

## SPIRANE—VII

### KONFORMATIONALE TRANSMISSION IN SPIRANEN

S. SMOLIŃSKI und G. KINYUA

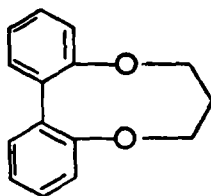
Chemisches Institut der Jagellonischen Universität, Stereochemisches Labor, Kraków, Polen

(Received in Germany 3 August 1970; Received in the UK for publication 10 September 1970)

**Zusammenfassung**—Als Ergebnis der Synthese des Dibenzo [*f,h*]-[1.5]-dioxacyclononans ergab sich die Möglichkeit der Anfertigung einer UV-Absorptionskurve für das "Monomere" und der Vergleich der letzteren mit der entsprechenden Kurve für das "Spiro-Dimere", welches ein schon früher beschriebenes bihelicales Spiran<sup>1</sup> darstellt. Beide Kurven zeigen denselben Verlauf und besitzen Absorptionsmaxima bei fast identischen Wellenlängen. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda_{\max}$  beträgt 1.99 sowie 1.86. Diesen Sachverhalt erklären wir mit dem Auftreten einer konformationalen Transmission im bihelicalen Spiran. Das obige Verfahren zum Vergleich der UV-Absorptionskurven des "Monomeren" und "Spiro-Dimeren" kann als ein diagnostisches Hilfsmittel bei der Strukturbestimmung eines "Monomeren" dienen. So hat es sich herausgestellt, dass das vermutliche "Monomere" eines anderen Spirans<sup>2</sup> dem Aufbau nach eine Verbindung mit einem 14-gliedrigen Ring darstellt. Der Verlauf seiner UV-Absorptionskurve war nämlich nicht ganz identisch mit dem Kurvenverlauf des zuletzt erwähnten Spirans.

**Abstract**—The synthesis of dibenzo [*f,h*]-[1.5]-dioxacyclononane has made possible a comparison of the UV absorption curve of the "monomer" with the absorption curve of the corresponding "spiro-dimer" which was formerly described as spiran.<sup>1</sup> Both curves have identical shapes and their absorption maxima fall at nearly the same wavelength but the ratio of their extinction coefficients at  $\lambda_{\max}$  are 1.99 and 1.86. Such high values may be due to the presence of conformational transmission in the bihelical spiran. The method of comparing the UV absorption curves of the "monomer" and "spiro-dimer" can be diagnostic for the structure determination of the "monomer". Thus it has been shown that the assumed "monomer" of another not bihelical spiran<sup>2</sup> is a compound containing a 14-membered ring as the shape of its UV absorption curve is not analogous to the shape of the corresponding spiran.

UM SICH zu überzeugen, ob das unlängst erhaltene 3,3'-Spirobis [dibenzo[*f,h*]-[1.5]-dioxacyclononan]<sup>1</sup> mit der dominierenden bihelicalen Konformation eine besondere UV-Absorption aufweisen wird, wie das bei dem monohelicalen Spiran der Fall war,<sup>3</sup> so sollte sein "Monomeres" d.i. Dibenzo [*f,h*]-[1.5]-dioxacyclononan (I) erhalten und seine UV-Absorptionskurve angefertigt werden. Die letzte Verbindung gelang es durch Einwirken des 2,2'-Dihydroxybiphenyls auf das Na-Salz des Cellosolve und durch Eintragen des  $\alpha,\gamma$ -Dibrompropans in das ausgebildete Salz herzustellen. Die Struktur der neuen Verbindung (I) ergab sich aus der Elementaranalyse, der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast und der UV- IR-sowie NMR-Spektren.



I

Das UV-Absorptionsspektrum, gemessen im Methylenchlorid, enthält folgende Maxima:  $\lambda_{\max}$  242, 278–282 nm/log  $\epsilon$  4·17, 3·88/.

Das zum Vergleich gemessene UV-Absorptionsspektrum des erwähnten Spirans wurde in völlig identischen Verhältnissen, ebenfalls im Methylenchlorid, aufgenommen und weist Maxima bei:  $\lambda_{\max}$  245,281 nm (log  $\epsilon$  4·47, 4·15) auf.

