

Über einige neue Bispirane

(15. Mitt. über Spirane)

Von

Stefan Smoliński, Janusz Jamrozik und Maria Jamrozik

Stereochemisches Laboratorium, Institut für Chemie,
Jagellonische Universität, Kraków, Polen

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Januar 1977)

Some New Bispirans

We have obtained four new bispirane systems in which both spiroatoms are vicinal atoms in cyclopropane or cyclobutane rings and in which the heterocyclic component has the basic structure of 1,4-dioxep-2-ene. We have shown that from two possibilities (bispiran, propellan) the general reaction leads only to a bispiran system. To the bispiran **2** exhibiting the highest hyperchromism we ascribed the bispirocoplanar conformation (Fig. 1).

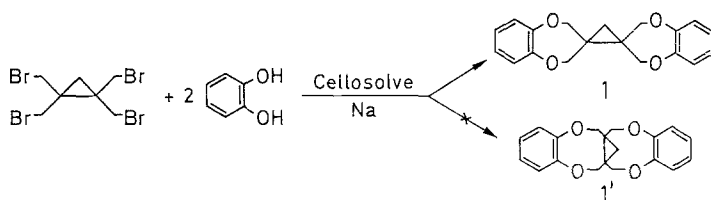
In unseren früheren Arbeiten über Monospiransysteme haben wir eine Reihe neuer Verbindungen beschrieben, die auf der einen Seite des Spiroatoms den Cyclopropan¹- bzw. Cyclobutanring², auf der anderen dagegen den siebengliedrigen 1,4-Dioxepan-Ring enthalten. Wir haben nun beschlossen, das 1,1,2,2-Tetrabrommethylecyclopropan³ bzw. 1,1,2,2-Tetrabrommethylecyclobutan⁴ mit entsprechenden Diphenolen (Brenzcatechin oder 2,3-Dihydroxynaphthalin) zu kondensieren, um neue Verbindungen mit mit der in Abb. 1 gezeigten Bispiranstruktur herzustellen.



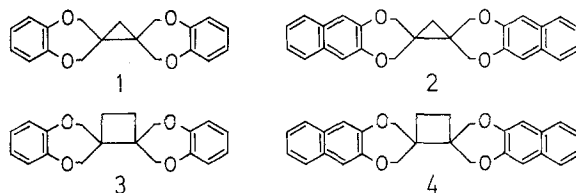
Abb. 1. Das Stereomodell der bispirokoplanaren Konformation der Verbindung **2**

In unseren Betrachtungen über die Produkte obiger Kondensation haben wir die Bildung von Strukturen **1** und **1'**, d. h. die Entstehung des Bispirans **1** bzw. des Propellans **1'** mitberücksichtigt.

Die Verbindungen **1** und **1'** stellen Strukturisomere dar, von denen jedes über zwei quartäre Kohlenstoffatome verfügt. Der einzige Unterschied ergibt sich aus dem Umstand, daß in der Verbindung **1** diese beiden Kohlenstoffatome für zwei Ringe gemeinsam sind, während sie in der Verbindung **1'** drei Ringen angehören. Eine Betrachtung der Dreiding-Modelle gestattet die durchgeführten Reaktionen in zwei Richtungen abzulaufen. Es muß aber erwogen werden, daß es im Falle des Propellans **1'** in allen möglichen Konformationen zu beträchtlichen transanularen Wechselwirkungen und zu einer ungünstigen Nachbarschaft der Methylengruppe des Cyclopropanringes mit den freien Paaren von *n*-Elektronen des Sauerstoffatoms kommt. Es kommen noch die Wechselwirkungen von *n*-Elektronen auf Methylengruppen des heterocyclischen Ringes und sogar Wechselwirkungen von Protonen auf aromatische Ringe hinzu.

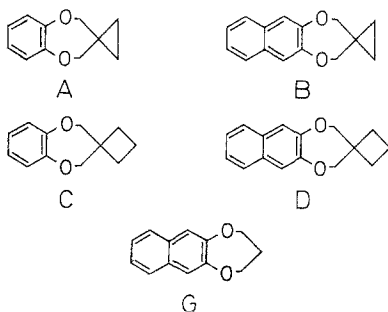


In der Reaktion des 1,1,2,2-Tetrabrommethylcyclopropane mit Brenzcatechin entsteht nur das Isomere **1**, dessen Bispiran-Struktur wir auf spektralem Wege bestätigt haben, indem wir nämlich die spektroskopischen Daten der Verbindung **1** mit denen des von uns früher hergestellten Monospirans **A**¹ verglichen. Auf ähnlichem Wege bestätigten wir die Struktur der Verbindungen **2**, **3** und **4**, indem wir ihre spektroskopischen Eigenschaften mit den Spektren der entsprechenden Monospirane **B**¹, **C** und **D**², sowie der Verbindung **G**⁵ verglichen haben.



