

## SPIRANE—VIII

### 3,3'-SPIROBIS[DINAPHTO [1.2-f: 1'.2'-h]-[1.5]-DIOXACYCLONONAN] KONFORMATIONALE TRANSMISSION IN SPIRANEN

S. SMOLIŃSKI und I. DEJA

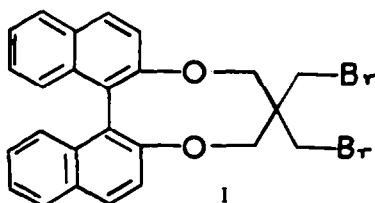
Chemisches Institut der Jagellonischen Universität, Stereochemisches Labor, Kraków, Polen

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

**Zusammenfassung**—Es wurde die Synthese eines unbekanntes, zehnringigen Spirans beschrieben. Seine dominierende Konformation ist eine chirale, bihelicale Struktur mit drei zweizähligen Symmetrieachsen. Dieses Spiran sowie sein "Monomeres" besitzen identische UV-Absorptionskurven. Der einzige Unterschied besteht in den Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda_{\max}$ . Die Verhältnisse dieser Koeffizienten betragen für drei Maxima: 2.09, 2.29 und 3.16. Wir vertreten die Ansicht, dass für die Werte dieser Verhältnisse die konformationale Transmission verantwortlich ist.

**Abstract**—The synthesis of an unknown 10-ring spiran system is described. Its dominant conformation is the chiral, bihelical structure which has three twofold axes of symmetry. The UV absorption curves of the spiran and of its "monomer" are identical and differ only in extinction coefficient at  $\lambda_{\max}$ . The ratio of the coefficients amounts to: 2.09, 2.29 and 3.16 for three maxima. In our opinion such values are due to the conformational transmission in spirans.

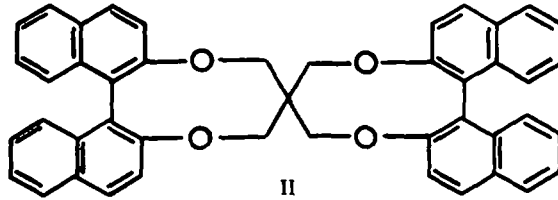
ALLE Versuche, nach dem früher beschriebenen Verfahren,<sup>1</sup> ein entsprechendes, zehnringiges Spiran zu erhalten, sind uns missglückt. Gelungen ist nur die Synthese einer unbekanntes Verbindung mit "Semispiran"-Charakter, mit der Formel (I):



Erst eine geringe Änderung der Kondensationstechnik gestattete uns die gewünschte Verbindung herzustellen. Dabei wurde so verfahren, dass im ersten Schritt das Na-Cellosolvat angefertigt und erst aus ihm das Na-Salz des  $\beta$ -Dinaphtols synthetisiert wurde. Dieses Salz gab nach zweihundertstündigem Erwärmen mit Tetrabromhydrin des Pentaerythrits ein Produkt folgenden Aufbaus: (II)

Die Struktur dieser bei 385.5° mit Zersetzung schmelzenden Verbindung wurde mit Hilfe der Elementaranalyse, der UV- und IR-Absorptionsspektren ermittelt. Das IR-Absorptionsspektrum wurde an KBr-Pressling aufgenommen und es enthält Banden, die für die Anwesenheit von aromatischen Gruppierungen sowie von Methylen und Äthergruppen sprechen.

Die Anfertigung des NMR-Spektrums erwies sich, wegen der Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure, als unmöglich.



