

SPIRANE—XI

BENZO- UND NAPHTHO-DERIVATE VON SPIRANEN MIT UNGERADER ZAHL VON RINGATOMEN

S. SMOLIŃSKI und J. JAMROZIK

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

(Received in Germany 6 August 1974; Received in the UK for publication 16 December 1974)

Zusammenfassung—Es wurde eine Serie von neuen Spiransystemen mit Cyclopropanresten erhalten. Mit Hilfe dieser Systeme gelang es uns, auf chemischem Wege zu beweisen, dass ein früher beschriebenes Spirane (II') die offenkettige Struktur 3 besitzt.

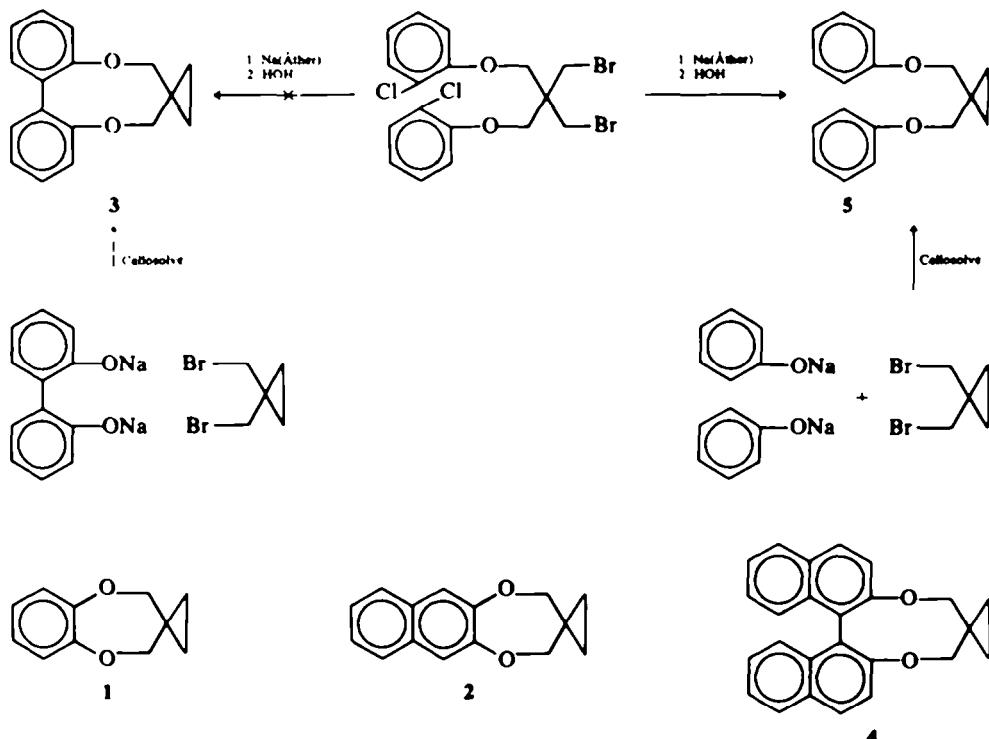
Abstract—A series of new spirane systems containing the cyclopropane grouping was obtained. Owing to this it could be proved by chemical synthesis that a spirane reported earlier (II') has structure 3.

In einer früheren Arbeit¹ wurde eine Verbindung beschrieben, für die die Struktur 3 vorgeschlagen wurde. Kürzlich hat Chojnacki² unseren Konstitutionsvorschlag auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse in Frage gestellt. Deshalb haben wir die Darstellung von 3 sowie einer Reihe anderer, verwandter Spirane durch Umsetzung von 1,1 - Di(brommethyl) - cyclopropan³ mit entsprechenden Natriumphenoleten in Angriff genommen. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Die Struktur dieser Verbindungen wurde mit Hilfe der folgenden Untersuchungen ermittelt: Elementaranalyse, Absorptionsspektren im IR- und UV-Bereich, NMR-Spektren und Massenspektren. Das NMR-Spektrum des Systems 4 zeigt ein Multiplett bei 0.38-0.62 ppm (AB-gem.), für magnetisch nicht äquivalente Cyclopropanpro-

tonen und ein typisches ABgem.-Spektrum (vier Linien) bei 3.97-4.28 ppm ($J_{AB} = 13$ Hz), das durch die Nichtäquivalenz der Protonen der CH_2O -Gruppe entsteht. Das NMR-Spektrum der Verbindung 3 zeigt dagegen ein Singulett bei 80.50 ppm sowie ein Singulett bei 84.03 ppm.

