

SPIRANE—IV

6,6'-DIPHENYL-3,3'-SPIROBICHROMAN

S. SMOLIŃSKI, A. PLATKOWSKA und W. KAMIŃSKI

Lehrstuhl für Organische Chemie der Jagellonischen Universität, Kraków, Polen

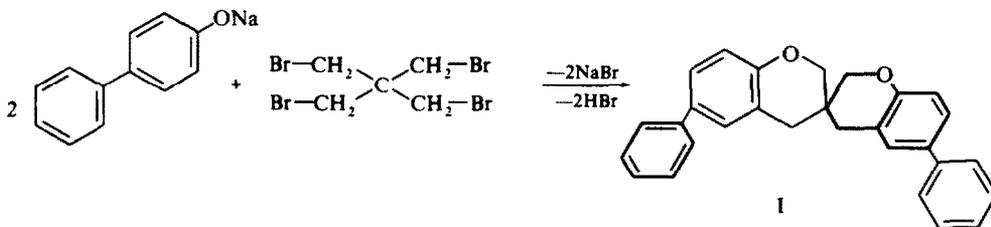
(Received in Germany 25 November 1968; Received in the UK for publication 16 December 1968)

Zusammenfassung—Die Synthese eines neuen Spiran-Systems wurde beschrieben. In Anlehnung an frühere Beobachtungen wird seine dominierende Konformation als helikal und chiral, mit zweizähliger Symmetrieachse, aufgefasst.

Abstract—The synthesis of the title spiran which represents a new system of spiran compounds has been described. Based on previous observations its dominant conformation is assumed to be helical and chiral with a twofold axis of symmetry.

SCHWIERIGKEITEN bei der Herstellung von 8,8'-Dichlor-, sowie 8,8'-Dimethyl-3,3'-spirobichromanen nach dem unlängst beschriebenen Verfahren,¹ haben unser Augenmerk auf Phenole gelenkt, welche einen Substituenten in Form der Phenylgruppe enthalten. Dieser Substituent erschien uns als geeignet, da er sowohl die Stabilität des Carbonium- und Carbenium-Ions, als auch des freien Radikals günstig beeinflusst. Darüber hinaus ist er befähigt Elektronen zu absorbieren bzw. zu donieren und die elektrische Ladung im aromatischen Ringsystem zu verteilen, ohne eine augenfällige Schwächung der Resonanzstruktur zu bewirken.

Die Lokalisierung des Phenyls in *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe macht einen Ringschluss zum Spiran, wie es sich herausstellte, unmöglich, höchstwahrscheinlich wegen sterischer Hinderung. In *para*-Stellung hingegen erleichtert der Phenylsubstituent den Ringschluss und somit die Ausbildung eines entsprechenden Spirans:



SCHEMA I

So wurde bei einer in Xylol durchgeführten Kondensation von Na-Salz des *p*-Hydroxy-diphenyls mit Tetrabromhydrin des Pentaerythrits, unter wahrnehmbarer HBr-Entwicklung, eine farblose Verbindung von Schmpkt. 164–165° erhalten, deren Elementaranalyse die Bruttoformel C₂₉H₂₄O₂ zulässt. Diese Verbindung enthält weder ein Brom-Atom, noch eine Hydroxylgruppe, sie enthält aber aromatische Reste. Die Bestimmung des Molekulargewichts nach Rast ergab 414; der entsprechende Wert für die vorgeschlagene Struktur beträgt 404.48.

Für die Zuweisung der erhaltenen Verbindung einer Spiranstruktur sprechen die UV-, IR- sowie NMR-Spektren.

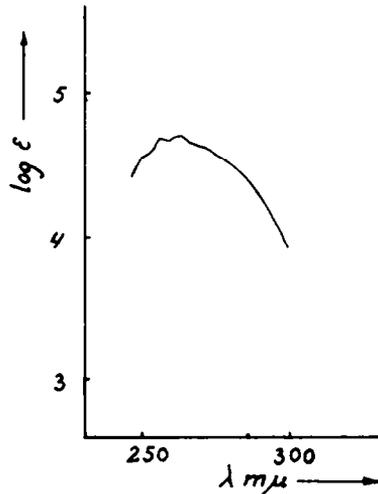


ABB. 1 UV-Absorptionsspektrum in Dioxan der Verb. I.