Das UV-Absorptionsspektrum, gemessen im Methylchlorid, enthält folgende Maxima:  $\lambda_{\max}$  239, 300, 330 nm ( $\log \epsilon$  5·16, 4·26, 4·11). Die dominierende Konformation des erhaltenen Spirans bildet, ähnlich wie bei seinem Analogen,<sup>2</sup> die bihelicale Struktur mit drei zweizähligen Symmetrieachsen. Derartige Geometrie des untersuchten Spirans kann eine besondere Absorption im UV bewirken. Deshalb sollte, wie in vorangehender

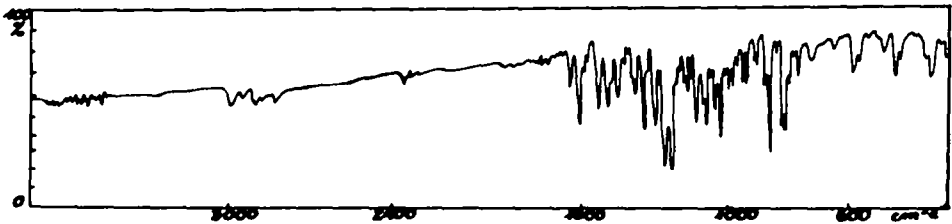


ABB. 1 IR-Absorptionsspektrum (in KBr) von II.

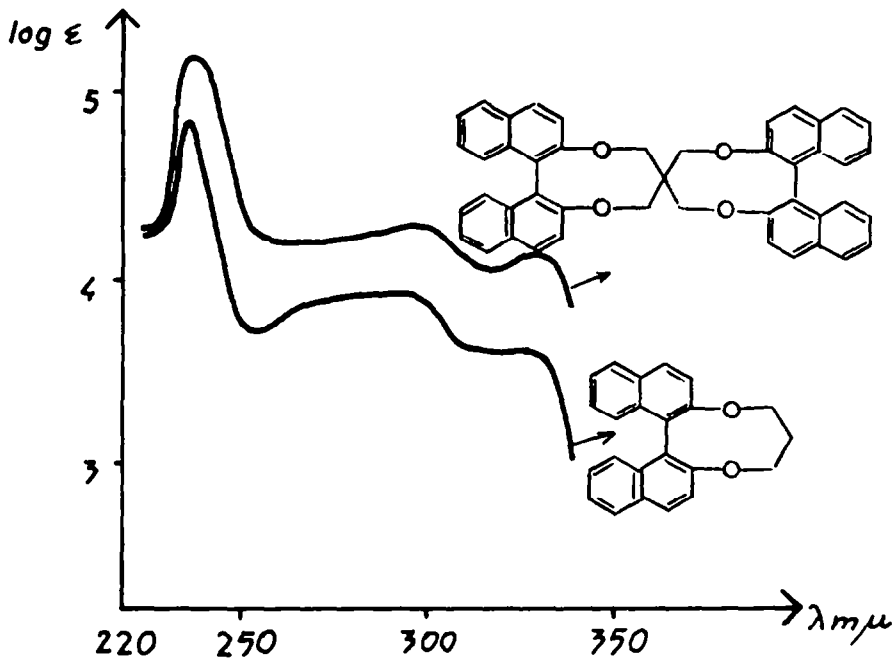


ABB. 2 UV-Absorptionsspektrum (im Methylchlorid) der Verb. II u. III.

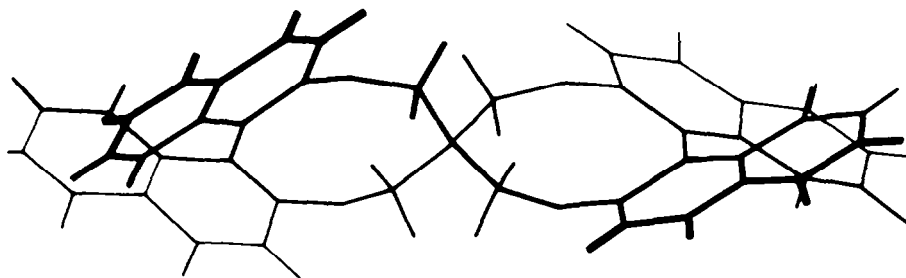
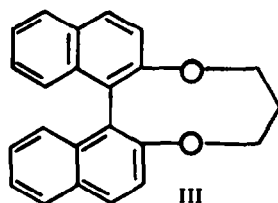


ABB. 3 Das Stereomodell der bihelicalen Konformation der Verb. II.