Somit also weist das NMR-Spektrum des Bispirans **1** und des Spirans **A** ein Singulett für Cyclopropan-Protonen bei 0,92 (vs. 0,62) ppm und ein Singulett für die Methylen-Protonen des heterocyclischen Ringes bei 4,27 (3,89) ppm auf, das für eine magnetische Äquivalenz der

Methylen-Protonen spricht, die im Falle des siebengliedrigen 1,4-Dioxepan-Systems möglich ist, welches in einer Sessel-, Boot-, *TB* (twist-boat)-, sowie in einer 1,2-biplanaren Konformation auftreten kann, sowie ein Singulett bei 6,97 (6,96) ppm für die aromatischen Protonen auf.



Die IR-Spektren des Monospirans **A** sowie des Bispirans **1** zeigen alle für das aromatische System charakteristischen Schwingungen, ferner Schwingungen für Methylengruppen und Banden für Ätherbindungen. Auch das „Fingerprint“-Gebiet weist für beide Verbindungen eine starke Ähnlichkeit auf.

Zuletzt läßt auch die Fragmentierung der Massenspektren der Paare **1**—**A** die Schlußfolgerung ziehen, daß die Fragmente der Struktur **A** gleichzeitig Fragmente der Struktur **1** darstellen, und zwar mit den gleichen *m/e*-Werten und mit ähnlich großer Intensität. Hier sollen die wichtigsten gemeinsamen fragmentierten Ionen der beiden Verbindungen **1** und **A** aufgezählt werden, ohne auf ihre Strukturen einzugehen:

<i>m/e</i>	1 , %	A , %
148	26,9	100,0
121	100,0	32,2
110	12,3	68,4
80	34,2	22,3
67	11,6	61,6
52	70,8	38,0

Der Vergleich der UV-Absorptionskurven nachstehender Verbindungspaare: **1** und **A**, **3** und **C**, **2** und **B** und schließlich **4** und **D**, weist darauf hin, daß die verglichenen Kurven der Gestalt nach gleich sind und dieselben Maxima und Minima enthalten. Der einzige Unterschied besteht in der Extinktion bei λ_{\max} (Abb. 2, 3).

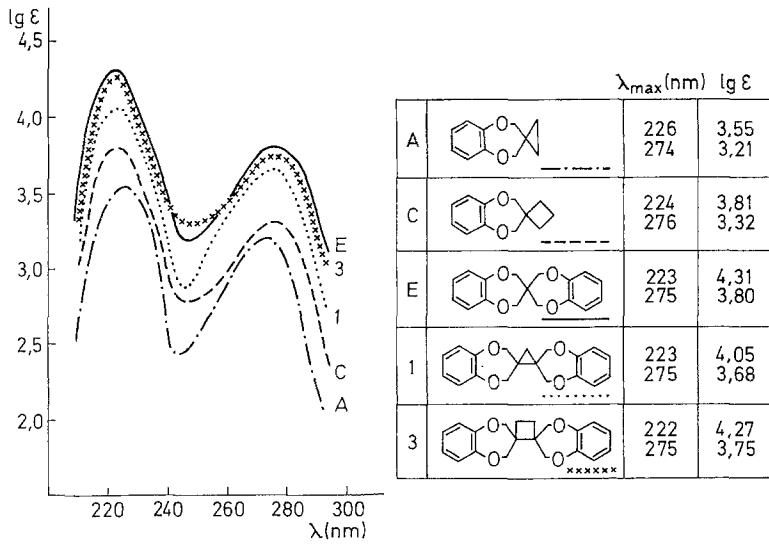


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren in Dioxan

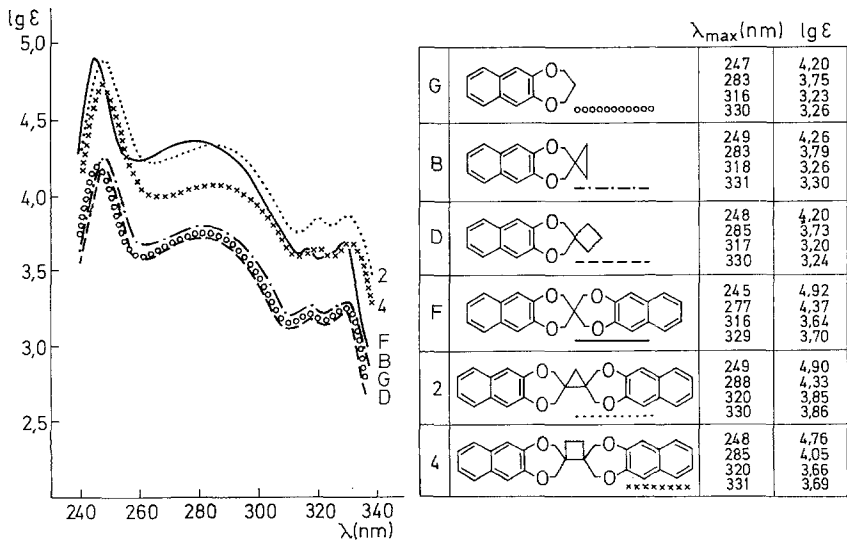


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren in CHCl_3

Das Extinktionsverhältnis bei λ_{\max} für die erwähnten Paare ergibt folgende Werte:

