

**Synthese von Propellanen aus 1,8-Dihydroxynaphthalin:
3,7,11,15-Tetraoxa[4,5,6-12,13,14-
dinaphtho(1',8')]- (7.7.1)propellan**

4. Mitt. über Propellane¹

Janusz Jamrozik

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

(Eingegangen 12. September 1980. Angenommen 23. September 1980)

Use of 1,8-Dihydroxynaphthalene for the Synthesis of Propellanes. 3,7,11,15-Tetraoxa[4,5,6-12,13,14-dinaphtho(1',8')]- (7.7.1)propellane

Condensation of 1,1,2,2-tetrabromomethylcyclopropane with 1,8-dihydroxynaphthalene yielded the (7.7.1)-type propellane. The "peri effect" on the reaction and the product conformation is discussed. As a result condensation of 1,1-dibromomethylcyclopropane with *peri*-dihydroxynaphthalene gives the diether-type compound **2** instead of the expected spirane **2'**.

(*Keywords: Polycyclic compounds; Propellanes*)

Einleitung

Unter den Propellanen der (*n.n.1*)-Klasse sind solche Systeme von besonderem Interesse, in denen die zwei durch eine gemeinsame Bindung verknüpften Ringe identische Struktur aufweisen. Diese Systeme sind besonders für theoretische Berechnungen geeignet, wobei aber ihre Synthese wegen der hohen Symmetrie und der sterischen Bedingungen auf einige Schwierigkeiten stößt. So wurden zwar theoretische Berechnungen^{2,3} für Systeme des (1.1.1)- sowie des (2.2.1)-Typs durchgeführt, jedoch ist die Synthese solcher Verbindungen bisher mißlungen^{4,5} es wurde lediglich ein Platinkomplex eines (2.2.1)-Propellans beschrieben⁶. Hingegen kennt man Beispiele für Propellane folgender Typen: (3.3.1)^{7,8}, (4.4.1)^{9,10} sowie (5.5.1)¹¹.

In vorangehenden Arbeiten^{12,1} wurde die Nützlichkeit des 1,1,2,2-Tetrabrommethylcyclopropan zur Synthese von (6.6.1)-Propellanen erwiesen. Durch schrittweise Kondensation mit *trans*-1,2-Cyclohexandithiol und anschließend mit 1,2-Benzendithiol wurden weitere Typen von Propellanen hergestellt (siehe Schema 1).

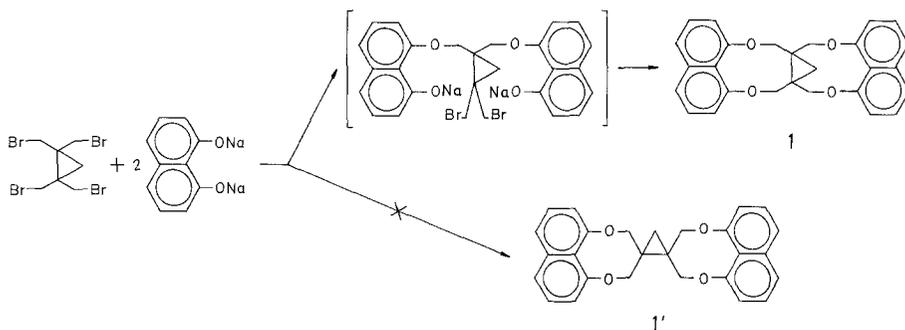
Schema 1



Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese eines bisher unbekanntem heterocyclischen Propellans der (7.7.1)-Klasse beschrieben. Ähnlich wie früher wurde dazu 1,1,2,2-Tetrabrommethylcyclopropan verwendet, indem es mit 1,8-Dihydroxynaphthalin kondensiert wurde. Auch hier konnte die Bildung von zwei isomeren Verbindungen erwartet werden¹³ (vgl. Schema 2).

