

Prins-Reaktionen mit Arylaldehyden, 2. Mitt.¹

Diene

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, II: Dienes

By 1,4-addition of arylaldehydes to 2,3-dimethyl-1,3-butadiene in the presence of sulfuric acid 2-aryl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-2*H*-pyrans are obtained. From 1,3-butadiene and isoprene beside the corresponding 3,6-dihydro-2*H*-pyrans by reaction with two more molecules aldehyde *trans*-2,4,7-triphenyl-4a,7,8,8a-tetrahydro-4*H*,5*H*-pyrano[4,3-*d*]-1,3-dioxines are formed. With 1,3-cyclohexadiene, however, 1,2-addition of benzaldehyde is observed to give *cis-r*-2,4-diphenyl-4a,5,6,8a-tetrahydro-1,3-benzodioxane.

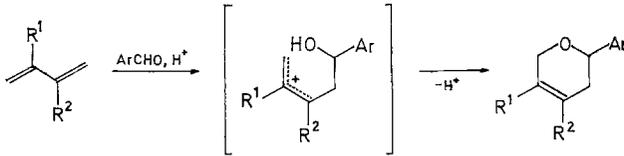
Im Gegensatz zu der unter den verschiedensten Bedingungen untersuchten Umsetzung von aliphatischen Aldehyden und Ketonen mit Dienen²⁻⁴ ist über den Einsatz von Arylaldehyden wenig bekannt⁵⁻⁷. Wie eine kurze Studie⁷ jedoch gezeigt hat, ermöglicht die *Prins*-Reaktion von Dienen mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Protonensäuren einen einfachen Zugang zu 2-Aryl-3,6-dihydro-2*H*-pyranen. Eine thermische Reaktionsführung nach Art einer *Diels—Alder*-Reaktion gibt hingegen nur schlechte Ausbeuten. Im Zuge unserer Untersuchungen zum Einsatz aromatischer Aldehyde als Carbonylkomponente von *Prins*-Reaktionen¹ setzten wir daher Arylaldehyde mit verschiedenen Dienen in saurem Medium um.

Ergebnisse

1,3-Butadien (**1 a**), Isopren (**1 b**) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**1 c**) geben mit Arylaldehyden im Überschuß in Gegenwart von konz. Schwe-

* 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.

felsäure bei Raumtemperatur die 2-Aryl-3,6-dihydro-2*H*-pyrane **3 a**, **3 b** und **3 d** bis **3 h**. **3 a** wird dabei nicht isoliert, sondern nur das durch Weiterreaktion entstandene *trans*-**4 a**. **3 b** geht analog teilweise in *trans*-**4 b** über.



1a $R^1=R^2=H$

b $R^1=CH_3, R^2=H$

c $R^1=R^2=CH_3$

2a $R^1=R^2=H$

b $R^1=H, R^2=CH_3$

c $R^1=CH_3, R^2=H$

d $R^1=R^2=CH_3$

3a $R^1=R^2=H, Ar=C_6H_5$

b $R^1=H, R^2=CH_3, Ar=C_6H_5$

c $R^1=CH_3, R^2=H, Ar=C_6H_5$

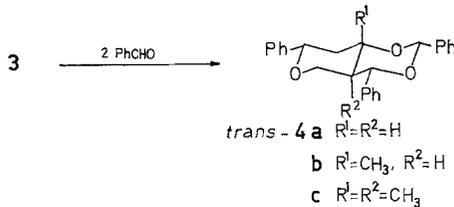
d $R^1=R^2=CH_3, Ar=C_6H_5$

e $R^1=R^2=CH_3, Ar=4-(OCH_3)C_6H_5$

f $R^1=R^2=CH_3, Ar=4-(CH_3)C_6H_5$

g $R^1=R^2=CH_3, Ar=3-(Cl)C_6H_5$

h $R^1=R^2=CH_3, Ar=1-Naphtyl$



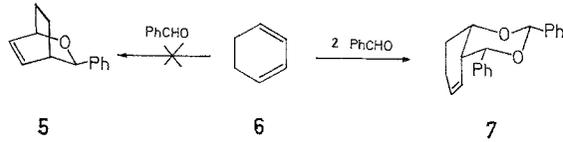
Die Darstellung von **3 d** und **3 e** auf diesem Weg unter Einsatz von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator wurde zwar beschrieben⁷, die Ausbeuten sind dabei jedoch nur die Hälfte der unter den vorliegenden Bedingungen erzielbaren.

