

STEREOCHEMIE DER HETEROCYCLLEN—XXXI.

DIE KONFIGURATION UND BEVORZUGTE KONFORMATION SUBSTITUIERTER 4-METHYL-1,3-DIOXANE.

A. W. BOGATSKIJ,* JU. JU. SAMITOW, A. I. GREN, S. G. SOBOLEWA
 Odessaer I. I. Metschnikow Staatsuniversität, Odessa, UdSSR, Kasaner W. I. Uljanow-Lenin Staatsuniversität, Kasan, UdSSR.

(Received in Germany 30 July 1973; Received in the UK for publication 15 August 1974)

Zusammenfassung—Es wurden 25 5-Alkyl-, 5,5-Dialkyl-, 2,2-Dimethyl-5-alkyl- und 2,2,5-Trimethyl-5-alkyl-4-methyl-1,3-dioxane dargestellt. Zwanzig Vertreter wurden in Isomere getrennt. Es wird gezeigt, dass die Reduktion der Alkylacetessigsäureäthylester zu 2-substituierten Butandiolen-1,3, die Synthese der substituierten 4-Methyl-1,3-dioxane aus Butandiolen-1,3 und die Hydrolyse der letzteren stereoselektiv verlaufen. Die *cis*-Konfiguration der niedrigersiedenden und *trans*-Konfiguration der höhersiedenden Isomeren wurden aus den ¹H-NMR-Spektren abgeleitet. Die Verbindungen nehmen vorwiegend eine Sesselkonformation ein.

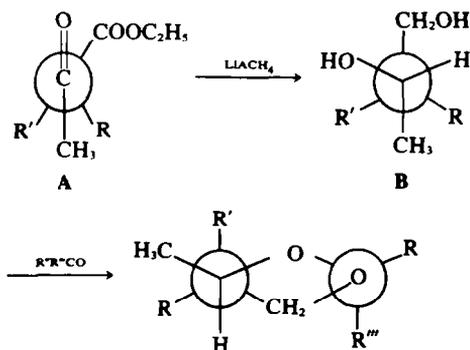
Abstract—The configuration and conformation of some stereoisomers of 4,5-, 4,5,5- and 2,2,4,5-substituted 1,3-dioxanes are examined. The stereospecificity of the reduction of alkylacetacetic esters to 2-alkylbutandiols-1,3 and to 4,5-, 2,2,4,5-substituted 1,3-dioxanes is studied. ¹H-NMR-Data of *cis*- and *trans*-configured 4,5- and 2,2,4,5-substituted 1,3-dioxanes are reported.

Frühere Arbeiten¹⁻⁴ zur Stereochemie substituiertes 1,3-Dioxane hatten im Gegensatz zu den anderen axialen Stellungen am 1,3-Dioxanring eine Bevorzugung der Axiallage von Substituenten in 5-Stellung ergeben. Für die bisher untersuchten 1,3-Dioxane war eine Epimerisation mit den Katalysatoren (BF₃, GeBr₄ u.a.) möglich. Dabei wurde das Konfigurationsgleichgewicht auf die Seite des günstigeren Isomeren verschoben.

Daher untersuchten wir eine Reihe 4,5-substituierter 1,3-Dioxane (5-Alkyl- (1. Reihe), 5,5-Dialkyl- (2. Reihe), 2,2-Dimethyl-5-alkyl- (3. Reihe) und 2,2,5-Trimethyl-5-alkyl- (4. Reihe) -4-methyl-1,3-dioxane), die der oben genannten Epimerisation nicht unterliegen und bestimmten deren Konfiguration. Aus der Konfiguration der oben genannten 1,3-Dioxane lässt sich die Konfiguration der diastereomeren substituierten Butandiol-1,3, die als Ausgangsverbindungen dienen, ableiten. Als Ausgangspunkt dienten uns die Vorstellungen über die Mechanismen der Reaktionen von substituierten Butandiolen-1,3 mit Carbonylverbindungen und der Hydrolyse von 1,3-Dioxanen. Beide Prozesse verlaufen ohne Berührung der Asymmetriezentren.^{5,6}