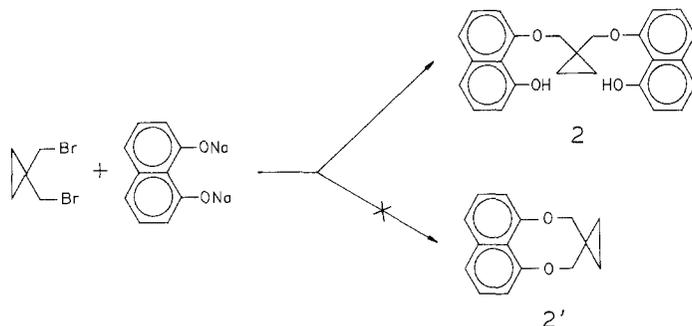
Schema 2



Die Untersuchungen weisen darauf hin, daß in dieser Reaktion das Propellan **1** entsteht. Um einen derartigen Reaktionsablauf zu beweisen, wurde 1,1-Dibrommethylcyclopropan mit 1,8-Dihydroxynaphthalin kondensiert, wobei die entsprechende Modellverbindung mit einer Spiran-Struktur **2'** erhalten werden sollte. Es entsteht aber dabei die offenkettige Verbindung **2**, die jedoch nicht das erwartete Modell für spektroskopische Untersuchungen darstellt¹⁴. Die Richtung der Reaktion ist von den Bedingungen (Konzentration, Erwärmung im Aufschlußrohr bzw. unter Rückfluß) unabhängig.

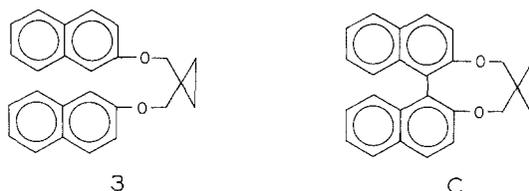
Wahrscheinlich bewirkt die Nähe der Sauerstoffatome in „peri“-Stellung, daß die im ersten Schritt gebildete O—CH₂-Gruppe dem zweiten Sauerstoff-Atom im 1,8-Dihydroxynaphthalin den Zutritt erschwert. Es sei betont, daß ähnliche Reaktionen mit Brenzcatechin, 2,3-Dihydroxynaphthalin¹⁵, trans-1,2-Cyclohexandithiol¹² bzw. 1,2-Benzendithiol¹ stets zu cyclischen Produkten vom Monospiran-Typ führten.

Schema 3



Die Struktur der Verbindung **2** wurde mit Hilfe der Elementaranalyse sowie der ¹H-NMR- und Massenspektren bestimmt. Das NMR-Spektrum weist für die Verbindung **2** ein Singulett bei 0,93 ppm für Cyclopropan-Protonen, ein Singulett bei 4,23 ppm für Methylen-Protonen, ein Multiplett bei 6,60—7,50 ppm für Protonen des aromatischen Systems sowie ein Singulett bei 9,50 ppm für Protonen der Hydroxylgruppen auf. Die Fragmentierung des Diethers **2** im Massenspektrum stellt ebenfalls einen Beweis für die Struktur **2** dar. Sowohl im Spektrum der Verbindung **2** als auch im Spektrum des als Standard dienenden Diethers **3** konnte keine Anwesenheit von $M^+ - \text{C}^{\text{H}}_2 = \text{C}^{\text{H}}_2$ -Banden festgestellt werden, was für eine nicht-spiranartige Struktur des Diethers **2** spricht. Dagegen stellt im Falle des C-Spirans¹⁵ $M^+ - \text{C}^{\text{H}}_2 = \text{C}^{\text{H}}_2$ das erste, für eine Spiran-Struktur der Verbindung **C** charakteristische Bruchstück dar.

Schema 4



Die Bildung des Produkts **2** spricht indirekt dafür, daß in der Reaktion von 1,8-Dihydroxynaphthalin mit 1,1,2,2-Tetrabrommethylcyclopropan das Propellan **1** entstehen sollte. Diese Behauptung trifft nur unter der Annahme zu, daß am ersten Reaktionsschritt (Schema 2) die geminalen Brommethyl-Gruppen des Cyclopropan-Derivats teilnehmen. Für die Struktur **1** des Propellans sprechen auch die an Dreiding-Modellen durchgeführten stereochemischen Betrachtungen sowie die Analyse der ^1H -NMR-Spektren:

Das NMR-Spektrum enthält drei Signalgruppen: ein Singulett bei 0,97 ppm für Cyclopropan-Protonen, ein Singulett bei 4,30 ppm für Methylen-Protonen, sowie ein Multiplett bei 7,20—7,45 ppm für Protonen des aromatischen Systems.