Da das aus der obigen Reaktion erhaltene Spirane 3 einen Schmelzpunkt von 129-130° aufweist, während die früher beschriebene Verbindung¹ bei 72-72.5° schmilzt, haben wir die Synthese des 1,1 - Di(phenoxyethyl) - cyclopropan (5) durchgeführt. Vermutlich ist im Verlauf der früher¹ beschriebenen Reaktion eine Kondensation nach Fittig nicht eingetreten (Schema 1) sondern nur eine organometallische Verbindung entstanden, aus der nachträglich unter Wassereinfluss die Verbindung 5



Schema 1.

hervorgegangen ist. Hierfür spricht ein Vergleich der UV-, IR- und der NMR-Spektren von 5 mit der früher erhaltenen Verbindung. Die Identität der erwähnten Spektren sowie das Fehlen einer Schmelzpunktsdepression in der Mischprobe beweisen, dass der früher beschriebenen Verbindung die offene Struktur 5 zuzuschreiben ist. Einen zusätzlichen Beweis für den dargelegten Sachverhalt stellt die beobachtete Signalverschiebung bei den Cyclopropanprotonen der Verbindung 5 bis δ 0.75 ppm dar, während dieselben Protonen in den Verbindungen 1, 2, 3 und 4 entsprechende Signale bei δ 0.62, 0.68, 0.50, 0.38–0.62 ppm zeigen. Das ist vermutlich auf eine dominierende Zickzack-Konformation zurückzuführen, der die Cyclopropanproton in den Einflussbereich der Sauerstoffatome geraten können.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Schmelzpunkte wurden im Koflerblock bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss UR-10 Spektralphotometer an KBr-Presslingen aufgenommen. Die UV-Absorptionen wurden mit einem Unicam SP-1800 ermittelt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Jeol-Instrument bei 100 MHz in CCl₄ (Verbindung 4 in CDCl₃) (TMS als Standard), während die Massenspektren mit einem LKB 9000 S Apparat aufgenommen wurden.

Spiro(2H - benzo[f] - 3,4 - dihydro - 1,5 - dioxygen - 3,1' - cyclopropan) (1). In ein dickwandiges Schmelzrohr wurden 25 ml Cellosolve und 0.9 g (0.04 g-At) Natrium eingetragen. Nachdem die Reaktion beendet und das erhaltene Salz gekühlt war, wurden 2.2 g (0.02 Mol) Brenzatechin und später 4.6 g (0.02 Mol) 1,1 - Di(brommethyl) - cyclopropan zugegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 50 h bei 100° erwärmt, danach wieder geöffnet und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Zum Rückstand wurden 50 ml Benzol gegeben, erwärmt und anschliessend das Natrium bromid abfiltriert. Nach der Reinigung auf einer Al₂O₃-Säule (Benzol) konnte aus dem Filtrat das Produkt erhalten werden. Farblose Platten (aus Methanol) 250 mg (7.1% d. Th.) F. 70–71°. Elementaranalyse: Gef. C, 74.59; H, 6.55. Ber. für C₁₁H₁₀O₂: C, 74.97; H, 6.86%. IR: ν ^{KBr} 3080, 3012 (-CH₂-), 2925, 2870, 1460(s) (-CH₂-), 1230(s), 1100(s) (Ar-O-C), 760(s), 1580, 1500(s) cm⁻¹ (Arene). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 275 nm (lg ϵ = 3.18). NMR: δ ^{CDCl₃} 0.62 (s. Cyclopropan, 4H), 3.89 (s. -CH₂-, 4H), 6.96 (s. Arene, 4H). Massensp. m/e 176, errechnet 176.2.

Spiro(2H - naphtho(β,β)f) - 3,4 - dihydro - 1,5 - dioxygen - 3,1' - cyclopropan) (2). Es wurden 25 ml Cellosolve auf dieselbe Weise mit 0.9 g (0.04 g-At) Natrium behandelt und anschliessend mit 3.2 g (0.02 Mol) 2,3-Dihydroxynaphthalin und später mit 4.6 g (0.02 Mol) 1,1 - Di(brommethyl) - cyclopropan versetzt. Farblose

Nadeln (aus Methanol) 260 mg (5.8% d. Th.) F. 149–150°. Elementaranalyse: Gef. C, 79.33; H, 6.14. Ber. für C₁₄H₁₂O₂: C, 79.63; H, 6.23%. IR: ν ^{KBr} 3065, 2995, 2920, 2875, 1480(s), 1238(s), 1110(s), 750(s), 1600, 1505(s) cm⁻¹. UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 231, 281, 328 nm (lg ϵ 4.89, 4.04, 3.45). NMR: δ ^{CDCl₃} 0.68 (s. Cyclopropan, 4H), 3.98 (s. -CH₂-, 4H), 7.32–7.80 (m. Arene, 6H). Massensp. m/e 226, errechnet 226.3.

