

Notiz über die Struktur des dimeren β -Phenylglycerinaldehyds

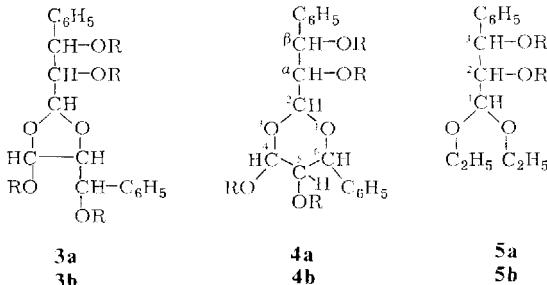
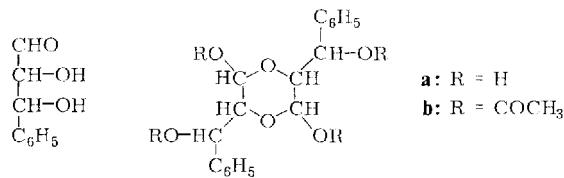
Ingolf Dyong und H. Peter Bertram*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster (Westf.), Orléans-Ring 23

Eingegangen am 3. Mai 1973

Die Struktur des dimeren 2,3-Dihydroxy-3-phenylpropanals (β -Phenylglycerinaldehyds (**1**)) ist trotz fruherer Untersuchungen noch ungeklurt¹⁾. Wir verwendeten **1** zu Modelluntersuchungen uber den Mechanismus der Osazonreaktion²⁾ und interessierten uns in diesem Zusammenhang fur die Struktur seines Dimeren.

Monomeres **1** wurde modifiziert nach dem Verfahren von *Fischer* und *Hoffa*³⁾ durch *cis*-Hydroxylierung des Diäthylacetals von *trans*-Zimtaldehyd mit Permanganat und anschließende Säurehydrolyse dargestellt. **1** besitzt also *DL-threo*-Konfiguration und liegt in wässriger Lösung monomer (IR: 1670 cm⁻¹ (C=O)), in kristalliner Form dimer (keine Carbonylabsorption) und in organischen Lösungsmitteln ebenfalls weitgehend dimer vor. Es sind also die drei Voll- bzw. Halbacetale **2–4a** zu diskutieren. *Smith* und *Anderson* haben



¹⁾ L. J. Smith und R. H. Anderson, J. Org. Chem. **16**, 963, 972 (1951).

²⁾ *I. Dyong und H. P. Bertram, Chem. Ber. 106, 2654 (1973).*

³⁾ E. Fischer und E. Hoffa, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 1989 (1898).

versucht, durch IR-Spektroskopie eine Zuordnung zu treffen, aber die Beweisführung auf der Basis einer einzigen IR-Bande (1035 cm^{-1} für 1,3-Dioxolane und 1045 cm^{-1} für 1,3-Dioxane) ist nicht eindeutig¹⁾. Nach Böhm und Hannig⁴⁾ lassen die IR-Spektren keine Unterscheidung zwischen fünf- und sechsgliedrigen Acetalen zu. — Der Verbrauch von zwei Moläquivalenten Perjodsäure in Äthanol/Essigester⁵⁾ spricht zwar für das 2-(α,β -Dihydroxyphenäthyl)-4,5-dihydroxy-6-phenyl-1,3-dioxan (**4a**), aber auch dies ist nicht beweisend, da Oxidation des Monomeren über das Gleichgewicht **4a** (**2a** oder **3a**) \rightleftharpoons **1a** erfolgen kann.

