

Prins-Reaktionen mit Arylaldehyden, 1. Mitt.:

Arylolefine

Von

Herfried Griengl und Klaus Peter Geppert*

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie,
Technische Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 23. Oktober 1975)

Prins Reactions of Arylaldehydes, I: Arylolefines

Benzaldehyde and substituted benzaldehydes react with styrene (**1**), α -methylstyrene, (*E*)-1-propenylbenzene and anethole in presence of sulfuric acid to give 2,4,6-triaryl-1,3-dioxanes. In acetic acid from **1** and benzaldehyde (1*R*,3*S*)- and (1*RS*,3*RS*)-1,3-diacetoxy-1,3-diphenylpropane is formed. The relative configuration of the products is determined by means of ¹H-NMR spectroscopy.

Die Umsetzung von aliphatischen Aldehyden, insbesondere von Formaldehyd, mit Olefinen in saurem Medium (*Prins*-Reaktion) ist an zahlreichen Beispielen untersucht^{1, 2}. Das Reaktionsverhalten von aromatischen Aldehyden wurde hingegen weniger studiert^{3, 4}. Wir führten daher *Prins*-Reaktionen mit aromatischen Aldehyden durch, um das präparative Potential dieses Reaktionstyps in bezug auf die Wahl der Carbonylkomponente zu überprüfen.

Mit Arylolefinen sind nur Benzaldehydderivate, α -Methoxybenzylchlorid^{3a} und Benzylidendiacetat^{3b}, umgesetzt worden. Die ebenfalls beschriebene^{3c} Reaktion von o-1-Alkenylphenolen mit Salicylaldehyd stellt einen an spezielle Strukturvoraussetzungen gebundenen Sonderfall dar.

Ergebnisse

Die Umsetzungen von aromatischen Aldehyden mit Arylolefinen wurden mit Schwefelsäure als Katalysator in drei experimentellen

* Herrn Prof. Dr. Anton v. Wacek, emerit. Vorstand des Instituts für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Universität Graz, in Verbundenheit zum 80. Geburtstag gewidmet.

Varianten durchgeführt. Methode *A*: Bei Raumtemperatur flüssige Arylaldehyde dienen, im Überschuß eingesetzt, als Lösungsmittel; Methode *B*: in Diäthyläther; Methode *C*: in Eisessig.

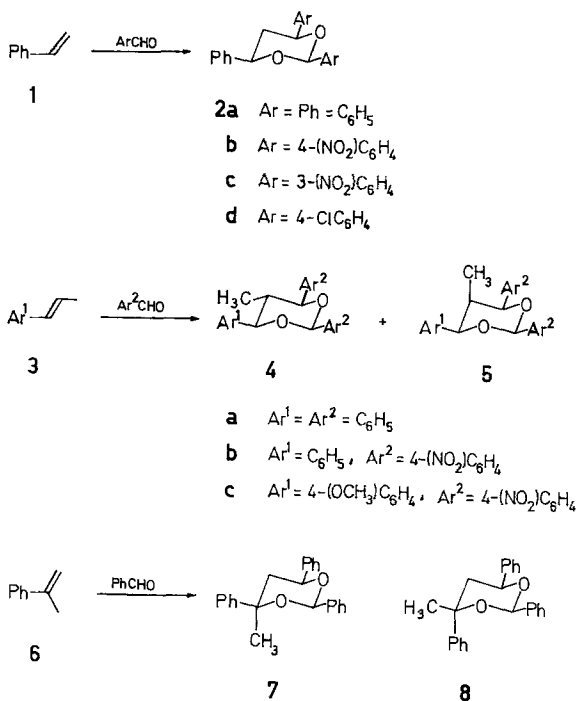


Tabelle 1. Vergleich der Syntheseverarianten

Ver- bindung	Ausb. (% d. Th.) <i>A</i>	<i>B</i>	nach Methode <i>C</i>	Diastereomeren- verhältnis
2 a	50	23,5	7	
2 b		42	13	
2 c		34,5		
2 d		29		
4 a + 5 a	60,5			4 a : 5 a = 1 : 2,44
4 b + 5 b		31		4 b : 5 b = 1 : 1,05
4 c		9,5		
7 + 8	88			7 : 8 = 1 : 4,80
9 a + 10 a			71	

Methode A

Benzaldehyd gibt, wie Tab. 1 zeigt, nach ein- bis zweitägiger Reaktion bei Raumtemperatur präparativ brauchbare Ausbeuten an phe-

nylsubstituierten 1,3-Dioxanen. **2 a** fällt dabei bereits als Rohprodukt sterisch einheitlich an, **5 a** ist von **4 a** durch Umkristallisation zu trennen, **7** von **8** am präparativen Gaschromatographen. Umsetzungen von Benzaldehyd mit **3 c** und mit Inden sowie von Anisaldehyd und Salicylaldehyd mit **1** führten jedoch zu komplexen Produktgemischen.

