

## 8,11-Dioxa-(3,4-benzo)-(4.3.3)propellan

### 2. Mitt. über Propellane<sup>1</sup>

Janusz Jamrozik

Institut für Chemie, Jagellonische Universität, 30-060 Kraków, Polen

(Eingegangen 15. Januar 1979. Angenommen 24. Januar 1979)

#### *8,11-Dioxa-(3,4-benzo)-(4.3.3)propellane*

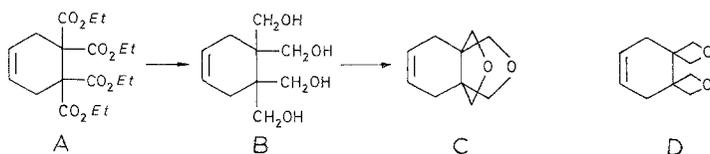
The synthesis of the title compound derived from the tetralin system is reported. On the basis of PMR and MS spectra the possibility of the formation of an isomeric bispirane is discussed.

(Keywords: Polycyclic compounds; Propellanes; Spiranes)

### Einleitung

Die Propellane<sup>2-4</sup> gehören zur Gruppe tricyclischer Verbindungen, in denen zwei miteinander verbundene C-Atome drei Ringen gleichzeitig angehören. Ein interessantes Beispiel dieser Gruppe stellt das 8,11-Dioxa-(4.3.3)propell-3-en **C**<sup>5,6</sup> dar (Schema 1). Als Substrat zur Herstellung dieser Verbindung diente das 1,1,2,2-Tetracarboethoxycyclohexen-4 **A**<sup>7</sup>, das durch Addition von Butadien an Tetracarboethoxyethylen entsteht. Das Propellan **C** wurde unabhängig von *Buchta*<sup>5</sup> und *Ginsburg*<sup>6</sup> beschrieben; als PMR-Parameter für diese Verbindung gibt *Buchta*<sup>5</sup> für die Methylen-Protonen des Tetrahydrofuranringes ein (angedeutetes) AB-System bei  $\tau = 6,38$  an, *Ginsburg*<sup>6</sup> findet für dieselben Protonen ein Singulett bei  $\tau = 6,45$ . Dabei wird von beiden Autoren die Möglichkeit der Bildung eines zum Bispiransystem **D** isomeren Propellans **C** mit zwei Oxethanringen nicht diskutiert.

Schema 1



### Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung des sich aus dem Tetralin-System ableitenden und der Verbindung **C** strukturverwandten Propellans **4**. Dieses System ist auch wegen der Abwesenheit von Olefin-Protonen einfacher zu interpretieren. Zur Herstellung des Ausgangsproduktes, des 2,2,3,3-Tetracarboethoxytetralins (**1**), wurde 1,1,2,2-Tetracarboethoxyethan mit  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-*o*-xylol kondensiert. Für den Erfolg dieser Reaktion scheint die Fixierung der Brommethylgruppen am aromatischen Ring (im Dibromderivat des *o*-Xylols) notwendig. Im Falle „beweglicherer“ Verbindungen, wie zum Beispiel beim 1,4-Dibrombutan, erhält man ausschließlich Polykondensationsprodukte.

Durch die Reduktion des entstandenen Tetraesters **1** wurde das 2,2,3,3-Tetrahydroxymethyltetralin **2** erhalten, aus dem durch Abspaltung eines bzw. zweier Wassermoleküle entsprechende bicyclische und tricyclische Verbindungen (**3** bzw. **4**) entstehen.

An Molekülmodellen durchgeführte Studien lassen noch einen Reaktionsablauf in anderer Richtung (nämlich zu Bispiränen) als möglich erscheinen, wobei Systeme vom Typ **3'** und **4'** entstünden. Diese Reaktion findet jedoch hier nicht statt. Im Falle des Propellans **4** bewirkt die verhältnismäßig leichte Schließung des Tetrahydrofuran-Ringes Spannungen, die durch eine Verflachung des alicyclischen Ringes (teilweise) relaxiert werden können. Im Bispiran **4'** hingegen wäre eine verhältnismäßig günstige Halbsesselkonformation vorhanden; hier scheint aber die Bildung von zwei gespannten Oxethan-Ringen sehr erschwert, was die Bildung von **4'** verhindern dürfte (Schema 2).

