

Propellane [1], 8. Mitt.: Eine neue Synthese von Bis-Propellanen. 1,2,4,5-Bis{8',11'-dioxo[4.3.3]propella(3',4')}benzol

Janusz Jamrozik und Wojciech Żesławski

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

Propellanes, VIII: A New Synthesis of Bis-Propellanes.

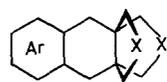
1,2,4,5-Bis{8',11'-dioxo[4.3.3]propella(3',4')}benzene

Summary. The synthesis of the title compound **3** is reported. We have shown that from two possibilities (bis-propellane **3**, tetra-spirane **3'**) the general reaction leads only to a bis-propellane system **3**. **3** exists as an equilibrium of two conformers with C_{2v} and C_{2h} symmetry, respectively.

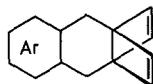
Keywords. Bis-Propellanes; Durene; Polycyclic compounds.

Einleitung

In den letzten Jahren erschienen einige Veröffentlichungen [2, 3] über carbocyclische und heterocyclische Propellane. Unter diesen Verbindungen verdienen Propellane mit verschiedenen carbocyclischen aromatischen Ringsystemen [4–7] besondere Beachtung (Schema 1).



X = O, S



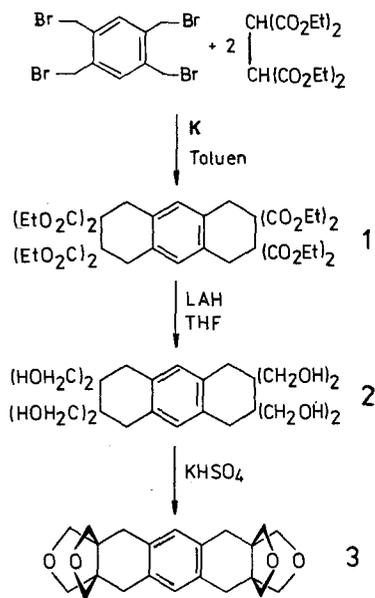
Schema 1

Wir sind besonders an Bis-Propellanen interessiert, also an Verbindungen, die im Molekül zwei „conjoining bonds“ enthalten.

Ergebnisse und Diskussion

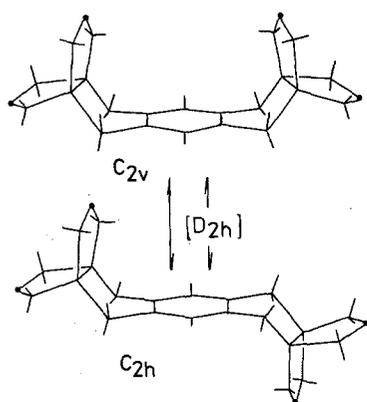
In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine mehrstufige Synthese eines neuen heterocyclischen Bis-Propellans **3**. Dazu kondensierten wir das 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)-benzol mit 1,1,2,2-Tetra(ethoxycarbonyl)ethan und erhielten dabei 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,2,3,3,6,6,7,7-octa(ethoxycarbonyl)-anthracen (**1**). Bei Reduktion des Esters **1** erhält man 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,2,3,3,6,6,7,7-

octakis(hydroxymethyl) anthracen (**2**). Unter Abspaltung von vier Wasser entsteht daraus 1,2,4,5-Bis{8',11'-dioxo[4.3.3]propella(3',4')}benzol (Schema 2).