Die substituierten Butandiol-1,3 wurden durch Reduktion von Mono- und Dialkylacetessigsäureäthylestern mit LiAlH₄ dargestellt.⁷ Es ist bekannt, dass diese Reaktion stereoselektiv verläuft und zu unterschiedlichen Anteilen der *erythro*- und *threo*-Isomeren führt. Die stereoselektive Reduktion der substituierten Acetessigester verläuft nach der modifizierten Cram-Regel.⁸ Diese Regel findet Anwendung auf Verbindungen, deren funktionelle Gruppen Metallkomplexe bilden können. Danach stellt A die reaktionsfähigere Konformation dar. Den Reaktionsverlauf, der zu den 1,3-Dioxanen führt, kann man sich

folgendermassen vorstellen:

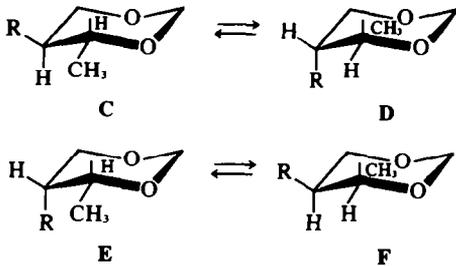


R = H oder kleinerer Alkylrest; oder R' = Alkyl, wenn R = H; oder R' = grösster Alkylrest, R'' = R''' = H oder CH₃.

Danach bildet sich bei der Reduktion aus der Konformation A des Acetessigesters ein *erythro*-Isomeres des Butandiols-1,3 (B). Der letztere reagiert in Gegenwart von Carbonylverbindungen zum *cis*-Isomeren des 1,3-Dioxans⁶ mit äquatorialer Lage der Methylgruppe in 4-Stellung und axialer Lage des grössten der beiden Alkylsubstituenten in 5-Stellung des Ringes.

Die alternative Konformation des substituierten Acetessigesters führt zum *threo*-Isomeren des Butandiols-1,3 und zum *trans*-Isomeren des 1,3-Dioxans. Nach dem Grad der Stereoselektivität⁹ kann man erwarten, dass der Anteil des *cis*-Isomeren im Gemisch der stereoisomeren 1,3-Dioxane ungefähr 60–70% und derjenige des *trans*-Isomeren ca. 30–40% betragen sollte.

Betrachtet man die Konformationsenergien der Substituenten in 4- und 5-Stellung, so muss man erwarten, dass das Gleichgewicht vorwiegend zu den Konformationen C und E verschoben sein wird. Die Angaben über die Isomerenverhältnisse, welche gut mit den theoretisch erwarteten übereinstimmen, befinden sich in Tabelle 1.



Die Isomeregemische wurden der Rektifikation unterworfen. Die Eigenschaften und die Reinheit der einzelnen Isomeren sind in Tabelle 2 aufgeführt. Man beachte hier die lineare Abhängigkeit des Unterschiedes der Siedetemperaturen (Δt) der einzelnen Isomeren von der Zahl der Kohlenstoffatome. Eine solche Abhängigkeit wurde schon früher beobachtet.^{10,11} Die Konfiguration und die bevorzugte Konformation der betrachteten Verbindungen wurde aus den ¹H-NMR-Spektren abgeleitet. Die

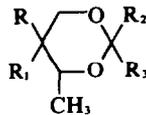
*Diese Untersuchungen wurden fast gleichzeitig mit unseren durchgeföhrt.

Spektren der isomeren 4,5-Dimethyl-1,3-dioxane (1a und 1b) wurden bereits früher beschrieben.^{12*}

