

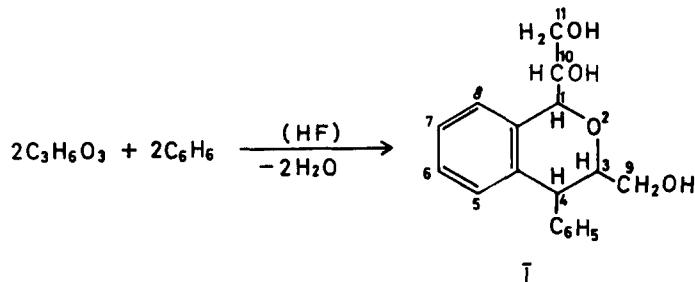
Bildung eines Isochromanderivates aus DL-Glycerinaldehyd und Benzol in flüssigem Fluorwasserstoff

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 %)



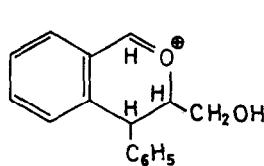
Folgende Derivate wurden erhalten:

- 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)

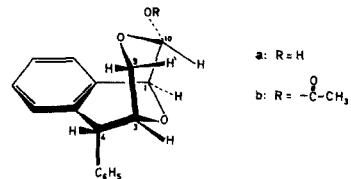
Hydroxyl-Protonen von I werden durch Deuterium ersetzt, wenn man das in Pyridin gelöste Produkt mit Deuteriumoxyd fällt.

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

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.



VI



VII

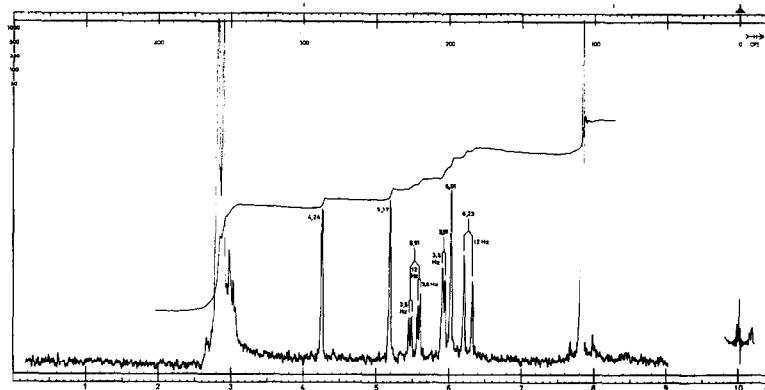
Das deuterierte I zeigt eine Verschiebung des Molekülion-Peaks um 3 Masseneinheiten und des Basispeaks um eine Masseneinheit. Das III zeigt außer dem  $M^+$ -Peak bei  $m/e = 340$  und Basispeak bei  $m/e = 239$  einen intensiven Peak bei  $m/e = 340$  und es zerfällt ähnlich wie die 1,2; 5,6-Di-O-isopropyliden-D-glucofuranose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

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-Diphenylmilkchsäure-äthylester mit Lithium-aluminiumhydrid dargestellt (Schmp. 91°).

Perjodatoxydation von I führt zum 1,3-(Methanoxymethano)-4-phenyl-10-hydroxy-isochroman (VIIa, 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.

VIIa bildet ein Monoacetat VIIb (Schmp. 165°), IR- und NMR-Spektren bestätigen die Formel VIIa; 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 Halb-sessel-Konformation beim alicyclischen Teil des Isochroman-Systems und den zweiten Ringschluß durch die Halbacetal-Bildung stehen die C-H-Bindungen  $1$  und  $10$  angenährt 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 angenährt senkrecht zueinander stehen. Eine exakte Berechnung dieser Winkel ist wegen der Anwesenheit von Sauerstoff im Molekül und wegen der Ringspannung nicht durchführbar<sup>2)</sup>.

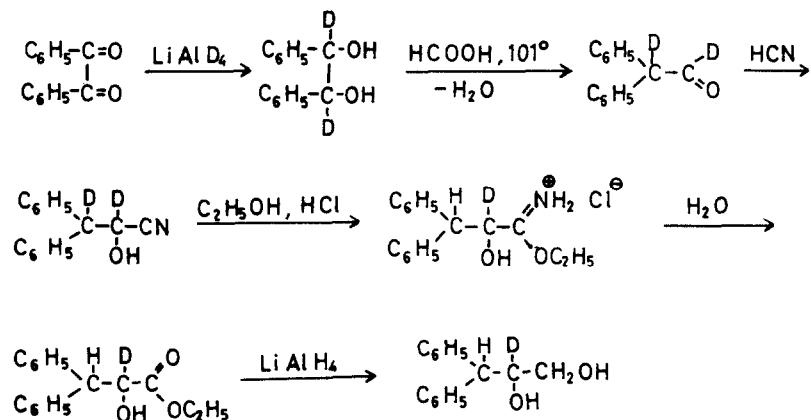
Die restlichen Signale sind den Acetylprotonen ( $\tau = 7,78$  ppm) und den aromatischen Protonen zuzuordnen.

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 Diastereomerengemisch 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-d<sub>2</sub> 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  $J_{H^1,2-H_2} = 12$  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, J. Amer. chem. Soc. 86  
67 (1964)  
2) T. D. Inch, Ann. Rev. NMR-Spectroscopy 2, 36 (1969)