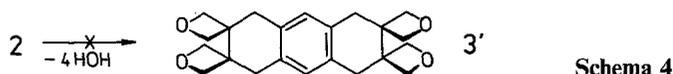
Schema 2

Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde mittels Elementaranalyse sowie durch ¹H-, ¹³C-NMR-, IR- und Massenspektren bestätigt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Bis-Propellans **3** (D_{2h}-Symmetrie) [8] gestattet es, den diastereotopen Protonen des Tetrahydrofuranringes das typische AB-System bei δ = 3.51/3.64 ppm (*J* = 9 Hz) zuzuschreiben. Dagegen wurde den enantiotopischen Protonen des alicyclischen Ringes ein Singulett bei δ = 2.63 zugeordnet. Bei -110 °C werden beide Signale des Bis-Propellans **3** aufgespalten. Das ¹H-NMR-Spektrum, insbesondere das Signal für die Protonen des alicyclischen Ringes, liefert einen Beweis für die schnelle Inversion dieses Ringes. Studien an Dreiding-Modellen zeigen, daß das Bis-Propellan **3** in zwei dominierenden Konformationen mit der Symmetrie C_{2v} bzw. C_{2h} auftreten kann. Beide Konformere des Bis-Propellans **3** gehen leicht ineinander über. Diese Inversion erfolgt über ein Konformeres mit der Symmetrie D_{2h}. Schema 3 zeigt die bevorzugten Konformationen von **3**.



Schema 3

An Molekülmodellen durchgeführte Studien lassen noch einen Reaktionsablauf in anderer Richtung (nämlich zu Tetra-Spiranen 3') als möglich erscheinen. Diese Reaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden. Im Falle des Bis-Propellans 3 bewirkt der verhältnismäßig leichte Ringschluß zum Tetrahydrofuranring Spannungen, die durch eine Verflachung des alicyclischen Ringes (teilweise) relaxiert werden können. Im Tetra-Spiran 3' hingegen wäre eine verhältnismäßig günstige Halbsesselkonformation vorhanden; hier scheint aber die Bildung von vier gespannten Oxethan-Ringen sehr erschwert, was die Bildung von 3' verhindern dürfte (Schema 4).



Die im NMR-Spektrum der Verbindung 3 gefundenen und den Protonen des Tetrahydrofuranringes zugeordneten δ -Werte entsprechen den Literatur-Werten ($\delta = 3.63$). Demgegenüber sollten dieselben Signale im Falle von Oxethan-Protonen (Verbindung 3') bei tieferem Feld liegen ($\delta = 4.65$).

Wir erwarten, daß die mitgeteilte Synthese-Methode die Herstellung von solchen neuen bis- und Tris-Propellanen gestatten wird, die sich von aromatischen Polymethylen-Kohlenwasserstoffen (Duren, Hexamethylbenzen) ableiten.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Koflerblock bestimmt und sind nicht korrigiert. Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. IR: Zeiss UR-10. ^1H -, ^{13}C -NMR: Tesla BS 567A (100 MHz) (*TMS* als interner Standard). MS: LKB 9000S.

1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,2,3,3,6,6,7,7-octa(ethoxycarbonyl)-anthracen (1)

Zur Lösung von 31.80 g (100 mmol) 1,1,2,2-Tetra(ethoxycarbonyl)-ethan in 600 ml abs. Toluol wurden 7.80 g (0.2 g-at) Kalium gegeben und über 12 h zum Sieden erhitzt. Danach wurden 22.50 g (50 mmol) von 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzol in 400 ml abs. Toluol zugegeben und das Reaktionsgemisch über 24 h unter Rückfluß erhitzt. Diese Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Danach wurde Toluol abgedampft. Zum Rückstand wurden 80 ml Ether gegeben und anschließend das Produkt abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 17.80 g (46%) 1 als farblose Kristalle vom Schmp. 163–164 °C. IR (KBr): 2980, 2950, 2920, 2880 (CH_2CH_3), 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1210, 1040 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (t, $J = 7$ Hz, 24 H, CH_3), 3.38 (s, 8 H, CCH_2C), 4.11 (q, $J = 7$ Hz, 16 H, OCH_2), 6.72 (s, 2 H, arom. H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.7$ (CH_3), 34.2 (CCH_2C), 57.5 (quart. C), 61.6 (OCH_2), 127.7, 130.6 (arom. C), 16.9. ($\text{C}=\text{O}$). MS (70 eV): m/z (%) = 762 (6) [M^+], 179 (100). $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_{16}$ (762.8). Ber. C 59.83, H 6.61; gef. C 59.60, H 6.54.