Die Spektren der stereoisomeren 4-Methyl-5-äthyl-1,3-dioxane (2a und 2b) sind in Abb. 1 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Protonen der Methylengruppe in 2-Stellung des Ringes (H_A und H_B) in beiden Isomeren eine deutliche Nichtäquivalenz zeigen ($\Delta\delta = 0.29$ ppm für 2a und 0.43 ppm für 2b). In früheren Arbeiten^{13,14} sind die Werte der Abschirmungskonstanten ($\Delta\delta$) für die geminalen Protonen und die Protonen der gem-Dimethylgruppen in verschiedenen Lagen und verschiedenen Konformationen von 5,5-Dimethyl-1,3-dioxan aufgeführt. Aus den dortigen Angaben folgt, dass die deutliche Nichtäquivalenz der H_A - und H_B -Protonen für eine bevorzugte Sesselkonformation charakteristisch ist. Daraus können wir ableiten, dass sich die beiden Isomeren 2a und 2b in der Sesselkonformation befinden. Diese Schlussfolgerung entspricht auch der Auffassung anderer Autoren.¹²

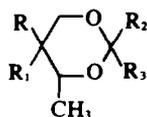
Die Lage der Äthylgruppe am C-5 kann aus den Kopplungskonstanten zwischen H^5 und H^4 und den Methylenprotonen an C-6 bestimmt werden. Aus Abb. 1 sieht man, dass im Spektrum von 2a die Kopplungskonstante von H^5 mit den Protonen H_A und $H_B = {}^3J_{HH} \sim 3.0$ Hz, im Spektrum von 2b dagegen ${}^3J_{HAH} \sim 11.0$ Hz, ${}^3J_{HBH} \sim 4.5$ Hz betragen.¹⁵ Daraus kann man folgern, dass sich H^5 im niedrigsiedenden Isomeren 2a in der Äquatoriallage—und im hochsiedenden Isomeren 2b—in der Axiallage befindet. Das Spektrum von 2b zeigt auch, dass das Signal des Protons H_A ein kompliziertes

Tabelle 1. Eigenschaften der 4,5-substituierten 1,3-Dioxanen



Verbindung	R	R ₁	R ₂	R ₃	Sdp °C (Torr mm)	Ausbeute (%)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Verhältnis der Isomeren (%)	
									niedrigsiedende	höher-siedende
1	CH ₃	H	H	H	134(760)	46	0.9587	1.4239	65	35
2	C ₂ H ₅	H	H	H	64(29)	77	0.9542	1.4312	70	30
3	C ₃ H ₇	H	H	H	81(25)	88	0.9431	1.4351	70	30
4	i-C ₃ H ₇	H	H	H	73(19)	86	0.9535	1.4386	75	25
5	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	55(13)	88	0.9600	1.4373	70	30
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	76(13)	93	0.9585	1.4468	—	—
7	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	88(25)	77	0.9563	1.4463	85	15
8	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H	66(6)	99	0.9584	1.4538	85	15
9	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	52(18)	60	0.9153	1.4260	65	35
10	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	54-6(10)	67	0.9159	1.4298	65	35
11	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	76(13)	75	0.9051	1.4330	65	35
12	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	73(13)	67	0.9132	1.4340	70	30
13	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	61(6)	68	0.9173	1.4345	70	30
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	94(13)	70	0.9218	1.4430	—	—
15	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	87-9(18)	67	0.9196	1.4414	85	15
16	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	73(3)	79	0.9245	1.4480	85	15

Tabelle 2. Eigenschaften der Isomeren von substituierten 4-Methyl-1,3-Dioxanen



Verbindung	R	R ₁	R ₂	R ₃	Sdp °C (Torr mm)	Sdp °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Reinheit der Isomeren (%)	Charakteristische Absorptionslinien im IR- Spektrum
1a					132(760)		0.9623	1.4241	80	609
1b	CH ₃	H	H	H	138.7(760)	6.7	0.9567	1.4220	80	679
2a					153.3(760)		0.9585	1.4320	99	614
2b	C ₂ H ₅	H	H	H	158.5(760)	5.2	0.9503	1.4290	98	676
3a					78(20)		0.9453	1.4360	99	614
3b	C ₃ H ₇	H	H	H	78(18)	—	0.9367	1.4325	98	686
4a					175.9(760)		0.9556	1.4396	99	624
4b	i-C ₃ H ₇	H	H	H	178.2(760)	2.5	0.9320	1.4358	98	667
5a					71(24)		0.9525	1.4370	99	578
5b	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	69(20.5)	—	0.9529	1.4379	99	667
7a					72(13)		0.9570	1.4478	99	583
7b	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	73.5(13)	—	0.9574	1.4463	99	661
9a					146(760)		0.9213	1.4240	95	577
9b	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	151(760)	5.0	0.9121	1.4230	90	663
10a					167.3(760)		0.9175	1.4298	99	591
10b	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	170.7(760)	3.4	0.9148	1.4287	99	657
11a					75(16)		0.9121	1.4325	99	588
11b	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	79(16)	—	0.9100	1.4338	97	672
12a					184.7(760)		0.9194	1.4355	99	599
12b	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	184.1(760)	0.6	0.9166	1.4349	95	688
13a					86.2(14)		0.9105	1.4348	99	577
13b	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	87.0(13)	—	0.9170	1.4359	95	661
15a					76(11)		0.9125	1.4430	95	578
15b	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	81(12)	—	0.9190	1.4408	95	686

