

# Notiz über die Struktur des dimeren $\beta$ -Phenylglycerinaldehyds

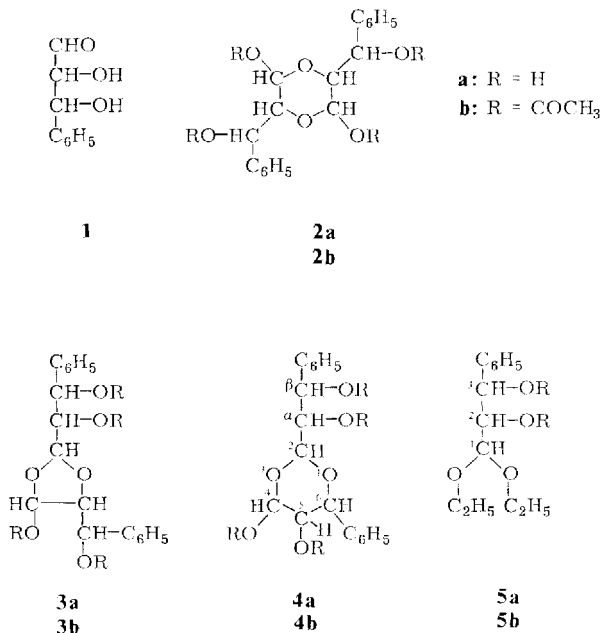
Ingolf Dyong\* und H. Peter Bertram

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 ( $\beta$ -Phenylglycerinaldehyds (**1**)) ist trotz früherer Untersuchungen noch ungeklärt<sup>1)</sup>. Wir verwendeten **1** zu Modelluntersuchungen über den Mechanismus der Osazonreaktion<sup>2)</sup> und interessierten uns in diesem Zusammenhang für die Struktur seines Dimeren.

Monomeres **1** wurde modifiziert nach dem Verfahren von Fischer und Hoffa<sup>3)</sup> 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<sup>-1</sup> (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



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

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

<sup>3)</sup> 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 ( $1035\text{ cm}^{-1}$  für 1,3-Dioxolane und  $1045\text{ cm}^{-1}$  für 1,3-Dioxane) ist nicht eindeutig<sup>1)</sup>. Nach Böhm und Hannig<sup>4)</sup> lassen die IR-Spektren keine Unterscheidung zwischen fünf- und sechsgliedrigen Acetalen zu. — Der Verbrauch von zwei Moläquivalenten Perjodsäure in Äthanol/Essigester<sup>5)</sup> spricht zwar für das 2-( $\alpha,\beta$ -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.

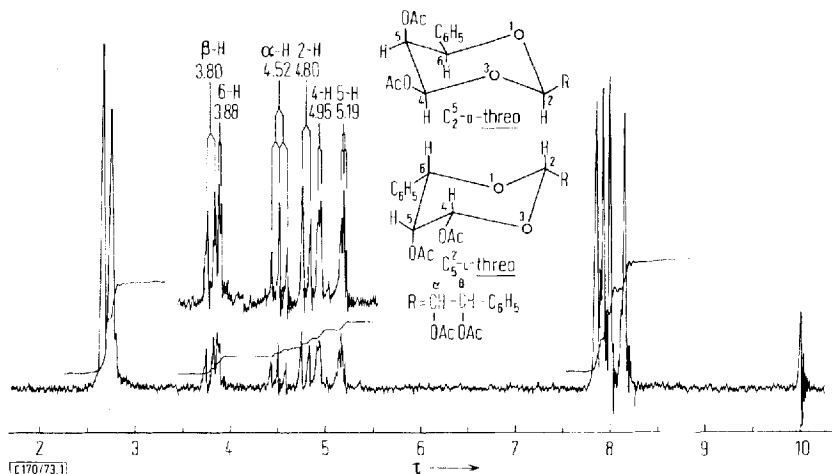


Abb. NMR-Spektrum von 4,5-Diacetoxy-2-( $\alpha,\beta$ -diacetoxyphenäthyl)-6-phenyl-1,3-dioxan (**4b**)