1,3-Cyclohexadien (**6**) gibt hingegen mit überschüssigem Benzaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nicht in analoger Reaktion das 1,4-Addukt **5**, sondern das 1,2-Addukt **7***.

Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln verliefen weniger erfolgreich. In Eisessig gab Benzaldehyd mit **1 a** ein komplexes Produktgemisch, das kein *trans*-**4 a** enthielt und nicht weiter untersucht wurde, in Diäthyläther¹ fand auch bei längerem Stehen bei Raumtemp. und erhöhter Säurekonzentration kein nennenswerter Umsatz statt. Dies gilt ebenfalls für die

* Die Lage der Doppelbindung in Formelzeichnung **7** ist von Δ^5 in Δ^7 zu korrigieren.

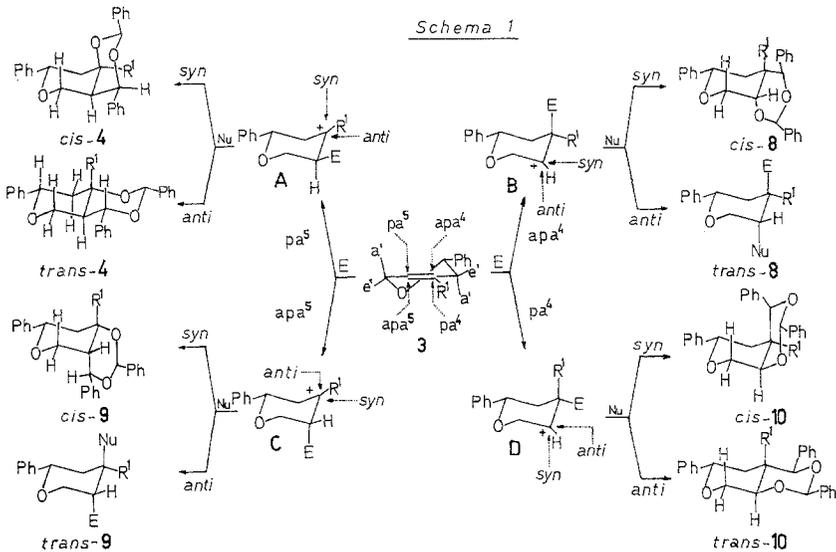
Reaktionen von **1 c** mit 3-Nitro- und 4-Nitrobenzaldehyd sowie mit 4-Chlorbenzaldehyd in Ameisensäure, während Benzaldehyd dabei in mäßiger Ausbeute zu **3 d** führte.



Strukturzuordnung

4-Methyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran (**3 b**) und *cis-r*-2,c-4-Diphenyl-4a,5,6,8a-tetrahydro-1,3-benzodioxan (**7**)

Die Umsetzung von **1 b** mit Benzaldehyd kann formal zu den beiden Isomeren **3 b** und **3 c** führen. Isoliert wurde neben dem durch Weiterreaktion entstandenen *trans*-**4 b** nur **3 b**, wie aus den NMR-Daten eindeutig hervorgeht: Ein Vergleich mit den Spektren der Dimethyl-Verbindung **3 d** zeigt identische Signale für die CH₂-Gruppe an



C-3; CH₂ (C-6) ist in **3 d** hingegen ein breites Singulett, in **3 b** ein Multiplett. Für **7** ergibt sich die *cis*-Verknüpfung von Cyclohexen- und 1,3-Dioxanring aus der Kopplungskonstante $J_{4,4a} = 1,5$ Hz.

