

## SPIRANE—V

### 3,3'-SPIROBIS[NAPHTO[ $\beta$ , $\beta$ ]-[1·5]-DIOXEPEN-6]

S. SMOLIŃSKI und A. MALATA

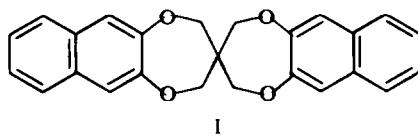
Lehrstuhl für Organische Chemie der Jagellonischen Universität, Kraków, Polen

(Received in Germany 17 June 1969; Received in the UK for publication 23 July 1969)

**Zusammenfassung**—Die Synthese des oben erwähnten, neuen Spiransystems wurde beschrieben. Seine dominierende Konformation enthält zwei heterocyclische Ringe in Sesselform, ist chiral und besitzt eine zweizählige Symmetriechse.

**Abstract**—The synthesis of the title new spiro system has been described. The dominant conformation with two heterocyclic rings in the chair form, is chiral and shows a twofold axis of symmetry.

Die unlängst beschriebene Synthese<sup>1</sup> veranlasste uns weitere Untersuchungen über neue Spiransysteme mit Dioxepen-Ringen anzustellen. Wir haben daher in Cellosolve das Na-Salz des 2,3-Dihydroxynaphthalins mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrins kondensiert. Die erhaltene Substanz erwies sich als eine Verbindung mit dem 1,5-Dioxepen-System (I):



Die Struktur dieser, nur sehr schwach löslichen und bei 352·5° schmelzenden Verbindung wurde auf Grund der Elementaranalyse, sowie der Absorptionsspektren im UV und IR ermittelt. Die Anfertigung des NMR-Spektrums erwies sich, wegen unzureichlicher Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und sogar in konz. Schwefelsäure, als unmöglich.

Das in Chloroform erhaltene UV-Absorptionsspektrum enthält nachstehende Maxima: 244, 275, 284–285, 314, 328 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4·92, 4·14, 4·13, 3·64, 3·79). Das an Kaliumbromid angefertigte IR-Absorptionsspektrum enthält die für aromatischen Gruppen, sowie Methylen- und Äthergruppierungen charakteristische Banden.

Die untersuchte Substanz wurde im Schmelzrohr mit Pyridinhydrochlorid bei 190° über fünf Stunden erwärmt. In der Schmelze wurde, wie schon früher beobachtet, nur das unveränderte Spiran und keine in Alkalien lösliche Substanz festgestellt.

Die Spiranstruktur kann mit Hilfe von zwei Konformationen, nämlich einer Disessel-form (A) und einer Diwannen-form (B) umschrieben werden.

Die Konformation (A) scheint aus schon früher erörterten Gründen die stabilere zu sein. Der untersuchte Spiran weist also, ähnlich wie der schon früher beschriebene, die disesslige Konformation als die dominierende auf. Die beiden chiralen Konformationen (A) und (B) besitzen zweizählige Symmetriechsen.

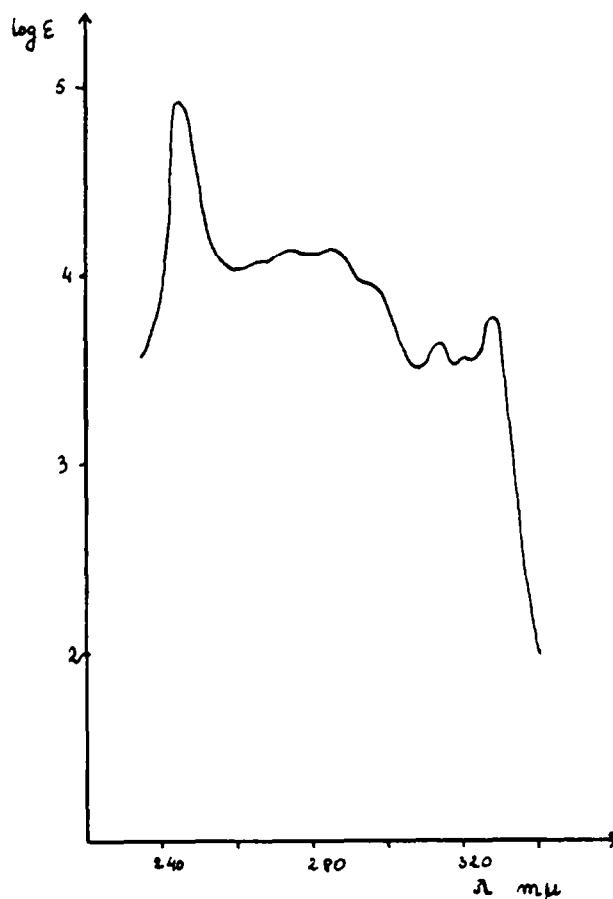


ABB. 1 UV-Absorptionsspektrum (in Chloroform) der Verb. I.

