

SPIRANE—IX

3,3'-SPIROBI[NAPHTHO[1,8-*fg*]-[1,5]-DIOXACYCLOOCTEN]

S. SMOLIŃSKI und J. JAMROZIK

Stereochemisches Laboratorium, Institut für Chemie der Jagellonischen Universität, Kraków, Polen

(Received in the UK 3 February 1971; Accepted for publication 10 April 1971)

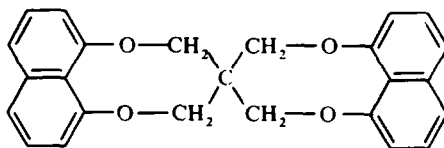
Zusammenfassung—Es wird die Synthese eines unbekanntem sechsringigen Spiransystems beschrieben. Seine dominierende Konformation ist eine chirale, helicale Struktur mit einer zweizähligen Symmetrieachse.

Abstract—The synthesis of a new spiran system has been described. Its dominant conformation is the chiral, helical structure which has one twofold axis of symmetry.

11 NE FRÜHER beschriebene, an 1,2-zweiwertigen Phenolen bzw. Naphtholen^{1,2} sowie Biphenolen-2,2',^{3,4} beobachtete Reaktion liess den Gedanken aufkommen, dass ein ähnlicher Reaktionsablauf auch beim 1,8-Dihydroxynaphthalin stattfinden und zur Ausbildung eines achthgliedrigen heterocyclischen Dioxacyclooctanringes führen müsste.

Wir kondensierten deshalb in Cellosolve das peri-Dihydroxynaphthalin mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits.

Die erhaltene, bei 311–312° schmelzende Substanz erwies sich wirklich als ein das 1,5-Dioxacyclooctan-System enthaltendes Spiran I:



I

Dafür sprechen die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie die UV- und IR-Absorptionsspektren. Wegen der Unlöslichkeit der untersuchten Substanz in org. Lösungsmitteln war es unmöglich, das NMR-Spektrum anzufertigen. Lediglich eine schwache Löslichkeit in konz. Schwefelsäure ergab ein Spektrum, in dem ein Multiplett bei $\tau = 1.2-2.1$ für die Anwesenheit von aromatischen Protonen sowie ein Singulett bei $\tau = 5.3$ für die Anwesenheit von Protonen in Methylengruppen spricht. Das Spektrum verzehrte sich jedoch recht bald wegen der Deuterierung von aromatischen Protonen sowie wegen der Sulfonierung der aromatischen Ringe.

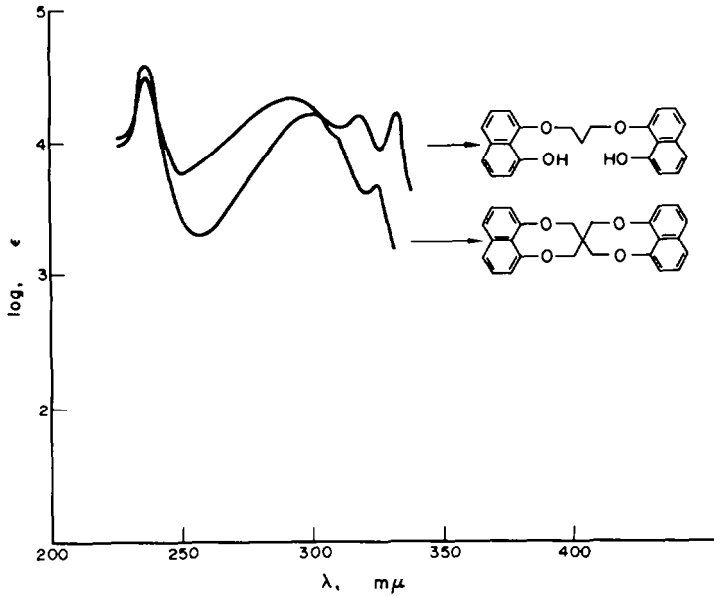


ABB 1. UV-Absorptionsspektren (in methylenchlorid) der Verb. I und II.

Das in Methylenchlorid aufgenommene UV-Absorptionsspektrum besitzt folgende Maxima: λ_{\max} 237, 292, 310, 325 nm ($\log \epsilon$ 4.52, 4.32, 4.04, 3.70).

