23	1,40	1,18	1,35	1,35

* Konformativ inhomogen, s. Text.

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen (ppm) für die Protonen an C-4 (C-6) und C-5 der 1,3-Dioxane **8, 9** und **11—16** (100 MHz, 5proz. Lösungen in CS₂)

	8	9	11	12	13	14	15	16
4 <i>a</i>	3,67	3,67	3,66	3,65	3,68	3,64	3,65	3,78
4 <i>e</i>	3,72	3,72	3,76	3,75	3,73	3,76	3,77	3,83
5 <i>a</i>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,02	2,02	2,02	2,16
5 <i>e</i>	1,12	1,12	1,12	1,12	1,11	1,10	1,13	1,13

Wechselwirkung (Stützeffekt) in zunehmendem Maße erschwert ist. In diesen Fällen sollte eine Spannungsrelaxation hauptsächlich durch das Herausdrehen der *axialen* Protonen an C-4 und C-6 erfolgen. Tatsächlich findet man beim Übergang von Methyl zu *t*-Butyl als Zweitsubstituent (**8** → **14**) eine weitere Erniedrigung des Torsionswinkels $\varnothing_{4,5}$ um 1° (s. Tab. 1). Für **3** und **4** erhält man gleichfalls eine Gesamtabnahme von $\varnothing_{4,5}$ um 2°. Die bevorzugt *axiale* Stellung der Methylgruppe in **4** ist durch ihre typische Resonanzlage (1,28 ppm, vgl. ¹⁵) gegeben.

Auf Grund der energetisch besonders ungünstigen Situation einer *axialen* Alkylgruppe in Stellung 2 des 1,3-Dioxans ($\Delta G > 4$ kcal/Mol)²⁰ erscheint diese Differenz klein. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei *gem*-Substitution auch die Ligand—Ligand-Wechselwirkungen, über die sehr wenig bekannt ist, zu berücksichtigen sind. Die durch die

gem-Substitution der 1,3-Dioxane **3**, **4**, **8** und **13**, **14** und **16** bedingten Torsionswinkeländerungen von 1—2° sind mit den bei anderen Sechsringsystemen gefundenen (4,4-Dimethylcyclohexanon^{27, 33} : 2°, 2,2-Dimethylglutarsäureanhydrid^{4, 37} : 2,5°, 4,4-Diphenylcyclohexanon^{27, 33} : 1°) durchaus vergleichbar.

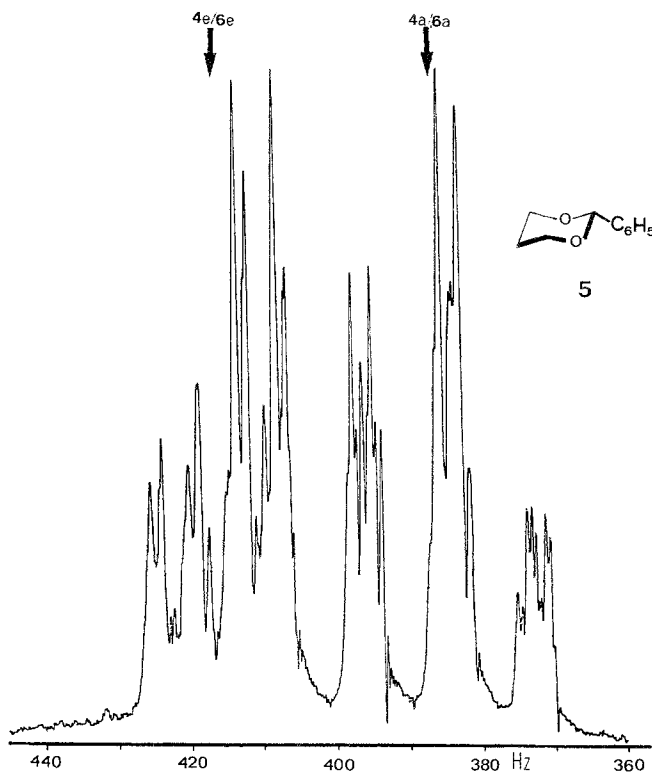


Abb. 3. Partialspektrum (¹H-NMR, Protonen an C-4 und C-6) von **5**. (100 MHz, 5proz. Lösung in CS₂)