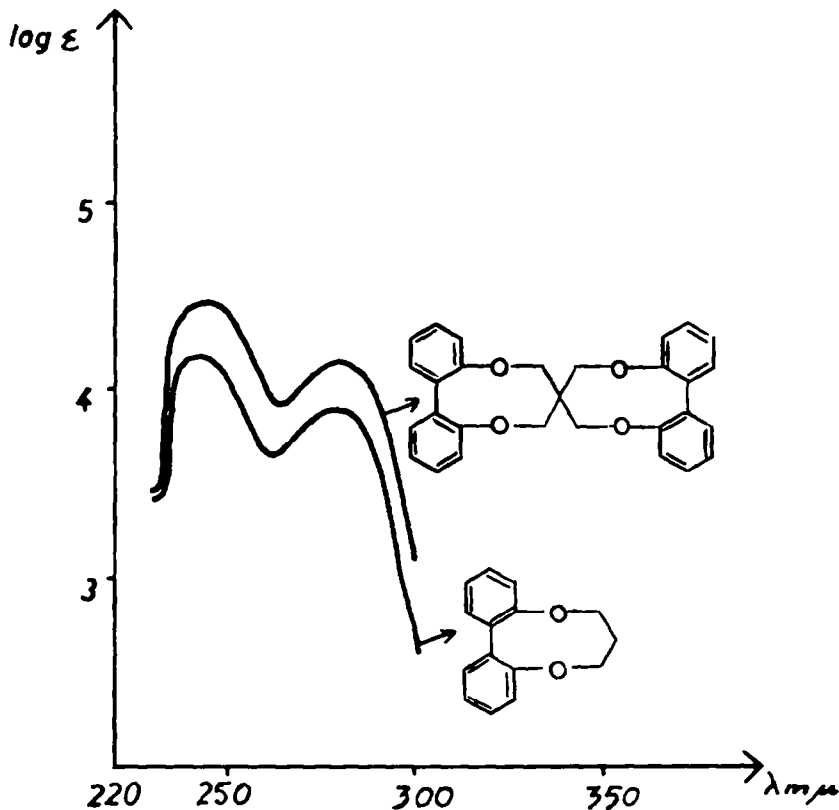


ABB 1. UV-Absorptionsspektrum (im Methylenchlorid) der Verb. I und des Spirans<sup>1</sup>

Die Auswertung beider UV-Absorptionsspektren des "Monomeren" und des entsprechenden bihelicalen Spirans zeigt einen identischen Kurvenverlauf, fast dieselben Lagen der Maxima sowie ein Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda_{\max}$  1·99 und 1·86.

Für die beiden untersuchten Verbindungen waren zwei identische Absorptionskurven zu erwarten, für welche das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda_{\max}$  1:1 hätte betragen sollen.<sup>4</sup> Das "Spiro-Dimere" stellt nämlich eine Verbindung mit isolierten Chromophoren dar.

Das ermittelte Verhältnis der Extinktionskoeffizienten lässt sich durch das Vorhandensein von Wechselwirkungen in den beiden Spiranhälften, infolge der Geometrie des bihelicalen Spirans, erklären. Diese gegenseitigen Einwirkungen beziehen sich auf die aromatischen Ringe (Chromophore) und werden durch gesättigte Gruppierungen im Molekül durch die Deformation der Valenzwinkel und Atomabstände vermittelt.

Dies ist also ein von Barton<sup>5</sup> zum ersten Male beschriebenes Phänomen—einer konformationalen Transmission. Die Grösse des ermittelten Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten beträgt *ca* 1:2. Dies zeugt davon, dass das Spiranmolekül sich ähnlich verhält wie das entsprechende atropische Diphenylderivat.<sup>6</sup> Somit also verursacht die Geometrie des bihelicalen Spirans, dass diese Verbindung mit isolierten Chromophoren einer Verbindung mit konjugierten Chromophoren ähnlich ist.

