

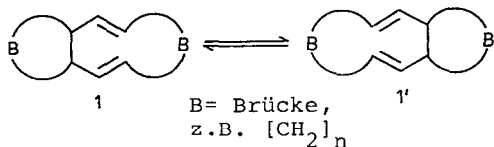
IN GROSSE RINGE EINGEBUNDENE COPE-SYSTEME **

F.Vögtle^{*,a}, N.Eisen^a, P.Mayenfels^a, F.Knoch^b

^a Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn
^b 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.

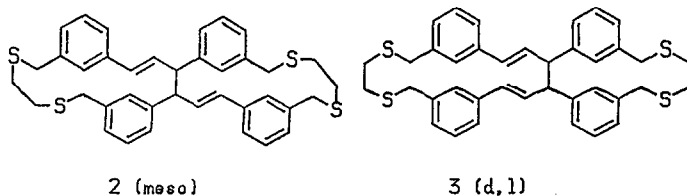
Entartete Cope-Umlagerungen sind bisher fast ausschließlich mit an Klein-ringen ankondensierten Biallyl-Gerüsten wie 1 realisiert worden ¹⁾, wobei die Ringspannung als "Triebfeder" für die Fluktuation der Bindungen dient:



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 Großringsspannung abgesehen - Einfluß auf die thermische Umlagerung nehmen sollte.

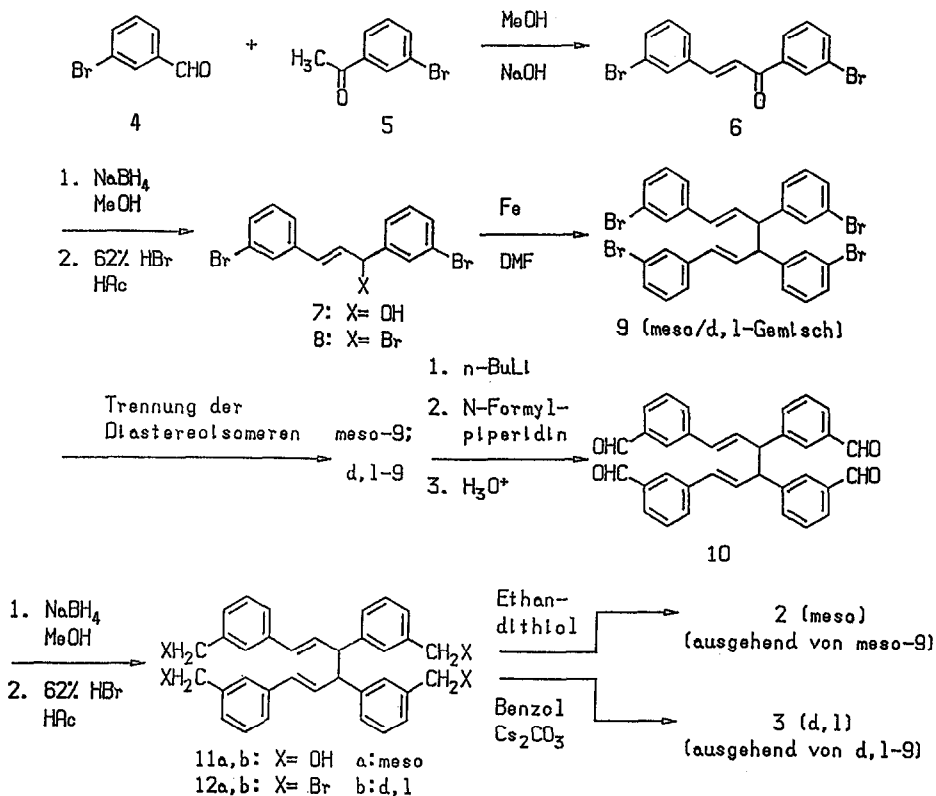
Wir berichten hier über die ersten durch große Ringe zweifach verbrückten Kohlenstoff-Cope-Gerüste 2 und 3. Deren beide aneinanderkondensierte Cyclen können im Gegensatz zu dem ausschließlich in cis- (meso-) Konfiguration vorliegenden Kleinring-Typ 1 (B = CH₂) nach Modellbetrachtungen auch trans-verknüpft (d,l-Konfiguration) sein:



Ausgehend von meta-Brombenzaldehyd und meta-Bromacetophenon wurden über das entsprechende Chalkon 6 ²⁾ die meso- bzw. d,l-Tetra-

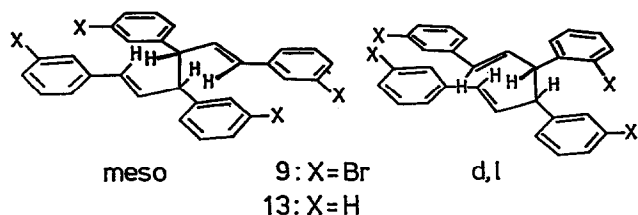
brom-Verbindungen 9 erhalten. Über die Substitutionen 9 → 11 konnten schließlich die Tetrakis(brommethyl)-Verbindungen 12 dargestellt werden, die als Schlüsselsubstanzen zum Ringschluß zu degenerierten Cope-Systemen vom Typ 2 und 3

anzusehen sind. Nach Trennung der Diastereomeren wurde meso-12 mit Ethandithiol und Cs_2CO_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.)³⁾.



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^{3a-c)}, 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^{3a, b)} wurden zum Vergleich einer thermischen Umlagerung bei 140°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 Vinylprotonen des 1,5-Hexadien-Gerüsts im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Gründe der ^1H -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-Konformation⁴⁾.



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.

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.

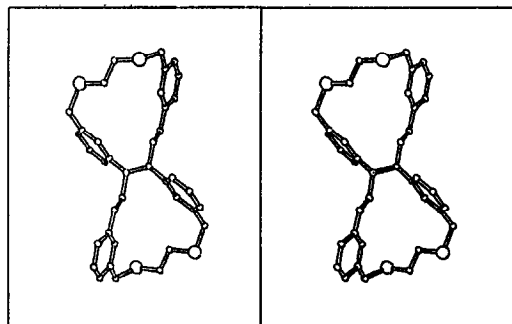


Abb.1. Ergebnis der Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 2 (meso) (Stereobild)

Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse⁵⁾ von 2 (meso) wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) durchgeführt; MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, ω -Scan mit $2.0-29.3^\circ/\text{min}$, 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 $0.7 \times 0.3 \times 0.08$ 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 $P2_1/c$, $V = 1625.2(8) \times 10^6$ pm³, $d = 1.27$ g/cm³ ($Z=2$), $R = 0.052$, $R_w = 0.045$, 205 verfeinerte Parameter.

Zur Umlagerung wurde 2 (meso) drei Stunden einer Temperatur von 140°C ausgesetzt und langsam abgekühlt. Die ¹H-NMR-Auswertung läßt anhand der charakteristischen Vinyl-Absorptionen den Schluß zu, daß danach ausschließlich 3 (d,l) in der sc-Konformation vorliegt ⁶⁾. 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 ^{4b)}.

Das d,l-konfigurierte Cope-System 3, das wir ausgehend von d,l-9 analog synthetisierten, erwies sich als identisch mit dem thermischen Umlagerungsprodukt von 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 3 Cope-Umlagerungen prinzipiell ablaufen ⁴⁾.

Die Folgen der Verklammerung sind also: a) Erschwerung der Umlagerung [bei 2 (meso)] aufgrund der Einschränkung der konformativen Bewegungsfreiheit und b) veränderte Stereochemie der Umlagerung. Untersuchungen von Cope-Systemen ⁷⁾ 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 [°C]: 2 (meso): ab 280 (Zers.); 3 (d,l): ab 120 (Zers.), diese Substanz konnte nicht völlig frei von Nebenprodukten erhalten werden; 9 (meso): 172-175, (d,l): 110; 10 (meso): 172, (d,l): Öl; 11a: 135-138, 11b: 82; 12a: 145-147, 12b: Öl.
 - 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 Zeitschriftentitels 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)