

## **Konformative Transmission in konstitutionell nichtsynchronen Spiranen**

Über Spirane, 20. Mitt.

**Stefan Smoliński\*** und **Maria Paluchowska**

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

*(Eingegangen 16. Oktober 1978. Angenommen 10. November 1978)*

### *Spirans-XX: Conformational Transmission in Constitutionally Unsymmetrical Spirans*

The effect of conformational transmission<sup>1</sup> in the series of ten new spirans systems was studied with the aid of <sup>1</sup>H-NMR spectra at room temperature as well as at higher temperatures. The predominant conformation of the spirane **4** which exhibits continued conformational transmission was determined by X-ray analysis.

*(Keywords: Continued conformational transmission; Oxaspirans)*

### **Einleitung**

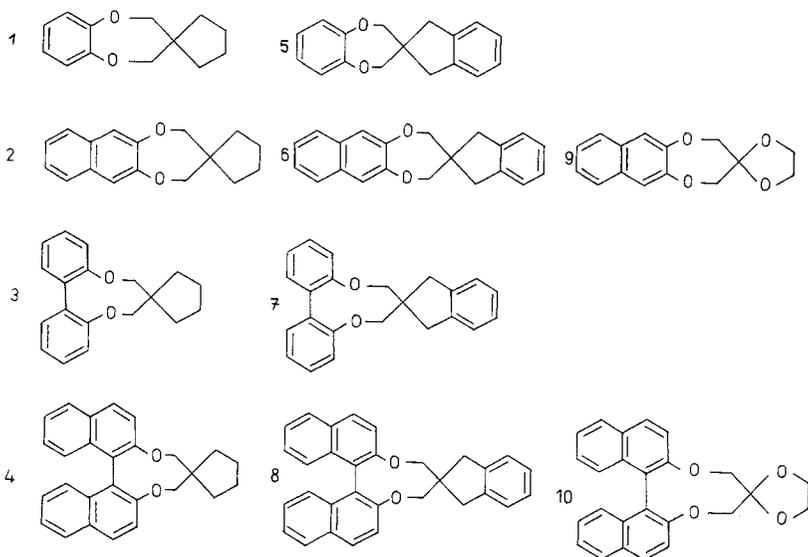
In unseren bisherigen Untersuchungen über die konformative Transmission in Spiranen haben wir uns hauptsächlich mit konstitutionell symmetrischen Spiranen<sup>2-4</sup> beschäftigt, wobei vorwiegend die UV-Spektroskopie angewendet wurde. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit konstitutionell nichtsynchronen Spiranen.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Die hier untersuchten Spirane **1—10** sind mit Hilfe zweier Methoden hergestellt und durch Elementaranalyse, IR-, UV-, <sup>1</sup>H-NMR, MS-Spektren sowie Röntgen-Strukturanalyse identifiziert worden.

\* Vorgetragen auf dem 27. IUPAC-Kongreß in Helsinki (August 1979).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen in diesen Verbindungen drei Arten von Protonen erkennen, nämlich Methylenprotonen des sieben- oder neungliedrigen Ringes, die Protonen des fünfgliedrigen Ringes sowie die Protonen der aromatischen Ringe. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der



Verbindungen **1**, **2**, **5**, **6** und **9** erscheinen die Signale der Methylenprotonen beider fünf- und siebengliedriger Ringe als Singulets.

Die magnetische Gleichwertigkeit der erwähnten Protonen ergibt sich als Folge schneller Inversion der beiden Ringe. Ähnliche Ergebnisse hat *Archer*<sup>5</sup> für ein analoges Spirosystem mit einer Oxethan-Komponente an Stelle der Cyclopentan-Komponente erhalten.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **3** und **7** weisen bei Zimmertemperatur die Signale der Methylenprotonen des neungliedrigen Ringes für die Verbindung **3** eine Verbreiterung und für die Verbindung **7** eine Aufspaltung auf (Abb. 1).