2,4,7-Triphenyl-4a,7,8,8a-tetrahydro-4H,5H-pyrano [4,3-d]-1,3-dioxine 4

Die Weiterreaktion von **3** zu **4** (bzw. zu **8**, **9** oder **10**) entspricht stereochemisch einer Addition an das Cyclohexen-Ringsystem. Da **3** bereits ein Chiralitätszentrum besitzt, kann der Angriff des Elektrophils *E*, im vorliegenden Fall des α -Hydroxybenzylkations, zu vier diastereomeren Zwischenstufen führen (siehe Schema 1): 1. zu **A** durch parallelen^{8, 9a} Angriff an C-5 (pa^5), 2. zu **B** durch antiparallelen^{8, 9a} Angriff an C-4 (apa^4), 3. zu **C** durch antiparallelen Angriff an C-5 (apa^5) und 4. zu **D** durch parallelen Angriff an C-4 (pa^4). Schema 1 dient dabei ausschließlich einer Darstellung der formalen Möglichkeiten der Stereoisomerenbildung und schließt eine Beteiligung überbrückter Ionen am Reaktionsgeschehen nicht aus.

Die Primäraddukte **A** bis **D** reagieren mit dem Nukleophil *Nu*, im vorliegenden Fall unprotonierter Benzaldehyd, weiter, wobei formal *syn*- oder *anti*-Addition erfolgen kann. Danach erfolgt die Schließung des 1,3-Dioxanringes.

Bei der *Prins*-Reaktion aromatischer Aldehyde mit Arylolefinen wurden ausschließlich jene 1,3-Dioxane erhalten, deren relative Konfiguration an C-2 und C-4 in der stabilsten Konformation eine diäquatoriale Stellung der Phenylsubstituenten an diesen Ringpositionen erlaubt¹. Nimmt man gleiche Verhältnisse für den 1,3-Dioxanring des Perhydropyranodioxin-Systems an, so verringert sich die Zahl der Stereoisomeren, die aus **3** gebildet werden können, auf vier: **4**, **8**, **9** und **10**. Ringschluß von *trans*-**8** und *trans*-**9** würde eine Konformation des Tetrahydrofuranrings mit diäquatorialer Stellung von *E* und *Nu* und damit einer axialen Lage des Phenylsubstituenten verlangen. Schätzt man auf Grund der Daten für 1,3-Dioxane¹⁰ und für Cyclohexen^{10b, 11} die freie Konformationsenthalpie des axialen Phenylrings auf etwa 12 kJ/Mol, so ist es wahrscheinlich, daß auf energetisch günstigere Reaktionswege ausgewichen wird. Damit ist die Zahl der in Betracht zu ziehenden Stereoisomeren weiter herabgesetzt.

Aus den noch verbleibenden Möglichkeiten kann die Entscheidung zugunsten von *trans*-**4 a** bzw. **-4 b** eindeutig auf Grund der NMR-Spektren getroffen werden: In Schema 1 sind die Protonen, aus deren Kopplungsbildern die Strukturzuordnung abgeleitet wurde, eingezeichnet. Von besonderem Wert sind dabei die den Ring-Sauerstoffatomen benachbarten Protonen, sofern das dazugehörige Ring-Kohlenstoffatom keinen Phenylring trägt: In *cis*-**8** und **10**, abgeleitet von **3** durch Primäraddition an C-4, bilden CH₂ (C-8) und H-8a ein *ABM*- bzw. *ABMX*-System; in **4 a** und *cis*-**9 a**, abgeleitet von **3 a** durch Primäraddition an C-5, stehen diese Protonen [jetzt CH₂ (C-5) und H-8a] hingegen nicht mehr vicinal und koppeln nicht, in **4 b** und *cis*-**9 b**, in

gleicher Weise abgeleitet von **3 b**, fehlt ein dem H-8a entsprechendes Signal, da dieser Wasserstoff durch die Methylgruppe substituiert ist. Die aufgenommenen Spektren zeigen, daß **8** und *cis*-**10** als Strukturvorschläge ausgeschlossen werden können. Die Entscheidung zwischen *cis*-**4**, *trans*-**4** und *cis*-**9** ist zugunsten *trans*-**4 a** und *trans*-**4 b** zu treffen, da die Kopplungskonstante $J_{4a,4} = 10,5$ Hz beträgt.