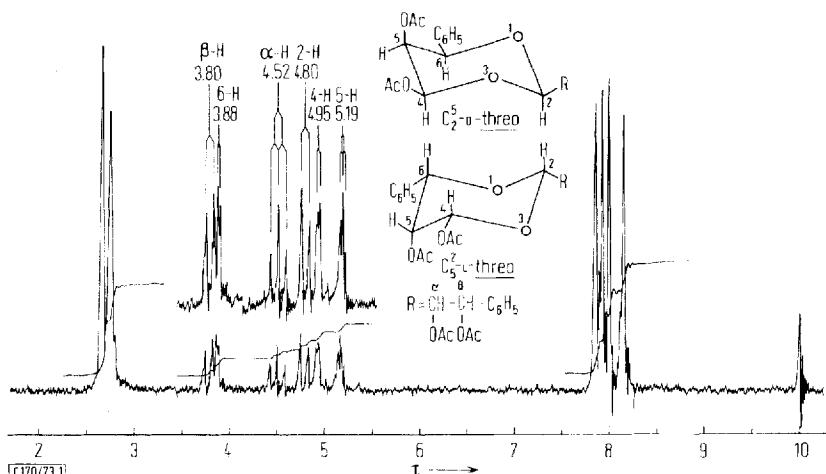


Abb. NMR-Spektrum von 4,5-Diacetoxy-2-(α,β -diacetoxyphenäthyl)-6-phenyl-1,3-dioxan (**4b**)

Das NMR-Spektrum des Tetra-*O*-acetates von dimerem **1** zeigt zwei Signalgruppen (je zwei Doublets und ein Triplet mit jeweils unterschiedlichen Kopplungskonstanten ($J = 1.5$ bzw. 5.0 Hz)). Deren Zuordnung zu den Ring- und Seitenkettenprotonen gelingt durch Vergleich mit dem Spektrum des 2,3-Diacetoxy-3-phenylpropanal-diäthylacetals (**5b**). **5b** liefert zwei Doublets bei $\tau = 3.95$ und 5.62 ($J = 5.0$ bzw. 5.6 Hz) und ein Doppelddublett bei 4.67 ppm . Diese Signale findet man im Spektrum des acetylierten dimeren **1** als die von β -H bei 3.80 (d) , 2 -H bei 4.80 (d) und α -H bei 4.52 (t) . Die Resonanzen mit *kleiner* Kopplungskonstante ($J = 1.5\text{ Hz}$) sind also die der Ringprotonen. Die geringe Kopplung in dem Triplet bei 5.19 (5-H) zeigt, daß eine dritte Methingruppe unter Bildung des 1,3-Dioxans **4b** an der Ringbildung beteiligt ist. Die Struktur **2b** (als Analogon zum dimeren Glycerinaldehyd⁶⁾) entfällt, da aus molekülsymmetrischen Gründen je zwei Acetoxygruppen äquivalent sind und nur zwei Methylprotonen-Signale auftreten dürfen. Die Kopplungskonstanten bei substituierten 1,3-Dioxolanan wie **3** betragen $4\text{--}7\text{ Hz}$ ⁷⁾ und korrespondieren nicht mit den gefundenen Werten. Dagegen müssen bei *D*- oder *L-threo*-Konfiguration von **1** 5-H und 6-H in der C_2^5 - oder C_5^2 -Konformation von **4** *cis*-ständig sein und mit $1\text{--}3\text{ Hz}$ koppeln. Da das anomere 4-H ein Doublet mit gleich geringer Aufspaltung (1.5 Hz) liefert, muß auch dieses Proton *cis*-orientiert zu 5-H sein. Daraus resultiert bei äquatorialem Phenylrest an C-6 bei

⁴⁾ R. Böhm und E. Hannig, Pharmazie **26**, 600 (1971).

⁵⁾ H. H. Willard und A. J. Boyle, Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 137 (1941).

⁶⁾ a) H. G. Reeves, J. Chem. Soc. **1929**, 2477. — b) E. Baer und H. O. L. Fischer, J. Biol. Chem. **150**, 213 (1943).

⁷⁾ a) W. E. Willy, G. Binsch und E. L. Eliel, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5394 (1970). —

b) T. D. Inch und N. Williams, J. Chem. Soc. C **1970**, 263.