1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,2,3,3,6,6,7,7-octakis(hydroxymethyl)-anthracen (2)

Zu einer Suspension von 7.60 g (200 mmol) LiAlH_4 in 400 ml abs. *THF* wurde eine Lösung von 15.30 g (20 mmol) der Verbindung 1 in 200 ml abs. *THF* unter mäßigem Sieden zugetropft. Anschließend wurde noch 72 h zum Sieden erwärmt. Das überschüssige LiAlH_4 wurde durch vorsichtiges Zutropfen einer Mischung von Ether und Essigester (1 : 1) unter Eiskühlung zersetzt und das Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure auf *pH* 8 gebracht. Nach 24 h wurde der Niederschlag abgesaugt und im Soxhlet mit der Mutterlauge extrahiert. Die Lösung wurde filtriert und das *THF* abgezogen. Nach Umkristallisieren aus *THF* erhält man 2.30 g (28%) 2 als farblose Kristalle vom Schmp. 366–370 °C. IR (KBr): 3460 (br., OH), 2975, 2900, 2850 (CH_2), 1060 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . ^1H -NMR (pyridin-*d*₃): $\delta = 3.01$

(s, 8 H, CCH₂C), 4.10/4.44 (AB, $J=11$ Hz, 16 H, CH₂O), 5.01 (br. s, 8 H, OH), 6.98 (s, 2 H, arom. H). MS (70 eV): m/z (%) = 390 (5) [$M^+ - 2H_2O$], 293 (100). C₂₂H₃₄O₈ (426.5). Ber. C 61.96, H 8.04; gef. C 62.02, H 8.52.

1,2,4,5-Bis{8',11'-dioxo[4.3.3.]propella(3',4')}benzol (3)

0.86 g (2 mmol) Octahydroxyverbindung **2** und 2 g KHSO₄ wurden 1 h bei 200 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Methanol extrahiert und im Vakuum (1 Torr, 250 °C) sublimiert. Das Bis-Propellan **3** wurde durch wiederholte Sublimation gereinigt. Nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ erhält man 170 mg (24%) **3** als farblose Kristalle vom Schmp. 357–358 °C. IR (KBr): 2970, 2940, 2855 (CH₂), 1080, 1030 (C–O) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.63 (s, 8 H, CCH₂C), 3.51/3.64 (AB, $J=9$ Hz, 16 H, OCH₂), 6.78 (s, 2 H, arom. H). ¹³C (CDCl₃): δ = 35.2 (CCH₂C), 58.3 (quart. C), 78.4 (OCH₂), 128.2, 135.3 (arom. C). MS (70 eV): m/z (%) = 354 (66) [M^+], 293 (100). C₂₂H₂₆O₄ (354.4). Ber. C 74.55, H 7.39; gef. C 74.30, H 7.44.

Dank

Dem polnischen Ministerium der Wissenschaften danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Jamrozik J., Jamrozik M. (1990) J. Prakt. Chem. **332**: 809
- [2] Ginsburg D. (1987) Of Propellanes and of Spirans. Top. Curr. Chem. **137**: 1
- [3] Jamrozik J. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 229
- [4] Jamrozik J. (1980) Monatsh. Chem. **111**: 643
- [5] Weinges K., Günther Peter, Kasel W., Hubertus G., Günther Petra (1981) Angew. Chem. **93**: 1008
- [6] Weinges K., Klein J., Sipos W., Günther P., Huber-Patz U., Rodewald H., Deuter J., Irngartinger H. (1986) Chem. Ber. **119**: 1540
- [7] Jamrozik J., Jamrozik M., Schab S., Strona I. (1990) J. Prakt. Chem. **332**: 805
- [8] Hollas J. M. (1975) Die Symmetrie von Molekülen. Walter de Gruyter, Berlin New York, p. 44

Received March 7, 1991. Accepted April 4, 1991