Multiplett (ein Dublett von zwei Quadrupletts) darstellt, dessen Mittelwert der Chemischen Verschiebung des axialen Protons am C-4 (=H_A) entspricht. Folglich nimmt die Methylgruppe am C-4 die äquatoriale Lage ein. Das bedeutet, dass 2b das *trans*-Isomere ist, wobei eine Sesselkonformation mit äquatorialer Lage der Alkylsubstituenten vorliegt.

Im Spektrum von 2a erscheint das Signal von H_A als Quadruplett von Dubletts mit einer Chemischen Verschiebung von $\delta = 3.78$ ppm. Ein solches, zu 2b ähnliches Bild kann nur auftreten, wenn sich auch der CH₃-Substituent am C-4 in äquatorialer Position befindet. Diese Verschiebung des Signals von H_A und H_{A'} zu niedrigerer Feldstärke ist wahrscheinlich auf den Einfluss des magnetischen Anisotropieeffektes der 5-C-C-Bindung zurückzuführen.

Daraus folgern wir auf die *cis*-Konfiguration des Isomeren 2a mit einer axialen Äthylgruppe am C-5. Beim Ersetzen der Äthylgruppe durch eine Isopropylgruppe am C-5 (Verbindungen 4a und 4b) bleiben die oben genannten

charakteristischen Kopplungen unverändert. Die dort beobachtete Nichtäquivalenz der Methylgruppen des Isopropylrestes lässt sich mit dem Diastereotopieeffekt¹⁶ erklären.

In der zweiten Reihe geben die stereoisomeren 4,5-Dimethyl-5-äthyl-1,3-dioxane (5a und 5b) ein gut ausgebildetes Spektrum. Aus Abb. 2 sieht man, dass die H_A- und H_B-Protonen ein typisches AB-Quadruplett mit einer verhältnismässig grossen Nichtäquivalenz ($\Delta\delta_{AB}$) bilden, was ebenso wie in der ersten Reihe A auf eine bevorzugte Sesselkonformation hinweist.

Die Konfiguration und die bevorzugte Konformation der Verbindungen des zweiten Typs kann nicht durch die Winkelabhängigkeit der vicinalen Konstanten $^3J_{HH}$ ermittelt werden, da dort H⁵ fehlt. Daher haben wir für eine Analyse die Veränderungen der Abschirmungskonstanten ($\Delta\delta$) der Substituenten am C-5 herangezogen. Früher¹⁰ wurde gezeigt, dass die Abschirmung der Protonen und der Protonen der Methylgruppen am C-5 unter dem Einfluss der *p*-Elektronen der beiden Sauerstoffatome eine Umkehr erfährt. Das heisst, das Signal eines äquatorialen Protons erscheint bei höherer Feldstärke als das Signal eines axialen Protons.*

*Entsprechendes gilt für die Signale äquatorialer und axialer Methylgruppen.