Das UV-Absorptionsspektrum in Dioxan zeigt Ähnlichkeit mit der Absorptionskurve für das Chroman: Spiran λ_{\max} 256, 262 $m\mu$ $\log \epsilon$ 4,69, 4,71; (Chroman λ_{\max} 274, 279 $m\mu$; 6-Äthylchroman λ_{\max} 280, 290 $m\mu$).² Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen kürzere Wellenlängen war zu erwarten, wenn Diphenyl in Hexan bei 246 $m\mu$ bzw. bei 251 $m\mu$ in Chloroform absorbiert³ und keine Schwingungsstruktur aufweist; Benzol dagegen bei ungefähr 260 $m\mu$ absorbiert und eine Schwingungsstruktur zeigt.⁴

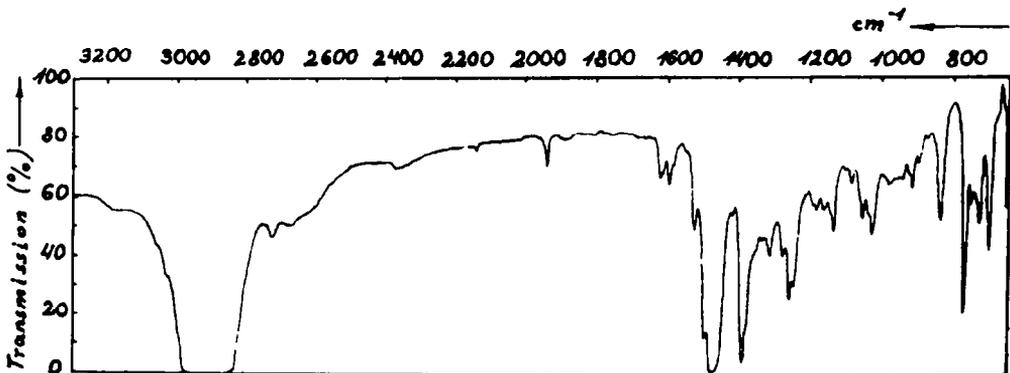


ABB. 2 IR-Spektrum in Nujol von I.

Das IR-Absorptionsspektrum in Nujol enthält die für Phenylgruppe charakteristischen Banden (699 s, 725 m, 748, 766 s), nichtsym. dreifach substituiertes Benzol (830), Äthergruppen (1050, 1080, 1100, 1130 m, 1150, 1175, 1240 s, 1250 s), Benzolkern (1490 s, 1520 m, 1590, 1620, 3150–3190 m) und zuletzt für $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$ Gruppierung

(890 s, 910, 975, 1020 m, 1270 m, 1310 m, 1330, 1385 s, 1415, 1460–1475 s, 2830–2980 s cm^{-1}).

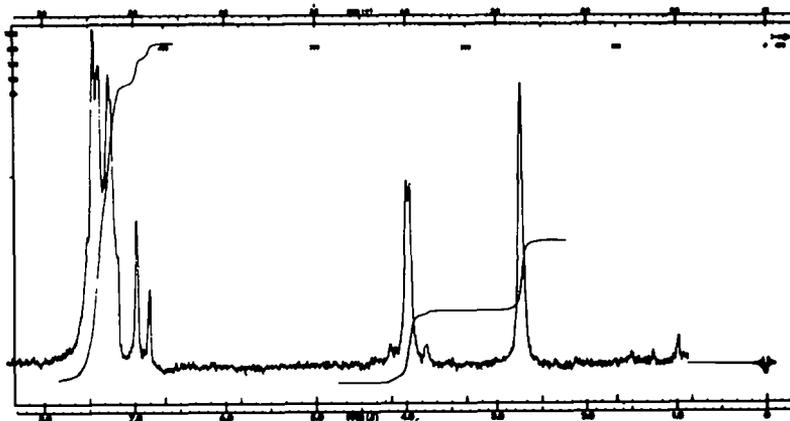
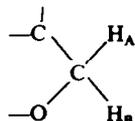


Abb. 3 60 Mc NMR-Spektrum von I in CDCl_3 (H 4:4:16).

Das NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt für Protonen der an den Benzolkernen angelagerten Methylengruppe ein Singulett bei $\tau = 7.28$ (nach Literatur:⁵ $7.38-0.2 = 7.18 \pm 0.5$ ppm), ein Quartett für die nichtäquivalenten geminalen Protonen der mit dem Sauerstoffatom benachbarten Methylengruppe



$\tau = 6.22; 6.04; 6; 5.82$ (Literatur:⁵ 6.10 ± 0.5 ppm).

Die Coupling-Konstante: $J_{AB} = -11$ c/s (Literatur:⁵ -10 bis -18); ein Verhältnis der Feldintensitäten im Quartett der Spin-Spin Aufspaltung in Annäherung 1:5:5:1. Das Spektrum zeigt ein Multiplett für Protonen der Benzolkern $\tau = 3.17-2.49$ (nach Lit.⁵: $\tau = 2.73$, für *p*-Substit. 0 bis ± 0.6). Anzahl Methylen-Protonen: Anzahl O-Methylen-Protonen: Anzahl von aromatischen Protonen 4:4:16.