Methode B

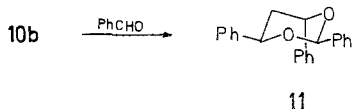
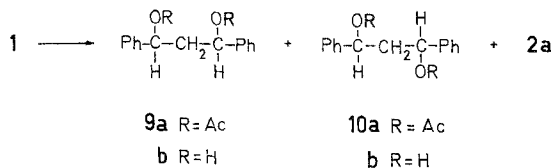
Bei Durchführung der Umsetzungen in siedendem Diäthyläther werden zwar trotz mehrtägiger Reaktionsdauer geringere Ausbeuten als nach Methode A erzielt, es treten jedoch kaum Nebenreaktionen auf. Eine Verkürzung der Reaktionszeit durch Einsatz höhersiedender Äther, wie Diisopropyläther oder 1,2-Dimethoxyäthan, gelingt nicht, da sich in diesen Fällen die Ansätze rasch dunkel verfärben.

Wiederum wurden die Dioxane **2 a** bis **2 d** bereits als Rohprodukte sterisch einheitlich erhalten und **5 b** von **4 b** durch Kristallisation getrennt.

Anethol (**3 c**) führt jedoch auch nach dieser Methode infolge von Nebenreaktionen nur in sehr schlechter Ausbeute zu **4 c**, p-Toluy- und Anisaldehyd gaben mit **1** komplexe Produktgemische, die nicht näher untersucht wurden. Umsetzungen von **3 c** und **6** mit Benzaldehyd und von **6** und Inden mit 4-Nitrobenzaldehyd führten ebenfalls zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Methode C

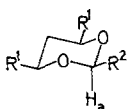
Als Hauptprodukt gibt Benzaldehyd mit **1** ein Gemisch der diastereomeren 1,3-Diacetoxy-1,3-diphenylpropane **9 a** und **10 a**, daneben wird wenig **2 a** gebildet. Nach Abspaltung der Acetylgruppen konnte durch Umkristallisation **10 b** rein erhalten und **9 b** angereichert werden. Umsetzung von **10 b** mit Benzaldehyd gibt Dioxan **11**, stereoisomer zu **2 a**. 4-Nitrobenzaldehyd führt nach Methode C zu **2 b** nur in sehr schlechter Ausbeute.



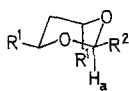
Strukturzuordnung

Konfiguration der 1,3-Dioxane an C-2

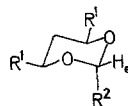
In den diastereomeren 1,3-Dioxanen **12 a** und **14 a** beträgt die chemische Verschiebung des Protons an C-2 für H_a $\delta = 5,36$ ppm, für H_e $\delta = 6,00$ ppm (in CCl_4)⁵.



12a $R^1=CH_3$ $R^2=Ph$
b $R^1=Ph$ $R^2=CH_3$



13a $R^1=CH_3$ $R^2=Ph$
b $R^1=Ph$ $R^2=CH_3$



14a $R^1=CH_3$ $R^2=Ph$
b $R^1=Ph$ $R^2=CH_3$

Durch Phenylsubstituenten an C-4 und/oder C-6 wird in 1,3-Dioxanen das Resonanzsignal von H-2 nach niedrigerem Feld verschoben^{2, 6, 7}. *Syn*-axiale Alkylgruppen wirken in gleicher Richtung^{8, 9}. Die in Tab. 2 enthaltenen Werte der chemischen Verschiebungen von H-2 entsprechen daher einem axialen Proton.