Die Signale des axialen und des äquatorialen Protons der CH₂-Gruppe an C-5 von *trans*-**4 b** liegen bei verschiedenem Feld. Aus der Kopplung $J_{4a,5ax} = 10,5$ Hz und $J_{4a,5eq} = 4,2$ Hz ergibt sich, daß im Gegensatz zum für 1,3-Dioxane normalen Fall¹² in *trans*-**4 b** das Signal von H-5ax bei tieferem Feld als das von H-5eq auftritt. Der Grund dürfte darin liegen, daß die axiale Methylgruppe an C-8a bei H-5ax eine paramagnetische Verschiebung, der äquatoriale Phenylring an C-4 bei H-5eq eine diamagnetische Verschiebung bewirkt. In *trans*-**4 a** sind die Protonen an C-5 hingegen isochron, da die Methylgruppe an C-8 fehlt.

Diskussion

Aus der Prins-Reaktion von Arylaldehyden mit Dienen wurde bei den untersuchten Beispielen in meist guten Ausbeuten nur ein einziges der möglichen Stereoisomeren isoliert, wobei auf eine chromatographische Auftrennung der Nebenprodukte verzichtet wurde.

Die Bevorzugung der Bildung von **3 b** gegenüber **3 c** ist durch die unterschiedliche Stabilität der Allyl-Kationen **2 b** und **2 c** bestimmt. Eine Stabilisierung von Molekülen mit delokalisierter positiver Ladung durch Substituenten wird um so wirksamer, je größer die positive Partialladung an dem Kohlenstoffatom ist, das den Substituenten trägt¹³. HMO-Betrachtungen¹⁴, NMR-^{15a} und Solvolyse-Untersuchungen^{15b, 16} an Allylsystemen stehen im Einklang damit, daß **2 b** stabiler als **2 c** ist, daher **3 b** bevorzugt gebildet wird.

Die Entscheidung zwischen 1,2- und 1,4-Addition der Aldehydkomponente an das Dien wird wahrscheinlich im vorliegenden Fall durch thermodynamische Kontrolle getroffen. Formaldehyd gab mit cyclischen Dienen mit Schwefelsäure als Katalysator unter den üblicherweise angewandten Bedingungen bevorzugt das 1,2-Addukt^{3, 4e}, nur bei energischer Reaktionsführung wurde überwiegend 1,4-Addition beobachtet¹⁷. Cyclische Diene führten hingegen in wäßrigem Medium in allen bisher untersuchten Fällen ausschließlich zu 1,2-Addition^{4f, 18}. Das Verhältnis der beiden Isomeren unterschiedlicher Ringverknüpfung (*cis* oder *trans*) scheint dabei von der Ringgröße abhängig zu sein^{4f}. Die bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit 1,3-Cyclohexadien beobachtete bevorzugte Bildung des *cis*-Diastereomeren **7** stimmt mit Ergebnissen mit Formaldehyd überein^{4f}.

Überraschend ist die große Reaktionsfähigkeit des Dihydropyrans **3 a** gegenüber einer Weiterumsetzung mit Benzaldehyd — Cyclohexen reagiert unter den angewandten Bedingungen bedeutend langsamer¹⁹ — so wie die hohe Regioselektivität der Bildung von *trans*-**4 a**.

Die Acetolyse von 3- und 4-Tetrahydropyranylbrosylat verläuft weniger rasch als die Acetolyse von Cyclohexylbrosylat²⁰. Wird daher in Cyclohexanderivaten ein Ring-Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt, so wirkt dieses der Ausbildung einer positiven Ladung an C-3 und C-4 des Ringes auf Grund seines induktiven Effektes und eines transanularen dipolaren Feldeffekts²⁰ entgegen. Im vorliegenden Fall der Weiterumsetzung von **3 a** ist hingegen die Reaktionsgeschwindigkeit des heterocyclischen Olefins größer als die des carbocyclischen Analogon. Dieser beschleunigende Einfluß muß demnach von einer homokonjugativen Erhöhung der Elektronendichte der olefinischen Bildung durch ein nichtbindendes Orbital des Ringsauerstoffs herrühren. Hinweise für das Vorliegen einer 1,3-Wechselwirkung dieser Art wurden bereits von *Tarbell*²⁰ erhalten, da 3-Tetrahydropyranylbrosylat schneller solvolysiert als es auf Grund des induktiven und dipolaren Effektes des Ring-Sauerstoffatoms zu erwarten wäre. Die Reaktionsverzögerung ist in diesem Fall durch eine homokonjugative Elektronenabgabe teilweise kompensiert (vgl. ²¹).