Rotamerer Verhalten des Phenylliganden

Die diamagnetische Anisotropie des Phenylrestes ist für eine quantitative Deutung der Resonanzlagen der Heteroringprotonen im ¹H-NMR bei der Zuordnung Rotamerer in einigen Fällen mit Erfolg herangezogen worden^{2, 8}, scheint jedoch bei *gem*-disubstituierten 1,3-Dioxanen problematisch. Dabei auftretende Ringdeformationen ändern die relative Lage des C—O-Dipols zu den C—H-Bindungen.

Dieses Dipolfeld ist für das NMR der Dioxan-Protonen von größter Bedeutung³⁵, und seine Änderung (durch Ringverzerrung) übt auf die

chemischen Verschiebungen einen größeren Einfluß aus, als die diamagnetische Anisotropie des Phenylliganden.

Charakteristisch für die Kernresonanzspektren der 2-*geminal* disubstituierten 1,3-Dioxane mit *axialem* Phenylrest (8—15) ist eine — gegen-

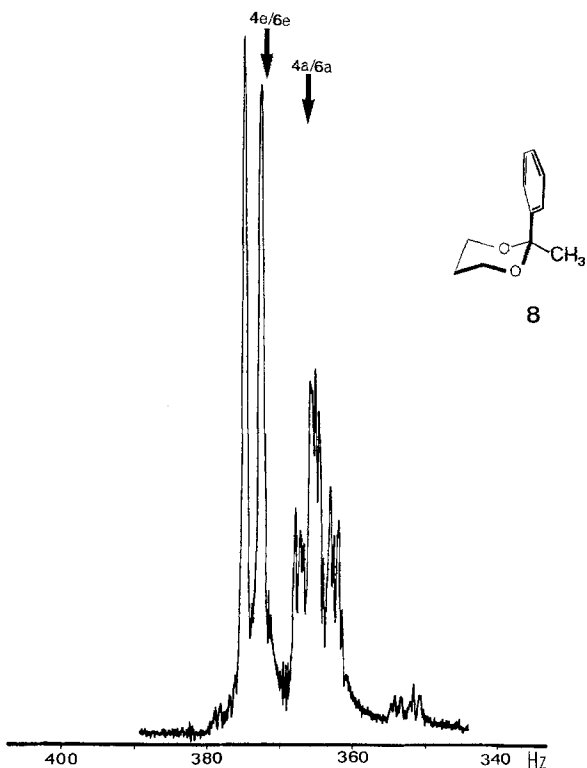


Abb. 4. Partialspektrum ($^1\text{H-NMR}$, Protonen an C-4 und C-6) von 8. (100 MHz, 5proz. Lösung in CS_2)

über den 2-monosubstituierten 1,3-Dioxanen 2 und 5—7 — starke Verschiebung der Resonanzabsorptionen der *äquatorialen* Protonen in Positionen 4 und 6 nach *höherem* Feld, während die der entsprechenden *axialen* Protonen gering ist (s. Tab. 2 und 3). Daraus ergibt sich eine dramatische Änderung des Phänotyps dieser Partialspektren, wie ein Vergleich der Abb. 3 und 4 für die Verbindungen 5 und 8 zeigt.

Dieser Befund ist mit Hilfe der diamagnetischen Anisotropie des Phenylrestes allein mit *keiner* Konformation (A—D) in Einklang zu bringen. Für die vom Substituenten wesentlich weiter entfernten Pro-

tonen H-5e und H-5a ergibt sich für Konformation **D** eine qualitative Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Verschiebungsdifferenzen. Diese sind jedoch für eine eindeutige Zuordnung der Konformation wegen des Einflusses der Ringdeformation (s. oben) zu gering.

Wir haben die Protonen der Methylgruppe an C-2 als Monitor für die Konformationszuordnung gewählt, da eventuelle Abweichungen von den idealen Bindungswinkeln keinen entscheidenden Einfluß auf die Verschiebungsdifferenzen haben sollten.