2,4,6-Triaryl-1,3-dioxane 2 und 11

2 a und **11** unterscheiden sich durch die relative Konfiguration an C-4 und C-6. Aus Untersuchungen von *Anteunis*¹⁰ geht hervor, daß in 1,3-Dioxanen auch für H-4 und H-6 die Resonanzfrequenz eines axialen Protons bei höherem Feld als die eines äquatorialen auftritt (vgl. ⁸). Die

Tabelle 2. Zur Konfigurationszuordnung herangezogene NMR-Daten
(in $CDCl_3$, **2 b** in $DMSO-d_6$, in ppm)

	H-2	H-4	H-6	CH_3
2 a	5,79		4,93	—
2 b	6,21		5,34	—
2 c	5,93		5,14	—
2 d	5,82		4,97	—
11	5,83	4,95	5,44	—
8	5,73	—	4,88	1,55
7	6,13	—	5,09	1,80
4 a	5,90		4,49	0,53
4 b	6,00		4,64	0,58
4 c	6,20	5,55	5,60	0,50
5 a	5,90		5,25	0,55
5 b	6,08		5,45	0,55

Protonen mit der chemischen Verschiebung $\delta = 4,93$ bzw. $\delta = 4,95$ ppm stehen daher axial, das Proton mit $\delta = 5,44$ ppm äquatorial.

H-4, H-5 und H-6 stellen ein ABX_2 - bzw. $ABXY$ -System dar. Der Abstand der äußeren Resonanzlinien des X- bzw. Y-Teils ergibt die Summe der Kopplungskonstanten $J_{AX} + J_{BX}$ bzw. $J_{AY} + J_{BY}$ ^{10, 11}. In Tab. 3 ist diese für **11**, **2 a** und **2 d** (in $CDCl_3$) mit den Werten von **13 b** (in CS_2)^{11 b} verglichen.

Tabelle 3. *Kopplungskonstanten (Hz, in $CDCl_3$, **13 b** in CS_2)*

ber. ^{11 b} für 13 b			13 b ^{11 b}	11	Meßwerte		
					2 a	2 d	8
$J_{4a,5a}$	11,7	$J_{aa} + J_{ee}$	14,2	14,2	13,5	13,5	14,2
$J_{4a,5e}$	2,5						
$J_{6e,5a}$	6,0						
$J_{6e,5e}$	1,5	$J_{ea} + J_{ee}$	7,5	7,5	—	—	—

Die Übereinstimmung zeigt, daß in **2** die Arylgruppen an C-4 und C-6 zueinander *cis*-ständig, in **11** *trans*-ständig vorliegen. Dadurch wird die oben auf Grund der chemischen Verschiebung von H-4 und H-6 getroffene Zuordnung bestätigt.

Auf diese Weise ist auch die Konfiguration der epimeren Diole **9 b** und **10 b** bestimmt, da **10 b** unter Konfigurationserhaltung in **11** übergeführt werden kann.

4-Methyl- und 5-Methyl-2,4,6-triaryl-1,3-dioxane **4**, **5**, **7** und **8**

In **4 a** weist die Kopplungskonstante $J_{H-4,H-5} = J_{H-6,H-5} = 10,0$ Hz auf *trans*-diaxiale Stellung von H-4 und H-5 bzw. H-6 und H-5 hin, in **5 a** ergibt $J_{H-4,H-5} = J_{H-6,H-5} = 2,5$ Hz, daß H-5 äquatorial und H-4 und H-6 axial stehen (vgl. Tab. 3). Die sterische Zuordnung von **4 b**, **4 c** und **5 b** ist analog.

Im Dioxan **7** liegt das Resonanzsignal der Methylgruppe bei niedrigerem Feld als in **8**, sie steht daher⁸ in **7** axial und in **8** äquatorial. Damit ist die chemische Verschiebung von H-2_{ax} in Einklang, da eine axiale Methylgruppe an C-4 die Resonanzfrequenz von H-2_{ax} um etwa 0,3 ppm nach niedrigerem Feld verschiebt⁸. Der axiale Phenylring an C-4 bewirkt hingegen keine Verschiebung, da er eine senkrechte Konformation¹² einnimmt und dadurch der *Van-der-Waals*-Effekt einerseits geringer ist und andererseits durch die Anisotropie des Phenyl-

rings kompensiert wird. Das gleiche gilt für das axiale Proton an C-6. Die Zuordnung der Konfiguration an C-6 wird durch den Wert der Kopplungskonstante $J_{\text{H-6,H-5}}$ bestätigt (Tab. 3).

Diskussion

Die als Anwendungsbeispiele durchgeführten Umsetzungen zeigen, daß bei *Prins*-Reaktionen von Arylolefinen auch aromatische Aldehyde mit Erfolg eingesetzt werden können. Die Isolierung kristallisierter Reaktionsprodukte ist meist ohne Schwierigkeiten möglich, die gegenüber Methode *A* schlechteren Ausbeuten bei Methode *B* werden durch das Fehlen von Nebenreaktionen und die größere Anwendungsbreite wettgemacht.