Wir deuten dieses Verhalten als Folge der Inversionsbehinderung des neungliedrigen Ringes, welche sich aus dem Übergang über eine Form mit Symmetrieebene ergibt. Dabei rücken die Sauerstoffatome sehr eng aneinander. Der Effekt der konformativen Transmission erlaubt es, diese Inversionsbeschränkung in den fünfgliedrigen Ring zu übertragen, was sich ebenfalls in einer Verbreiterung des Signals der Methylenprotonen dieser Verbindungen bemerkbar macht.

Bei **7** verursacht die stärker gespannte Indan-Komponente eine

größere Versteifung der beiden fünf- und neungliedrigen Ringe, was zu verstärkter Aufspaltung führt.

Bei höherer Temperatur verschwindet im Spiran **7** die Inversions-Beschränkung des neungliedrigen Ringes. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Spirans **7** bei  $140^\circ$  weist für die Methylenprotonen beider Ringe lediglich Singulets auf.

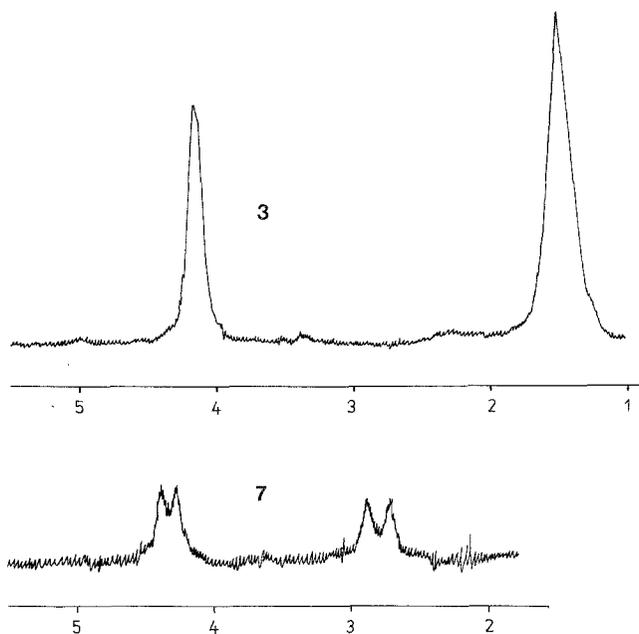


Abb. 1. Methylenprotonensignale der Spirane **3** und **7** ( $\text{CDCl}_3$ , Zimmertemp.,  $\delta/\text{ppm}$ )

Die letzte Spirangruppe (d. h. die Verbindung **4**, **8** und **10**) enthält eine Dinaphtho-dioxacyclonadien-Komponente. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren stellt das Signal der Methylenprotonen des neungliedrigen Ringes ein AB-System dar (siehe Tab. 2).

In dieser Gruppe bewirkt die sterische Wechselwirkung der Protonen an C-8 und C-8' in den Naphthylresten, daß eine Inversion des neungliedrigen Ringes unmöglich wird (Abb. 2a). Aus Betrachtungen am *Dreiding*-Modell ist folgendes abzuleiten: Die Annahme minimaler sterischer Wechselwirkung sowohl der C-8 und C-8'-Protonen als auch der Sauerstoffatome führt zur Ausbildung einer Konformation mit  $\text{C}_2$ -Achse (Abb. 2b). In dieser Konformation sind jedoch die C-8(8')-

Protonen voneinander nur wenig entfernt und erst eine zunehmende Entfernung der Sauerstoffatome sowie der C-8(8')-Protonen verursacht die Bildung einer stabilen „asymmetrischen Konformation“. Mit der letztgenannten Verschiebung der Sauerstoffatome geht ein gleich-