Das NMR-Spektrum des Tetra-*O*-acetates von dimerem **1** zeigt zwei Signalgruppen (je zwei Dubletts und ein Triplet mit jeweils unterschiedlichen Kopplungskonstanten ( $J = 1.5$  bzw.  $5.0\text{ Hz}$ )). Deren Zuordnung zu den Ring- und Seitenkettenprotonen gelingt durch Vergleich mit dem Spektrum des 2,3-Diacetoxy-3-phenylpropanal-diäthylacetals (**5b**). **5b** liefert zwei Dubletts bei  $\tau = 3.95$  und  $5.62$  ( $J = 5.0$  bzw.  $5.6\text{ Hz}$ ) und ein Doppeldublett bei  $4.67\text{ ppm}$ . Diese Signale findet man im Spektrum des acetylierten dimeren **1** als die von  $\beta$ -H bei  $3.80$  (d), 2-H bei  $4.80$  (d) und  $\alpha$ -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 Glycerinaldehyd<sup>6)</sup>) entfällt, da aus molekülsymmetrischen Gründen je zwei Acetoxygruppen äquivalent sind und nur zwei Methylprotonen-Signale auftreten dürfen. Die Kopplungskonstanten bei substituierten 1,3-Dioxolanen wie **3** betragen  $4\text{--}7\text{ Hz}$ <sup>7)</sup> und korrespondieren nicht mit den gefundenen Werten. Dagegen müssen bei *D*- oder *L*-*threo*-Konfiguration von **1** 5-H und 6-H in der  $C_2'$ - oder  $C_5'$ -Konformation von **4** *cis*-ständig sein und mit  $1\text{--}3\text{ Hz}$  koppeln. Da das anomere 4-H ein Dublett mit gleich geringer Aufspaltung ( $1.5\text{ Hz}$ ) liefert, muß auch dieses Proton *cis*-orientiert zu 5-H sein. Daraus resultiert bei äquatorialem Phenylrest an C-6 bei

<sup>4)</sup> R. Böhm und E. Hannig, Pharmazie **26**, 600 (1971).

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

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

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

<sup>7b)</sup> T. D. Inch und N. Williams, J. Chem. Soc. C **1970**, 263.

C<sub>5</sub>-D- bzw. C<sub>5</sub>-L-*threo* eine *trans*-koplanare Anordnung von 6-H und 4-H mit dem elektro-negativen Acetoxyrest an C-5, die nach Booth<sup>8)</sup> 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)**<sup>3)</sup>: 45 g Zimtaldehyd-diäthylacetal<sup>9)</sup> 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 33proz. 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.<sup>1)</sup>: 38°C). 4 g des Dihydroxy-diäthylacetals **5a** werden mit 16 ml 1proz. 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.<sup>1)</sup>: 118–125°C). — Mol.-Masse: 332.4, gef. 328 (osmometr.).

**4,5-Diacetoxy-2-( $\alpha,\beta$ -diacetoxyphenäthyl)-6-phenyl-1,3-dioxan (4b)**<sup>1)</sup>: 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.<sup>1)</sup>: 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<sup>-1</sup> (C=O). — NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>):  $\tau = 2.69$  und  $2.77$  (2 s, 10 arom. H), 3.80 (d,  $\beta$ -H), 3.88 (d, 6-H), 4.52 (t,  $\alpha$ -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<sup>-1</sup> (C=O). — NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>):  $\tau = 2.72$  (s, 5 arom. H), 3.95 (d, 3-H), 4.67 (dd, 2-H), 5.62 (d, 1-H), 6.17–6.76 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 7.93 und 8.02 (2 s, 6 Acetoxy-H) und 8.84 ppm (t, 2 CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 5.6$ ,  $J_{2,3} = 5.0$  Hz.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (324.4) Ber. C 62.95 H 7.46

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

<sup>8)</sup> H. Booth, Tetrahedron Lett. **1965**, 411.

<sup>9)</sup> L. Cluisen, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 3906 (1907).