Spiro(2H - dibenzo[f,h] - 3,4 - dihydro - 1,5 - dioxygen - 3,1' - cyclopropan) (3). Nach demselben Verfahren wurden 0.45 g (0.02 g-At) Natrium mit 20 ml Cellosolve behandelt, dann mit 1.9 g (0.01 Mol) 1,1 - Dihydroxydiphenyl und später mit 2.3 g (0.01 Mol) 1,1 - Di(brommethyl) - cyclopropan erwärmt. Farblose Platten (aus Methanol) 250 mg (10% d. Th.) F. 129–130°. Elementaranalyse: Gef. C, 80.96; H, 6.68. Ber. für C₁₄H₁₂O₂: C, 80.92; H, 6.39%. IR: ν ^{KBr} 3070, 3000, 2925, 2875, 1480(s), 1210(s), 1105(s), 755(s), 1590, 1500(s) cm⁻¹. UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 240, 278 nm (lg ϵ 4.00, 3.48). NMR: δ ^{CDCl₃} 0.50 (s. Cyclopropan, 4H), 4.03 (s. -CH₂-, 4H), 6.80–7.28 (m. Arene, 8H). Massensp. m/e 252, errechnet 252.3.

Spiro(2H - dinaphtho(a,b)f,h) - 3,4 - dihydro - 1,5 - dioxygen - 3,1' - cyclopropan) (4). Auf oben erwähnte Weise wurden 0.45 g (0.02 g-At) Natrium mit 20 ml Cellosolve versetzt, dann mit 2.9 g (0.01 Mol) β-Dinaphthol und später 2.3 g (0.01 Mol) 1,1 - Di(brommethyl) - cyclopropan erwärmt. Farblose Platten (aus Äthylacetat), 320 mg (9.1% d. Th.) F. 249–250°. Elementaranalyse: Gef. C, 84.78; H, 5.90. Ber. für C₂₂H₁₆O₂: C, 85.20; H, 5.72%. IR: ν ^{KBr} 3070, 3000, 2935, 2875, 1470(s), 1220(s), 1080(s), 755(s), 1590(s), 1505(s) cm⁻¹. UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 247, 295, 332 nm (lg ϵ 4.54, 4.13, 3.88). NMR: δ ^{CDCl₃} 0.38–0.62 (m. Cyclopropan, 4H), 3.97–4.28 (ABgem., vier Linien, J = 13 Hz, 4H), 7.20–8.00 (m. Arene, 12H). Massensp. m/e 352, errechnet 352.4.

1,1 - Di(phenoxy)methyl - cyclopropan (5). So wie oben wurden 0.45 g (0.02 g-At) Natrium mit 25 ml Cellosolve behandelt. Danach mit 1.9 g (0.02 Mol) Phenol und später 2.3 g (0.01 Mol) 1,1 - Di(brommethyl) - cyclopropan erwärmt. Farblose Platten (aus n-Hexan und Äther) 200 mg (8.0% d. Th.) F. 72–72.5°. Die Mischprobe mit dem früher beschriebenen Spiran II^{1,4} zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Danksagung.—Herrn Dr. Dietmar Stadermann (Friedrich-Schiller-Universität Jena) möchten wir an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank für die Hilfe bei der Überarbeitung des Manuskriptes aussprechen.

LITERATUR

- 'S. Smoliński und M. Jaworski, *Tetrahedron* **24**, 6977 (1968).
- ²J. Chojnicki, J. Grochowski und M. Krzyczkowska, *Roczniki Chemii* **45**, 2191 (1971).
- ³J. M. Slobodin und I. N. Schohor, *Z. obšč. Chim.* **21**, 2006 (1951).
- ⁴S. Smoliński, M. Kubaszek und M. Jaworski, *Roczniki Chemii* **43**, 1641 (1969).