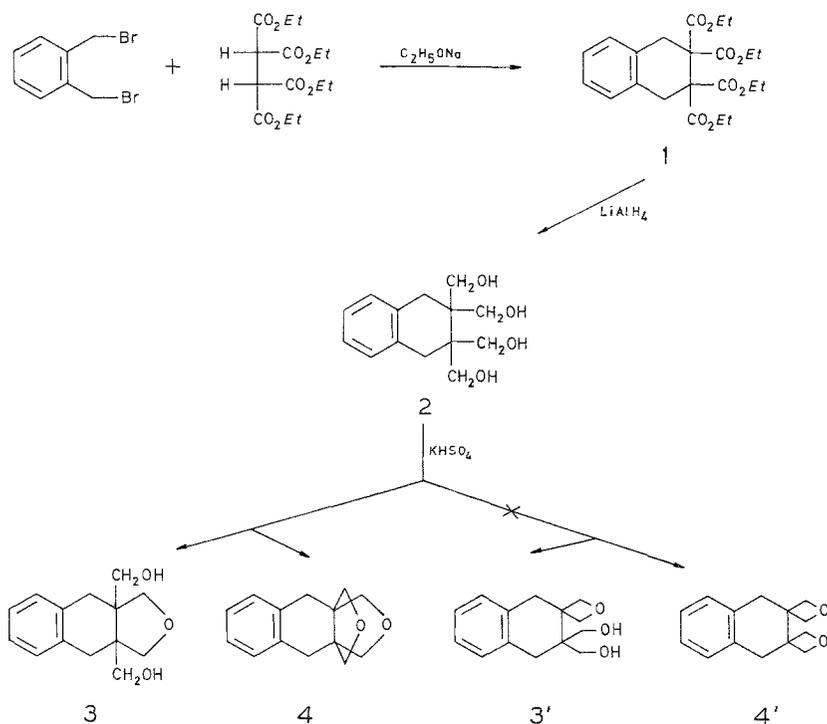
Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde mittels Elementaranalyse sowie durch IR-, PMR- und Massenspektren aufgeklärt:

So wurden für die Verbindung **1** das Triplett bei  $\delta = 1,05\text{--}1,25$  ppm den Protonen der Methylgruppen, das Quartett bei  $3,92\text{--}4,17$  ppm den Protonen der Methylengruppen und die Singulets bei  $3,35$  ppm sowie  $6,90$  ppm entsprechend den Protonen des alicyclischen bzw. des aromatischen Ringes zugeordnet. Das PMR-Spektrum der Verbindung **2** zeigt vier Singulets bei  $3,70$ ,  $3,40$ ,  $3,58$  und  $7,06$  ppm. Diese Signale wurden den Methylenprotonen am Sauerstoffatom, den Methylenprotonen des Cyclohexens, der Hydroxylgruppe sowie den Protonen des aromatischen Systems zugeordnet.

**1** und **2** besitzen gleiche Symmetrie ( $C_{2v}$ ), die in **3** zu  $C_s$  erniedrigt ist. In keinem Fall werden Signalaufspaltungen der aromatischen Protonen beobachtet, womit auch Struktur **3'** ausgeschlossen werden kann (für die eine solche Aufspaltung zu erwarten wäre). Für **1** und **2** scheint für den alicyclischen Ring die Halbsesselkonformation plausibel. In **3** erfährt das vom Cyclohexenteil stammende Signal eine Aufspaltung vom AB-Typ mit dem Schwerpunkt bei  $2,72$  ppm ( $J = 15$  Hz). Ein zweites AB-System wurde bei  $3,80$  ppm ( $J = 8$  Hz) für den Tetra-

hydrofuranring gefunden. Die drei übrigen Protonengruppen sind durch drei Singulets repräsentiert. Das Spektrum des Propellans **4** gestattet es, den Protonen des Tetrahydrofuranringes das typische AB-System bei 3,48 ppm ( $J = 8$  Hz) zuzuschreiben. Dagegen wurde den