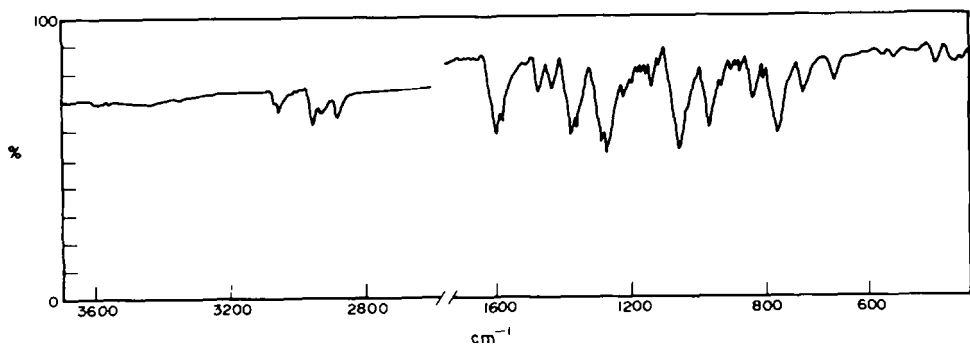


ABB 2. IR-Spektrum (in KBr) von I.

Das an KBr-Presslingen aufgenommene IR-Absorptionsspektrum weist charakteristische Banden für Methylen- und Äthergruppen sowie für aromatische Gruppierungen auf.

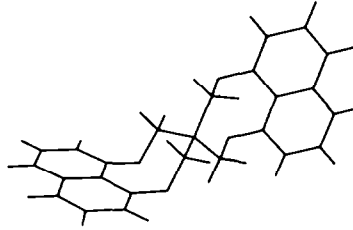
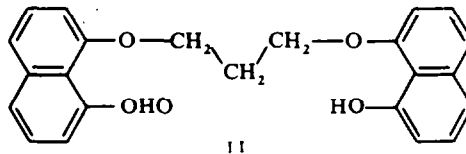


ABB 3. Das Stereomodell der helicalen Konformation der Verb. I.

Die Analyse der Dreiding-Modelle gestattet, dem untersuchten Spiran als dominierende Konformation die chirale, helicale Struktur mit einer zweizähligen Symmetrieachse zuzuschreiben (Abb 3).

Ähnlich wie früher,^{4,5} versuchten wir das entsprechende "Monomere" des Spirans, also den cyclischen, dreiringigen Diäther, durch Einwirken von α,γ -Dibrompropan auf das Na-Deorivat des peri-Dihydroxynaphthalins zu synthetisieren. Es gelang uns jedoch nur eine bisher unbekannte Verbindung mit der Struktur eines offenen vierringigen Diäthers, nämlich des sym.-1-Hydroxy-8-naphthyl-diäthers von Propandiol- α,γ , herzustellen II:



Für die Richtigkeit der angeführten Struktur sprechen die Ergebnisse der Elementaranalyse, die auf chemischem Wege erwiesene Anwesenheit von funktionellen Gruppen, die UV- und IR-Absorptionsspektren sowie das NMR-Spektrum.

Das in Methylenchlorid aufgenommene UV-Spektrum (Abb 1) zeigt folgende Maxima: λ_{\max} 236, 303, 317, 332 nm ($\log \epsilon$ 4.62, 4.22, 4.22, 4.24). Wie aus Abb 1 hervorgeht, zeichnen sich beide Absorptionskurven durch weitgehende Ähnlichkeit in ihrem Verlauf sowie durch eine bathochrome Verschiebung der Banden im langwelligen Bereich der Verbindung II aus. Diese Absorptionsverschiebung im langwelligen Bereich des Spektrums verursachte eine Kreuzung der Absorptionskurven beider Verbindungen I und II, was einen Beweis für den "nichtmonomeren" Charakter der Verbindung II darstellt.^{4,5}

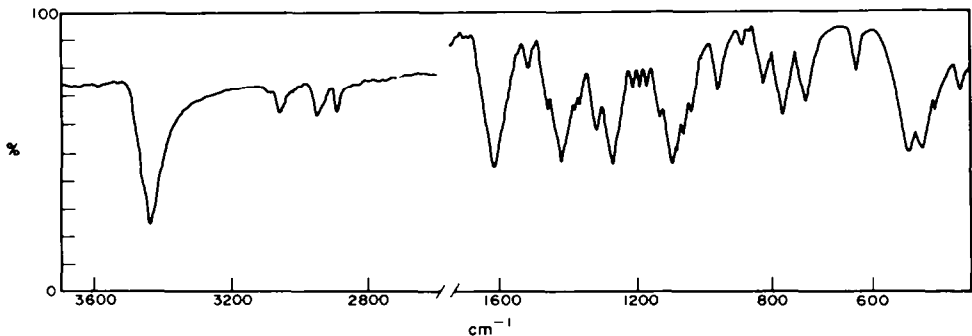


ABB 4. IR-Spektrum (in KBr) von II.