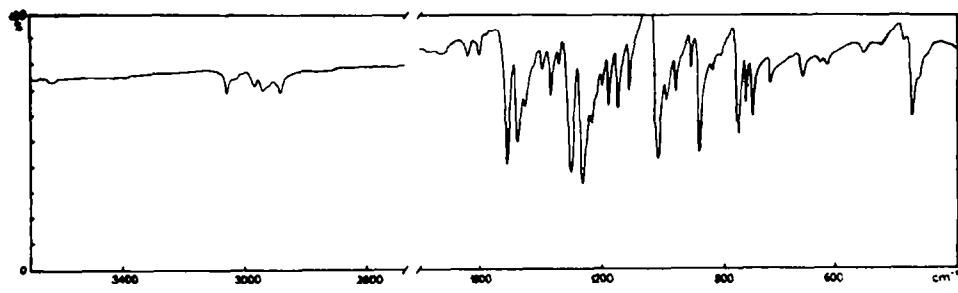


ABB. 2 IR-Spektrum (in KBr) von I.

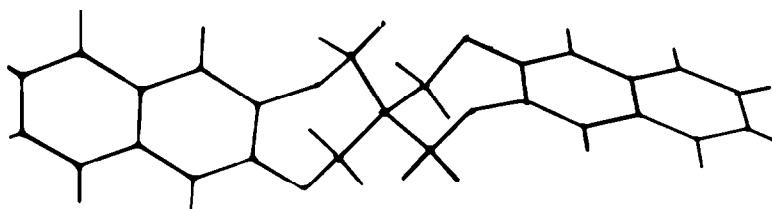


ABB. 3 Das Stereomodell (nach Dreiding) der Disessel-form (A) von I.

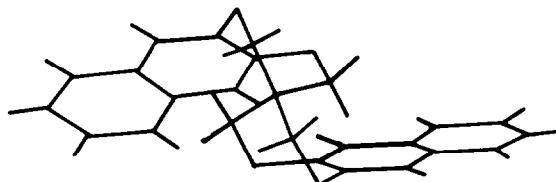


ABB. 4 Das Stereomodell (nach Dreiding) der Diwannen-form (B) von I.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Der Schmelzpunkt was 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 Chloroform ermittelt.

3,3'-*Spirobis[napho-[ $\beta,\beta$ ]-[1.5]-dioxepen-6]* (I). 50 g (0.31 Mol) 2,3-Dihydroxynaphthalin wurde zu 15 g (0.65 gAt) Naturiumschrot in Xylool hinzugegeben. Nach Ausbildung des Na-Salzes und Abstellen wurde das Xylool abgetrennt und durch Cellosolve ersetzt. Danach wurden 60 g (0.15 Mol) von Tetra-bromhydrin des Pentaerythrins beigegeben. Das Ganze wurde unter Rückfluss 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 Tetrahydrofuran ausgekocht, dann isoliert und sublimiert. Farblose Pfähle (aus Chloroform) 6.59 g (11.9% der Theorie) F. 352.5°. Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 475, 487, 525, 555, 612, 625, 655, 710, 730, 755 (s), 840, 880 (s), 910, 960, 990, 1015 (s), 1110, 1145, 1180, 1200, 1230, 1260 (s), 1300 (s), 1340, 1365, 1395, 1450, 1475 (s), 1510 (s), 1600, 1640, 2885 (s), 2940, 2965, 3055  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef: C, 78.23; H, 5.06. Ber: für  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . C, 78.11; H, 5.24%). Das Molekulargewicht, röntgenographisch bestimmt, betrug: 384  $\pm$  3; errechnet: 384.41.

### LITERATUR

- <sup>1</sup> S. Smoliński und M. Kubaszek, *Tetrahedron* **24**, 6983 (1968).