

IN GROSSE RINGE EINGEBUNDENE COPE-SYSTEME \*\*

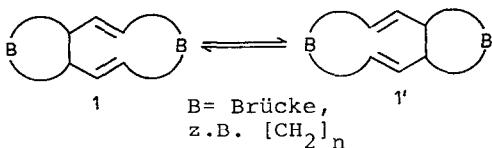
F.Vögtle<sup>a,\*</sup>, N.Eisen<sup>a</sup>, P.Mayenfels<sup>a</sup>, F.Knoch<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

<sup>b</sup> Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, FRG

**Abstract.** The unsymmetrically double clamped Cope system 2 (meso) unexpectedly formed from 12a and ethane dithiol, undergoes rearrangement despite the conformational fixation by the bridges. The constitution of 2 (meso) is proven by an X-ray analysis. The stereochemistry of the rearrangements of 2 and 3 differs from that of the unbridged Cope systems 9, the Cope rearrangement of which was also studied.

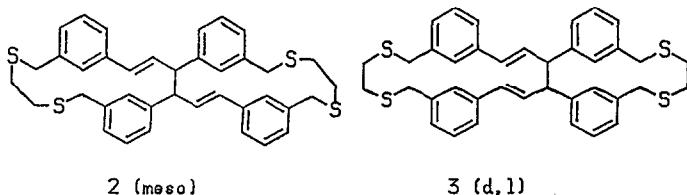
Entartete Cope-Umlagerungen sind bisher fast ausschließlich mit an Kleinringen ankondensierten Biallyl-Gerüsten wie 1 realisiert worden<sup>1)</sup>, wobei die Ringspannung als "Triebfeder" für die Fluktuation der Bindungen dient:



Der Einfluß von an das 1,5-Hexadien-Gerüst ankondensierten Großringen ist bisher noch nicht studiert worden, obwohl schon die damit verbundene konformative Fixierung des Biallyl-Gerüsts

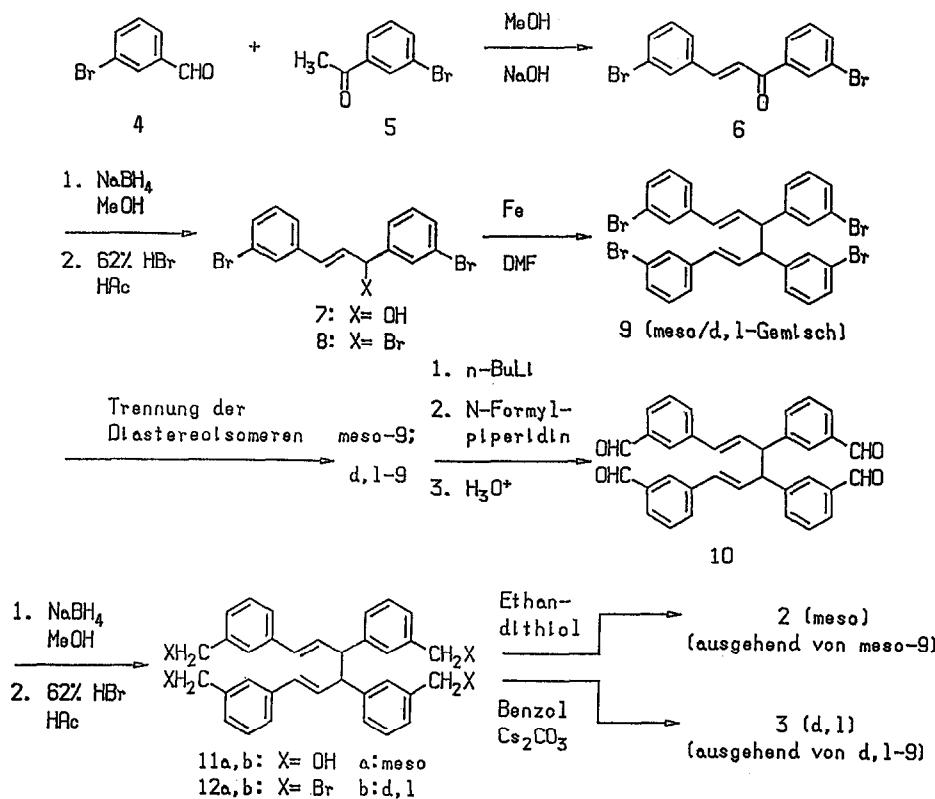
- von der Großringspannung abgesehen - Einfluß auf die thermische Umlagerung nehmen sollte.