Das an KBr-Presslingen aufgenommene IR-Absorptionsspektrum weist charakteristische Banden für aromatische Gruppierungen sowie für Methylen-Äther und Hydroxylgruppen auf. Die Bande 3438 cm^{-1} für die Hydroxylgruppe beweist die Anwesenheit von Wasserstoffbrücken.

60 MHz	540	480	420	360	300	240	180	120	60	0 Hz
100 MHz	900	800	700	600	500	400	300	200	100	0 Hz

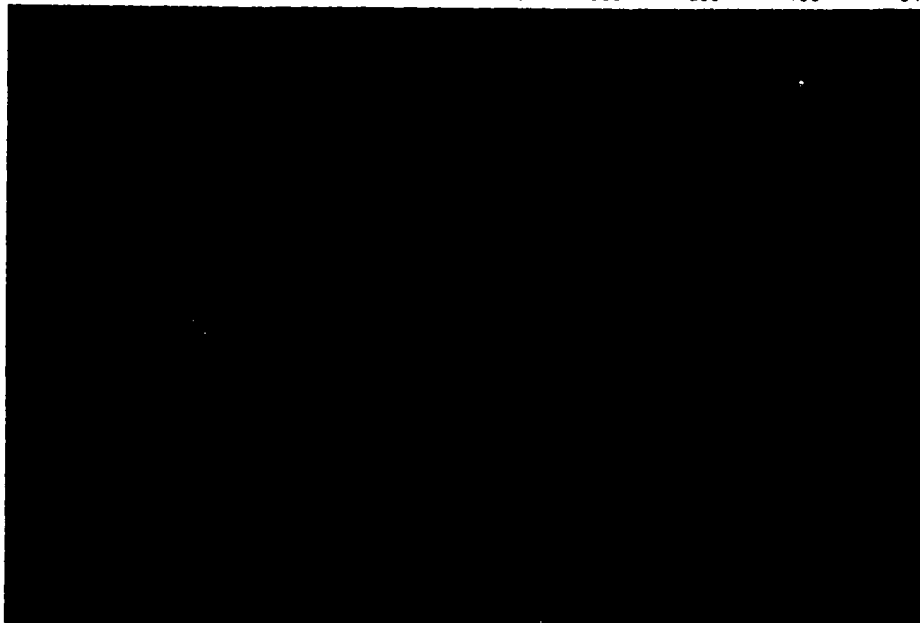


ABB 5. 100 Mc NMR-Spektrum in CDCl_3 von II (H 1:2:6:1) Offset 5 ppm. $J = 6\text{ c/s}$.

Das NMR-Spektrum für die Verbindung II zeigt ein Quintett $\tau = 7.4\text{--}7.8$ für Protonen der sekundären Methylengruppen, ein Triplett $\tau = 5.6\text{--}5.8$ für Protonen der primären Methylengruppen, ein Multiplett $\tau = 2.6\text{--}3.4$ für aromatische Protonen und zuletzt ein Singulett $\tau = 1.0$ für Protonen der Hydroxylgruppen. Das Verhältnis der Feldintensitäten aller Arten von Protonen beträgt entsprechend 1:2:6:1.

Die Erwärmung der Substanz I über 5 Stunden bei 190° mit Pyridinhydrochlorid in Eisessig ergab keine Spaltung des Spirans, welches quantitativ zurückgewonnen wurde. Die Substanz II wurde unter denselben Bedingungen in eine Phenolverbindung gespalten, welche mit FeCl_3 -Lösung eine blau-grüne Färbung gab.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der Schmelzpunkt wurde im Koflerblock bestimmt und ist korrigiert. Das IR-Spektrum wurde mit einem Zeiss-UR-10-Spektrophotometer an KBr-Presslingen aufgenommen. Das UV-Spektrum wurde mit einem Hilger-Watts-Spektrophotometer in Methylenchlorid ermittelt. Das NMR-Spektrum wurde mit einem Jeol-Instrument bei 100 Mc/sec für die Lösung in CDCl_3 gemessen. Als Standard-Substanz wurde TMS verwendet.

