

## SPIRANE—VI

### 3,3'-SPIROBIS[DIBENZO[f,h]-[1.5]-DIOXACYCLONONAN]

S. SMOLIŃSKI und B. GOŁĄBEK

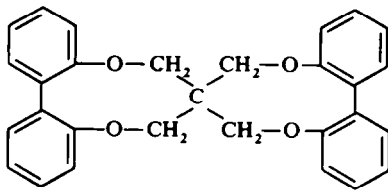
Lehrstuhl für Organische Chemie der Jagellonischen Universität, Kraków, Polen

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

**Zusammenfassung**—Es wird die Synthese eines unbekannten Spiransystems beschrieben. Seine dominierende Konformation bildet die chirale, bihelikale Struktur mit drei zweizähligen Symmetrieachsen.

**Abstract**—The synthesis of the new spiran system has been described. Its dominant conformation is the chiral structure which has three twofold axes of symmetry and is bihelical.

ES WAR interessant mittels der früher beschriebenen Reaktion<sup>1</sup> ein Spiran zu synthetisieren, wobei aus einem Phenol mit 2,2'- und nicht 1,2-stelligen Hydroxylgruppen ausgegangen wurde. Wir haben daher das 2,2'-Dihydroxybiphenyl mit dem Tetra-bromhydrin des Pentaerythrits in Cellosolve kondensiert. Die erhaltene Substanz erwies sich als eine Verbindung, welche das 1,5-Dioxacyclononan-System enthielt (I):



1

Die Struktur dieser bei 221.5° schmelzenden Verbindung, wurde auf Grund der Elementaranalyse, sowie der Absorptionsspektren im UV und IR, schliesslich auch des NMR-Spektrums ermittelt.

Das in Methylenchlorid gemessene UV-Absorptionsspektrum enthält folgende Maxima:  $\lambda_{\max}$  247–250, 281–283 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.23, 3.97).

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

Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\tau = 5.85$  ( $6.10 \pm 0.5$ )<sup>2</sup> für Protonen der Methylengruppen und ein Multiplett bei  $\tau = 2.5$ –3.2 für aromatische Protonen. Das Verhältnis der Feldintensitäten beider Arten von Protonen beträgt 8:16.

Die Analyse der Dreiding-Modelle erlaubt für die Struktur des untersuchten Spirans drei verschiedene Konformationen zu unterscheiden.

Die Konformation A würde eine zweizählige Symmetrieachse besitzen. Wegen der Notwendigkeit einer koplanaren Orientierung der Benzolringe, starker Abstossung

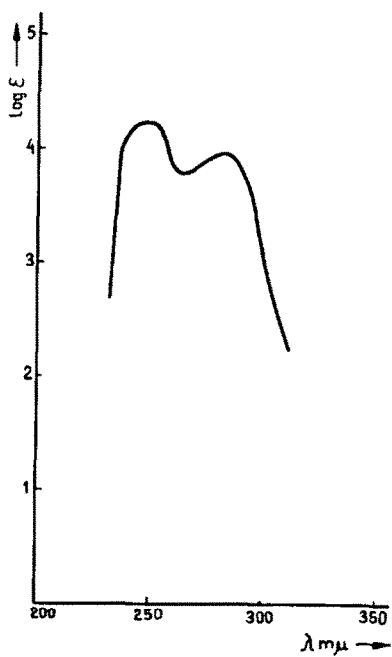


ABB. 1 UV-Absorptionsspektrum (in Methylenchlorid) der Verb. I.

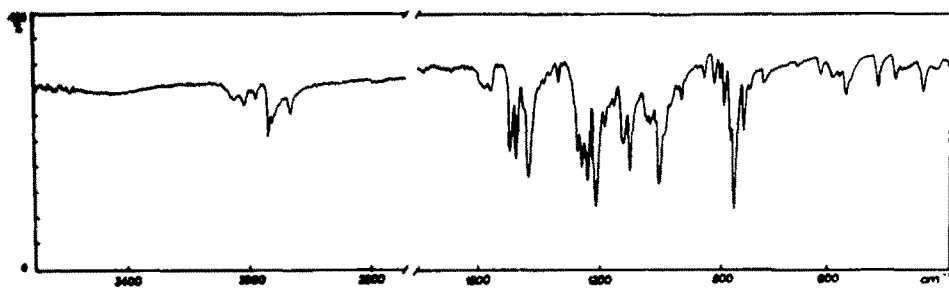


ABB. 2 IR-Spektrum (in KBr) von I.