Die chemische Verschiebung dieser Methylgruppe in **8** ist einerseits von ihrer *axialen* bzw. *äquatorialen* Lage (4: $\delta_{\text{CH}_3 a} = 1,28$ ppm, 2: $\delta_{\text{CH}_3 e} = 1,18$ ppm, diese Werte werden durch weitere Alkylsubstituenten nicht beeinflusst, vgl. ¹⁵) abhängig und andererseits vom rotameren Verhalten des Phenylrestes bestimmt (s. Abb. 5). Beide Effekte zusammen ergeben für die Konformationen **A**—**D** die in Tab. 4 errechneten Verschiebungen. Der bei **8** beobachtete Wert (1,35 ppm, s. Tab. 5) läßt sich nur mit **D** in Einklang bringen. Die geringfügige Abweichung vom Erwartungswert ist als Gleichgewichtssoszillation des *gonalen* (*axialen*) Rotameren zu deuten.

Das rotamere Verhalten der Phenylgruppe in **8** schließt sich also eng an das der entsprechenden 1,3-Dithiane⁸ und 3-Methylglutarsäuren^{3, 5} an, weist jedoch zu den 5,5-*gem*-disubstituierten 1,3-Dioxanen² beträchtliche Unterschiede auf.

Die chemische Verschiebung der *axialen* (3,67 ppm) und *äquatorialen* (3,72 ppm) Protonen an C-4 und C-6 von **8** (s. Tab. 3 und Abb. 4) können daher als typisch für das Vorliegen einer *axialen gonalen** Phenylgruppe (**D**) gelten, wenn sie auch mit Hilfe der diamagnetischen Anisotropie des Phenylliganden nicht deutbar sind. Sie sind von den Resonanzlagen der entsprechenden Protonen in Derivaten mit *axialer* Methylgruppe an C-2 gänzlich verschieden: So beobachtet man im 2-Methyl-2-*t*-butyl-1,3-dioxan (**4**) (*axiale* Methylgruppe) die Resonanzlagen der *axialen* Protonen an C-4 (C-6) bei tieferem Felde als jene der *äquatorialen* ($\delta \text{H}_{4a} = 3,89$ ppm, $\delta \text{H}_{4e} = 3,70$ ppm, s. Tab. 2). Auf der Basis dieser Argumentation ist für **16** die *axiale* Bevorzugung des α -Naphthylrestes anzunehmen.

Wie man aus $\delta_{2-\text{CH}_3}$ (1,40 ppm) von **15** entnimmt, bringt die Einführung von Methyl in die o-Stellung des Phenylliganden ein Abweichen von der Konformation **D** mit sich. Durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen an C-4 und C-6 (s. Tab. 2 und 3) von **15** mit **4** (*axiales* Methyl) und **8** (*axiales* Phenyl) läßt sich Konformation **B** ($\delta_{2-\text{CH}_3} = 1,43$ ppm) ausscheiden. Dies macht wahrscheinlich, daß in

* Zur Nomenklatur der Rotameren s. ².

15 die Phenylgruppe eine *clinal* Stellung zwischen der *axial gonalen* (**D**, $\delta_{2-\text{CH}_3} = 1,31$ ppm) und der *axial bisectionalen* (**C**, $\delta_{2-\text{CH}_3} = 1,55$ ppm) einnimmt (s. Tab. 4 und 5).

Para-Substituenten im Phenylliganden, wie sie in **9–12** vorliegen, könnten zu Dipol—Dipol-Wechselwirkungen³⁶ mit dem 1,3-Dio-

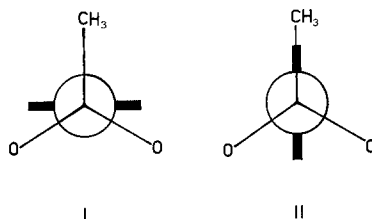


Abb. 5. Projektion entlang der C-2—Aryl-Bindung für die *gonalen* Rotameren **B** und **D** (I) bzw. *bisectionalen* Rotameren **A** und **C** (II)