Während somit die Geschwindigkeit der Umsetzung von **3 a** mit Benzaldehyd durch einen homokonjugativen Effekt bestimmt wird, ist für die Produktbildung, d. h. für die Entscheidung zur Schließung der Bindung zwischen Elektrophil und C-4 oder C-5, das Ausmaß der induktiven und dipolaren Destabilisierung der sich dabei am anderen Kohlenstoffatom der ursprünglichen Doppelbindung entwickelnden positiven Ladung maßgebend. Das Ergebnis der Solvolyseuntersuchungen zeigt, daß diese Destabilisierung für eine positive Ladung an C-4 geringer als für eine solche an C-5 ist, daher die Bindungsschließung zwischen Elektrophil und C-5 bevorzugt stattfinden wird, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

Das Ausmaß der Weiterreaktion von **3** hängt von der Art der Substitution der Doppelbindung ab. In **3 b** wirkt die C-4-Methylgruppe elektronisch durch Erhöhung der Nukleophilie der Doppelbindung und durch Delokalisierung der sich am selben Kohlenstoffatom ausbildenden positiven Ladung reaktionsbegünstigend, wodurch der ungünstige sterische Effekt teilweise kompensiert wird. Substitution der Doppelbindung durch eine zweite Methylgruppe (an C-5) wirkt zwar erneut nukleophileerhöhend, jedoch kann zur Produktbildung kein weiterer reaktionsbegünstigender Beitrag geleistet werden. Die sterische Wirkung der zweiten Methylgruppe kommt hingegen voll zum Tragen, wodurch sich der Bereich höchster Energie der Reaktionsfläche zur Produktbildung ver-

lagert und unter den angewandten Bedingungen keine Weiterumsetzung von **3 d** mit überschüssigem Arylaldehyd stattfindet.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Tottoli (Büchi), unkorrigiert. IR: Beckman IR-33. NMR: Jeol C-60H, alle Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, δ in ppm (TMS). Gaschromatographie (GC): Hewlett-Packard 7620A Research Chromatograph mit Integrator 3370B; Säule: 1 m \times 1/8" 5% GE-SF 96 auf 70/80 mesh Chromosorb G, AW. Elementaranalysen: Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

1. 2-Aryl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-2H-pyran **3 d**—**3 h**

1.1. Mit konz. H₂SO₄

Zu 0,50 Mol Aldehyd wurden unter Rühren 0,5 ml konz. H₂SO₄ und anschließend bei 0° 0,05 Mol Dien zugetropft. Man ließ innerhalb einiger Stunden auf Raumtemp. kommen und dann über Nacht stehen. Hierauf wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die Ätherphase mit 5proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und Diäthyläther und überschüssiger Aldehyd im Vak., zuletzt bei 0,1 Torr, entfernt. Rasche Destillation und Redestillation über eine 12 cm Vigreux-Kolonnen lieferte die Produkte in gewünschter Reinheit (99%, GC). Analysenreine Proben wurden nach nochmaliger Destillation über eine 30 cm Spaltrohrkolonne (Fischer FB-MMS 200) erhalten.

4,5-Dimethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran (**3 d**)

Nach beendeter Umsetzung und Entfernen des überschüss. Aldehyds bestand der Reaktionsansatz aus 90% **3 d** (GC). Ausb. nach zweimaliger Destillation 4,8 g (58,5% d. Th.) farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,005} 58—60°, $n_{20}^D = 1,5389$.

IR (Film): 1090 cm⁻¹ (C—O—C).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,2$ — $7,6$ (m, Phenyl), 4,48 (dd, $J = 9,0$; 4,5, H-2), 4,10 (s, breit, OCH₂), 2,12 (s, breit, CH₂), 1,61, 1,52 (s, geringe Aufspaltung durch allylische Kopplung, CH₃).

C₁₃H₁₆O. Ber. C 82,93, H 8,57. Gef. C 82,63, H 8,52.