Methode *C* stellt insofern eine Ergänzung zu den Methoden *A* und *B* dar, daß dabei bevorzugt das *threo*-1,3-Diaryl-1,3-propandiol **10 b** in Form seines Diacetats entsteht, während die 1,3-Dioxane nach Methode *A* und *B* konfiguratativ dem *meso*- bzw. *erythro*-Diol entsprechen.

Als Carbonylkomponente eignen sich erwartungsgemäß Arylaldehyde mit elektronenziehenden Kernsubstituenten, Methyl-, Methoxy- oder Hydroxygruppen führen zu einem komplexen Reaktionsverlauf. Die Olefinkomponente wurde ebenfalls in begrenztem Maß variiert. Es zeigte sich, daß mit steigender Reaktivität, z. B. bei **3 c**, auch die Nebenreaktionen zunehmen.

Die relative Konfiguration der Chiralitätszentren C-2, C-4 und C-6 in den 1,3-Dioxanen **2**, **4** und **5** ist die des stabileren Diastereomeren entsprechend einer thermodynamischen Kontrolle der Produktbildung. Es wurde jedoch nicht versucht, in geringer Menge eventuell ebenfalls gebildete konstitutionsgleiche Produkte anderer relativer Konfiguration an diesen Zentren mittels chromatographischer Methoden zu isolieren.

Aus dem Verhältnis **4 a** : **5 a** ist zu ersehen, daß die *Prins*-Reaktion von **3 a** mit Benzaldehyd nach Methode *A* zu 70% als *anti*-Addition abläuft, d. h., daß die relative Konfiguration des gebildeten 1,3-Dioxans an C-5 durch partielle kinetische Kontrolle bestimmt wird, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Umsetzung von **3 a** mit Formaldehyd in wäßrigem Medium¹³. Die Beeinflussung des sterischen Verlaufs von Umsetzungen, die über Carbeniumionen stattfinden, durch die Gegenwart von Äthern im Reaktionsmedium ist bekannt^{14, 15}, mechanistisch interpretierbar¹⁵ und kann zur Erklärung des beobachteten Diastereomerenverhältnisses **4 b** : **5 b** nach Methode *B* herangezogen werden.

Kinetische Kontrolle ist ebenfalls bei der Produktbildung der *Prins*-Reaktion von **6** beteiligt, da **8** in größerer Menge entstand als seiner nur geringfügig größeren Stabilität gegenüber **7** entspricht: Der Unterschied der freien Konformationsenergie einer Methyl- und einer Phenylgruppe an C-4 von 1,3-Dioxanen beträgt nur 0,42 kJ/Mol^{11 b}.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Weidmann für sein Interesse und die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach *Tottoli* (Büchi), unkorrigiert. NMR: Jeol C-60 H, alle Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, δ in ppm (TMS). Dünnschichtchromatographie (DC): Standardtechnik, Kieselgel GF₂₅₄ (Merek), Sichtbarmachung: UV, 5proz. Lösung von Vanillin in konz. H₂SO₄. Gaschromatographie (GC): Hewlett-Packard 7620A Research Chromatograph mit Integrator 3370B; Säule: 0,75 m $\times$ 1/8", 5% GE-SF96 auf 70/80 mesh Chromosorb G, AW. Elementaranalysen: Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

1. Methode A

Zum Arylaldehyd wurde unter Rühren, gegebenenfalls unter Kühlung mit Eis, konz. H₂SO₄ und Olefin zugetropft und 21 bis 48 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Hierauf verdünnte man mit Diäthyläther, schüttelte mit Wasser und 5proz. NaHCO₃-Lösung aus, trocknete über Na₂SO₄ und entfernte Lösungsmittel, nichtumgesetztes Olefin und den Überschuß an Aldehyd im Vak., zuletzt bei 0,1 Torr (Badtemp. 30–40°).

r-2,*c*-4,*c*-6-Triphenyl-1,3-dioxan (2 a)

25 ml (250 mMol) Benzaldehyd, 5,7 ml (50 mMol) **1** und 1 ml (18,7 mMol) konz. H₂SO₄ erbrachten nach 24 Stdn. und obiger Aufarbeitung ein gelbes Öl, das nach Lösen in CH₂Cl₂ und Versetzen mit Petroläther (*PÄ*, Sdp. 40–70°) 7,9 g (50% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 94–95° (aus Äthanol), gab.