Tabelle 4. Chemische Verschiebung (ppm) der Methylgruppe an C-2 in Abhängigkeit von der Konformation **A–D** für 2-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxane

Konformation			
A	B	C	D
1,67	1,43	1,55	1,31

Tabelle 5. Chemische Verschiebung (ppm) der Methylgruppe an C-2 der 1,3-Dioxane **2–4**, **8–12** und **15**

2	3	4	8	9	10	11	12	15
1,18	1,22	1,28	1,35	1,33	1,35	1,35	1,33	1,40

xanring führen. Eine dadurch bedingte Änderung der axialen Lage des Phenylliganden ist jedoch bei den Dioxanen **9–12** nicht feststellbar. Das läßt sich aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **8** mit **9** (s. Tab. 1, 2 und 3) sowie aus der Resonanzlage der Methylgruppe an C-2 (**8**: 1,35 ppm, **9–12**: 1,33–1,35 ppm, s. Tab. 5) ableiten.

Zu danken haben wir Herrn Prof. Dr. K. Schlögl für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. M. Anteunis, Universität Gent, für anregende Diskussionen und zahlreiche Hinweise, Frau H. Martinek und Herrn Dr. W. Silhan für die sorgfältigen Aufnahmen der ¹H-NMR-

Spektren. Dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Österreichs* sei für die Unterstützung im Rahmen des Projektes 1635 gedankt. Die Analysen wurden von Herrn Dr. J. Zak (Physikalisch-Chemisches Institut) ausgeführt. Die Benutzung der Rechenanlage (CDC Cyber 73) wurde durch das Interfakultäre Rechenzentrum der Universität Wien ermöglicht.

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian XL-100 (s. Tab. 1, 2 und 3) und Varian A-60 A (Angaben im exper. Teil) in CS_2 aufgenommen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte (Schmp.) erfolgte mit einem Kofler-Heiztischmikroskop. Alle Reaktionen wurden unter N_2 ausgeführt. Die Reinheit der dargestellten 1,3-Dioxane wurde mittels GC (Varian 1400 mit FID, 5 ft. OV 17,3%) sichergestellt.

2-Methyl-1,3-dioxan (2)

Aus Acetaldehyd. Öl, $\text{Sdp}_{.760} = 112^\circ$, $n_D^{21,5} = 1,4167$.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 58,80, H 9,87. Gef. C 58,9, H 9,95.

NMR: $\delta = 4,6$ (q , $J = 4,5$ Hz, 1 H, Proton an C-2), $\sim 3,9$ (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,0 (m , 1 H, H_a an C-5), 1,2 (m , 1 H, H_e an C-5), 1,16 (d , 3 H, $J = 4,5$ Hz, $-\text{CH}_3$).

Synthese der 1,3-Dioxane 3–16

8 mMol der entsprechenden Carbonylverbindung wurden in 60 ml Benzol gelöst, 10 mMol 1,3-Propandiol sowie 5 mg p-Toluolsulfonsäure zugesetzt und 5–80 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Sodann wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt, 2 ml konz. wäßr. NH_3 und Äther zugesetzt, mehrmals mit H_2O gewaschen, der Ätherextrakt über K_2CO_3 getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei festen Produkten wurde noch umkristallisiert. Die dafür verwendete Petrolätherfraktion (PÄ) hatte einen Siedebereich von $35\text{--}40^\circ$. Die Ausb. an gereinigten Produkten lagen zwischen 60 und 80%.

2-Methyl-2-isopropyl-1,3-dioxan (3)

Aus Methylisopropylketon. Öl, $n_D^{24} = 1,4336$, $\text{Sdp}_{.12} = 75^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 66,62, H 11,18. Gef. C 66,7, H 11,2.

NMR: $\delta = 3,8$ (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 1,9 (*Septett*, 1 H, Methinproton der Isopropylgruppe), 1,6 (m , 2 H, Protonen an C-5), 1,2 (s , 3 H, $-\text{CH}_3$), 0,85 (d , 6 H, Methylprotonen der Isopropylgruppe).