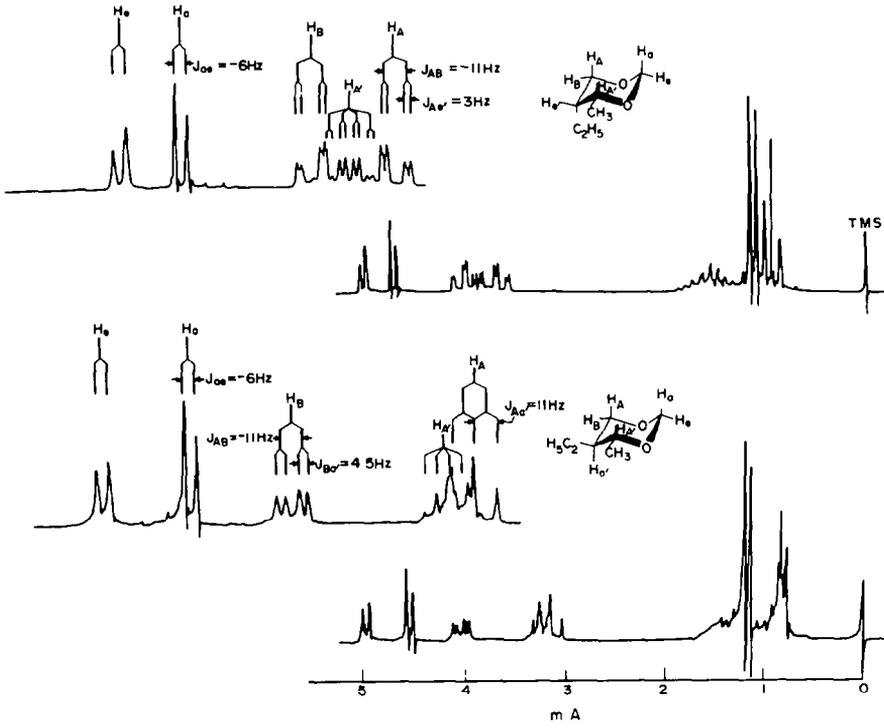


Abb 1. ¹H-NMR-Spektren der Stereoisomeren von 4-Methyl-5-äthyl-1,3-dioxan (2a und 2b).

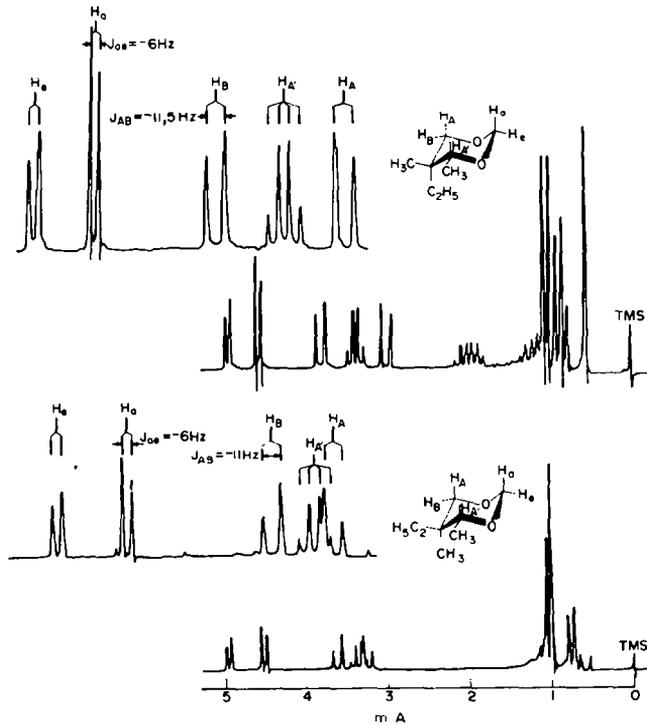


Abb 2. ¹H-NMR-Spektren der Stereoisomeren von 4,5-Dimethyl-5-äthyl-1,3-dioxan (5a und 5b).

Im Spektrum von **5a** erkennt man, dass das Singulett der CH_2 -Gruppe am C-5 einen anomalen Wert der chemischen Verschiebung (δ 0.55 ppm) hat, was für die äquatoriale Lage dieser Gruppe spricht.^{13,14,17}

Ein anderer Beweis für die axiale Lage der Äthylgruppe und folglich für die äquatoriale Lage der Methylgruppe am C-5 kann der Wert der chemischen Verschiebung des Methylsignals der Äthylgruppe (δ 1.60 ppm) und der Charakter seiner Aufspaltung sein. Anstatt des erwarteten Quadrupletts erscheint diese Gruppe als Sextett, da die CH_2 -Protonen magnetisch nichtäquivalent sind.