$\lambda_{\max}^{223} \varepsilon_A/\varepsilon_1 = 1 : 3,16$	$\lambda_{\max}^{275} \varepsilon_A/\varepsilon_1 = 1 : 2,81$
$\lambda_{\max}^{222} \varepsilon_C/\varepsilon_3 = 1 : 2,88$	$\lambda_{\max}^{275} \varepsilon_C/\varepsilon_3 = 1 : 2,69$
$\lambda_{\max}^{249} \varepsilon_B/\varepsilon_2 = 1 : 4,36$	$\lambda_{\max}^{288} \varepsilon_B/\varepsilon_2 = 1 : 3,46$
$\lambda_{\max}^{320} \varepsilon_B/\varepsilon_2 = 1 : 3,90$	$\lambda_{\max}^{330} \varepsilon_B/\varepsilon_2 = 1 : 3,63$
$\lambda_{\max}^{248} \varepsilon_D/\varepsilon_4 = 1 : 3,63$	$\lambda_{\max}^{285} \varepsilon_D/\varepsilon_4 = 1 : 2,09$
$\lambda_{\max}^{320} \varepsilon_D/\varepsilon_4 = 1 : 2,88$	$\lambda_{\max}^{331} \varepsilon_D/\varepsilon_4 = 1 : 2,81$

Die Verbindungen A, C, B, D stellen in diesem Falle die „Hälften“ der untersuchten Bispirane dar. Es ist uns darüber hinaus gelungen, für die wahre Hälftenverbindung das Extinktionsverhältnis bei λ_{\max} zu ermitteln. Dies wurde möglich durch die Aufnahme der UV-Absorptionsspektrums der G^5 Verbindung. Dieses Extinktionsverhältnis wurde im Falle des Bispirans 2 als Quotient $\frac{\varepsilon_G + \varepsilon_B}{2}/\varepsilon_2$ (1 : 4,59; 1 : 3,44; 1 : 4,09; 1 : 4,08) und im Falle des Bispirans 4 als Quotient $\frac{\varepsilon_G + \varepsilon_D}{2}/\varepsilon_4$ (1 : 3,58; 1 : 2,02; 1 : 2,70; 1 : 2,81) ermittelt.

Die dargestellten UV-Absorptionskurven (Abb. 2 und 3) beweisen die Richtigkeit der den Bispiranen zugeschriebenen Strukturen. Es genügt nur, zur Struktur der E- (bzw. F-) Verbindung überzugehen, um bei ähnlicher Gestalt der Absorptionskurven Deckung zu bewirken.

Wie aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, tritt im Bispiran 2 das höchste Extinktionsverhältnis bei λ_{\max} auf. Hier sind die Bedingungen zur Übertragung gegenseitiger Wechselwirkungen scheinbar am besten erfüllt. Auf Grund unseres Verfahrens zur Ermittlung der dominierenden Konformation in konstitutionellsymmetrischen Spiranen⁵, kann somit dem Bispiran 2 die bispirokoplanare Konformation zugeschrieben werden (Abb. 1).

Eine solche Konformation des Bispirans 2 bewirkt, daß die beiden heterocyclischen Ringe (Analyse der Dreiding-Modelle) des 1,4-Dioxepin-2 in der dominierenden Konformation des gefalteten Bootes erscheinen (*TB*), wobei der Innenwinkel unter welchem der Cyclopropanring geneigt ist, etwa 62° beträgt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im *Kofler*block bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer an KBr-Preßlingen aufgenommen. Die UV-Absorptionen wurden mit einem Unicam SP-1800 ermittelt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte

mit einem Jeol-Instrument bei 100 MHz in CDCl_3 (*TMS* als inn. Standard), während die Massenspektren mit einem LKB 9000 S-Apparat aufgenommen wurden.