Arbeit,<sup>3</sup> ein Vergleich zwischen der UV-Absorptionskurve des "Spiro-Dimeren" und der des entsprechenden "Monomeren" gezogen werden.

Um das "Monomere" herzustellen kondensierten wir, unter identischen Verhältnissen wie beschrieben,<sup>3</sup> das  $\beta$ -Dinaphtol mit 1,3-Dibrompropan. Das Reaktionsprodukt besitzt auf Grund der Elementaranalyse, der Auswertung von UV- und IR-Absorptionsspektren sowie des NMR-Spektrums folgende Struktur (III):



Das IR-Absorptionsspektrum wurde an KBr-Pressling aufgenommen. Seine Banden sprechen für die Anwesenheit von Methylene- und Äthergruppen sowie von aromatischen Gruppierungen.

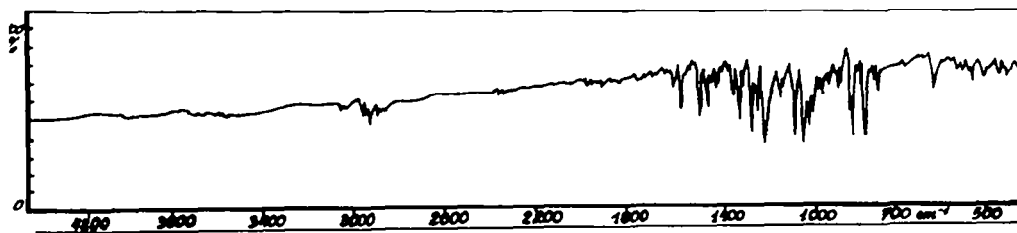


ABB. 4 IR-Spektrum (in KBr) von III.

Das NMR-Spektrum enthält für Protonen der sekundären Methylengruppe ein Quintett bei  $\tau$  8-8.3  $J=5$  c/s, für Protonen von mit Sauerstoffatomen benachbarten Methylengruppen ein Triplet bei  $\tau$  5.67-5.83  $J=5$  c/s sowie ein Multipllett für Protonen von aromatischen Gruppierungen bei  $\tau$  2.1-2.92. Das Verhältnis der Feldintensitäten von Protonen beträgt 1:2:6.4.

Ein Vergleich der UV-Absorptionskurven des "Monomeren" sowie des Spirans erweist, dass beide Kurven den gleichen Verlauf haben und ihre Absorptionsmaxima bei denselben Wellenlängen liegen (III  $\lambda_{\max}$  237, 299, 330 nm ( $\log \epsilon$  4.84, 3.90, 3.61)). Es