Das an Kaliumbromid gemessene IR-Absorptionsspektrum enthält charakteristische Banden, welche für die Anwesenheit von aromatischen Gruppierungen, ferner von Methyl- und Äther-Gruppen sprechen.

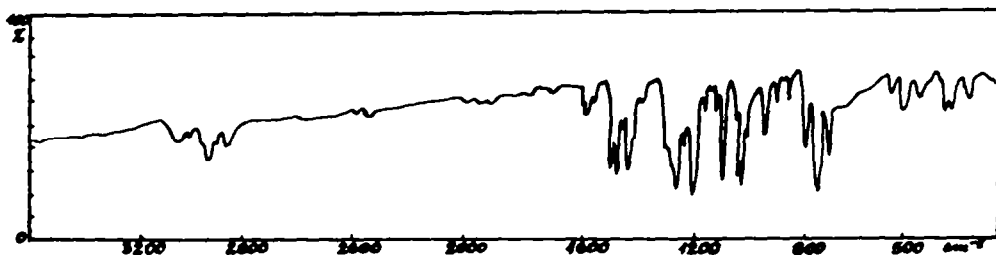


Abb 2. IR-Spektrum (in KBr) von I.

Das NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt ein Quintett bei  $\tau$  8-8.23 ( $J = 5$  c/s) für Protonen der sekundären Methylengruppe, ein Triplet bei  $\tau$  5.7-5.85 ( $J = 5$  c/s) für Protonen der primären Methylengruppen und ein Multipllett bei  $\tau$  2.7-3.15 für Protonen der aromatischen Ringe. Das Verhältnis der Feldintensitäten von Protonen beträgt 2:4:8.

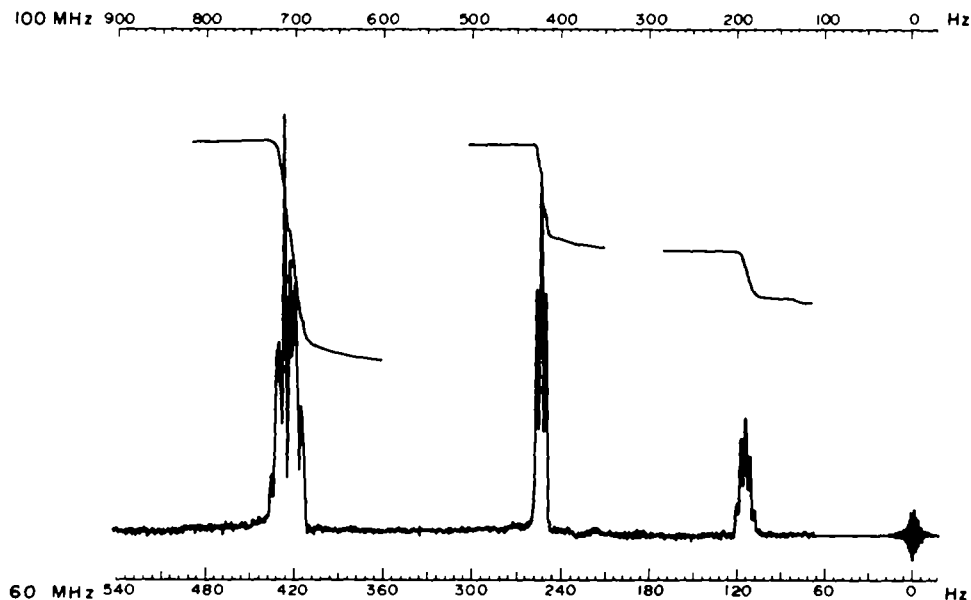
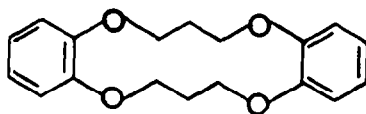


Abb 3. 100 Mc NMR-Spektrum von I in  $\text{CDCl}_3$  (H 2: 4:8).