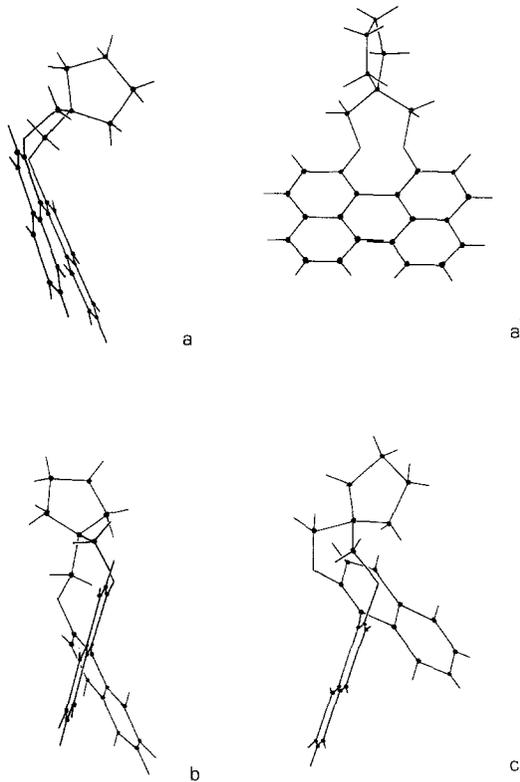


Abb. 2. Stereomodelle von drei Konformationen des Spirans **4** ( $a = a'$ )

zeitiges Umkippen des fünfgliedrigen Ringes entweder auf die eine oder auf die andere Seite einher (Abb. 2c). Ein solches Verhalten stellt einen augenfälligen Beweis für die Bedeutung der konformativen Transmission in konstitutionell nichtsymmetrischen Spiranen dar.

Die Signale der Methylenprotonen des fünfgliedrigen Ringes ergeben entweder ein Multipllett (Verbindung **4**, **10**), oder sie stellen das System AB dar (Verbindung **8**). Das bei  $140^\circ$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **8** zeigt keine Veränderung.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>6</sup> des Spirans **4** ergab, daß das Molekül asymmetrisch ist und das Spiroatom gemeinsam mit dem fünfgliedrigen Ring gegen die erwähnte zweizählige Achse um  $0,50 \text{ \AA}$  geneigt ist. Der Winkel zwischen den Flächen der Naphthalinringe beträgt  $69^\circ$ .

Tabelle 1. Schmelzpunkte und Ausbeuten für **1**—**10**

Verb.	Fp./°C	(Lösungsmittel)*	Ausbeute (%)
<b>1</b>	51,5	(a)	11
<b>2</b>	108,5—109,5	(a)	6
<b>3</b>	93,5—94,5	(a)	4
<b>4</b>	218	(c)	18
<b>5</b>	121—122	(c)	19
<b>6</b>	141—142	(c)	23
<b>7</b>	188—189	(c)	18
<b>8</b>	294—295	(b)	30
<b>9</b>	143—144	(a)	6
<b>10</b>	282,5—283,5	(c)	3,5

\* (a) Methanol; (b) Chloroform; (c) Methanol-Chloroform (1:1).

### Dank

Diese Arbeit wurde mit der finanziellen Unterstützung der Polnischen Akademie der Wissenschaften und the National Science Foundation im Rahmen des Programms J-F5F-042P ausgeführt.

### Experimenteller Teil

Die Schmelztemperaturen wurden auf dem *Boëtius*-Apparat ermittelt. Die Infrarotspektren wurden an KBr-Pastillen mit dem Zeiss UR-10 Gerät aufgenommen. Die UV-Spektren wurden mit einem Unicam SP 500 angefertigt. Die Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums bei Zimmertemperatur erfolgte mit einem Tesla BS 487 Spektrometer (*TMS* als Standard) bei 80 MHz. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $140^\circ$  wurden mit einem Jeol JNM-4H-100 (*H<sub>2</sub>O* als Standard) bei 100 MHz aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit einem LKB 9000s-Gerät angefertigt. Die Elementaranalysen waren mit den berechneten Werten in bester Übereinstimmung.