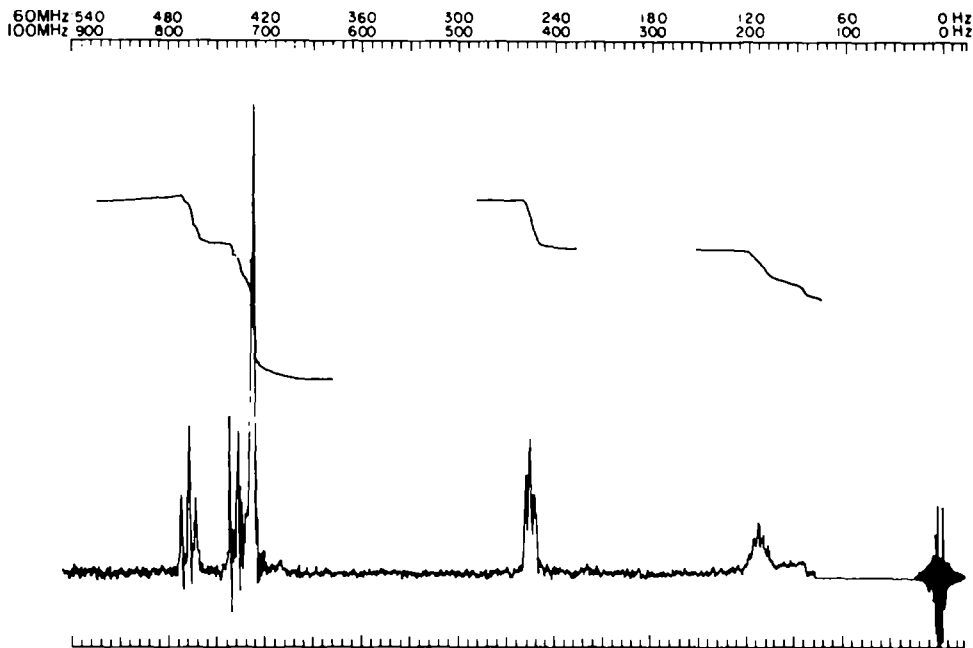


ABB. 5 100 Mc NMR-Spectrum von III in  $\text{CDCl}_3$  (H 1:2:6.4).

sind lediglich die Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda_{\text{max}}$ , die unterschiedliche Werte aufweisen, nämlich 2.09, 2.29 und 3.16. Ähnlich wie in früherer Arbeit<sup>3</sup> finden wir eine Erklärung für so hohe Verhältnisse von Extinktionskoeffizienten in dem Auftreten einer konformationalen Transmission in bihelicalen Spiranen. So hohe Verhältnisse von Extinktionskoeffizienten machen bihelicale Spirane mit isolierten Chromophoren einer Verbindung mit konjugierten Chromophoren ähnlich.

Ein Erwärmen der Verbindungen II und III über 5 Stunden bei  $190^\circ$  mit Pyridinhydrochlorid im Eisessig verursachte im Falle der Verbindung III die Bildung geringer Mengen von Substanz mit Phenolcharakter.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind 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 III wurde mit einem Jeol-Instrument bei 100 Megacyklen/sec für die Lösung in  $\text{CDCl}_3$  gemessen. Als Standard substanz wurde TMS verwendet.

gem-3.3-Dibrommethyl-dinaphto [1.2-*f*:1'.2'-*h*]-[1.5]-dioxacyclononan (I). 30 g (0.11 Mol)  $\beta$ -Dinaphtol wurde zu 4.8 g (0.21 GAT) Natriumschrot in Xylol hinzugegeben. Nach Ausbildung des N-Salzes von  $\beta$ -Dinaphtol wurde das Xylol abgetrennt und durch Cellosolve ersetzt. Nachher wurden 21 g (0.06 Mol) von Tetrabromhydrin des Pentaerythrits zugegeben und das Ganze unter Rückfluss über 124 Stunden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren von Natriumbromid und Verdampfen von Lösungsmitteln im Vacuum wurde der Rückstand mit Wasserdampf von unverändertem Tetrabromhydrin befreit. Durch mehrmaliges Behandeln des Rückstandes mit 5% Lösung von Kaliumhydroxyd konnte man  $\beta$ -Dinaphtol abtrennen. (I) schied auf der Alox-Kolonnen aus während der chromatographischen Reinigung aus Benzol-Lösung. Das rohe Produkt wurde bei  $240^\circ$  sublimiert. Farblose Kristalle (aus Aceton) 0.7 g (1.3% der Theorie) F.268° (Kofler-block). Schwer löslich in Chloroform u. Aceton, unlöslich in Alkohol und n-Hexan. Unlöslich in Alkalien, enthält Brom.

Das UV-Absorptionsspektrum enthält folgende Maxima:  $\lambda_{\max}$  249, 271, 292, 300, 330 nm ( $\log \epsilon$  3.59, 3.20, 3.26, 3.28, 3.11).

Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 398, 408, 410, 418, 435, 440, 470, 494, 515, 528, 540, 558, 578, 590, 600, 635, 700, 757(s), 780(s), 820(s), 824(s), 850, 866, 961, 990, 1026, 1055, 1060, 1080, 1110(s), 1126, 1131, 1140, 1154, 1195, 1209(s), 1248(s), 1274, 1300, 1329(s), 1360, 1378, 1400, 1420, 1445, 1458, 1465(s), 1494(s), 1535, 1549, 1581(s), 1618, 2915, 2919, 2944, 2984, 2990, 3020, 3042, 3054  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef: C, 58.20; H, 4.11; Br, 31.70. Ber: für  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ . C, 58.62; H, 3.94; Br, 31.20%).