Wir berichten hier über die ersten durch große Ringe zweifach verbrückten Kohlenstoff-Cope-Gerüste 2 und 3. Deren beide aneinanderkondensierte Cyclen können im Gegensatz zu dem ausschließlich in cis- (meso-)Konfiguration vorliegenden Kleinring-Typ 1 ( $B = CH_2$ ) nach Modellbetrachtungen auch trans-verknüpft (d,l-Konfiguration) sein:



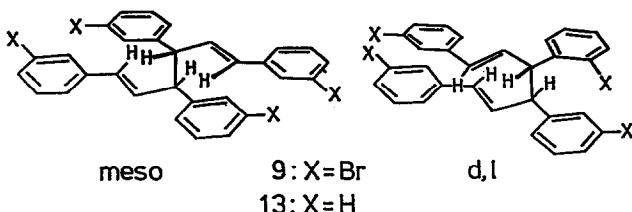
Ausgehend von meta-Brombenzaldehyd und meta-Bromacetophenon wurden über das entsprechende Chalkon 6<sup>2)</sup> die meso- bzw. d,l-Tetra-brom-Verbindungen 9 erhalten. Über die Substitutionen 9  $\rightarrow$  11 konnten schließlich die Tetrakis(brommethyl)-Verbindungen 12 dargestellt werden, die als Schlüsselsubstanzen zum Ringschluß zu degenerierten Cope-Systemen vom Typ 2 und 3

anzusehen sind. Nach Trennung der Diastereomeren wurde meso-12 mit Ethandithiol und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen in Benzol zum Großring-Cope-System 2 (meso-Konfiguration) umgesetzt, dessen Konstitution und Konfiguration durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse bewiesen wurde (s.u.)<sup>3)</sup>.



Dagegen schreiben wir dem bei der Cyclisierung von reinem d,l-12 mit Ethandithiol unter analogen Bedingungen entstehenden Cyclus die davon verschiedene Konstitution 3 mit d,l-Konfiguration zu: Dafür spricht einerseits die für diese Cyclisierung günstige, bevorzugte Konformation von d,l-12, die leicht anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale nachweisbar ist<sup>3a-c)</sup>, sowie die Identität von d,l-3 mit dem Umlagerungsprodukt von 2 (meso) (s.u.).

Die beiden offenkettigen Cope-Verbindungen meso-9 und meso-13<sup>3a,b)</sup> wurden zum Vergleich einer thermischen Umlagerung bei  $140^\circ\text{C}$  unterworfen. Dabei lagert meso-9 wie meso-13 zu einem 1:1-Gemisch der meso-/d,l-Diastereomeren um, erkennbar an den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Vinyl-Protonen des 1,5-Hexadien-Gerüsts im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die Gründe der  $^1\text{H}$ -Absorptionsdifferenzen dürften in den verschiedenen Vorzugskonformationen der meso- und d,l-Form zu suchen sein: meso-9 und -13 favorisieren eine ap-, d,l-9 und -13 eine sc-Konformation<sup>4)</sup>.



zwar sterisch ungünstiger ist als die entsprechende der d,l-Form, aber in Bezug auf den Übergangszustand der Cope-Umlagerung favorisiert sein sollte.

Durch Überbrückung des Cope-Systems wie in 2 (meso) wird die Vorzugskonformation jedoch fixiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Auswertung sowie eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 2 (meso) (Abb.1) ergaben, daß auch in der überbrückten meso-Verbindung 2 die ap-Form vorliegt. Diese Konformation dürfte für eine Cope-Umlagerung ungünstiger als die sp- bzw. sc-Form sein.

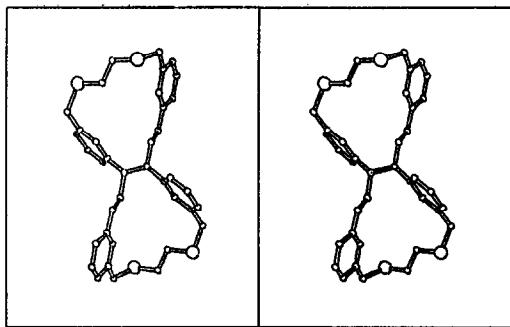


Abb.1. Ergebnis der Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 2 (meso) (Stereobild)

Die ap-Konformation, in der die meso-Form vorliegt, dürfte für die Cope-Umlagerung, deren Folge im offenkettigen Fall eine partielle Racematbildung ist, ungünstig sein. Durch Rotation um die Einfachbindung läßt sich jedoch auch hier eine sc-Konformation erreichen, die

zwar sterisch ungünstiger ist als die entsprechende der d,l-Form, aber in Bezug auf den Übergangszustand der Cope-Umlagerung favorisiert sein sollte.

Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse<sup>5)</sup> von 2 (meso) wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) durchgeführt; MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt,  $\omega$ -Scan mit 2.0-29.3°/min, Reflexbreite 1.2°. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenyl-

Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrien berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom herumgedreht. Alle Wasserstoff-Positionen sind aus Differenz-Fouriersynthesen bestätigt. Isotrope Wasserstoffatome, Wichtung der letzten Verfeinerung (Rw) mit  $1/\sigma^2$ .