2-Methyl-2-*t*-butyl-1,3-dioxan (4)

Aus *t*-Butyl-methylketon. Öl, $\text{Sdp}_{.20} = 70^\circ$, $n_D^{22} = 1,4393$.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 56,82, H 9,54, Gef. C 56,8, H 9,6.

NMR: $\delta = 4,0$ (m , 4 H Protonen an C-4 und C-6), 1,90 (m , 1 H, H_a an C-5), 1,3 (s , 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,3 (m , 1 H, H_e an C-5), 0,9 (s , 9 H, *t*-Butylgruppe).

2-Phenyl-1,3-dioxan (5)

Aus Benzaldehyd. Schmp. 48° (aus $P\ddot{A}$).

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73,18, H 7,32, Gef. C 73,3, H 7,3.

NMR: $\delta = 7,3$ (m , 5 H, aromat. Protonen), 5,4 (s , 1 H, Proton an C-2), 4,0 (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,1 (m , 1 H, H_a an C-5), 1,3 (m , 1 H, H_e an C-5).

2-(p-Chlorphenyl)-1,3-dioxan (6)

Aus *p*-Chlorbenzaldehyd. Schmp. 61° (aus $P\ddot{A}$).

$C_{10}H_{11}ClO_2$. Ber. Cl 17,85. Gef. Cl 17,8.

NMR: $\delta = 7,2$ (m , 4 H, aromat. Protonen), 5,30 (s , 1 H, Proton an C-2), $\approx 4,0$ (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,1 (m , 1 H, H_a an C-5), 1,4 (m , 1 H, H_e an C-5).

2-(p-Toluyll)-1,3-dioxan (7)

Aus *p*-Toluyllaldehyd. Schmp. 36° (aus $P\ddot{A}$).

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,13, H 7,92. Gef. C 74,1, H 7,9.

NMR: $\delta = 7,2$ (m , 4 H, aromat. Protonen), 5,4 (s , 1 H, Proton an C-2), 4,0 (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,3 (s , 3 H, $-\text{CH}_3$), 2,0 (m , 1 H, H_a an C-5), 1,3 (m , 1 H, H_e an C-5).

2-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxan (8)

Aus Acetophenon. Schmp. 45° (aus $P\ddot{A}$).

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,13, H 7,92. Gef. C 74,2, H 7,9.

NMR: $\delta = 7,3$ (m , 5 H, aromat. Protonen), 3,7 (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,1 (m , 1 H, H_a an C-5), 1,35 (s , 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,1 (m , 1 H, H_e an C-5).

2-Methyl-2-(p-toluyll)-1,3-dioxan (9)

Aus *p*-Methylacetophenon. Schmp. 40-45° (aus $P\ddot{A}$).

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 75,0, H 8,4.

NMR: $\delta = 7,2$ (m , 4 H, aromat. Protonen), $\sim 3,7$ (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,35 (s , 3 H, $-\text{CH}_3$), $\sim 2,1$ (m , 1 H, H_a an C-5), 1,3 (s , 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,1 (m , 1 H, H_e an C-5).

2-Methyl-2-(p-chlorphenyl)-1,3-dioxan (10)

Aus *p*-Chloracetophenon. Schmp. 30° (aus $P\ddot{A}$).

$C_{11}H_{13}ClO_2$. Ber. Cl 16,67. Gef. Cl 16,6.

NMR: $\delta = 7,3$ (m , 4 H, aromat. Protonen), 3,7 (m , 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,05 (m , 1 H, H_a an C-5), 1,36 (s , 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,20 (m , 1 H, H_e an C-5).

2-Methyl-2-(p-bromphenyl)-1,3-dioxan (11)

Aus *p*-Brom-acetophenon. Öl, $\text{Sdp}_{0,5} = 130^\circ$, $n_D^{22} = 1,5512$.

$C_{11}H_{13}BrO_2$. Ber. Br 31,08. Gef. Br 31,0.

NMR: $\delta = 7,4$ (*m*, 4 H, arom. Protonen), 3,8 (*m*, 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,0 (*m*, 1 H, H_a an C-5), 1,3 (*s*, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,2 (*m*, 1 H, H_e an C-5).