4,5-Dimethyl-2-(4-methoxyphenyl)-3,6-dihydro-2H-pyran (**3 e**)

Das Rohprodukt enthielt 72% **3 e** (GC). Ausb. nach zweimaliger Destillation 4,1 g (42% d. Th.), farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,01} 101—103°, $n_D^{20} = 1,5458$.

IR (Film): 1090 cm⁻¹ (C—O—C).

NMR (CDCl₃): $\delta = 6,75$ — $7,85$ (m, Aromat), 4,48 (dd, $J = 9,0$; 4,5, H-2), 4,15 (s, breit, OCH₂), 3,75 (s, OCH₃), 2,17 (s, breit, CH₂), 1,70, 1,60 (s, geringe Aufspaltung durch allylische Kopplung, CH₃).

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77,03, H 8,31. Gef. C 77,09, H 8,03.

4,5-Dimethyl-2-(4-tolyl)-3,6-dihydro-2H-pyran (3 f)

Das Rohprodukt mit 79% **3 f** (GC) ergab nach zweimaliger Destillation 3,75 g (48% d. Th.) farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,008} 67—69°, $n_D^{20} = 1,5360$.

IR (Film): 1095 cm⁻¹ (C—O—C).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,05$ — $7,90$ (m, Aromat), 4,48 (dd, $J = 9,0$; 4,5, H-2), 4,15 (s, breit, OCH₂), 2,14 (s, breit, CH₂), 1,69, 1,61 (s, geringe Aufspaltung durch allylische Kopplung, CH₃).

C₁₄H₁₈O. Ber. C 83,12, H 8,97. Gef. C 83,41, H 9,09.

4,5-Dimethyl-2-(3-chlorphenyl)-3,6-dihydro-2H-pyran (3 g)

Das Rohprodukt mit 35% **3 g** (GC) ergab nach zweimaliger Destillation 3,2 g (45% d. Th.) farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,015} 82—84°.

IR (Film): 1090 cm⁻¹ (C—O—C).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,20$ — $7,95$ (m, Aromat), 4,48 (dd, $J = 9,0$; 4,5, H-2), 4,17 (s, breit, OCH₂), 2,10 (s, breit, CH₂), 1,69, 1,62 (s, geringe Aufspaltung durch allylische Kopplung, CH₃).

4,5-Dimethyl-2-(1-naphthyl)-3,6-dihydro-2H-pyran (3 h)

Ausb. nach zweimaliger Destillation 2,8 g (23,5% d. Th.), farbl. Öl, Sdp._{0,01} 108—109°.

IR (Film): 1090 cm⁻¹ (C—O—C).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,20$ — $8,20$ (m, Aromat), 5,16 (dd, $J = 9,0$; 4,5, H-2), 4,17 (s, breit, OCH₂), 2,25 (s, breit, CH₂), 1,60 (s, breit, CH₃).

1.2. Mit Ameisensäure

Zu 20 ml (0,20 Mol) Benzaldehyd in 100 ml HCOOH (98—100%) tropfte man unter Rühren 5,65 ml (0,05 Mol) **1 c** und ließ über Nacht stehen. Hierauf wurden HCOOH und überschüss. Benzaldehyd im Vak., zuletzt bei 0,1 Torr, abgetrennt. Das Reaktionsprodukt enthielt 59% **3 d** (GC), das durch Destillation und Redestillation über eine 12 cm Vigreux-Kolonnie wie oben gereinigt wurde. Ausb. 2,07 g (22% d. Th.).

2. *trans-c-8a-Methyl-r-2,c-4,c-7-triphenyl-4a,7,8,8a-tetrahydro-4H,5H-pyrano-[4,3-d]-1,3-dioxin (trans-4 b) und 4-Methyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran (3 b)*

50 ml (0,50 Mol) Benzaldehyd und 0,5 ml konz. H₂SO₄ wurden mit Aceton/Trockeneis gekühlt und mit 5 ml (0,05 Mol) **1 b** versetzt. Nach Homogenisieren wurde die Mischung über Nacht im Kühlschrank (ca. 0°) belassen, zur Aufarbeitung in Wasser gegossen, mit CH₂Cl₂ extrahiert, die org. Phase mit 5proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Produkt mit Petroläther (40—70°) ausgefällt und aus Diäthyläther/Petroläther umkristallisiert. 2,8 g (14,5% d. Th.) *trans-4 b*, farbl. Kristalle, Schmp. 167—168, 5°.

