

SPIRANE—III

3,3'-SPIROBI[BENZO-[2H,4H]-[1,5]-DIOXEPIN]

S. SMOLIŃSKI und M. KUBASZEK

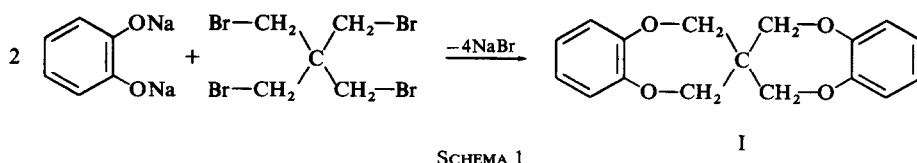
Lehrstuhl für Organische Chemie der Jagellonischen Universität, Kraków, Polen

(Received in Germany 8 July 1968; Received in the UK for publication 16 July 1968)

Zusammenfassung—Die dominierende Konformation des oben erwähnten, neuen Spiran-Systems ist durch NMR-Spektroskopie bestimmt worden. Sie enthält zwei heterocyclische Ringe in Sesselform, ist chiral und besitzt eine zweizählige Symmetriachse.

Abstract—The conformation of the mentioned new spiran system has been determined by NMR spectroscopy. It contains two heterocyclic rings in the chair form, is chiral and shows a twofold axis of symmetry.

DER leichte Zugang zu Bromhydrin-Äthern des Pentaerythrits¹ hat uns den Gedanken nahe gelegt, die gewonnene Erfahrung zur Synthese von Spiranen mit einem 1,5-Dioxepin-System auszunutzen. Dazu kondensierten wir in Cellosolve-Lösung das Na-Brenzcatechin mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits. Die anfallende Substanz hat sich tatsächlich als eine Verbindung mit einem 1,5-Dioxepin-System herausgestellt (I):



Die Struktur dieser schwer löslichen und bei 306° schmelzenden Verbindung wurde mittels Elementaranalyse, UV-, IR- sowie NMR-Spektroskopie bestimmt.

Das in Dioxan erhaltene UV-Absorptionsspektrum besitzt ein Maximum bei 274 mμ (log ε 3.69). Das IR-Absorptionsspektrum wurde in Kaliumbromid gemessen und zeigt charakteristische Banden für aromatische Gruppierungen, sowie für Äther- und Methylengruppen.

Das NMR-Spektrum weist ein Singulett bei $\tau = 6.13$ (nach Literaturangaben 6.10 ± 0.5) für Protonen der Methylengruppe auf, sowie ein scharfes Signal bei $\tau = 2.92$ und ein kleines bei $\tau = 3.28$ für aromatische Protonen. Als Standardsubstanz wurde das 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsaure Natrium (DSS) verwendet; die untersuchte Verbindung war in Deuterioschwefelsäure gelöst.

Da die untersuchte Substanz zwecks Auflösen in der Säure einer längeren Erwärmung ausgesetzt war, kann angenommen werden, dass die Reduktion des Multipletts zum Dublette bei den aromatischen Methinprotonen sich als Folge von Deuterierungen einiger Protonen im aromatischen Kern ergab.

Auf die untersuchte Substanz wurde im Schmelzrohr mit Pyridinhydrochlorid

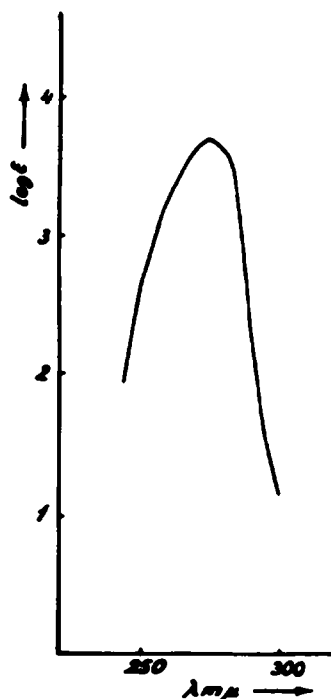
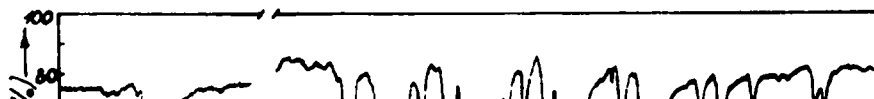


ABB. 1 UV-Absorptionsspektrum (in Dioxan) der Verb. I.

eingewirkt. Nach 5-stündigem Erwärmen bei 190° befanden sich in der Schmelze keine in Alkalien löslichen Verbindungen. Der Zerfall zum Phenol blieb höchstwahrscheinlich wegen des Einflusses, den konkurrierende O-Atome auf sich ausüben, aus.

Die Struktur I kann durch zwei Konformationen dargestellt werden, nämlich Disessel-form (A) und Diwannen-form (B).