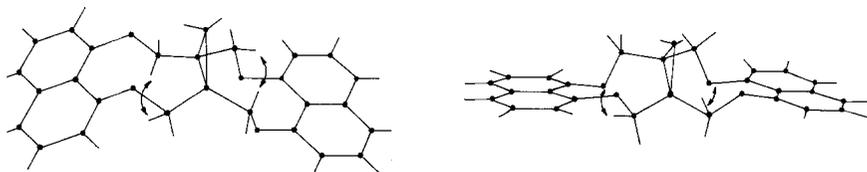


Abb. 1. Bevorzugte Konformationen des Propellans **1**

Auf die sterische Beschaffenheit des Propellans **1** und eventuell des Bispirans **1'** sollte die Lage der Sauerstoff-Atome in der „*peri*“-Stellung des Dihydroxynaphthalins einen merklichen Einfluß ausüben. Die Sauerstoff-Atome erfahren eine beträchtliche Annäherung (2,5 Å), und fünf der zum mittleren Ring — sowohl im Propellan als auch im Bispiran — gehörenden Atome müssen in einer Ebene liegen. Damit kommt es zur weitgehenden Starrheit des achtegliedrigen Ringes (Bispiran **1'**), welche letzten Endes zu einer magnetischen Nichtäquivalenz der Methylen-Protonen führt. Das Signal dieser Protonen sollte also eine Aufspaltung erfahren. Im Gegensatz zur Bispiran-**1'**-Struktur liegt im Propellan **1** ein flexibler neungliedriger Ring vor.

Studien an Dreiding-Modellen zeigen, daß die 3,7-Dioxacyclononan-Ringe in **1** in zwei dominierenden Konformationen auftreten können: In einer kommt es zu transanularen Wechselwirkungen zwischen den Methylengruppen, während in der anderen sich solche zwischen CH_2 -Gruppen und den O-Atomen bemerkbar machen. In Anlehnung an die Existenz solcher Konformationen des mittleren Ringes kann eine Reihe verschiedener Konformationen für das gesamte Molekül des Propellans **1** vorgeschlagen werden. Zwei von ihnen sind in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Alle Konformeren des Propellans **1** gehen leicht ineinander über; die damit verbundene magnetische Äquivalenz aller Methylengruppen des mittleren Ringes bewirkt, daß im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur ein CH_2 -Signal auftritt.

Für die Struktur **1** spricht auch die Fragmentierung im Massenspektrographen. Sie beginnt mit dem Zerfall der heterocyclischen Systeme. Der erste Peak bei m/e 251 basiert auf der Abspaltung eines Radikals (vom Molekülion bei m/e 410), das durch Abtrennung eines Wasserstoffatoms aus dem 1,8-Dihydroxynaphthalin entstanden ist. Dieser Übergang wurde durch das Auftreten eines entsprechenden metastabilen Ions bestätigt. Besondere Aufmerksamkeit verdient die beträchtliche Beständigkeit des Cyclopropan-Ringes, dessen mit einer Wasserstoffverschiebung verbundenen Zerfall erst nach dem Ausschleiden eines aromatischen Fragments erfolgt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß 1,1,2,2-Tetrabrommethylcyclopropan in der Reaktion mit Brenzcatechin bzw. mit 2,3-Dihydroxynaphthalin¹⁶ ein Bispiran-System vom (6.6.1.0)-Typ bildet. Dagegen entsteht bei der Umsetzung mit 1,8-Dihydroxynaphthalin ein Propellan der (7.7.1)-Klasse. Wahrscheinlich ist der Verlauf der letztgenannten Reaktion die Folge des spezifischen Verhaltens des *peri*-Dihydroxynaphthalins.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im *Koflerblock* bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-71 Spektrophotometer in HCB-Nujol aufgenommen. Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem Tesla BS487-Instrument bei 80 MHz (*TMS* als Standard), während die Massenspektren mit einem LKB 9000S aufgenommen wurden.

3,7,11,15-Tetraoxa[4,5,6-12,13,14-dinaphtho(1',8')]- (7.7.1)propellan (1)

In ein dickwandiges Schmelzrohr wurden 50 ml Cellosolv und 0,46 g (0,02 g-At) Na eingetragen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 1,6 g (0,01 mol) 1,8-Dihydroxynaphthalin und später 2,07 g (0,005 mol) 1,1,2,2-Tetrabrommethylcyclopropan zugegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 80 h auf 120–130° erwärmt, danach wieder geöffnet und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Zum Rückstand wurden 50 ml Benzol gegeben, erwärmt und anschließend das NaBr abfiltriert. Nach der Reinigung in einer Al_2O_3 -Säule (Benzol) konnte aus dem Filtrat das Produkt erhalten werden. Es wurde im Hochvakuum (0,1 Torr) sublimiert, dann aus Toluol umkristallisiert; 0,12 g farblose Kristalle (5,8% d. Th.), Schmp. 279–280°.