NMR (CDCl₃): δ = 7,1–7,7 (m, Phenyl), 5,79 (s, H-2), 4,93 (m, H-4, H-6), 1,9–2,2 (m, CH₂).

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 78,92, H 7,07. Gef. C 78,81, H 7,05.

t-4-Methyl-*r*-2,*c*-4,*c*-6-triphenyl-1,3-dioxan (7) und *c*-4-Methyl-*r*-2,*t*-4,*c*-6-triphenyl-1,3-dioxan (8)

50 ml (500 mMol) Benzaldehyd, 6,1 ml (50 mMol) **6** und 0,25 ml (4,7 mMol) konz. H₂SO₄ erbrachten nach 48 Stdn. 15,1 g (88% d. Th.) gelbliches Öl (GC: 17% **7**, 70% **8**). Reinisolierung von **7** und **8** erfolgte am präparativen Gaschromatographen (Wilkens Autoprep A-700, 2 m $\times$ 3/8", 25% GE-SF96 auf 30/40 mesh Chromosorb A, AW, 200°).

NMR (CDCl₃): **7**: δ = 7,0–7,7 (m, Phenyl), 6,13 (s, H-2), 5,09 (m, H-6), 1,80 (s, CH₃).

8: 7,2–7,7 (m, Phenyl), 5,73 (s, H-2), 1,55 (s, CH₃), ABX-System: 4,88 (H-6), 2,65 (H-5 *eq.*), 2,20 (H-5 *ax.*), $J_{5e,5a}$ = 14,0, $J_{5e,6}$ = 12,0, $J_{5a,6}$ = 3,0.

8: farbloses Öl.

C₂₃H₂₂O₂. Ber. C 83,60, H 6,71. Gef. C 83,66, H 6,79.

t-5-Methyl-*r*-2,*c*-4,*c*-6-triphenyl-1,3-dioxan (**4 a**) und *c*-5-Methyl-*r*-2,*c*-4,*c*-6-triphenyl-1,3-dioxan (**5 a**)

9,7 ml (97,5 mMol) Benzaldehyd, 2,5 ml (19,3 mMol) **3 a** und 0,4 ml (7,5 mMol) konz. H₂SO₄ wurden 21 Stdn. bei Raumtemp. reagieren gelassen. Hierauf verdünnte man mit Diäthyläther, schüttelte mit Wasser aus, entfernte überschüss. Aldehyd mit 30proz. NaHSO₃-Lösung, wusch mit Wasser und 5proz. NaHCO₃-Lösung und trocknete über Na₂SO₄. Einengen im Vak. und Versetzen mit *P*Ä (Sdp. 60—80°) gab 3,85 g (60% d. Th.) farbl. Kristalle (GC: 29% **4 a**, 71% **5 a**). Durch Umkristallisation aus CHCl₃/*P*Ä wurde **5 a** rein erhalten, **4 a** aus den Mutterlaugen angereichert.

5 a: farblose Nadeln, Schmp. 153—155°.

C₂₃H₂₂O₂. Ber. C 83,60, H 6,71. Gef. C 83,77, H 6,75.

NMR: (CDCl₃): **4 a**: δ = 7,2—7,9 (m, Phenyl), 5,90 (s, H-2), 4,49 (d, *J* = 10,0, H-4, H-6), 2,17 (m, H-5), 0,53 (d, *J* = 8,0, CH₃).

5 a: 7,1—7,7 (m, Phenyl), 5,90 (s, H-2), 5,25 (d, *J* = 2,0, H-4, H-6), 2,17 (m, H-5), 0,55 (d, *J* = 8,0, CH₃).

Umsetzungen von Benzaldehyd mit 3 c und Inden sowie von Anisaldehyd und Salicylaldehyd mit 1

250 mMol Aldehyd, 50 mMol Olefin und 0,5 ml (9,3 mMol) konz. H₂SO₄ (bzw. 1 ml bei Einsatz von Anisaldehyd und **1** sowie Benzaldehyd und **3 c**) gaben nach 24 Stdn. bei Raumtemp. und üblicher Aufarbeitung dunkel gefärbte Öle. DC (CH₂Cl₂/Cyclohexan 6:4) zeigte die Anwesenheit mehrerer Produkte, auf deren chromatographische Isolierung verzichtet wurde.