Die Lage der 4-C-Methylgruppe kann mit Hilfe der Winkelkorrelation mit $^4J_{\text{HH}}$ ¹⁸ festgestellt werden. Wenn zwischen H_A und H' eine flache Zickzackanordnung (W) vorliegt, ist der Wert von $^4J_{\text{HH}}$ grösser als bei anderen Anordnungen, z.B. bei  oder . Bei einer äquatorialen Lage von H' müssten die Signale des äquatorialen Protons H_B am C-6 verdoppelt oder verbreitert sein ($^4J_{\text{HH}}$ 0.8 ± 0.5 Hz).¹⁹ Dies trifft jedoch nicht zu (Abb. 2). Deswegen und durch Vergleich mit den Spektren der einfachsten 1,3-Dioxane²⁰ kann man schliessen, dass in beiden Isomeren H' axial und die Methylgruppe am C-4 äquatorial stehen. Damit besitzt sowohl in der ersten Reihe als auch in der zweiten Reihe das niedrigersiedende Isomere die *cis*-Konfiguration und das höhersiedende Isomere die *trans*-Konfiguration. Die vorwiegende Konformation ist jeweils die Sesselkonformation. Bei den *cis*-Isomeren nimmt der grösste Alkylsubstituent am C-5 axiale Lage ein, die *trans*-Isomeren sind diäquatorial. Diese Schlussfolgerung gilt auch für die Ketale der 3. Reihe.

In den Spektren der Verbindungen dieser Reihe erscheint das Signal der gem-Dimethylgruppe als zwei gut ausgebildete Singulett. Im Fall der Verbindung **10** haben diese Resonanzen Werte der Chemischen Verschiebung von 1.26 und 1.37 ppm. Unserer Meinung nach ist diese Nichtäquivalenz der Methylgruppen ein charakteristisches Anzeichen für die Sesselkonformation. Das drückt sich auch in der Nichtäquivalenz der H_A - und H_B -Protonen am C-4 und C-6 aus, obwohl der Wert $\Delta\delta_{AB}$ ein wenig kleiner als in den ersten beiden Reihen ist. Diese Fakten zeugen möglicherweise von der teilweisen Verzerrung^{4,21} der Sesselkonformation durch die syn-axiale

Wechselwirkung der methylgruppe am C-2 mit den axialen Protonen am C-4 und C-6.

Die Konfiguration der niedrigersiedenden und höhersiedenden Isomeren der 3. Reihe kann leicht durch die Grösse der vicinalen Konstanten $^3J_{\text{HH}} = f(\theta)$ ermittelt werden. Sie hat den gleichen Wert wie in der 1. und 2. Reihe.

Die Spektren der beiden Isomeren in der 4. Reihe zeigen die gleichen Charakteristika wie die Verbindungen der anderen Reihen.

Es sei darauf hingewiesen, dass aus den Spektren der einzelnen Isomeren aller Reihen deutlich eine Verschiebung des Gleichgewichts zu einer bevorzugten Konformation ersichtlich ist. Aus Lit. 22 folgt, dass es in der 1,3-Dioxanreihe keinen wesentlichen Energieunterschied zwischen der flexiblen Konformation mit einer pseudoäquatorialen Lage der Substituenten an C-2 und C-5 und der Sesselkonformation gibt. Demnach nimmt das Molekül eine durch den Charakter des Substituenten am C-5 bestimmte Konformation ein. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu bemerken, dass gerade im Fall der grossen verzweigten Substituenten das Molekül mit grösserer Wahrscheinlichkeit die Sesselkonformation mit einem axialen Substituenten am C-5 einnimmt, auch dann, wenn ein Isopropyl-²² oder *tert.*-Butylrest²³ vorliegt.

