

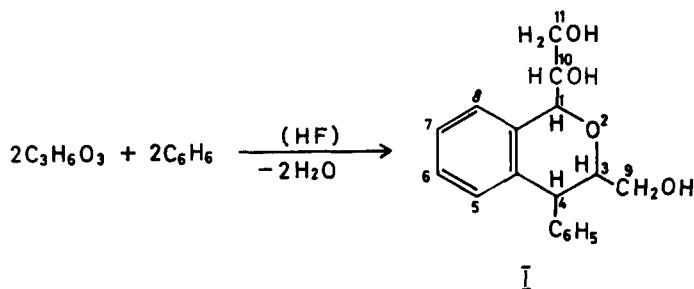
Bildung eines Isochromanderivates aus DL-Glycerinaldehyd
und Benzol in flüssigem Fluorwasserstoff

F. Micheel und Z. H. Schleifstein

(Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität
Münster / Westf.)

(Received in Germany 4 March 1970; received in UK for publication 23 March 1970)

Die Bildung von carbocyclischen Ringsystemen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und D-Glucose in flüssigem Fluorwasserstoff (s. die voranstehenden Arbeiten) hat uns veranlaßt, auch den DL-Glycerinaldehyd in die Untersuchungen als Modellsubstanz einzubeziehen. Bei der Umsetzung einer Suspension von DL-Glycerinaldehyd in überschüssigem Benzol mit wasserfreiem HF entsteht nach kurzer Reaktionszeit 1-(Äthandiol-10,11)-3-hydroxymethyl-4-phenyl-isochroman, Schmp. 170° (I, Ausb. 35-40 %)



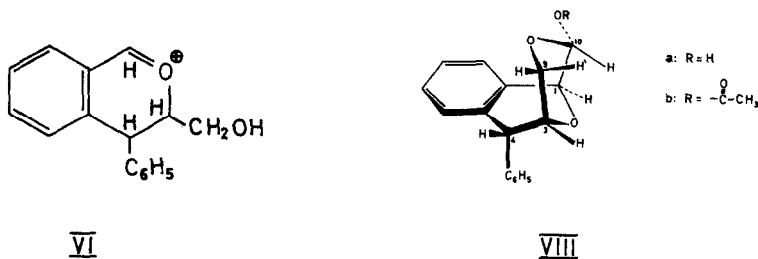
Folgende Derivate wurden erhalten:

- 1) 9, 10, 11-O-Triacetat, Schmp. 70° (II)
- 2) 10, 11-Isopropylidenderivat, Schmp. 41° (III)
- 3) 11-Trityläther, Schmp. 168° (IV)
- 4) 9, 11-Di-trityläther, Schmp. 198° (V)

Hydroxyl-Protonen von I werden durch Deuterium ersetzt, wenn man das in Pyridin gelöste Produkt mit Deuteriumoxyd fällt.

Bei der Oxydation von I mit alkalischer Permanganatlösung bildet sich o-Benzoyl-benzoesäure.

Das Massenspektrum von I zeigt neben einem schwachen Molekülion-Peak bei $m/e = 300$ den Basispeak bei $m/e = 239$, das auf die leichte Spaltbarkeit der Bindung zwischen C 1 und C 10 unter Bildung des Oxoniumions VI hinweist.



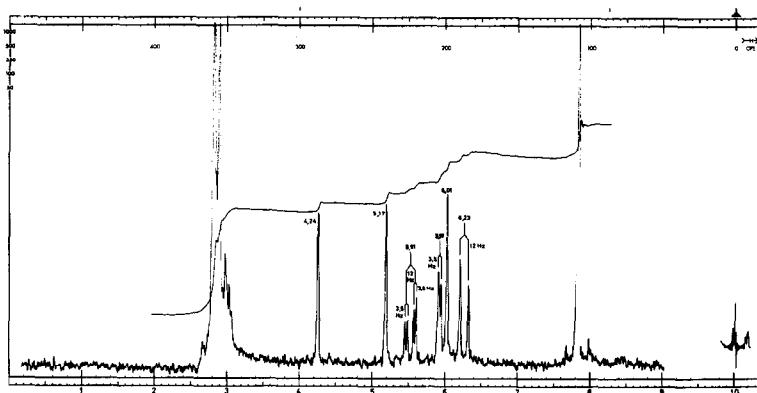
Das deuterierte I zeigt eine Verschiebung des Molekülion-Peaks um 3 Masseneinheiten und des Basispeaks um eine Masseneinheit. Das III zeigt außer dem M^+ -Peak bei $m/e = 340$ und Basispeak bei $m/e = 239$ einen intensiven Peak bei $m/e = 340$ und es zerfällt ähnlich wie die 1,2; 5,6-Di-O-isopropyliden-D-glucosaccharose¹⁾.