Dispiro[cyclopropan-1,3': 2,3']-bis-[1,5]benzodioxepan (1)

In ein dickwandiges Schmelzrohr wurden 50 ml Cellosolve und 0,92 g (0,04 g At) Na eingetragen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 2,2 g (0,02 Mol) Brenzcatechin und später 4,14 g (0,01 Mol) 1,1,2,2-Tetra-(brommethyl)-cyclopropan zugegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 100 Stdn. bei 100–110° erwärmt, danach wieder geöffnet und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Zum Rückstand wurden 50 ml Benzol gegeben, erwärmt und anschließend das NaBr abfiltriert. Das gewonnene Produkt wurde erst bei 160°/10⁻¹ mm Hg sublimiert, dann aus Xylol umkristallisiert. 0,8 g farblose Stäbchen (25,8% d. Th.), Schmp. 189–190°.

IR: 3070, 3010 ($-\text{CH}_2\text{-Cyclopropan}$), 2980, 2870 ($-\text{CH}_2-$), 1250, 1100 (*Ar*—O—C), 1580, 1490, 765 cm^{-1} (*Ar*).

NMR: 0,92 (s. Cyclopropan, 2 H), 4,27 (s. $-\text{CH}_2-$, 8 H), 6,97 ppm (s. *Ar*, 8 H).

MS: $M^+ m/e = 310$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (310,3). Ber. C 73,53, H 5,85. Gef. C 73,49, H 5,64.

Dispiro[cyclopropan-1,3': 2,3']-bis-naphtho[2,3-b][1,4]-dioxepan (2)

50 ml Cellosolve wurden wie oben mit 0,92 g Na, anschließend mit 3,2 g (0,02 Mol) 2,3-Dihydroxynaphthalin und schließlich mit 4,14 g (0,01 Mol) 1,1,2,2-Tetra-(brommethyl)-cyclopropan umgesetzt. 0,4 g farblose Stäbchen (12,5% d. Th.), Schmp. (aus Xylol) 286–287°.

IR: 3060, 3000 ($-\text{CH}_2\text{-Cyclopropan}$), 2910, 2870 ($-\text{CH}_2-$), 1255, 1175 (*Ar*—O—C), 1600, 1500, 750 cm^{-1} (*Ar*).

MS: $M^+ m/e = 410$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (410,4). Ber. C 79,00, H 5,40. Gef. C 78,97, H 5,39.

Dispiro[cyclobutan-1,3': 2,3']-bis[1,5]-benzodioxepan (3)

Nach demselben Verfahren wurden 0,46 g (0,02 g At) Na, 25 ml Cellosolve 1,1, g (0,01 Mol) Brenzcatechin und 2,14 g (0,005 Mol) 1,1,2,2-Tetra-(brommethyl)-cyclobutan erwärmt. 0,2 g (12,5% d. Th.) farblose Stäbchen, Schmp. (aus *EtOH*): 228–229°.

IR: 2980 ($-\text{CH}_2\text{-Cyclobutan}$), 2930, 2875 ($-\text{CH}_2-$), 1255, 1100 (*Ar*—O—C), 1580, 1500, 765 cm^{-1} (*Ar*).

NMR: 1,95 (s. Cyclobutan, 4 H), 4,09–4,56 (*AB* gem., vier Linien, $J = 10$ Hz, $-\text{CH}_2-$, 8 H), 6,92 (s. *Ar*, 8 H).

MS: $M^+ m/e = 324$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324,3). Ber. C 74,06, H 6,22. Gef. C 74,22, H 6,34.

Dispiro[cyclobutan-1,3': 2,3']-bis[naphtho[2,3-b][1,4]-dioxepan (4)

Aus 0,46 g (0,02 g At) Na, 25 ml Cellosolve, 1,6 g (0,01 Mol) 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,14 g (0,005 Mol) 1,1,2,2-Tetra-(brommethyl)cyclobutan; 0,15 g farblose Stäbchen (7,0% d. Th.), Schmp. (aus Benzol) 250–251°.

IR: 2980 ($-\text{CH}_2\text{-Cyclobutan}$), 2940, 2880 ($-\text{CH}_2-$), 1260, 1165 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$), 1600, 1505, 755 cm^{-1} (Ar).

MS: M^+ $m/e = 424$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (424,5). Ber. C 79,22, H 5,70. Gef. C 79,02, H 5,72.

Literatur

- ¹ S. Smoliński und J. Jamrozik, *Tetrahedron* **31**, 1237 (1975).
- ² S. Smoliński und M. Mokrosz, vorbereitet zur Veröffentlichung.
- ³ E. Buchta und A. Kröniger, *Chimia* **23**, 225 (1969).
- ⁴ E. Buchta und S. Billenstein, *L. Ann. Chem.* **702**, 38 (1967).
- ⁵ S. Smoliński, J. Nowicka, J. Mokrosz, M. Jamrozik, M. Jaworski und E. Wiekiera, *Tetrahedron* **33**, 1219 (1977).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. St. Smoliński
Institut für Chemie
Jagellonische Universität
Krupnicza 41
PL-30060 Kraków
Polen