Es war auch interessant festzustellen, dass das Reaktionsprodukt aus Na-Brenzcatechin und  $\alpha,\gamma$ -Dibrompropan, das unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben erhalten wurde, sich als ein System des Dibenzo[*b.i*]-[1.4.8.11]-tetraoxacyclo-tetradekans (II) herausstellte. Dieses System ist nur in der Patentliteratur vermerkt.<sup>7</sup> Wir haben es zufällig erhalten, da das ursprüngliche Ziel unserer Untersuchungen die Herstellung eines von Ziegler und Mitarbeitern<sup>8</sup> beschriebenen Systems des Benzo [*b*]-[1.4]-dioxacycloheptans anstrebte.



Für die vorgeschlagene Struktur unserer Verbindung sprechen nicht nur solche Eigenschaften wie der Zustand und das Molekulargewicht, aber auch der Verlauf der UV-Absorptionskurven der Verb. II sowie des zum Vergleich herangezogenen Spirans.<sup>2</sup>

Diese Kurven sind sich nicht völlig gleich, wie es der Fall sein müsste, wenn die untersuchte Verbindung tatsächlich ein "Monomeres" des Spirans wäre:  $\lambda_{\max}$  von II 236, 278 nm ( $\log \epsilon$  3.83, 3.73); Spiran<sup>2</sup>  $\lambda_{\max}$  235, 272 nm ( $\log \epsilon$  3.48, 3.72). Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten beträgt 2.24 und 1.02.

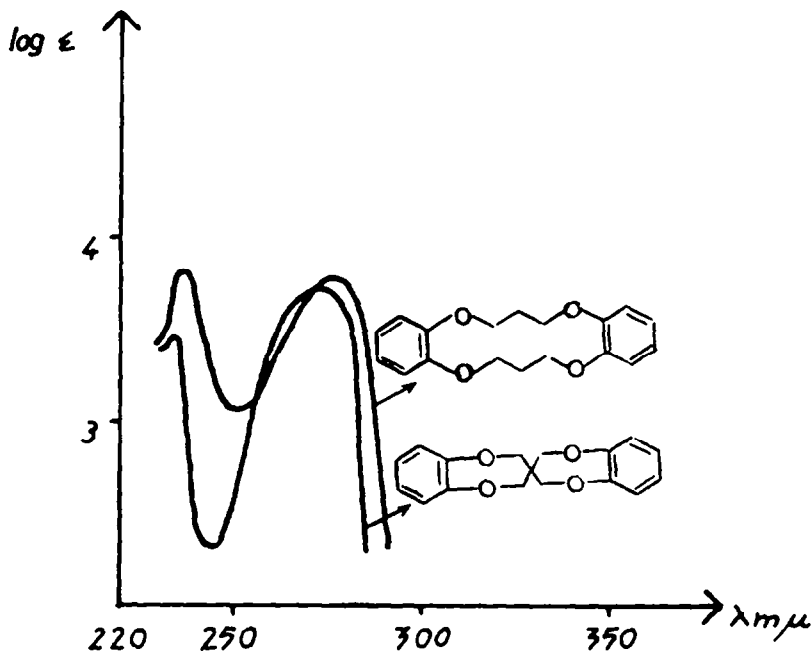


Abb 4. UV-Absorptionsspektrum (im Methylenechlorid) der Verb. II und des Spirans<sup>2</sup>

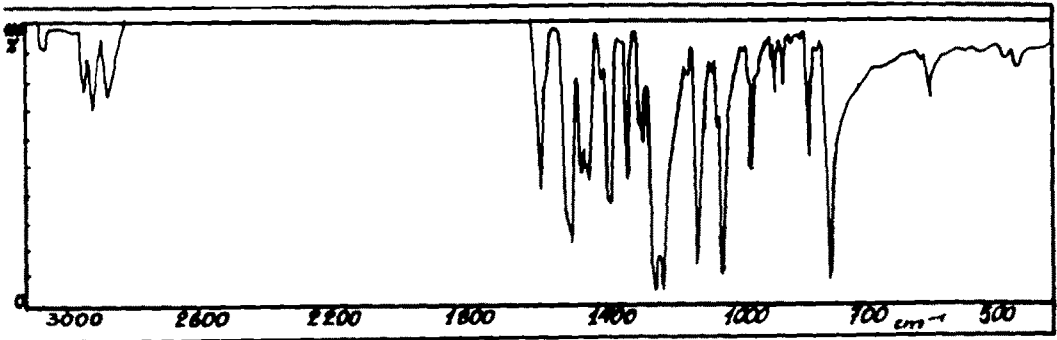


ABB 5. IR-Absorptionsspektrum (in KBr) von II.