Verbindung II. (6.4 g; 0.36 GAT Natrium wurden zu Cellosolve hinzugegeben und das ausgebildete Salz mit 40 g (0.14 Mol)  $\beta$ -Dinaphtol über eine Stunde erwärmt. Nachher wurden 27 g (0.07 Mol) von Tetrabromhydrin des Pentaerythrits zugegeben und das Reaktionsgemisch über 200 Stunden zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde er mit Wasser gewaschen und mit heissem Natriumhydroxyd-Lösung behandelt. Es blieb rohes Spiran übrig, welches zuerst sublimiert wurde. Farblose Kristalle (aus Methylenchlorid) 3.5g (8.1% der Theorie). F. 385.5° (mit Zers.). Unlöslich in allen Lösungsmitteln, ein wenig löslich in Chloroform u. in Methylenchlorid.

Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 428, 438, 490, 502, 524, 533, 540, 555, 576, 586, 625, 668, 700, 710, 737, 749(s), 756(s), 762(s), 777, 798, 814(s), 825, 830, 860, 870, 908, 924, 962, 980, 990, 1017(s), 1033(s), 1042, 1056, 1078(s), 1085, 1110(s), 1130, 1148, 1158, 1176, 1194, 1220(s), 1240(s), 1259, 1280(s), 1313, 1330(s), 1359, 1390, 1404, 1415, 1433, 1455, 1473(s), 1508(s), 1527, 1548, 1563, 1590(s), 1620, 1657, 1673, 1690, 1702, 1720, 1739, 1752, 1776, 1920, 1947, 2362, 2883, 2935, 2954, 3015, 3065  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef: C, 84.88; H, 5.00. Ber: für  $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{O}_4$ . C, 84.88; H, 5.07%).

Verbindung III (2 g; 0.09 GAT) Natrium wurde zu Cellosolve zugegeben. Nach Ausbildung des Natriumsalzes des Cellosolves wurden 12.5 g (0.04 Mol) von  $\beta$ -Dinaphtol beigefügt und das Ganze unter Rückfluss über eine Stunde erwärmt. Nachher wurden 808 g (0.04 Mol) von 1.3-Dibrompropan portionsweise hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 10 Stunden lang zum Sieden erwärmt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser und 5% Natriumhydroxyd-Lösung ausgewaschen und der Rückstand im Hochvacuum sublimiert. Farblose Kristalle (aus Methylenchlorid) 2.5 g (17% der Theorie) F. 275° (Kofler block). Schwer löslich in Benzol, Aceton u. Chloroform.

Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 400, 432, 448, 485, 510, 518, 539, 545, 562, 598(s), 658, 672, 700(s), 715, 758(s), 764(s), 779, 793, 798, 820(s), 829(s), 868, 883, 893, 919, 952, 967, 999(s), 1019(s), 1038(s), 1080(s), 1128, 1142, 1212(s), 1246(s), 1255, 1271(s), 1301, 1330(s), 1356, 1374, 1381, 1402, 1420, 1430, 1450, 1471(s), 1507(s), 1525, 1545, 1565, 1589(s), 1618, 1640, 1690, 1704, 1720, 1733, 1746, 1755, 1828, 1850, 1870, 1908, 1944, 1968, 2330, 2340, 2370, 2902, 2938, 2950, 2974  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef: C, 84.90; H, 5.54. Ber: für  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . C, 84.64; H, 5.56%).

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> S. Smoliński und M. Kubaszek, *Tetrahedron* **24**, 6983 (1968)
- <sup>2</sup> S. Smoliński und B. Golabek. *Ibid.* **25**, 5431 (1969)
- <sup>3</sup> S. Smoliński und G. Kinyua. *Ibid.* **27**, 265 (1971)