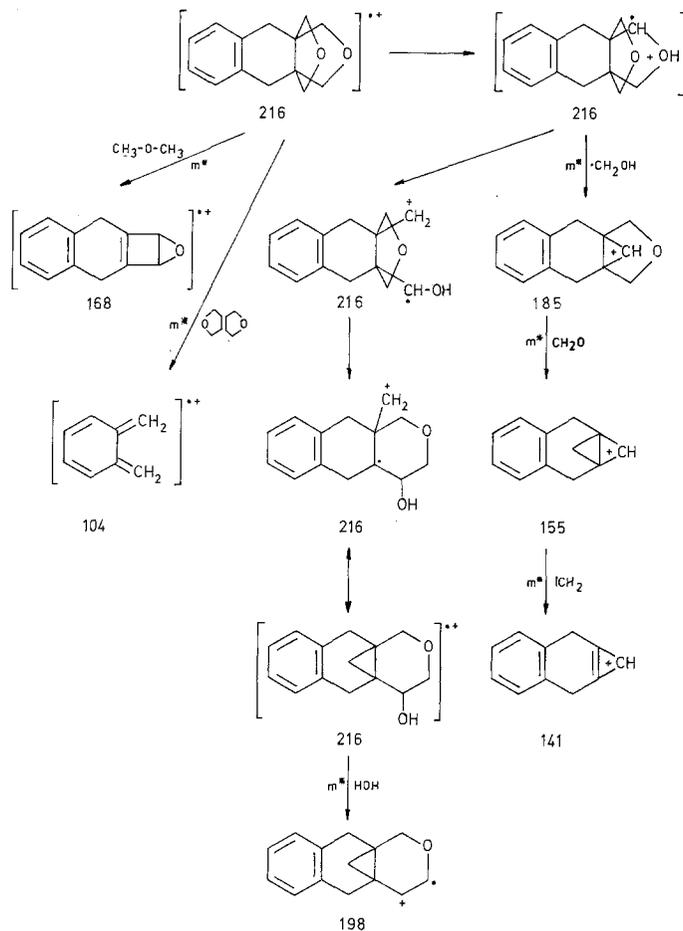
Schema 2



Protonen des alicyclischen Ringes ein Singulett bei 2,68 ppm zugeordnet. Als Folge einer Versteifung des Propellan-Moleküls und der sich daraus ergebenden Deformation des alicyclischen Ringes erfuhr das von aromatischen Protonen stammende Signal eine Aufspaltung bei 6,92—7,12 ppm (Multipllett), obwohl sich die Symmetrie beim Übergang von **3** nach **4** (von  $C_s$  zu  $C_{2v}$ ) wieder erhöht hat.

Es sei auf die Tatsache hingewiesen, daß sowohl die für die Verbindung **3** als auch **4** gefundenen und den Protonen des Tetrahydrofuranringes zugeordneten  $\delta$ -Werte den in der Literatur zitierten Werten (3,63 ppm) entsprechen. Demgegenüber sollten dieselben Signale im Falle von Oxethan-Protonen (Verbindungen **3'** und **4'**) bei tieferem Feld liegen (4,65 ppm).

Schema 3



Einen weiteren Strukturbeweis für die genannten Verbindungen lieferte die Fragmentierung der Verbindungen **2**, **3** und **4** in den Massenspektren:

Der erste Fragmentierungspeak für die Verbindungen **2** und **3** entspricht bei  $m/e$  216 dem Molekulargewicht des Propellans **4**. In der ersten Etappe des Zerfalls spalten sich von der Verbindung **2** zwei Wassermoleküle und von der Verbindung **3** ein Wassermolekül ab, wodurch das Propellan **4** entsteht. Die weitere Fragmentierung der Verbindungen **2** und **3** verläuft somit identisch mit der Fragmentierung des Propellans **4**. In der ersten Fragmentierungsetappe verliert das Molekül ein Dimethylether-Molekül oder Wasser bzw. ein Bicyclo(3.3.0)-3,7-dioxa-1,5-octen-Fragment. Es werden dadurch stabile Radikationen gebildet, von welchen die Peaks bei  $m/e$  168, 198 und 104

stammen. Der Ablauf der Fragmentierung des Propellans **4** ist im Schema 3 dargestellt.

Der Mehrzahl der entstehenden Radikationen bzw. Ionen wurden Strukturen zugeschrieben, die sich aus dem angenommenen Propellan-System ableiten.

Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung der Polnischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Koflerblock* bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer an KBr-Preßlingen aufgenommen. Die Aufnahme der PMR-Spektren erfolgte mit einem Tesla BS 487-Instrument bei 80 MHz (*TMS* als Standard), während die Massenspektren mit einem LKB 9000 S aufgenommen wurden.

#### 2,2,3,3-Tetracarboethoxytetralin (1)

4,6 g (0,2 g At) Na wurden in 100 ml absol. Ethanol gelöst. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 31,8 g (0,1 mol) 1,1,2,2-Tetracarboethoxyethan und später 26,4 g (0,1 mol)  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-*o*-xylyl zugegeben. Es wurde unter Rückfluß 20 h erwärmt und mit Essigsäure neutralisiert. Ethanol wurde auf dem Wasserbad abgedampft und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Es wurde mehrmals mit Ether extrahiert und über  $MgSO_4$  getrocknet. Der Ether wurde abgezogen und der Rückstand fraktioniert. 21,0 g (50,0% d. Th.), Sdp. 216—220°/2 mm Hg.

PMR ( $CCl_4$ ): 1,05—1,25 (t,  $-CH_3$ , 12 H), 3,35 (s, *THF*, 4 H), 3,92—4,17 (q,  $-CH_2-$ , 8 H), 6,90 (s, *Ar*, 4 H).

MS:  $M^+$  *m/e* = 420.

$C_{22}H_{28}O_8$  (420,4). Ber. C 62,84, H 6,71.  
Gef. C 62,45, H 6,72.