Die Konformation A scheint die stabillere zu sein, wofür auch das überwiegende Auftreten des Cycloheptens in Sesselform² spricht. Auserdem muss die Konformation B schon deshalb als weniger wahrscheinlich gelten, da ihr zufolge zwei Methylen-



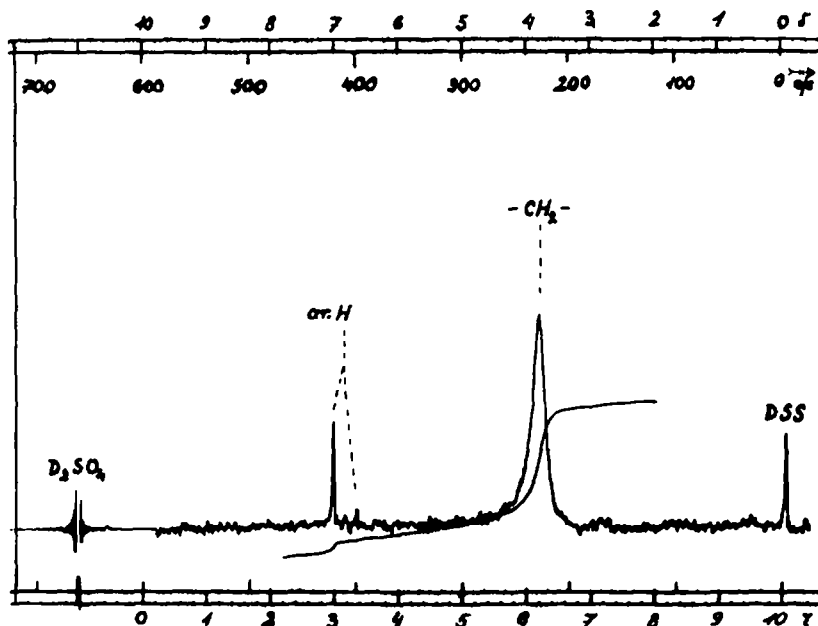
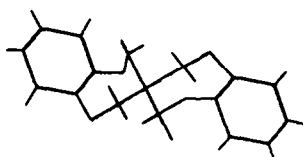
ABB. 3 NMR-Spektrum von I in D_2SO_4 (H 4:8).

ABB. 4 Das Stereomodell (nach Dreiding) der Disessel-form (A) von I.

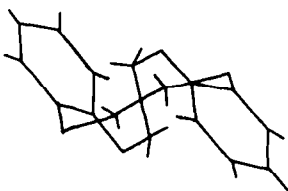


ABB. 5 Das Stereomodell (nach Dreiding) der Diwannen-form (B) von I.

wasserstoffatome in eine extrem nahe Position zu den Benzolkernen kämen und auch zwei mit O-Atomen benachbarte Methinwasserstoffe in den Bereich gegenseitiger Einwirkung geraten würden.

Somit ergibt die Analyse der Dreiding-Modelle, dass für die Verbindung I die Konformation A die dominierende ist. Es ist interessant, dass die beiden chiralen Konformationen A und B eine zweizählige Symmetrieachse besitzen. Da jedoch das NMR-Spektrum ein Singulett für Methylenprotonen aufweist, was deren Äquivalenz bestätigt, muss angenommen werden, dass tatsächlich für die Verbindung I die Konformation A als die dominierende zu gelten hat.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der Schmelzpunkt war korrigiert. Das IR-Spektrum wurde mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer an KBr-Pressling aufgenommen. Das UV-Spektrum wurde mit einem Unicam SP 500 in Dioxan ermittelt. Das NMR-Spektrum wurde mit einem Varian HA-60 IL Instrument bei 60 Megacyclen/Sec für die Lösung in D_2SO_4 gemessen. Als Standardsubstanz wurde DSS verwendet. Die Dreiding Stereomodelle waren ein Erzeugnis der Firma W. Büchi, Flawil, Schweiz.

3,3'-Spirobi[benzo-[2H,4H]-[1,5]-dioxepin] (I) 28.6 g (0.26 Mol) des sublimierten und geschmolzenen Brenzcatechins wurde zu 12 g (0.52 Mol) Natriumschrot in Xylol hinzugegeben. Nach Ausbildung des Na-Brenzcatechins und Abstellen wurde das Xylol abgetrennt und durch Cellosolve ersetzt. Danach wurden 50 g (0.13 Mol) von Tetrabromhydrin des Pentaerythrits sowie 14.3 g (0.13 Mol) des Brenzcatechins beigelegt. Das Ganze wurde unter Rückfluss bei Sauerstoffausschluss über 100 Stunden erwärmt. Nach Verdampfen von Lösungsmitteln wurde das unveränderte Bromhydrin aus dem schwach alkalischen Milieu mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand abfiltriert. Der Rückstand wurde darauf mit Dioxan ausgekocht; aus dem Dioxanextrakt wurde nach Verjagen des Lösungsmittels das rohe Produkt isoliert und sublimiert. Farblose Platten (aus Dioxan) 2.2 g (6% der Theorie) F. 306°. Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 478, 490, 575, 626, 655, 730, 760 (s), 770 (s), 830 (s), 933, 1004 (s), 1040 (s), 1100, 1145, 1158, 1180, 1215, 1257 (s), 1305 (s), 1390, 1450, 1475, 1499 (s), 1582, 1605, 2875, 2885, 2940, 2960 cm^{-1} . (Gef: C, 71.41; H, 5.27. Ber: für $C_{17}H_{16}O_4$: C, 71.81; H, 5.67%). Das Molekulargewicht nach Rast bestimmt betrug: 278; errechnet: 284.30.

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

LITERATUR

- ¹ S. Smoliński, M. Kubaszek und M. Jaworski, *Rocz. Chem.* in Presse.
- ² N. L. Allinger und W. Szkrybalo, *J. Org. Chem.* 27, 722 (1962).