2-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)-1,3-dioxan (**12**)

Aus p-Methoxyacetophenon. Öl, $\text{Sdp}_{0,5} = 130^\circ$, $n_D^{26} = 1,5252$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ Ber. C 69,21, H 7,83. Gef. C 69,2, H 7,8.

NMR: $\delta = 7,3$; 6,8 (*AA'BB'*-System, 4 H, arom. Protonen), 3,8 (*s*, 1 H, $-\text{OCH}_3$), 3,7 (*m*, 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,0 (*m*, 1 H, H_a an C-5), 1,3 (*s*, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,2 (*m*, 1 H, H_e an C-5).

2-Äthyl-2-phenyl-1,3-dioxan (**13**)

Aus Propiophenon. Öl, $\text{Sdp}_{0,5} = 70^\circ$, $n_D^{21} = 1,5139$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 76,96, H 8,39. Gef. C 77,1, H 8,4.

NMR: $\delta = 7,3$ (*m*, 5 H, arom. Protonen), 3,8 (*m*, 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,0 (*m*, 1 H, H_a an C-5), 2,7 (*q*, $J = 7,5$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2$ der Äthylgruppe), 1,1 (*m*, 1 H, H_e an C-5), 0,8 (*t*, $J = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_3$ der Äthylgruppe).

2-t-Butyl-2-phenyl-1,3-dioxan (**14**)

Aus Phenyl-*t*-butylketon. Schmp. $85\text{--}87^\circ$ (aus *P\ddot{A}*).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. C 76,32, H 9,15. Gef. C 76,4, H 9,1.

NMR: $\delta = 7,25$ („s“, 5 H, arom. Protonen), 3,7 (*m*, 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,0 (*m*, 1 H, H_a an C-5), 1,10 (*m*, 1 H, H_e an C-5), 0,8 (*s*, 9 H, *t*-Butylgruppe).

2-Methyl-2-(o-toluy)l-1,3-dioxan (**15**)

Aus o-Methylacetophenon. Öl, $\text{Sdp}_{0,1} = 115^\circ$, $n_D^{24} = 1,5197$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 74,9, H 8,3.

NMR: $\delta = 7,2$ (*m*, 4 H, arom. Protonen), 3,7 (*m*, 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,35 (*s*, 3 H, $-\text{CH}_3$), 2,1 (*m*, 1 H, H_a an C-5), 1,4 (*s*, 3 H, $-\text{CH}_3$ an C-2), 1,1 (*m*, 1 H, H_e an C-5).

2-Methyl-2- α -naphthyl-1,3-dioxan (**16**)

Aus α -Acetylnaphthalin. $\text{Sdp}_{0,1} = 150^\circ$, Schmp. 84° (aus *P\ddot{A}*).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228,28). Ber. C 78,92, H 7,07. Gef. C 79,0, H 7,0.

MS (*m/e*): 228 (58, Molekülion), 213 (5), 212 (56), 211 (100), 170 (5), 169 (20), 168 (8), 155 (42), 154 (100), 152 (8), 151 (13), 150 (5), 141 (13), 140 (23), 138 (8), 129 (6), 128 (31), 127 (88), 126 (31).

NMR: $\delta = 7,7$ (*m*, 7 H, Protonen des Naphthylrestes), 3,8 (*m*, 4 H, Protonen an C-4 und C-6), 2,1 (*m*, 1 H, H_a an C-5), 1,5 (*s*, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,1 (*m*, 1 H, H_e an C-5).

2r-Methyl-2-phenyl-cis- und -trans-5-isopropyl-1,3-dioxan (17 und 18)

Aus Acetophenon und 2-Isopropyl-1,3-propandiol; Gleichgewichtsgemisch (80°, Benzol) **17**: **18** $\approx$ 30 : 70, Sdp.₁ = 120°, n_D^{25} = 1,5017.

C₁₄H₂₀O₂. Ber. C 76,32, H 9,15. Gef. C 76,4, H 9,1.

NMR: CH₃ an C-2: 1,3 ppm (**17** und **18**); CH₃ der Isopropylgruppe 1,0 (**18**) bzw. 1,3 ppm (**17**).