Für die vorgeschlagene Struktur sprechen auch das IR-Absorptionsspektrum und das NMR-Spektrum.

Das NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  enthält ein Quintett bei  $\tau$  7.57–7.95 ( $J = 5.5$  c/s) für Protonen der sekundären Methylengruppen, ein Triplet bei  $\tau$  5.65–5.9 ( $J = 5.5$  c/s) für Protonen der primären Methylengruppen und ein Multiplett bei  $\tau$  2.62–3.16 für Protonen der aromatischen Ringe. Das Verhältnis der Feldintensitäten beträgt 4:8:8.

Eine bei  $190^\circ$  über 5 Stunden vorgenommene Erwärmung der Verbindungen I und II mit Pyridinhydrochlorid in Eisessig verursachte die Bildung geringer Mengen von Substanzen mit Phenolcharakter.

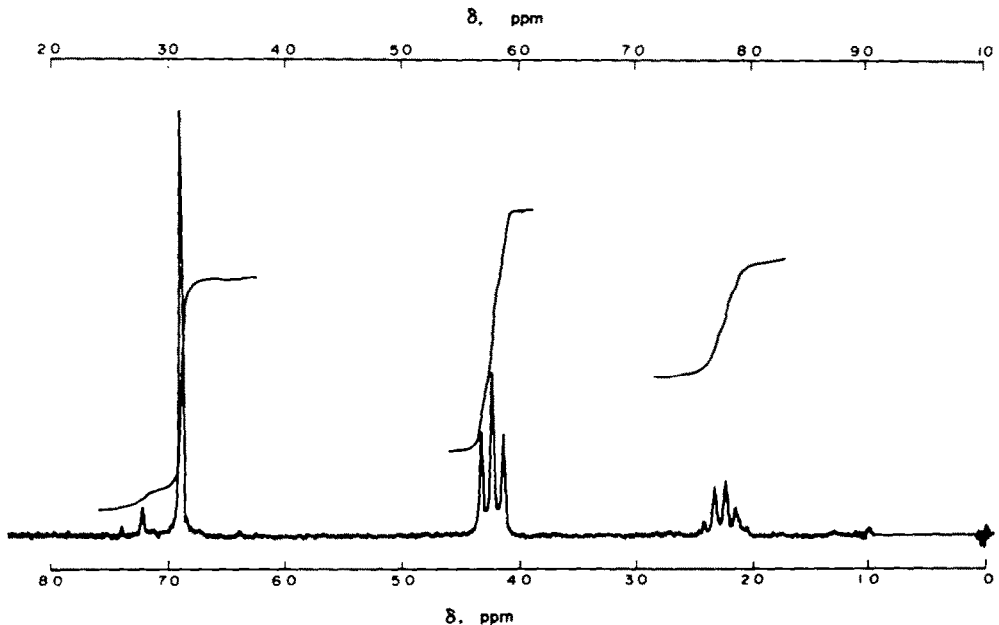


ABB 6. 60 Mc NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  von II (H 4:8:8)

## EXPERIMENTELLER TEIL

Der Schmelzpunkt wurde in Kofler-Block bestimmt und ist korrigiert. Das IR-Spektrum wurde mit einem Zeiss-UR-10-Spektrophotometer an KBr-Pressling aufgenommen. Das UV-Spektrum wurde mit einem Hilger-Watts-Spektrophotometer in Methylchlorid ermittelt. Das NMR-Spektrum der Substanz I wurde mit einem Jeol-Instrument bei 100 Mc für die Lösung in  $\text{CDCl}_3$  gemessen, das NMR-Spektrum der Substanz II wurde mit einem Varian-HA-60/DA-60-Instrument bei 60 Mc für die Lösung in  $\text{CDCl}_3$  ermittelt. Als Standardsubstanz wurde TMS verwendet.