Eine der Besonderheiten der untersuchten Verbindungen besteht darin, dass im Gegensatz zu den 2,5-Dialkyl- oder 2,5,5-Trialkyl-1,3-dioxanen das überwiegende Isomere die *cis*-Konfiguration mit einem axialen Substituenten am C-5 und nicht die *trans*-Konfiguration besitzt. Man könnte zwar die NMR-spektroskopische Konfigurationsermittlung in Frage stellen, was uns jedoch auch auf Grund weiterer Untersuchungen²² sehr unwahrscheinlich erscheint.

Im IR-Spektrum treten die charakteristischen Absorptionen der einzelnen Isomeren des 1,3-Dioxans im Bereich zwischen $680\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ auf.²⁴ Dabei absorbieren die *trans*-Isomeren bei kürzeren Wellenzahlen als die *cis*-Isomeren. Aus Tabelle 2 erkennt man, dass diese Gesetzmässigkeit auch bei den hier untersuchten Verbindungen auftritt. Auch das deutet auf die *trans*-Konfiguration des höhersiedenden Isomeren hin.

Unser drittes Argument ist die stereoselektive Redukti-

Tabelle 3. Eigenschaften der Diastereoisomeren von 2-Alkylbutandiole-1,3, die aus den Isomeren von 4,5-substituierten 1,3-Dioxanen dargestellt wurden
 $\text{HOCH}_2\text{—CHRCH(OH)—CH}_3$

Verbindung	R	Sdp °C (Torr mm)	Ausbeute (%)	Die Reinheit der Isomere von 1,3-Dioxanen und 2-Alkylbutandiole-1,3		
				d_4^{20}	n_D^{20}	
17a		105(6)	44	0.9736	1.4500	99
17b	C_2H_5	108(7)	35	0.9713	1.4457	88
18a		117(6)	71	0.9536	1.4486	95
18b	C_3H_7	125(11)	46	0.9495	1.4446	80
19a		111(6)	75	0.9612	1.4529	95
19b	<i>i</i> - C_3H_7	113(7)	24	0.9522	1.4470	85

on der substituierten Alkyl- und Dialkyl-acetessigester, die Synthese der 1,3-Dioxane und deren Hydrolyse. Daraus folgt, dass die Konfiguration der isomeren 4,5-substituierten 1,3-Dioxane und ihr Anteil im Isomerenmisch durch die Konformation und den Anteil der Diastereoisomeren der 2-substituierten 1,3-Butandiolen bestimmt wird. Als eine experimentelle Bestätigung dafür kann die von uns durchgeführte Methanolyse einzelner Isomere 3a und 11a angeführt werden. Dabei haben wir ein und dasselbe diastereoisomere Butandiol bekommen. Andererseits führt die Kondensation der so hergestellten, substituierten diastereoisomeren 1,3-Butandiole mit Formaldehyd und Aceton zu den 1,3-Dioxanen.

Die Eigenschaften der diastereoisomeren substituierten Butandiole-1,3 sind in Tabelle 3 beschrieben.

EXPERIMENTELLES

Die hier beschriebenen substituierten 1,3-Dioxane wurden durch die Kondensation der entsprechenden 2-Alkyl- und 2,2-Dialkylbutandiole-1,3 mit Paraformaldehyd oder Aceton in Gegenwart von Kationaustauscherharz KU-1 in H-Form, als Katalysator, nach Lit. 7 dargestellt. Die substituierten Butandiole-1,3 wurden durch Reduktion mit LiAlH₄ der Alkyl- und Dialkylacetessigester nach Lit. 7 hergestellt. Die Isomerenverhältnisse und ihre Reinheit bestimmte man gaschromatographisch mit dem Gerät LChM-8M.

Die einzelnen Isomeren der Verbindungen 1-5, 7, 9-13 und 15 wurden mit Hilfe von Rektifikationskolonnen (Kolonnenlänge 1-30 m, Glas- oder Metall-Füllkörper) abgetrennt.