C_5^S -D- bzw. C_5^2 -L-*threo* eine *trans*-koplanare Anordnung von 6-H und 4-H mit dem elektro-negativen Acetoxyrest an C-5, die nach *Booth*⁸⁾ zu sehr kleinen Vicinalkopplungen führt und mit der 1,3-Dioxan-Struktur **4** in Einklang steht.

Dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

2,3-Dihydroxy-3-phenylpropanal (1)³⁾: 45 g Zimtaldehyd-diäthylacetal⁹⁾ aus käuflichem *trans*-Zimtaldehyd ($d_4^{20} = 1.049$, $n_D^{20} = 1.6223$ –1.6226) werden in 450 ml Eiswasser mit 40.5 g Kaliumpermanganat (in 660 ml Wasser und 30 ml 33 proz. Natronlauge) oxidiert. Mangandioxid wird mit Äther gefällt und der Niederschlag mehrfach mit Methylenchlorid und Äther extrahiert. Der lösungsmittelfreie Extrakt wird durch SC mit Methylenchlorid/Methanol (40:1) vom Ausgangsprodukt befreit und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 8 g (13%). Schmp. 37–38°C (Lit.¹⁾: 38°C). 4 g des Dihydroxy-diäthylacetals **5a** werden mit 16 ml 1 proz. Schwefelsäure 5 h bei 50°C gerührt und 12 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach weiteren 5 h bei 50°C kristallisiert **1** als Dimeres **4a**. Ausb. 2.2 g (80%). Schmp. 119 bis 125°C (Lit.¹⁾: 118–125°C). — Mol.-Masse: 332.4, gef. 328 (osmometr.).

4,5-Diacetoxy-2-(α , β -diacetoxyphenäthyl)-6-phenyl-1,3-dioxan (4b)¹⁾: 0.5 g **1** bzw. **4a** werden mit Pyridin/Acetanhydrid (2:1) acetyliert. Es wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 670 mg (89%). Schmp. 90–92°C (Lit.¹⁾: 89–91°C). **4b** wird aus siedendem Wasser durch vorsichtige Zugabe von Äthanol erneut zur Kristallisation gebracht. Ausb. 60% des Rohproduktes. Schmp. 143–145°C.

IR (KBr): 3090 und 2980 (CH), 1760 und 1740 cm^{-1} (C=O). — NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS_{int.}): $\tau = 2.69$ und 2.77 (2 s, 10 aromat. H), 3.80 (d, β -H), 3.88 (d, 6-H), 4.52 (t, α -H), 4.80 (d, 2-H), 4.95 (d, 4-H), 5.19 (t, 5-H), 7.87, 7.93, 8.01 und 8.16 ppm (4 s, 12 Acetoxy-H); $J_{\alpha,\beta} = J_{2,\alpha} = 5.0$, $J_{4,5} = J_{5,6} = 1.5$ Hz. — Mol.-Masse: 500.5, gef. 500 (osmometr. und massenspektroskop.).

2,3-Diacetoxy-3-phenylpropanal-diäthylacetal (5b): 2.5 g 2,3-Dihydroxy-3-phenylpropanal-diäthylacetal (**5a**) werden mit Pyridin/Acetanhydrid wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Ausb. 2.3 g (68%, Sirup).

IR (NaCl): 3020 und 2930 (CH), 1765 cm^{-1} (C=O). — NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS_{int.}): $\tau = 2.72$ (s, 5 aromat. H), 3.95 (d, 3-H), 4.67 (dd, 2-H), 5.62 (d, 1-H), 6.17–6.76 (m, 2 CH_2), 7.93 und 8.02 (2 s, 6 Acetoxy-H) und 8.84 ppm (t, 2 CH_3); $J_{1,2} = 5.6$, $J_{2,3} = 5.0$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (324.4) Ber. C 62.95 H 7.46

Gef. C 62.38 H 7.49 Mol.-Masse 324 (massenspektroskop.)

8) *H. Booth*, Tetrahedron Lett. **1965**, 411.

9) *L. Claisen*, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 3906 (1907).