Verbindung I (12.4 g/0.54 GAT) Natrium wurde zu Cellosolve hinzugegeben. Nach Ausbildung des Na-Salzes des Cellosolve wurden 50 g (0.27 Mol) von 2,2'-Dihydroxybiphenyl beifügt und das Ganze unter Rückfluss über eine Stunde erwärmt. Nachher wurden 28 ml (0.27 Mol) von 1,3-Dibrompropan portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 80 Stunden lang zum Sieden unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumbromids wurde das Filtrat im Vacuum von Lösungsmitteln befreit. Die Substanz wurde auf einer Alox-Kolonnen chromatographiert, wobei Benzol als Eluent diente. Nachher wurde die Substanz im Hochvacuum sublimiert und endlich aus Äthylalkohol kristallisiert. Farblose Kristalle 4 g (6.6% der Theorie) F. 68.5–69.5°.

Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 425, 484, 508, 520, 568, 593, 617, 730(s), 760(s), 793(s), 852, 900, 933, 1010, 1030(s), 1045(s), 1060, 1105(s), 1123, 1163, 1210(s), 1243, 1265(s), 1277, 1395, 1445(s), 1465, 1485(s), 1505, 1575, 1600, 2878, 2940, 3025, 3060  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef: C, 79.62; H, 6.28. Ber: für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . C, 79.62; H, 6.24%). Das Molekulargewicht nach Rast bestimmt betrug 229; errechnet: 226.262.

Verbindung II (15.3 g 0.66 GAT) Natrium wurde zu Cellosolve hinzugegeben. Nachher wurden noch 36.5 (0.33 Mol) von frisch sublimiertem Brenzcatechin beifügt und das Ganze über eine Stunde erwärmt. Später gab man noch portionsweise 67 g (0.33 Mol) von 1,3-Dibrompropan zu und das Reaktionsgemisch wurde 60 Stunden lang zum Sieden erwärmt. Die Substanz wurde wie oben isoliert und gereinigt. Farblose Kristalle (aus Benzol) 1.6 g (3.2% der Theorie). F. 145–147°.

Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 465, 487, 520, 596, 740(s), 775, 798, 835, 850, 877, 903, 970, 1055(s), 1070, 1086, 1130(s), 1165, 1240(s), 1255(s), 1295, 1340, 1365, 1420, 1460, 1480, 1515(s), 1600, 2870, 2918, 2945, 3055  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef: C, 72.23; H, 6.74. Ber: für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . C, 71.98; H, 6.74%). Das Molekulargewicht nach Rast bestimmt betrug 326; errechnet: 300.340.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> S. Smoliński und B. Gołabek, *Tetrahedron* **25**, 5431 (1969)
- <sup>2</sup> S. Smoliński und M. Kubaszek, *Ibid.* **24**, 6983 (1968)
- <sup>3</sup> S. Smoliński, *Ibid.* **22**, 199 (1966)
- <sup>4</sup> P. Ramart-Lucas, *Bull.* [4] **51**, 289 (1932)
- <sup>5</sup> D. H. Barton, *Experientia Suppl.* **11** 121 (1955); D. H. Barton, A. J. Head and P. J. May, *J. Chem. Soc.* 935 (1957); D. H. Barton in *Kekule Symposium on Theoretical Organic Chemistry* 127. Butterworths, London (1958); D. H. Barton, F. McCapra and P. J. May, *J. Chem. Soc.* 1297 (1960)
- <sup>6</sup> E. Müller, *Neuere Anschauungen der organischen Chemie* 91. Springer-Verlag (1957)
- <sup>7</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co. (by Charles J. Pedersen). *Fr.* 1,440,716 (June 3, 1966); *U.S. Appl.* (April 10, 1964); *Chem. Abstr.* **66**, 46442 m (1967)
- <sup>8</sup> K. Ziegler, A. Lüttringhaus und K. Wohlgemuth, *Liebigs Ann.* **528**, 162 (1936)