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,10$ — $7,55$ (m, Aromaten), 5,90 (s, H-2); ABX-System: 4,86 (H-7), 2,06, 2,07 [CH₂ (C-8)], $J_{AX} = 6,4$, $J_{BX} = 7,7$, $J_{AB} = 1,3$; ABXM-System: 4,29 (H-4), 3,87 (H-5_{ax}), 3,36 (H-5_{eq}), 2,55 (H-4_a), $J_{5ax,4a} = 10,5$, $J_{5eq,4a} = 4,2$, $J_{4a,4} = 10,5$, $J_{5ax,5eq} = 10,5$; 1,80 (s, CH₃).

C₂₆H₂₆O₃. Ber. C 80,80, H 6,78. Gef. C 80,81, H 6,77.

Die Mutterlauge von *trans-4 b* lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation im Vak. 3,8 g einer farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,01} 68—74°, die 78% (GC) **3 b** enthielt.

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,20\text{--}7,95$ (m, Phenyl), 5,45 (s, breit, H-5), 4,48 (dd, $J = 9,5; 3,0$, H-6), 4,25 (m, OCH₂), 2,29 (s, breit, CH₂), 1,70 (s, CH₃).

3. *trans-r-2,c-4,c-7-Triphenyl-4a,7,8,8a-tetrahydro-4H,5H-pyrano[4,3-d]-1,3-dioxin (trans-4 a)*

50 ml (0,50 Mol) Benzaldehyd und 2 ml konz. H₂SO₄ wurden unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis in einem Glasautoklaven mit 2,7 g (0,05 Mol) **1 a** versetzt. Nach Homogenisierung wurde das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank belassen und aufgearbeitet, wie für *trans-4 b* beschrieben. Man erhielt 8,95 g (48% d. Th.) farbl. Kristalle, Schmp. 192—193° (CH₂Cl₂/Diäthyläther).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,15\text{--}7,60$ (m, Aromaten), 5,62 (s, H-2), 4,75 (dd, $J = 10,5; 3,0$, H-7), 4,25 (d, $J = 10,5$, H-4), 4,00 (dd, $J = 10,0; 4,5$, H-8a), 3,70 (d, $J = 7,0$, OCH₂), 1,95—2,50 (m, H-4a und CH₂).

C₂₅H₂₄O₃. Ber. C 80,62, H 6,50. Gef. C 80,45, H 6,50.

4. *cis-r-2,c-4-Diphenyl-4a,5,6,8a-tetrahydro-1,3-benzodioxan (7)*

50 ml (0,50 Mol) Benzaldehyd und 0,5 ml konz. H₂SO₄ versetzte man unter Eiskühlung und Rühren mit 3,36 ml (0,035 Mol) **6**, ließ innerhalb einiger Stunden auf Raumtemp. kommen und arbeitete, wie für *trans-4 b* beschrieben, auf. 2,4 g (23% d. Th.) farbl. Kristalle, Schmp. 122—123° (CHCl₃/Benzin [60—80°]).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,20\text{--}7,80$ (m, Aromaten), 6,00 (nicht aufgelöst, H-7 und H-8), 5,80 (s, H-2), 5,21 (d, $J = 1,5$, H-4), 4,49 (m, H-8a), 1,10—2,20 [m, H-4a, CH₂ (C-5), CH₂ (C-6)].

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 82,15, H 6,90. Gef. C 82,30, H 7,05.