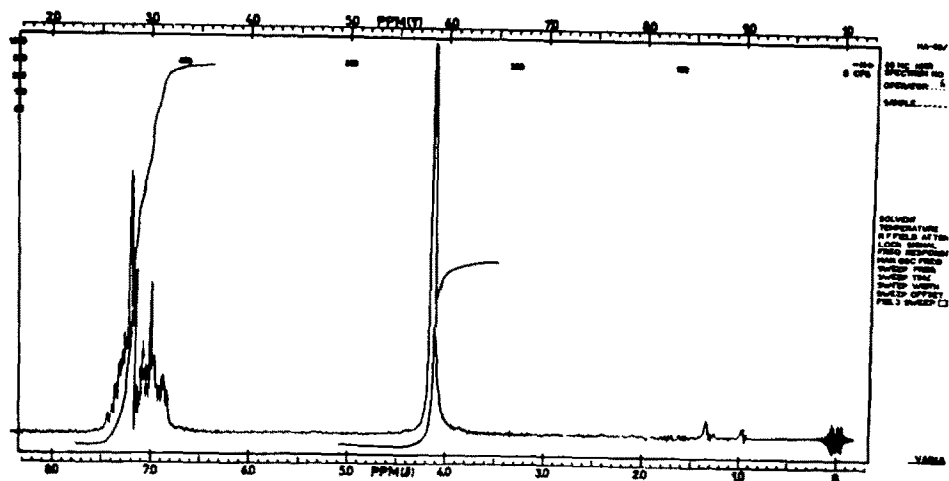


ABB. 3 60 Mc NMR-Spektrum von I in  $\text{CDCl}_3$  (H 8:16).

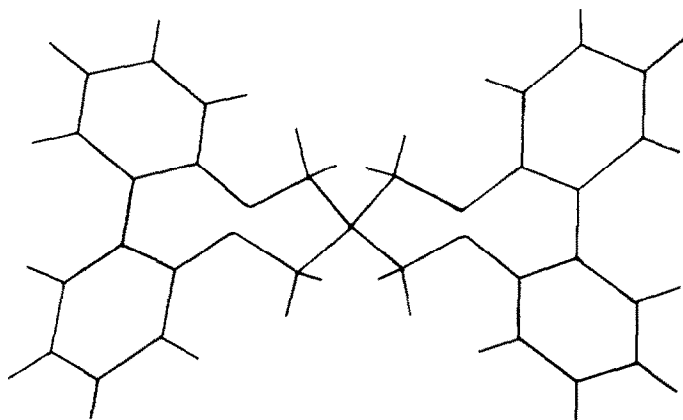


ABB. 4 Das Stereomodell der Konformation A der Verb. I.

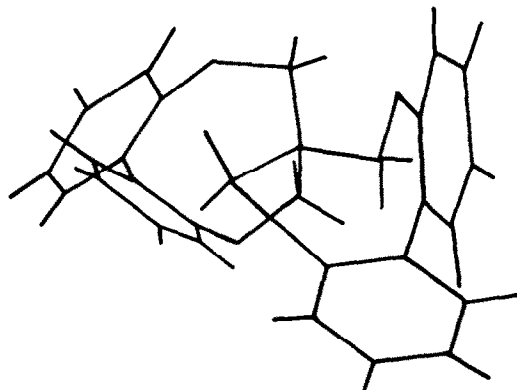


ABB. 5 Das Stereomodell der Konformation B der Verb. I.

der in kürzester Entfernung plasierten O-Atome, sowie zuletzt auch wegen der teilweisen ekliptischen Meschselwirkungen der Methylengruppen, erscheint diese Konformation als wenig wahrscheinlich.