I kann auch durch Kondensation von DL-Glycerinaldehyd mit DL-3,3-Diphenylpropandiol-1,2 (VII) in wasserfreiem Fluorwasserstoff erhalten werden (Ausb. 17 %). VII wird durch Reduktion von DL-Diphenylmilchsäure-äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt (Schmp. 91°).

Perjodatoxydation von I führt zum 1,3-(Methanoxymethano)-4-phenyl-10-hydroxy-isochroman (VIIIa, Schmp. 146°, Ausb. 78 %). Bildung des Halbacetalringes ist nur möglich, wenn die Bindungen (Formel I) C 1 - C 10 und C 3 - C 9 angenehrt cis-diaxial zueinander stehen.

VIIIa bildet ein Monoacetat VIIIb (Schmp. 165°), IR- und NMR-Spektren bestätigen die Formel VIIIa; es sind weder eine Carbonylbande noch Aldehydproton vorhanden.

Die sterischen Verhältnisse von VIII b ergeben sich aus dem NMR-Spektrum (Abb. 100 MHz, TMS)



Die drei Singulets bei $\tau=6,01$, $5,17$ und $4,24$ ppm sind den Protonen 4, 1 und 10 zuzuordnen. Bedingt durch die Halbsessel-Konformation beim alicyclischen Teil des Isochroman-Systems und den zweiten Ringschluß durch die Halbacetal-Bildung stehen die C-H-Bindungen 1 und 10 angenähert im rechten Diederwinkel zueinander (keine Kopplung). H 3 zeigt ein Dublett bei $\tau = 5,91$ ppm, ($J_{H3-H'9} = 3,5$ Hz), es koppelt mit H'9, das bei $\tau = 5,51$ ppm ein doppeltes Dublett aufweist. Die zweite geminale Kopplung zwischen H'9 und H 9 beträgt 12 Hz. H 3 koppelt weder mit H 9 noch mit H 4. Das Modell zeigt, daß auch diese C-H-Bindungen angenähert senkrecht zueinander stehen. Eine exakte Berechnung dieses Winkel ist wegen der Anwesenheit von Sauerstoff im Molekül und wegen der Ringspannung nicht durchführbar ²⁾.

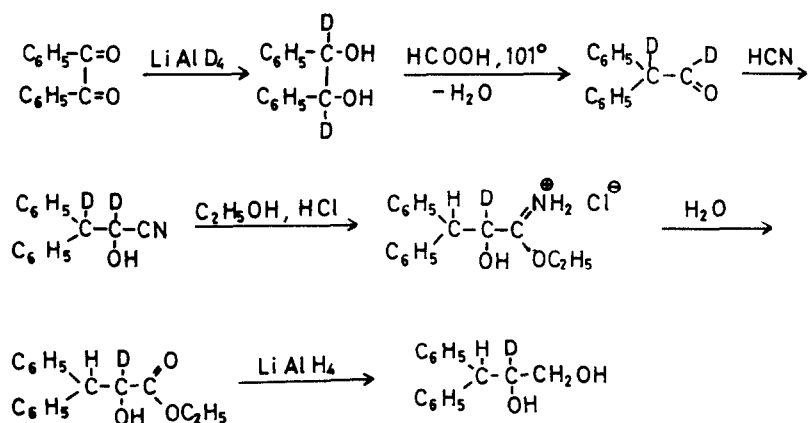
Die restlichen Signale sind den Acetylprotonen ($\tau = 7,78$ ppm) und den aromatischen Protonen zuzuordnen.

VIIIa enthält 4 Asymmetriezentren in C 1, 3, 4 und 10; von den möglichen 16 Stereoisomeren fällt ein Teil aus sterischen Gründen aus.

Die gaschromatographische Untersuchung von VIIIb und das einfache Aufspaltungsmuster des NMR-Spektrums zeigen, daß nur ein enantiomeres Paar vorliegt (ein Diastereomeren-gemisch wäre im Gaschromatogramm nicht als scharfe Spitze aufgetreten und hätte im NMR-Spektrum zusätzliche Aufspaltungen gezeigt).

Der Einbau von Deuterium am C 3 des Isochroman-Rings wird durch Kondensation von DL-3,3-Diphenylpropandiol-1,2-d₂ mit DL-Glycerinaldehyd erzielt.

Das deuterierte Diol wird nach folgendem Schema dargestellt:



Das NMR-Spektrum des deuterierten VIIIA zeigt kein Signal bei $\tau = 5,91$ ppm; bei $\tau = 5,51$ ppm tritt nur ein Dublett mit $J_{\text{H}^9-\text{H}^9} = 12$ Hz auf.

Als Nebenprodukte der Kondensationsreaktion konnten eindeutig Diphenylmethan und DL-3,3-Diphenylpropandiol-1,2 nachgewiesen werden.

LITERATUR:

- 1) D. C. DeJongh u. K. Biemann, I. Amer. chem. Soc. 86 67 (1964)
- 2) T. D. Inch, Ann. Rev. NMR-Spectroscopy 2, 36 (1969)