Das untersuchte Spiransystem kann, ähnlich wie bei dem früher beschriebenen Spiran,¹ vier verschiedene Konformationen besitzen. Somit also wird auch hier die helikale Konformation aller Wahrscheinlichkeit nach die dominierende sein, da nur bei ihrem Auftreten die beiden gleichnamigen O-Atome voneinander am weitestem entfernt sind.

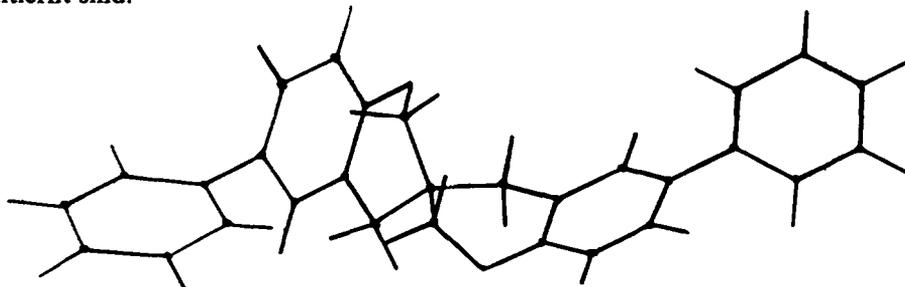


Abb. 4 Das Stereomodell der helikalen Konformation der Verb. I.

In dieser Konformation besitzt das chirale Spiran-Molekül eine zweizählige Symmetrieachse.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der Schmelzpunkt wurde in dem Kofler-Block bestimmt und ist korrigiert. Das IR-Spektrum wurde mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer im Nujol aufgenommen. Das UV-Spektrum wurde mit einem Unicam SP 500 in Dioxan ermittelt. Das NMR-Spektrum wurde mit einem Varian HR-60 IL Instrument bei 60 Mc/s für die CDCl_3 -Lösung gemessen. Als Standardsubstanz wurde TMS verwendet. Die Dreiding Stereomodelle waren ein Erzeugnis der Firma W. Büchi, Flawil.

6,6'-Diphenyl-3,3'-spirobichroman (I). Im Kolben wurden 100 ml frisch vom Natrium destillierten Xylols und 6 g (0.26 Mol) Natriumschrot vorgegeben. portionsweise 50 g (0.29 Mol) *p*-Hydroxydiphenyl eingeschüttet und das Reaktionsgemisch bis zum völligen Umsatz des Natriums unter Schütteln erwärmt. Anschließend wurden 50 g (0.13 Mol) des Tetrabromhydrin-Pentaerthrits zugegeben und das Ganze 160 Std. unter Rückfluss gehalten. Während der Reaktion gab es HBr-Entwicklung. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Es destillierten nacheinander Xylol, unverändertes *p*-Hydroxydiphenyl sowie nicht umgesetztes Tetrabromhydrin des Pentaerythrits. Der feste Rückstand wurde vom Wasser getrennt, vielfach mit verd. Natriumlauge gewaschen und zuletzt mit siedendem Propanol extrahiert. Der nach Abkühlung der Propanollösung abgesetzte Niederschlag wurde auf einer mit SiO_2 und Al_2O_3 beschickten Säule chromatographiert, wobei als Eluent Tetrachlorkohlenstoff zur Anwendung kam. Das gereinigte Produkt wurde einige Male mit Äther und Ligroin gewaschen und darauf aus Benzol mit Ligroinzusatz umkristallisiert. Es wurde ein farbloser kristalliner Niederschlag 1.1 g (10% d. Theorie bezogen auf das umgesetzte Tetrabromhydrin) erhalten, der in Benzol, Chloroform, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff und siedendem Propanol löslich, in Äther, Aceton, Ligroin sowie Methanol unlöslich war. F 164–165° (Gef. C, 85.77; H, 6.17. Ber: für $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2$. C, 86.11; H, 5.98%).

Danksagung—Herrn Doc. dr. J. Dąbrowski (PAN, Warszawa) möchten wir unseren herzlichsten Dank für die Ermöglichung der Anfertigung des NMR-Spektrums aussprechen.

LITERATUR

- ¹ S. Smoliński, *Tetrahedron* **22**, 199 (1966).
- ² G. Chatelus, *Ann. Chim. (XII)*, **4**, 505 (1949).
- ³ A. E. Gillam und D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1170 (1939); G. F. Woods, A. E. van Artsdale und F. T. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3221 (1950).
- ⁴ A. Hillmer und E. Paersch, *Ph.Ch. (A)* **161**, 46, 58 (1932); J. Scheibe, F. Povenz und C. F. Lindström, *Ph.Ch. (B)* **20**, 300 (1933).
- ⁵ D. W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, pp. 180–186. Academic Press, N.Y. (1967).