#### 2,2,3,3-Tetrahydroxymethyltetralin (2)

Zu einer Suspension von 5,7 g (0,15 mol)  $LiAlH_4$  in 125 ml absol. *THF* wurde eine Lösung von 21 g (0,05 mol) der Verbindung **1** in 100 ml absol. *THF* so zugetropft, daß mäßiges Sieden erfolgte. Anschließend wurde noch 8 h zum Sieden erwärmt. Nach Kühlung mit Eis/NaCl wurde vorsichtig mit 25 ml Wasser versetzt, kurze Zeit in der Kälte und dann 5 min unter Rückfluß gerührt. Die Hydroxide wurden abgetrennt und im *Soxhlet* 24 h mit der Mutterlauge extrahiert. Die Lösung wurde filtriert und das *THF* abgezogen. Nach Umkristallisieren aus Dioxan erhält man 8 g (66,0% d. Th.), Schmp. 185—186°.

PMR (*DMSO*): 3,40 (s, Cyclohexen, 4 H), 3,58 (s,  $-OH$ , 4 H), 3,70 (s,  $-CH_2-O-$ , 8 H), 7,06 (s, *Ar*, 4 H).

IR (KBr): 3 280 ( $-OH$ ), 2 950, 2 900, 2 840 ( $-CH_2-$ ), 3 020, 1 590, 1 490, 760  $cm^{-1}$  (*Ar*).

MS:  $M^+$   $-2H_2O$  *m/e* = 216.

$C_{14}H_{20}O_4$  (252,3). Ber. C 66,64, H 7,99.  
Gef. C 67,00, H 8,04.

1,6-Bishydroxymethyl-3,4-benzo-8-oxa-bicyclo(4.3.0)nonan (**3**) und 8,11-Dioxa-(3,4-benzo)-(4.3.3)propellan (**4**)

5 g (0,02 mol) Tetrahydroxyverbindung **2** und 5 g  $\text{KHSO}_4$  wurden 1 h bei 170—190° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether extrahiert und im Hochvakuum (0,1 Torr) sublimiert. Es wurden zwei Produkte mit unterschiedlicher Sublimationsfähigkeit erhalten, die durch wiederholte Sublimation gereinigt wurden. Dabei erhielt man 2 Substanzen, die von 100—120° (**3**) bzw. 140—160° (**4**) sublimierten: **3**; 0,4 g. Schmp. 183—184°.

PMR ( $\text{DMSO}$ ): 2,72 (AB,  $J = 15$  Hz,  $\Delta\nu = 50$  Hz, Cyclohexen, 4 H), 3,42 (s, —OH, 2 H), 3,56 (s, — $\text{CH}_2$ —O—, 4 H), 3,80 (AB,  $J = 8$  Hz,  $\Delta\nu = 56$  Hz, THF, 4 H), 7,12 (s, Ar, 4 H).

IR (KBr): 3 410, 3 320 (—OH), 2 960, 2 890 (— $\text{CH}_2$ —), 3 020, 1 580, 1 490, 770 (Ar), 1 030, 1 080  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C).

MS:  $M^+ - \text{H}_2\text{O } m/e = 216$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (234,3). Ber. C 71,77, H 7,76.  
Gef. C 71,71, H 7,79.

**4**; 0,5 g. Schmp. 60—62°. **4** entsteht auch durch den Entzug eines Wassermoleküls aus **3** unter identischen Bedingungen.

PMR ( $\text{CCl}_4$ ): 2,68 (s, Cyclohexen, 4 H), 3,48 (AB,  $J = 8$  Hz,  $\Delta\nu = 17$  Hz, THF, 8 H), 6,92—7,12 (m, Ar, 4 H).

IR (KBr): 2 970, 2 880, 2 840 (— $\text{CH}_2$ —), 1 610, 1 490, 760 (Ar), 1 080  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C).

MS:  $M^+ m/e = 216$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (216,3). Ber. C 77,79, H 7,46.  
Gef. C 77,32, H 7,65.

### Literatur

- <sup>1</sup> J. Jamrozik, Propellanes I, J. für prakt. Chemie **321**, 437 (1979).
- <sup>2</sup> D. Ginsburg, Tetrahedron **1966**, Suppl. 8, 279.
- <sup>3</sup> D. Ginsburg, Propellanes: Structure and Reactions Monographs in Modern Chemistry, Vol. 7, 1975.
- <sup>4</sup> S. Smoliński, J. Jamrozik und M. Jamrozik, Mh. Chem. **108**, 1145 (1977).
- <sup>5</sup> E. Buchta und S. Billenstein, Liebigs Ann. Chemie **702**, 51 (1967).
- <sup>6</sup> J. Altman, E. Babad, J. Pucknat, N. Reshef und D. Ginsburg, Tetrahedron **24**, 975 (1968).
- <sup>7</sup> K. Alder und H. F. Rickert, Chem. Ber. **72**, 1983 (1939).