Die Konformation B mit den an weitesten von sich entfernten O-Atomen enthält eine zweizählige Symmetrieachse. Es ist jedoch zu bemerken, dass die H-Atome der Methylengruppen in dieser Konformation sehr nahe den Benzolringen liegen. Somit also scheint auch diese Konformation als wenig wahrscheinlich zu sein.

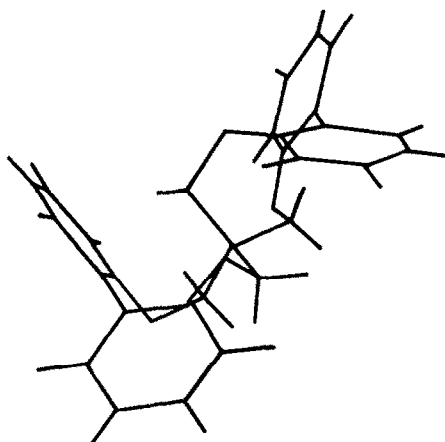


Abb. 6 Das Stereomodell der Konformation C der Verb. I.

Als dominierend kann die Konformation C gelten, welche keine Koplanarität von Benzolringen aufweist, eine genügende Entfernung der O-Atome sichert und die ungünstige ekliptische Wechselwirkungen der Methylengruppen verhindert.

Diese Struktur enthält drei zweizählige Symmetrieachsen und ist bihelikal.

Eine bei 190° über 5 Stunden vorgenommene Erwärmung mit Pyridinhydrochlorid der in Eisessig gelösten Substanz führte nicht zur Ausbildung einer Phenolverbindung.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Der Schmelzpunkt wurde in dem 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 Methylenchlorid ermittelt. Das NMR-Spektrum wurde mit einem Varian HA-60 IL Instrument bei 60 Megacyclen/sec für die Lösung in  $\text{CDCl}_3$  gemessen. Als Standardsubstanz wurde TMS verwendet.

3,3'-Spirobis[dibenzo-[f,h]-[1,5]-dioxacyclononan] (I). 50 g (0.27 Mol) o,o'-Biphenol wurde zu 12.4 g (0.54 GAT.) Natriumschrot in Xylol hinzugegeben. Nach Ausbildung des Na-Salzes des 2,2'-Dihydroxybiphenyls und Abstellen wurden das Xylol abgetrennt und durch Cellosolve ersetzt. Danach wurden 52.1 g (0.14 Mol) von Tetrabromhydrin des Pentaerythrits beigefügt und das Ganze unter Rückfluss über 100 Stunden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren von Natriumbromid und Verdampfen von Lösungsmitteln wurde das unveränderte Bromhydrin aus dem schwach alkalischen Milieu mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde abfiltriert und nachher in Benzol gelöst. Die ausgeschiedene Kristalle wurden sublimiert. Farblose Kristalle (aus Aceton) 4.1 g (8.3% der Theorie) F. 221.5°. Unlöslich in Äther und Äthanol.

Das IR-Spektrum zeigte folgende Banden: 420, 445, 475, 490, 518, 570, 580, 592, 614, 650, 710, 728, 760 (s), 770, 775, 793, 809, 825, 860, 933, 948, 972, 1008 (s), 1018, 1030, 1035, 1038, 1100 (s), 1120, 1153, 1170, 1187, 1212 (s), 1240 (s), 1260 (s), 1273, 1340, 1368, 1385, 1400, 1433 (s), 1450, 1475 (s), 1495 (s), 1560, 1580, 2869,

2919, 2929, 2940, 2980, 3020, 3055  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef: C, 79.62; H, 5.26. Ber: für  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . C, 79.79; H, 5.54 %). Das Molekulargewicht nach Rast bestimmt betrug 444.4; errechnet: 436.5.

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

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> S. Smoliński und M. Kubaszek, *Tetrahedron* **24**, 6983 (1968).
- <sup>2</sup> D. W. Mathieson, *Nuclear magnetic resonance for organic chemists* pp. 179–180. Academic Press, N.Y. . (1967).