Um den stereoselektiven Verlauf der Synthese und Hydrolyse der 1,3-Dioxane der 1. und 2. Reihen festzustellen, wurden die einzelnen Isomeren der Hydrolyse unterworfen: 0-25 Mol des *cis*- oder *trans*-isomeren 1,3-Dioxans der 1. oder 2. Reihe wurden auf dem Wasserbad 10 Stdn. mit Methanol (0-125 Mol) und H₂SO₄ (0-38 Mol) gekocht. Die entstehenden flüchtigen Substanzen wurden gleichzeitig abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Soda neutralisiert, Methanol wurde abdestilliert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand durch Destillation *i. Vak.* gereinigt. Aus den so hergestellten Butandiolen-1,3 wurden wieder die 1,3-Dioxane nach Lit. 7 hergestellt. Die letzteren waren identisch mit den in der Tabelle 2 beschriebenen Verbindungen.

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät IRS-14A in CCl₄ und die ¹H-NMR-Spektren mit dem Varian HA-100D-Gerät in CCl₄ aufgenommen.

LITERATUR

- ¹A. W. Bogatskij, Ju. Ju. Samitow, Z. D. Bogatskaja, *Khim. Heterocycl. Soed.*, 603 (1968)
- ²A. W. Bogatskij, Ju. Ju. Samitow, S. D. Bogatskaja, *Zh. Org. Khim.* 5, 2230 (1969)
- ³E. Eliel, C. Knoeber, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5347 (1966)
- ⁴E. Eliel, C. Knoeber, *Ibid.* 90, 3444 (1968)
- ⁵I. P. Maffrand, Eliel, Maroni, *Tetrahedron Letters*, 4201 (1969)
- ⁶B. Fremaux, M. Davidson, M. Hellin, F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. France*, 4243 (1967)
- ⁷A. W. Bogatskij, N. L. Garkowik, *Versam. Zh. Org. Khim.*, 42 (1965)
- ⁸D. Cram, K. Kopesky, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2748 (1959)
- ⁹E. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience New York (London), Sydney (1965)
- ¹⁰A. W. Bogatskij, Ju. Ju. Samitow, N. L. Garkowik, *Zh. Org. Khim.* 2, 1335 (1966)
- ¹¹A. I. Gren, L. A. Litwinowa, A. W. Bogatskij, *Versam. Woprosy Stereochemii* 2, 65 (1972)
- ¹²J. Delmau, J. C. Duplan, M. Davidson, *Tetrahedron* 23, 4371 (1967)
- ¹³A. W. Bogatskij, Ju. Ju. Samitow, S. P. Jegorowa, T. P. Zachartschenko, *Zh. Org. Khim.* 5, 830 (1969)
- ¹⁴G. J. Gorjaschina, A. W. Bogatskij, Ju. Ju. Samitow, O. S. Stepanowa, N. J. Karelina, *Khim. Heterocycl. Soed.*, 614 (1968)
- ¹⁵H. Conroy, *Advances in Organic Chemistry*, Verlag, "Mir", Moskau, vol. 2, 255 (1964)
- ¹⁶K. Mislow, M. Kaban, *Topics in Stereochemistry*, Verlag "Mir", Moskau, 9 (1970)
- ¹⁷J. Delmau, C. Barbier, *J. Chem. Phys.* 41, 1106 (1964)
- ¹⁸A. Rossat, C. W. Tefford, *Tetrahedron Letters*, 2319 (1964)
- ¹⁹M. Barfield, *J. Chem. Phys.* 41, 3825 (1964)
- ²⁰Ju. Ju. Samitow, R. M. Aminowa, *Zh. Obsch. Khim.* 5, 207 (1964)
- ²¹K. Pihlaja, A. Tenhosaari, *Suomen. kem.* 43B, 175 (1970)
- ²²A. W. Bogatskij, A. I. Gren, Ju. Ju. Samitow, Z. D. Bogatskaja, *Teoret. Exper. Khim.* 6, 530 (1970)
- ²³E. Eliel, *Accounts Chem. Res.* 3, 1 (1970)
- ²⁴A. W. Bogatskij, A. I. Gren, Ju. Ju. Samitow, N. L. Garkowik, *Zh. Org. Khim.* 5, 1967 (1969)