Literatur

- ¹ 1. Mitt.: H. Griengl und K. P. Geppert, Mh. Chem. **107**, 421 (1976).
- ² H. von Brachel und U. Bahr in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 943. Stuttgart: Thieme. 1970; G. Dittus, ebenda, Bd. VI/4, S. 92. Stuttgart: Thieme. 1966; J. Hamer und J. A. Turner in: 1,4-Cycloaddition Reactions (J. Hamer, Hrsg.), S. 205. New York-London: Academic Press. 1967.
- ³ E. Arundale und L. A. Mikeska, Chem. Rev. **51**, 505 (1952); C. W. Roberts in: Friedel Crafts and Related Reactions (G. A. Olah, Hrsg.), Vol. 2, S. 1175. New York: Interscience. 1964; V. I. Isagulyants, T. G. Khaimova, V. R. Melikyan und S. V. Pokrovskaya, Russ. Chem. Rev. **37**, 17 (1968).
- ⁴ a) A. Le Coq und E. Levas, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **C 262**, 574 (1966). b) A. T. Blomquist und J. D. Meador, J. Org. Chem. **32**, 3986 (1967). c) E. I. Klimova, E. G. Treshchova und Y. A. Arbuzov, Zh. Org. Khim. **6**, 419 (1970) [Chem. Abstr. **72**, 131956 (1970)]. d) I. C. I. (Erf. G. T. Walker), Brit. Pat. 1337263 (14. Nov. 1973) [Chem. Abstr. **80**, 70699 (1974)]. e) M. Anteunis und M. Coryn, Bull. Soc. Chim. Belges **82**, 413 (1973). f) M. Coryn und M. Anteunis, ebenda, **83**, 83 (1974).

- g) *A. de Smet* und *M. Anteunis*, ebenda **83**, 467 (1974). h) *J. J. S. Bajorek*, *R. Battaglia*, *G. Pratt* und *J. K. Sutherland*, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1974**, 1243.
- ⁵ *W. J. Dale* und *A. J. Sisti*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 81 (1954).
- ⁶ *K. Ohno*, *T. Mitsuyasu* und *J. Tsuji*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 67.
- ⁷ *M. F. Ansell* und *A. A. Charalambides*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 739.
- ⁸ *J. Valls* und *E. Toromanoff*, *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 758.
- ⁹ a) *E. L. Eliel*, *N. L. Allinger*, *S. J. Angyal* und *G. A. Morrison*, *Conformational Analysis*, S. 309. New York: Interscience. 1965. b) S. 44.
- ¹⁰ *J. A. Hirsch* in: *Topics in Stereochem.*, Vol. **1**, S. 199 (*N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Hrsg.). New York: Interscience. 1967.
- ¹¹ *M. Anteunis*, *D. Tavernier* und *G. Swaelens*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 531 (1973).
- ¹² *J. Feeney*, *M. Anteunis* und *G. Swaelens*, *Bull. Soc. Chim. Belges* **77**, 121 (1968); *E. L. Eliel* und *M. C. Knoeber*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3444 (1968).
- ¹³ *C. F. Wilcox, Jr.*, *L. M. Loew*, *R. G. Jesaitis*, *S. Belin* und *J. N. C. Hsu*, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4061 (1974).
- ¹⁴ *A. Streitwieser*, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 53. New York-London: Wiley. 1961; *E. Heilbronner* und *H. Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 2, S. 71. Weinheim: Verlag Chemie. 1970.
- ¹⁵ a) *N. C. Deno* in: *Carbonium Ions*, Vol. 2, S. 796 (*G. A. Olah* und *P. v. R. Schleyer*, Hrsg.). New York: Wiley. 1970. b) S. 788.
- ¹⁶ *C. A. Vernon*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 425, 4462.
- ¹⁷ *E. I. Du Pont De Nemours & Co.* (Erf. *W. F. Gresham* und *W. E. Grigsby*), US-Pat. 2493964 (10. Jan. 1950) [Chem. Abstr. **44**, 4508 (1950)]; *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* (Erf. *W. Friedrichsen*), D. B. P. 800 298 (30. Okt. 1950) [Chem. Abstr. **45**, 1628 (1951)]; *M. Hellin*, *M. Davidson*, *D. Lumbroso*, *P. Giuliani* und *F. Coussement*, *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 2974.
- ¹⁸ *M. G. J. Beets* und *E. A. Drukker*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **72**, 247 (1953).
- ¹⁹ *P. Nowak*, *Dissertation*, Technische Hochschule in Graz, 1973.
- ²⁰ *D. S. Tarbell* und *J. R. Hazen*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7657 (1969).
- ²¹ *L. A. Paquette* und *P. C. Storm*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4295 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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