2. Methode B

Diäthyläther wurde unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit der konz. H₂SO₄ versetzt, darin der Arylaldehyd gelöst und eine äther. Lösung des Olefins unter Rühren zugetropft. Man hielt 1—4 Tage unter Rückfluß. Hierauf wurde mit Eiswasser ausgeschüttelt. Die Umsetzungen der Nitrobenzaldehyde gaben dabei in Diäthyläther nur teilweise lösliche Öle, die in CH₂Cl₂ aufgenommen wurden. Aus der org. Phase entfernte man überschüss. Aldehyd mit 30proz. NaHSO₃-Lösung, schüttelte mit Wasser und 5proz. NaHCO₃-Lösung aus, trocknete über Na₂SO₄ und entfernte Lösungsmittel und nicht umgesetztes Olefin im Vak.

r-2,*c*-4,*c*-6-Triphenyl-1,3-dioxan (**2 a**)

5,3 g (50 mMol) Benzaldehyd, 2,3 ml (20 mMol) **1** und 8 ml konz. H₂SO₄ in 100 ml Diäthyläther gaben nach 3täg. Reaktion und obiger Aufarbeitung 1,6 g (25% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 94—95°, identisch mit dem Produkt nach Methode A.

r-2,*c*-4-Bis(4-nitrophenyl)-*c*-6-phenyl-1,3-dioxan (**2 b**)

7,5 g (50 mMol) 4-Nitrobenzaldehyd, 2,3 ml (20 mMol) **1** und 12 ml konz. H₂SO₄ in 200 ml Diäthyläther gaben nach 30 Stdn. Reaktionsdauer 3,4 g (42% d. Th.) gelbliche Kristalle, Schmp. 186—189° (aus Diäthyläther/Aceton 10:6).

NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7,3—8,5 (m, Aromaten), 6,21 (s, H-2), 5,34 (m, H-4, H-6), 1,7—2,4 (m, CH₂).

C₂₂H₁₈N₂O₆. Ber. C 65,71, H 4,80. Gef. C 65,33, H 4,62.

r-2,c-4-Bis(3-nitrophenyl)-c-6-phenyl-1,3-dioxan (2 c)

7,5 g (50 mMol) 3-Nitrobenzaldehyd, 2,3 ml (20 mMol) **1** und 8 ml konz. H_2SO_4 in 100 ml Diäthyläther gaben nach 3täg. Reaktion 2,8 g (34,5% d. Th.) gelbliche Kristalle, Schmp. 113,5—114,5° (aus Äthanol/Aceton 9 : 1).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 7,2\text{—}8,6$ (m, Aromaten), 5,93 (s, H-2), 5,14 (m, H-4, H-6), 1,9—2,3 (m, CH_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 65,71, H 4,80. Gef. C 65,46, H 4,59.

r-2,c-4-Bis(4-chlorphenyl)-c-6-phenyl-1,3-dioxan (2 d)

7,0 g (50 mMol) 4-Chlorbenzaldehyd, 2,3 ml (20 mMol) **1** und 8 ml konz. H_2SO_4 in 100 ml Diäthyläther gaben nach 4täg. Reaktion 2,25 g (29% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 74,8—76° (aus Cyclohexan).

NMR (CDCl_3): $\delta = 7,2\text{—}8,1$ (m, Aromaten), 5,82 (s, H-2), 4,97 (m, H-4, H-6), 1,8—2,3 (m, CH_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Ber. C 68,58, H 4,71. Gef. C 68,48, H 4,88.

c-4-(4-Methoxyphenyl)-t-5-methyl-r-2,c-6-bis(4-nitrophenyl)-1,3-dioxan (4 c)

7,5 g (50 mMol) 4-Nitrobenzaldehyd, 2,96 g (20 mMol) **3 c** und 17 ml konz. H_2SO_4 in 200 ml Diäthyläther gaben nach 44 Stdn. Reaktionsdauer 0,8 g (9,6% d. Th.) gelbliche Kristalle, Schmp. 197—197,5° (aus Diäthyläther/Aceton 1 : 1).