IR(HCB-Nujol): 3 100 ($-\text{CH}_2\text{-Cyclopropan}$), 2 940 ($-\text{CH}_2-$), 1 260, 1 180 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$), 1 610, 1 510, 750 cm^{-1} (*Ar*).

^1H -NMR (CDCl_3): 0,96 (s. Cyclopropan, 2 H), 4,30 (s. $-\text{CH}_2-$, 8 H), 7,20–7,45 ppm (m. *Ar*, 12 H).

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 78,55 H 5,55.

1,1-Di(8'-hydroxy-1'-naphthylloxymethyl)cyclopropan (2)

Nach demselben Verfahren wurden 0,46 g (0,02 g-At) Na mit 50 ml Cellosolv behandelt, dann mit 1,6 g (0,01 mol) 1,8-Dihydroxynaphthalin und später mit 2,3 g (0,01 mol) 1,1-Dibrommethylcyclopropan über 40 h auf 100–110° erwärmt. 0,4 g farblose Kristalle (aus Ethanol) (20,7% d. Th.), Schmp. 175–176°.

IR (HCB-Nujol): 3 420 (—OH), 3 100 (—CH₂-Cyclopropan), 2 980, 2 900 (—CH₂—), 1 270, 1 125 (*Ar*—O—C), 1 640, 1 520, 750 cm⁻¹ (*Ar*).

¹H-NMR (CDCl₃): 0,96 (s. Cyclopropan, 4 H), 4,22 (s. —CH₂—, 4 H), 6,65–7,42 (m. *Ar*, 12 H), 9,50 ppm (s. —OH, 2 H).

MS: $M^+ m/e = 386$.

C₂₅H₂₂O₄ (386,4). Ber. C 77,70 H 5,74.
Gef. C 77,22 H 5,88.

1,1-Di(2'-naphthylloxymethyl)cyclopropan (3)

50 ml Cellosolv wurden wie oben mit 0,46 g (0,02 g-At) Na, anschließend mit 2,9 g (0,02 mol) 2-Hydroxynaphthalin und schließlich mit 2,3 g (0,01 mol) 1,1-Dibrommethylcyclopropan umgesetzt. 1,2 g farblose Kristalle (aus Ethanol) (33,6% d. Th.), Schmp. 108–109°.

IR (HCB-Nujol): 3 100 (—CH₂-Cyclopropan), 2 980, 2 900 (—CH₂—), 1 280, 1 190 (*Ar*—O—C), 1 630, 1 520, 745 cm⁻¹ (*Ar*).

¹H-NMR (CCl₄): 0,75 (s. Cyclopropan, 4 H), 4,03 (s. —CH₂—, 4 H), 7,00–7,65 ppm (m. *Ar*, 14 H).

MS: $M^+ m/e = 354$.

C₂₅H₂₂O₂ (354,4). Ber. C 84,72 H 6,26.
Gef. C 84,90 H 6,15.

Literatur

- 1 Jamrozik, J., Propellanes III. J. für prakt. Chemie, im Druck (1980).
- 2 Stohrer, W. D., Hoffman, R., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 779 (1972).
- 3 Herr, M. L., Tetrahedron **33**, 1897 (1977).
- 4 Buchta, E., Kröniger, A., Chimia **23**, 225 (1969).
- 5 Wiberg, K. B., Bailey, W. F., Jason, M. E., J. Org. Chem. **41**, 2711 (1976).
- 6 Jason, M. E., McGinnety, J. A., Wiberg, K. B., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6531 (1974).
- 7 Warner, P., La Rose, R., Schleis, T., Tetrahedron Lett. **1974**, 1409.
- 8 Weinges, K., Klessing, K., Kolb, R., Chem. Ber. **106**, 2298 (1973).
- 9 Rowe, J. W., Melera, A., Arigoni, D., Jeger, O., Ruzicka, L., Helv. Chim. Acta **40**, 1 (1957).
- 10 Dauben, W. G., Laug, P., Tetrahedron Lett. **1962**, 453.
- 11 Vogel, E., Königshofer, H., Müllen, K., Oth, J. F. M., Angew. Chem. **86**, 229 (1974).
- 12 Jamrozik, J., J. für prakt. Chemie **321**, 437 (1979).
- 13 Jamrozik, J., Mh. Chem. **111**, 643 (1980).
- 14 Smoliński, S., Jamrozik, J., Tetrahedron **27**, 4977 (1971).
- 15 Smoliński, S., Jamrozik, J., Tetrahedron **31**, 1237 (1975).
- 16 Smoliński, S., Jamrozik, J., Jamrozik, M., Mh. Chem. **108**, 1145 (1977).