3.3'-Spirobi[naphtho[1.8-f.g]-[1.5]-dioxacycloocten] (I). 10 g (0.44 Gat) Natrium wurden zu Cellosolve gegeben und das ausgebildete Salz mit 35 g (0.22 Mol) peri-Dihydroxynaphthalin über eine Stunde

erwärmt. Nachher wurden 42.7 g (0.11 Mol) von Tetrabromhydrin des Pentaerythrits zugegeben und das Ganze unter Rückfluss über 150 Stunden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren von Natriumbromid und Verdampfen des Lösungsmittels im Vacuum wurde der Rückstand mit Wasserdampf von unverändertem Tetrabromhydrin befreit. Durch mehrmaliges Behandeln des Rückstandes mit 5%iger Kaliumhydroxyd-Lösung konnte das peri-Dihydroxynaphthalin abgetrennt werden. Darauf wurde der Rückstand mit Benzol extrahiert und somit das Rohprodukt erhalten. Dieses wurde bei 280° sublimiert. Farblose Pfähle (aus Xylol) 0.42 g (1% der Theorie) F. 311–312°. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 460, 472, 480, 505, 565, 580, 650, 695, 770(s), 809, 835, 881, 890, 906, 935, 969(s), 1060(s), 1120, 1141, 1160, 1170, 1181, 1201, 1225, 1275(s) (—O—CH₂—), 1289, 1360, 1380(s), 1436, 1475, 1510, 1580, 1602(s) (C—C arom.), 2880(—CH₂—), 2930, 2956(—CH₂—), 3055(C—H arom.) cm⁻¹. (Gef: C, 77.97; H, 5.43. Ber: für C₂₅H₂₀O₄. C, 78.11; H, 5.24%). Das Molekulargewicht nach Rast bestimmt betrug 377; errechnet 384.41.

Verbindung II. 2.8 g (0.12 Gat) Natrium wurden zu Cellosolve gegeben und das ausgebildete Salz mit 20 g (0.06 Mol) peri-Dihydroxynaphthalin über eine Stunde erwärmt. Darauf wurden 12.6 g (0.06 Mol) von 1,3-Dibrompropan hingefügt und das Reaktionsgemisch 50 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Der abfiltrierte Niederschlag enthielt Natriumbromid und verkohlte Substanzen, das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert und das gewonnene Produkt im Hochvacuum sublimiert. Farblose Nadeln (aus Alkohol) 0.5 g (2.3% der Theorie) F. 146–147°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkalien. Gibt keine Färbung nach Zugabe von wässriger FeCl₃-Lösung.

Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 475, 515, 528(s), 550(s), 626, 700, 769, 818, 890, 960, 1039, 1061, 1092(s), 1130, 1169, 1190, 1210, 1270(s) (—O—CH₂—), 1315, 1368, 1380, 1420(s), 1462, 1520, 1620(s) (C—C arom.), 2890(—CH₂—), 2950(—CH₂—), 3060(C—H arom.), 3438(s) (—OH) cm⁻¹. (Gef: C, 76.59; H, 5.76. Ber: für C₂₃H₂₀O₄. C, 76.65; H, 5.59%).

Danksagung—Herrn Prof. Dr. J. Dąbrowski (PAN, Warszawa) möchten wir an dieser Stelle unseren Dank für das Ermöglichen der Anfertigung des NMR-Spektrums aussprechen.

LITERATUR

- ¹ S. Smoliński und M. Kubaszek, *Tetrahedron* **24**, 6983 (1968)
- ² S. Smoliński und A. Malata, *Ibid.* **25**, 5427 (1969)
- ³ S. Smoliński und B. Gołabek, *Ibid.* **25**, 5431 (1969)
- ⁴ S. Smoliński und I. Deja, *Ibid.* **27**, 1409 (1971)
- ⁵ S. Smoliński und G. Kinyua, *Ibid.* **27**, 261 (1971)