#### Allgemeine Syntheseverfahren

##### Methode A

*Spiro(2H-benzof[*f*]3,4-dihydro-1,5-dioxepin-3,2'-indan)* (**5**)

In Natrium-Cellosolvat, welches man aus 50 ml Ethylcellosolv und 1,1 g (0,048 gr. At.) Natrium erhielt, wurden 2,6 g (0,024 mol) Brenzcatechin und

Tabelle 2. IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR-

Verb.	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )	IR(KBr)	Lösungs- mittel	UV	
		Zuordnung		λ <sub>max</sub>	log ε
<b>1</b>	1500, 1590	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	276	3,18
	3045	C—H (arom.)			
	2960, 2870	C—H (aliph.)			
	1050, 1260	C—O—C			
	916, 975	cyclopentan			
<b>2</b>	1505, 1600	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	248	4,19
	3055	C—H (arom.)		285	3,72
	2945, 2860	C—H (aliph.)		315	3,22
	1030, 1260	C—O—C		330	3,29
	970, 1000	cyclopentan			
<b>3</b>	1505, 1600	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	247	3,96
	3065	C—H (arom.)		284	3,72
	2955, 2870	C—H (aliph.)			
	1015, 1265	C—O—C			
	930, 970	cyclopentan			
<b>4</b>	1475, 1590	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	244	4,71
	3060	C—H (arom.)		286	4,06
	2945, 2870	C—H (aliph.)		330	3,90
	1015, 1275	C—O—C			
	920, 960	cyclopentan			
<b>5</b>	1500, 1605	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	268	3,52
	3070	C—H (arom.)		274	3,58
	2965, 2870, 2850	C—H (aliph.)			
	1050, 1260	C—O—C			
<b>6</b>	1505, 1600	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	243	4,49
	3050	C—H (arom.)		275	3,92
	2960, 2890, 2840	C—H (aliph.)		314	3,22
	1035, 1250	C—O—C		330	3,23
<b>7</b>	1505, 1600	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	248	4,00
	3070	C—H (arom.)		275	3,83
	2930, 2890, 2880	C—H (aliph.)			
	1020, 1270	C—O—C			
<b>8</b>	1490, 1590	C=C (arom.)	CHCl <sub>3</sub>	243	4,73
	3060	C—H (arom.)		269	4,09
	2930, 2850, 2840	C—H (aliph.)		302	4,02
	1020, 1265	C—O—C		331	3,86

und MS-Daten für 1—10

Lösungsmittel	NMR $\delta$ (ppm)	Zuordnung	MS $m/e$
CDCl <sub>3</sub>	1,6	s 8H, —CH <sub>2</sub> —	204
	3,9	s 4H, —O—CH <sub>2</sub>	
	6,9	s 4H, arom.	
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	1,3	s 8H, —CH <sub>2</sub> —	254
	3,9	s 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,2—7,8	m 6H, arom.	
CDCl <sub>3</sub>	1,5	s (breit) 8H, —CH <sub>2</sub> —	280
	4,2	s (breit) 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	6,9—7,4	m 8H, arom.	
CDCl <sub>3</sub>	1,1—1,6	m 8H, —CH <sub>2</sub> —	380
	4,0	AB-quartett $J = 12$ Hz, 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,1—7,9	m 12H, arom.	
CDCl <sub>3</sub>	3,0	s 4H, —CH <sub>2</sub> —	P-1: 251
	4,1	s 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,0	s 4H, arom.	
	7,2	s 4H, arom.	
CDCl <sub>3</sub>	3,0	s 4H, —CH <sub>2</sub> —	302
	4,1	s 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,2—7,8	m 10H, arom.	
CDCl <sub>3</sub>	2,8	d 4H, —CH <sub>2</sub> —	328
	4,3	d 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,1—7,4	m 12H, arom.	
<i>HC</i> B (140°)	2,7	s 4H, —CH <sub>2</sub> —	
	4,2	s 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	6,8—7,2	m 12H, arom.	
CDCl <sub>3</sub>	2,7	AB-quartett $J = 16$ Hz, 4H, —CH <sub>2</sub> —	428
	4,4	AB-quartett $J = 12$ Hz, 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,1—8,0	m 12H, arom.	
	<i>HC</i> B (140°)	2,6	
	4,2	AB-quartett $J = 12$ Hz, 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,0—8,1	m 12H, arom.	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb.	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )	IR(KBr)		Lösungs- mittel	UV	
		Zuordnung			$\lambda_{\max}$	log $\epsilon$
<b>9</b>	1510, 1595	C=C (arom.)		CHCl <sub>3</sub>	243	4,54
	3050	C—H (arom.)			276	3,81
	2950, 2890, 2870	C—H (aliph.)			286	3,80
	1050, 1285	C—O—C			314	3,35
					328	3,46
<b>10</b>	1510, 1595	C=C (arom.)		CHCl <sub>3</sub>	244	4,59
	3065	C—H (arom.)			299	4,04
	2970, 2935, 2880	C—H (aliph.)			331	3,86
	1050, 1295	C—O—C				