NMR (CDCl_3): $\delta = 6,9\text{—}8,5$ (m, Aromaten), 6,20 (s, H-2), 5,60 (d, $J = 10,0$, H-6), 5,55 (d, $J = 10,0$, H-4), 3,78 (s, OCH_3), 2,55 (m, H-5), 0,55 (d, $J = 8,0$, CH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 64,00, H 4,92. Gef. C 64,17, H 4,92.

t-5-Methyl-r-2,c-4-bis(4-nitrophenyl)-c-6-phenyl-1,3-dioxan (4 b) und c-5-Methyl-r-2,c-4-bis(4-nitrophenyl)-c-6-phenyl-1,3-dioxan (5 b)

7,3 g (48,3 mMol) 4-Nitrobenzaldehyd, 2,5 ml (19,3 mMol) **3 a** und 8 ml konz. H_2SO_4 in 100 ml Diäthyläther gaben nach 44 Stdn. Reaktionszeit 1,3 g (16% d. Th.) **5 b**. Aus der Mutterlauge wurden durch Umlösen aus CHCl_3 /Benzin 1,23 g (15% d. Th.) **4 b** als DC-reines Öl erhalten.

NMR (CDCl_3): **4 b**: $\delta = 7,4\text{—}8,5$ (m, Aromaten), 6,00 (s, H-2), 4,64 (t, $J = 10,0$, H-4, H-6), 2,34 (m, H-5), 0,58 (d, $J = 7,0$, CH_3).

5 b: 7,4—8,5 (m, Aromaten), 6,08 (s, H-2), 5,45 (t, $J = 3,0$, H-4, H-6), 2,34 (m, H-5), 0,55 (d, $J = 7,0$, CH_3).

5 b: hellgelbe Kristalle, Schmp. 180,5—182,5° (aus CHCl_3 /Benzin).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 65,70, H 4,80. Gef. C 65,29, H 4,92.

Weitere Umsetzungen

Anisaldehyd und p-Toluylaldehyd wurden unter ähnlichen Bedingungen wie vorhin mit **1** umgesetzt, 4-Nitrobenzaldehyd mit Inden und **6**, Benzaldehyd mit **3 c** und **6**. In allen Fällen erhielt man dunkel gefärbte Öle. DC zeigte die Anwesenheit mehrerer Produkte, auf deren chromatographische Isolierung verzichtet wurde.

3. Methode C

(1*R*,3*S*)-1,3-Diphenyl-1,3-propandiol (**9 b**) und (1*RS*,3*RS*)-1,3-Diphenyl-1,3-propandiol (**10 b**)

143 ml Eisessig versetzte man tropfenweise und unter Rühren mit 7,5 ml konz. H₂SO₄, 25 ml (250 mMol) Benzaldehyd und 11,5 ml (100 mMol) **1**. Nach 3 Tagen bei Raumtemp. wurde in Eiswasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die org. Phase mit Wasser und 5proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Hierauf entfernte man das Lösungsmittel, nichtumgesetztes Olefin und den Überschuß an Aldehyd im Vak. und erhielt 23,0 g braunes Öl (GC: 89% **9 a** und **10 a**, 9% **2 a**).

Dieses wurde mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 200 ml Methanol aufgenommen, über Nacht bei Raumtemp. belassen, hierauf in Wasser gegossen, die wäßr. Phase mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die org. Phase wusch man mit Wasser, trocknete über Na₂SO₄ und entfernte das Lösungsmittel im Vak.

Kristallisation aus CH₂Cl₂/PÄ (Sdp. 60–80°) gab 5,4 g **10 b**, farblose Nadeln, Schmp. 128–132°.

NMR (Pyridin): $\delta = 5,65$ (t, $J = 7,0$, H-1, H-3), 2,45 (m, CH₂).

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78,92, H 7,07. Gef. C 78,95, H 6,97.

Aus den Mutterlaugen wurde **9 b** angereichert (NMR: 75% **9 b**, 25% **10 b**), farbl. Kristalle, Schmp. 100,5–103°.

NMR (Pyridin): $\delta = 5,35$ (dd, $J = 8,0$; 4,0, H-1, H-3), 2,45 (m, CH₂).

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78,92, H 7,07. Gef. C 78,81, H 7,05.

r-2,6-*t*-6-Triphenyl-1,3-dioxan (**11**)

5,0 g (22 mMol) **10 b** wurden mit 15 ml (135 mMol) Benzaldehyd und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 100 ml Benzol über Nacht am Wasserabscheider erhitzt. Schütteln mit 5proz. NaHCO₃-Lösung, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels lieferte 6,0 g (87% d. Th.) farbl. Nadeln, Schmp. 97–99,5° (aus Äther/Pentan).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,2$ –7,8 (m, Phenyl), 5,83 (s, H-2), 5,44 (t, $J = 3,0$, H-6), 4,95 (t, $J = 7,5$, H-4), 2,54 (m, CH₂).