Röntgenstrukturdaten von 2 (meso): Farblose Platten, aus Dichlormethan gewonnen, Einkristall mit den Maßen 0.7 x 0.3 x 0.08 mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$ . 2657 Reflexe wurden gemessen. Asymmetrischer Datensatz 2126 Reflexe, davon 1531 mit  $F > 4\sigma$  ( $F$ ) "beobachtet". Monokline Symmetrie,  $a = 1155.6(4)$  pm,  $b = 848.9(2)$  pm,  $c = 1810.4(5)$  pm,  $\beta = 104.40(3)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $V = 1625.2(8) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d = 1.27$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z=2$ ),  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.045$ , 205 verfeinerte Parameter.

Zur Umlagerung wurde  $\underline{\underline{2}}$  (meso) drei Stunden einer Temperatur von  $140^{\circ}\text{C}$  ausgesetzt und langsam abgekühlt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Auswertung läßt anhand der charakteristischen Vinyl-Absorptionen den Schluß zu, daß danach ausschließlich  $\underline{\underline{3}}$  (d,l) in der sc-Konformation vorliegt<sup>6)</sup>. Bei den offenkettigen Cope-Gerüsten meso-9 oder d,l-9 bzw. -13 konnte auch bei langsamem Abkühlen nur das 1:1-Gemisch der meso/d,l-Stereoisomeren erhalten werden<sup>4b)</sup>.

Das d,l-konfigurierte Cope-System  $\underline{\underline{3}}$ , das wir ausgehend von d,l-9 analog synthetisierten, erwies sich als identisch mit dem thermischen Umlagerungsprodukt von  $\underline{\underline{2}}$  (meso) (Vinyl-H-Absorption bei  $\delta = 6.46$  ppm). Bei der Cyclisierung von d,l-12 bleibt also dessen Vorzugskonformation im überbrückten Zustand erhalten. Im übrigen gehen wir davon aus, daß bei den verbrückten Cope-Systemen des Typs  $\underline{\underline{3}}$  Cope-Umlagerungen prinzipiell ablaufen<sup>4)</sup>.

Die Folgen der Verklammerung sind also: a) Erschwerung der Umlagerung [bei  $\underline{\underline{2}}$  (meso)] aufgrund der Einschränkung der konformativen Bewegungsfreiheit und b) veränderte Stereochemie der Umlagerung. Untersuchungen von Cope-Systemen<sup>7)</sup> mit engeren und weiteren Brücken erscheinen uns aufgrund dieser Beeinflussungsmöglichkeit vielversprechend.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieses Projekts, Herrn Prof.Dr.R.Appel, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn für die gute Zusammenarbeit sowie Herrn F.Luppertz für tüchtige experimentelle Mithilfe.

\*\* Herrn Prof. Dr. Dr. H. A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

- 1) a) *W.v.E.Doering, R.Roth, Angew.Chem.* 75, 27 (1963); b) *G.Schröder, J.F.M.Oth, R.Merényi*, ebenda 77, 774 (1965); *Int.Ed.Engl.* 4, 752 (1965); ebenda 79, 458 (1967); *Int.Ed.Engl.* 6, 414 (1967); c) *G.Maier, Valenzisomerisierungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 2) *F.Vögtle, P.Mayenfels, F.Luppertz, Synthesis* 1984, 580.
- 3) Schmelzpunkte [ $^{\circ}\text{C}$ ]:  $\underline{\underline{2}}$  (meso): ab 280 (Zers.);  $\underline{\underline{3}}$  (d,l): ab 120 (Zers.), diese Substanz konnte nicht völlig frei von Nebenprodukten erhalten werden;  $\underline{\underline{9}}$  (meso): 172-175, (d,l): 110;  $\underline{\underline{10}}$  (meso): 172, (d,l): 81;  $\underline{\underline{11a}}$ : 135-138,  $\underline{\underline{11b}}$ : 82;  $\underline{\underline{12a}}$ : 145-147,  $\underline{\underline{12b}}$ : 81.
- 4) a) *F.Vögtle, E.Goldschmitt, Angew.Chem.* 85, 824 (1973); *Int.Ed.Engl.* 12, 767 (1973); b) *Chem.Ber.* 109, 1 (1976); c) *D.Brombach, F.Vögtle, Synthesis* 1977, 800.
- 5) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51647, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.
- 6) Dies beinhaltet eine vor der Cope-Umlagerung ablaufende 1,3-Verschiebung (Allyl-Umlagerung).
- 7) Siehe auch: a) *R.Appel, V.Barth, F.Knoll, I.Ruppert, Angew.Chem.* 91, 936 (1979); *Int.Ed.Engl.* 18, 873 (1979); b) *R.Appel, V.Barth, M.Halstenberg, Chem.Ber.* 115, 1617 (1982).

(Received in Germany 22 November 1985)