11,6 g (0,024 mol) des 2,2-bis(Hydroxymethyl)-indan-*p*-toluolsulfonats hinzugeben. Die Mischung wurde im zugeschmolzenen Rohr bei 120° über 120 h erwärmt. Dann wurde Cellosolve abdestilliert und in den Rückstand 50 ml Benzol eingetragen. Das ausgeschiedene *p*-Toluolsulfonat wurde abfiltriert, und das Benzolfiltrat auf neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Benzol) chromatographiert. Das Eluat wurde eingengt und mit einigen ml Methanol versetzt. Das erhaltene Produkt wurde aus einer Chloroform-Methanol (1:1)-Lösung umkristallisiert. Es wurden 1,125 g (18,9% Ausbeute) einer Verbindung in Form von farblosen Kristallen erhalten. Fp. 121—122°. Auf ähnliche Weise wurden auch **1**, **6**, **7** und **8** hergestellt (Tab. 1). Spektroskopische Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

#### Methode B

#### *Spiro(2H-naphtho[2,3-f]3,4-dihydro-1,5-dioxepin-3,1'-cyclopentan)* (**2**)

In ein dickwandiges Rohr wurden 50 ml Ethylcellosolv und 2,9 g (0,018 mol) des 2,3-Dihydroxynaphthalins und 4,7 g (0,018 mol) des 1,1-bis(Brommethyl)-cyclopentans eingetragen. Das zugeschmolzene Rohr wurde 120 h bei 110—115° erhitzt. Daraufhin wurde unter vermindertem Druck das Cellosolv abdestilliert und zum Rückstand 50 ml Benzol gegeben. Das in Benzol unlösliche Natriumbromid wurde abfiltriert. Die Benzollösung wurde auf neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Das Eluat wurde eingengt und mit Methanol versetzt. Es wurden farblose Nadeln (aus Methanol) erhalten — 270 mg (6% Ausb.). Fp. 108,5—109,5°. Auf gleiche Weise wurden die Verbindungen **3**, **4**, **9** und **10** erhalten (siehe Tab. 1; die Synthese von **3** erfolgte in Butylcellosolv bei 140°). Spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

#### Literatur

- <sup>1</sup> D. H. Barton, A. J. Heat und P. J. May, J. Chem. Soc. **1957**, 935.
- <sup>2</sup> S. Smoliński und G. Kinyua, Tetrahedron **27**, 265 (1971).
- <sup>3</sup> S. Smoliński und I. Deja, *ibid.* **27**, 1409 (1971).
- <sup>4</sup> S. Smoliński, J. Nowicka, J. Mokrosz, M. Jamrozik, M. Jaworski und E. Wiekiera, *ibid.* **33**, 1219 (1977).
- <sup>5</sup> A. W. Archer, P. A. Claret und D. P. Heyman, J. Chem. Soc. (B) **1971**, 1231.
- <sup>6</sup> K. Stadnicka und K. Lebioda, Acta Cryst. B **35**, 2760 (1979).

Lösungsmittel	NMR $\delta$ (ppm)	Zuordnung	MS $m/e$
CDCl <sub>3</sub>	4,0	s 4H, —CH <sub>2</sub> — (dioxolan)	258
	4,3	s 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,3—7,8	m 8H, arom.	
CDCl <sub>3</sub>	3,8—4,0	m 4H, —CH <sub>2</sub> — (dioxolan)	384
	4,4	AB-quartett $J = 12$ Hz, 4H, —CH <sub>2</sub> —O—	
	7,2—8,0	m 12H, arom.	