Literatur

- ¹ Y. Shvo, E. C. Taylor, K. Mislow und M. Raban, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4910 (1967).
- ² E. Bernaert, M. Anteunis und D. Tavernier, Bull. Soc. Chim. Belg. **83**, 357 (1974).
- ³ F. J. Koer und C. Altona, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **93**, 147 (1974).
- ⁴ F. J. Koer, Dissertation, Leiden, 1975.
- ⁵ F. J. Koer, D. H. Faber und C. Altona, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **93**, 307 (1974).
- ⁶ B. L. Shapiro, M. D. Johnston, Jr., und T. W. Proulx, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 520 (1973).
- ⁷ N. L. Allinger und M. T. Tribble, Tetrahedron Letters **1971**, 3259.
- ⁸ E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **106**, 175 (1975).
- ⁹ C. E. Johnson, Jr., und F. A. Bovey, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).
- ¹⁰ H. T. Kalfj und C. Romers, Acta Cryst. **20**, 490 (1966).
- ¹¹ H. R. Buys und E. L. Eliel, Tetrahedron Letters **1970**, 2779.
- ¹² A. J. De Kok und C. Romers, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **89**, 313 (1970).
- ¹³ F. W. Nader und E. L. Eliel, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3050 (1970).
- ¹⁴ F. G. Riddell und M. J. T. Robinson, Tetrahedron **23**, 3417 (1967).
- ¹⁵ E. L. Eliel und M. C. Knoeber, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3444 (1968).
- ¹⁶ D. Danneels und M. Anteunis, Tetrahedron, im Druck.
- ¹⁷ E. L. Eliel, J. R. Powers, Jr., und F. W. Nader, Tetrahedron **30**, 515 (1974).
- ¹⁸ M. Anteunis und G. Swaelens, Org. Magn. Res. **2**, 389 (1970).
- ¹⁹ M. Anteunis, G. Swaelens, F. Anteunis-De Ketelaere und P. Dirinck, Bull. Soc. Chim. Belg. **80**, 409 (1971).
- ²⁰ E. L. Eliel, Acc. Chem. Res. **3**, 1 (1970).
- ²¹ E. L. Eliel, Pure Appl. Chem. **7**, 219.
- ²² H. T. Kalfj und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **85**, 467 (1966).
- ²³ M. J. O. Anteunis, in: Conformational Analysis (G. Chiurdoglu, Hrsg.), S. 31. London: Academic Press. 1959.
- ²⁴ G. M. Kellie, P. Murray-Rust und F. G. Riddell, J. Chem. Soc. Perkin II **1972**, 2384.
- ²⁵ F. W. Nader, Tetrahedron Letters **1975**, 1591.
- ²⁶ F. W. Nader, Tetrahedron Letters **1975**, 1207.
- ²⁷ J. B. Lambert, Acc. Chem. Res. **4**, 87 (1971); J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1836 (1967).
- ²⁸ H. R. Buys, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **88**, 1003 (1969).
- ²⁹ C. Romers, C. Altona, H. R. Buys und E. Havinga, in: Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. **4**, S. 39. Wiley. 1963.
- ³⁰ J. Gelan, G. Swaelens und M. Anteunis, Bull. Soc. Chim. Belg. **79**, 321 (1970).

- ³¹ A. A. Bothner-By und S. M. Castellano, in: Computer Programs for Chemistry (D. F. Detar, Hrsg.), Bd. 1. Benjamin. 1968.
- ³² R. Bucourt, in: Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. 8, S. 159. Wiley. 1974.
- ³³ J. B. Lambert, R. E. Carnhart und P. W. R. Cornfield, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3567 (1969).
- ³⁴ F. J. Koer, T. M. W. van Asbeck und C. Altona, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **92**, 1003 (1973).
- ³⁵ J. Delmau, J. C. Duplan und M. Davidson, Tetrahedron **23**, 4371 (1967).
- ³⁶ J. M. Lehn und G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 1113.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner
 Lehrkanzel für Organische Chemie
 Universität Wien
 Währinger Straße 38
 A-1090 Wien
 Österreich