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 83,51, H 6,37. Gef. C 83,40, H 6,43.

Umsetzung von 4-Nitrobenzaldehyd mit **1**

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte wie bei der Reaktion mit Benzaldehyd, jedoch wurde der Überschuß an Aldehyd mit 30proz. NaHSO₃-Lösung abgetrennt. Nach Abspaltung der Acetylgruppen mittels einer Lösung von 2,3 g Natrium in 250 ml Methanol wurde als einziges kristallines Produkt 5,4 g (13% d. Th.) **2 b** erhalten.

Literatur

- ¹ E. Arundale und L. A. Mikeska, Chem. Rev. **51**, 505 (1952); C. W. Roberts, in: Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 2, S. 1175 (G. A. Olah, Hrsg.), New York: Interscience, 1964; V. I. Isagulyants, T. G. Khaimova, V. R. Melikyan und S. V. Pokrovskaya, Russ. Chem. Rev. **37**, 17 (1968).
- ² H. Griengl und W. Sieber, Mh. Chem. **104**, 1008 (1973); dort weitere Lit.

- ^{3a} *F. Straus* und *W. Thiel*, *Ann. Chem.* **525**, 151 (1936).
- ^{3b} Dtsch. Bundes-Pat. 1 115 458 (1960), Farbenfabr. Bayer, Erf.: *R. Mer-ten*; *Chem. Abstr.* **56**, 8647 (1962).
- ^{3c} *H. E. Hennis* und *C. S. Wang*, *J. Org. Chem.* **34**, 1907 (1969); *H. E. Hen-nis*, *L. R. Thompson*, *C. S. Wang* und *D. B. Priddly*, *J. Org. Chem.* **35**, 3127 (1970).
- ⁴ *P. H. Williams*, *G. G. Ecke* und *S. A. Ballard*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5738 (1950); *R. Lombard* und *J. Adam*, *Bull. Soc. Chim. France* **1954**, 1216; *E. Hanschke*, *Chem. Ber.* **88**, 1053 (1955); *B. J. F. Hudson* und *G. Schmerlaib*, *Tetrahedron* **1**, 284 (1957); *J. Wolinsky* und *J. E. Sundeen*, *Tetrahedron* **26**, 5427 (1970); *C. H. Brieskorn* und *H. Otteneder*, *Chem. Ber.* **103**, 363 (1970); *M. F. Ansell* und *A. A. Charalambides*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 739.
- ⁵ *F. W. Nader* und *E. L. Eliel*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3050 (1970).
- ⁶ *P. Nowak*, Dissertation, Technische Hochschule in Graz, 1973.
- ⁷ *F. Aftalion*, *D. Lumbroso*, *M. Hellin* und *F. Coussemant*, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 1958.
- ⁸ *E. L. Eliel* und *M. C. Knoeber*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3444 (1968).
- ⁹ *H. Booth*, in: *Progr. NMR Spectrosc.*, Vol. **5**, S. 149 (*J. W. Emsley*, *J. Feeney* und *L. H. Sutcliffe*, Hrsg.). Oxford: Pergamon Press. 1969.
- ^{10a} *J. Feeney*, *M. Anteunis* und *G. Swaelens*, *Bull. Soc. Chim. Belges* **77**, 121 (1968).
- ^{10b} *M. Anteunis*, *D. Tavernier* und *G. Swaelens*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 531 (1973).
- ¹¹ *J. W. Emsley*, *J. Feeney* und *L. H. Sutcliffe*, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 388. Oxford: Pergamon Press. 1966.
- ¹² *N. L. Allinger* und *M. Tribble*, *Tetrahedron Letters* **1971**, 3259; *E. L. Eliel*, *Angew. Chem.* **84**, 779 (1972).
- ¹³ *C. Bocard*, *M. Davidson*, *M. Hellin* und *F. Coussemant*, *Tetrahedron Let-ters*, **1969**, 491; dieselben, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 490, 877.
- ¹⁴ *L. J. Dolby*, *F. A. Meneghini* und *T. Koizumi*, *J. Org. Chem.* **33**, 3060 (1968).
- ¹⁵ *R. A. Sneen*, *Accounts Chem. Res.* **6**, 46 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. H. Griengl
Institut für Organische Chemie
und Organisch-chemische Technologie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich