

Valenzisomere des (substituierten) Benzols [*]

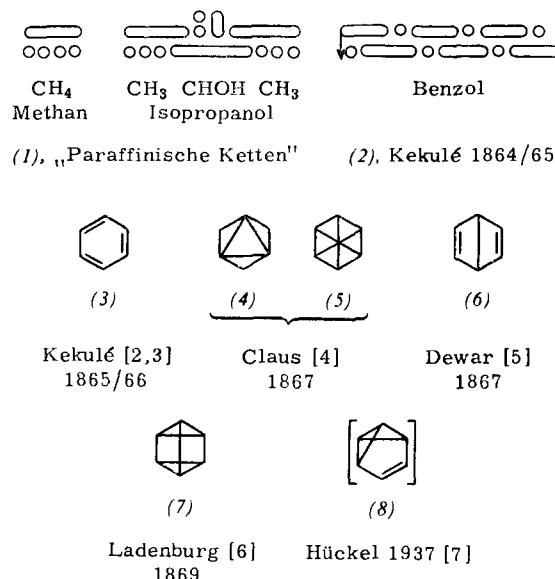
VON DR. H. G. VIEHE

UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, BRÜSSEL (BELGIEN)

Dewar-Benzol, Ladenburg-Benzol (Prisman) und eine Kombination dieser Bindungssysteme (Benzvalen) sind als ebene Grenzstrukturen des Benzols diskutiert worden, ohne daß ihnen physikalische Realität im Sinne isolierbarer Stoffe zukäme. Betrachtet man diese Systeme aber – so wie ihre Autoren dies taten – als räumliche Strukturen, so handelt es sich um chemische Individuen, deren Isolierung (in Form von Derivaten) zum Teil kürzlich gelang. – Benzvalen ist nicht nur ein Valenzisomeres des Benzols, sondern zugleich das Anfangsglied einer zum großen Teil noch hypothetischen Reihe von Molekülen (der Valene), deren Skelettatome bei der Valenzisomerisierung ihre Plätze und Nachbarn tauschen können. Der bekannteste Vertreter dieser Reihe ist das Bullvalen.

Einleitung

Kekulé schrieb das Benzol anfänglich noch mit den gleichen, und heute ungewohnten Formelzeichen, die er für paraffinische Ketten benutzt hatte (1) [1]. Diese erste Formulierung (2) [2] sollte anschaulich sein, aber sie war noch nicht strukturell – oder wie Kekulé sagte: konstitutionell – gemeint. Bald darauf [3] verwendete Kekulé dann die heute geläufige Benzolformel (3) und sah sich schon nach wenigen Jahren mit den zum Teil



[*] Erweiterte Fassung des Vortrags zur Eröffnung der Kekulé-100-Jahres-Ausstellung in Gent am 25. November 1964; vgl. Meded. vlaamse chem. Vereen. 26, 193 (1964) sowie Chem. Engng. News 42, Nr. 49, S. 38 (1964).

[1] A. Kekulé, Liebigs Ann. Chem. 104, 129 (1857); siehe dazu auch H. A. Staab, Angew. Chem. 70, 37 (1958).

[2] A. Kekulé, Bull. Soc. Chim. France 3, 98 (1865) [27. Jan. 1865]. Für historische Hinweise siehe: J. Gillis, Meded. vlaamsche chem. Vereen, 26, 189 (1964).

[3] A. Kekulé, Bull. Acad. roy. Belgique (2) 19, 551 (1865); 11. Mai 1865; Liebigs Ann. Chem. 137, 129 (1866).

[4] A. Claus: Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie. Freiburg 1867, S. 207; vgl. [8].

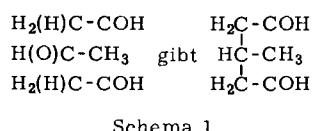
[5] J. Dewar Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1866/1867, 84.

[6] A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 2, 140 (1869); 5, 322 (1872).

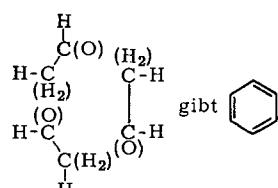
auch strukturell verstandenen Gegenvorschlägen (4)–(7) seiner Zeitgenossen konfrontiert.

1872 setzt sich Kekulé mit diesen Vorschlägen auseinander [8]. Er schließt auf Grund der Gleichwertigkeit der sechs H-Atome die Formeln (4) und (6) aus. Die „gesättigten“ Formeln (5) und (7) stimmen seiner Meinung nach nicht mit dem Brom-Additionsvermögen des Benzols überein. Die Möglichkeit, die Bindungs- systeme von (6) und (7) zu einer Formel (8) zu kombinieren, wird erwähnt, aus Symmetriegründen aber für unwahrscheinlich gehalten und nicht formuliert.

Als *Ladenburg* auf seiner prismatischen Formel besteht [6] und als Argument die Bildung des Benzols aus Acetylen durch räumliche Kondensation benutzt, antwortet *Kekulé*, er könne sich die Acetylen-Trimerisierung eben-sogut in der Ebene vorstellen. Aber er will eine experimentelle Entscheidung versuchen: Analog der ihm bekannten Trimerisierung des Acetons zum Mesitylen, dem Trimethylbenzol, will er Acetaldehyd stufenweise zum Benzol kondensieren. Er folgert: Sollte die stufen-



Schema 1



Schema 2

[7] Als ebene Form diskutiert E. Hückel dieses System: Z. Elektrochem. 45, 752, 760 (1937). Ein Derivat des Tricyclohexens wurde 1964 von uns isoliert und Benzvalen genannt [25]. E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas [14] diskutierten eine derartige Struktur für ein bei der Photoisomerisierung des 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzols erhaltenes Produkt, das aber Dewar-Struktur besitzt. Siehe dazu auch [34] sowie E. E. van Tamelen, Angew. Chem. 77, 759 (1965) und Angew. Chem. internat. Edit. 4, Nr. 9 (1965).

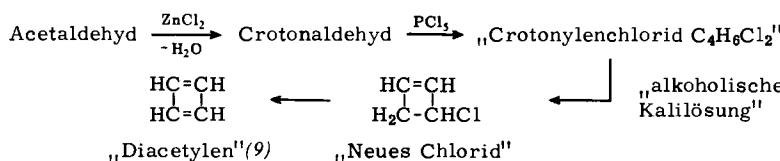
[8] A. Kekulé, Liebigs Ann. Chem. 162, 77 (1872).

weise Aldehyd-Kondensation verzweigte Zwischenprodukte liefern (Schema 1), so ist Ladenburgs Prismenstruktur wahrscheinlicher als die ebene Trienstruktur, die nach Schema 2 entstehen müßte [9a].

Daß Kekulé mit dem empfindlichen, aus zwei Mol Acetaldehyd erhaltenen Crotonaldehyd nicht recht weiterkommt, überrascht uns heute nicht. Und wenn er dann das auch heute noch experimentell ungelöste Problem des Cyclobutadiens [er nennt es „Diacetylen“ (9)] anschneidet so verdient seine experimentelle Resignation zumindest unser respektvolles historisches Interesse [9b]:

„Behandelt man Crotonaldehyd mit Phosphorsuperchlorid, so entsteht ... Crotonylenchlorid ... Bringt man das Crotonylenchlorid mit alkoholischer Kalilösung zusammen, so scheidet sich ... Chlorkalium aus. Der Gedanke lag nahe, daß dabei unter Austritt von Salzsäure das Chlorid C_4H_5Cl gebildet werde, und ich gab mich sogar der Hoffnung hin, aus diesem durch weitere Wegnahme von Salzsäure das vielgesuchte Diacetylen gewinnen zu können.“

„Leider ist mir dieses bis jetzt nicht gelungen. Meine Versuche machen es zwar sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion, wenigstens für einen Teil des Crotonylenchlorids, in dieser Richtung verläuft, aber obgleich ich



über ein Pfund Crotonaldehyd für diese Versuche geopfert habe, so ist es mir doch nicht gelungen, weder das Chlorid C_4H_5Cl , noch das Diacetylen rein darzustellen.“

Aus physikalischen Messungen wissen wir heute, daß das Benzolmolekül eben und symmetrisch gebaut ist [10]. Kekulés Cyclohexatrien-Formel ist dafür die geläufigste Schreibweise geblieben, auch wenn sie, wie Kekulé selbst erkannt hat [8], diesem Sachverhalt nicht gerecht wird.

Nach heutigen Vorstellungen kann eine einzige klassische Kekulé-Formel das Benzol-Molekül nicht vollkommen beschreiben. In erster Näherung genügt die lineare Kombination zweier Cyclohexatrien-Strukturen für die Beschreibung des Benzols im Grundzustand nach der Valenzstruktur-Methode [11]. Eine bessere Annäherung erhält man bei Einbeziehung der drei ebenen Dewar-Strukturen. Die ebenen Ladenburg- und Benzvalen-Strukturen tauchen bei diesen mathematischen Diskussionen auf als überflüssig für die Beschreibung des Benzols im Grundzustand [11]. Wichtig aber ist, daß die Strukturvorschläge von Kekulé (3), Dewar (6), Ladenburg (7) und das Benzvalen (8) als ebene Gebilde nur gedacht werden, ohne daß ihnen physika-

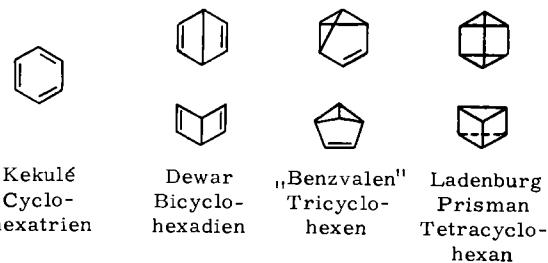
[9] a) [8] S. 91; b) [8] S. 98.

[10] C. K. Ingold 1936 (IR- und Ramanspektren); R. Wierl 1913 (C-C-Abstände durch Elektronenbeugung); V. Schomaker u. L. Pauling 1939 (Röntgenanalyse); Literatur ist zitiert in H. A. Staab: Einführung in die theoretische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 80.

[11] E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931), sowie [7]; Zitate bei L. Pauling, J. chem. Physics 1, 280 (1933), sowie Zitate bei H. A. Staab [10], S. 82 und 84.

lische Wirklichkeit etwa als isolierbaren Einzelstrukturen zukäme.

Versteht man hingegen die Valenzisomeren [12] Formeln im Sinne ihrer Autoren räumlich, so sind sie individuelle Verbindungen, deren Isomerie nur in der unterschiedlichen Anordnung ihrer Valenzen begründet ist (Schema 3).



Schema 3. Die Valenzisomeren des Benzols.

Valenzisomere des Benzols

Auf Grund der Resonanzstabilisierung des ebenen „Kekulé-Benzols“ und infolge ihrer sterischen Spannung sollten die drei nicht-ebenen Valenzisomeren des Benzols

energetisch wenig begünstigt und mehr oder weniger leicht zum ebenen Benzol zu isomerisieren sein. Bis vor drei Jahren kannte man trotz wiederholter Versuche und Diskussionen keine Valenzisomeren des Benzols in Substanz. Dann aber benutzte van Tamelen 1962 ein von Hoogzand und Hübel [13] dargestelltes, sterisch besonders geeignetes Benzolderivat – das 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzol – für eine Photoisomerisierung zum Dewar-Benzol-Derivat [14]. Ein Jahr später folgte vom gleichen Autor eine elegante Synthese des Dewar-Benzols selbst, ebenfalls über ein photochemisch gebildetes Bicyclohexen-Derivat [15]. Und schließlich gelangen kürzlich zwei weitere Synthesen von Dewar-Strukturen: Criegee und Mitarbeitern [16], anscheinend durch Abfangen eines „Cyclobutadien“-Derivates sowie Arnett und Mitarbeitern [17] durch Photoisomerisierung des 1,2,4,5-Tetra-tert.-butylbenzols.

[12] Zum Begriff „Valenzisomerie“ siehe: E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 1 (1963).

[13] C. Hoogzand u. W. Hübel, Tetrahedron Letters 1961, 637.

[13a] E. M. Arnett, M. Strom u. R. A. Friedel, Tetrahedron Letters 1961, 658.

[13b] L. R. C. Barclay, C. E. Milligan u. N. D. Hall, Canad. J. Chem. 40, 1664 (1962); A. W. Burgstahler u. M. O. Abdel-Rahman, J. Amer. chem. Soc. 85, 173 (1963).

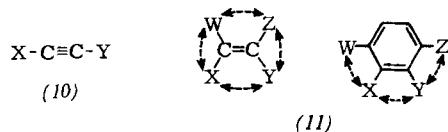
[14] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 84, 3789 (1962).

[15] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).

[16] R. Criegee u. F. Zanker, Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 (1964).

[17] E. M. Arnett u. J. M. Bollinger, Tetrahedron Letters 1964, 3803.

Wir kamen in das Gebiet der Valenzisomeren des Benzols von einem ganz anderen Ausgangspunkt: Seit Jahren interessierten uns die heterosubstituierten Acetylene [18], da sich ihr lineares Bindungssystem (10) infolge des elektronischen Wechselspiels zwischen Dreifachbindung und Heterosubstituenten besonders zum Studium der Substitution an ungesättigten C-Atomen eignet, ohne daß es (wie bei Alkenen und Aromaten) Substituenten-Nahwirkungen (11) geben kann [19].



Entsprechendes gilt für Additionen und vor allem für Cycloadditionen: Bei den linearen heterosubstituierten Acetylenen entscheidet der elektronische Einfluß eines einzigen Heteroatoms über Richtung und Geschwindigkeit solcher Reaktionen. Die genaue Kenntnis dieser theoretisch so einfachen Verbindungsklasse der heterosubstituierten Acetylene ist daher wünschenswert, auch wenn wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit experimentell noch beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden sein werden.

Von den besonders interessanten Acetylenen mit Elementen der 5., 6. und 7. Hauptgruppe als Substituenten war, vor allem durch die Arbeiten von *F. Arens* und seiner Schule, die Klasse der Alkinäther und -thioäther recht gut bekannt [20]. Bis vor kurzem gab es dagegen von den beiden anderen Gruppen, den Fluoralkinen und den Inaminen, nicht einmal die Anfangsglieder. Da diese Verbindungen sehr reaktionsfähig sein mußten, war ihre Synthese nicht nur von theoretischem, sondern auch von präparativem Interesse.

Für unser Thema genügt es, kurz auf das Monofluoracetylen einzugehen, das inzwischen auf mehreren Wegen gut zugänglich geworden ist [21, 22] und durch sein chemisches Verhalten überrascht [21]. Bei nur geringer Acidität des Wasserstoffs ist das Fluoratom leicht zu substituieren, während sich das Chloratom im homologen Chloracetylen nur sehr viel schwieriger ersetzen läßt [21]. Fluoralkine erschienen daher als die geeigneten Ausgangsstoffe zur anionischen Einführung anderer Substituenten, vor allem von Heteroatomen, in Acetylene [23].

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang auch die Synthese des tert.-Butylfluoracetylens, des ersten Ver-

[18] *H. G. Viehe*, „Heterosubstituierte Acetylene“. 1. Mitteil.: Chem. Ber. 92, 1270 (1959); 11. Mitteil.: Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 755 (1964).

[19] *H. G. Viehe*, „Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter cis-Struktur“. 1. Mitteil.: Chem. Ber. 93, 1697 (1960); 6. Mitteil.: Chem. Ber. 97, 602 (1964).

[20] Übersicht: *J. F. Arens*, Advances org. Chemistry 2, 117 (1960).

[21] *H. G. Viehe* u. *E. Franchimont*, Chem. Ber. 95, 319 (1962).

[22] *W. J. Middleton* u. *W. H. Sharkey*, J. Amer. chem. Soc. 81, 803 (1959); *A. S. Jakubowicz*, *K. M. Smirnow* u. *S. S. Dubow*, Chem. Wiss. Ind. (russ.) 4, 551 (1959).

[23] So zum Beispiel Inaminsynthesen über intermediäre Fluoralkine: *H. G. Viehe*, Angew. Chem. 75, 638 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 477 (1963); *H. G. Viehe* u. *M. Reinstein*, Angew. Chem. 76, 537 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 506 (1964).

treters aus der Klasse der Alkylfluoracetylene [24]. Diese nur als Gas oder in Lösung bei niedrigen Temperaturen haltbare Verbindung zeigt wie das Monofluoracetylen [21] ein charakteristisches Infrarot- und Kernresonanzspektrum und ist außerdem durch ihr Molekulargewicht (durch Messung der Gasdichte und massenspektrometrisch bestimmt) und durch die analytischen Daten ihrer Oligomeren definiert.

Oligomerisierung des tert.-Butylfluoracetylens

Das nämlich ist das überraschende am tert.-Butylfluoracetylen: Als Flüssigkeit oligomerisiert es spontan in einer exothermen Reaktion zu Trimeren und Tetrameren [25]. Aus der Trimeren-Fraktion lassen sich zwei der drei nichtaromatischen Valenzisomeren des substituierten Benzols isolieren. Diese Trimeren-Fraktion macht zwei Drittel des gesamten Reaktionsproduktes aus und besteht zu etwa gleichen Teilen aus Derivaten des Dewar-Benzols (12) und der von uns Benzvalen genannten Verbindung (13). Außerdem enthält sie 1 bis 3% einer Verbindung, die auf Grund erster Molekulargewichtsbestimmungen zunächst als Prismen formuliert worden war [25]. Die Röntgenanalyse ergab dann aber eine Elementarzelle mit acht tert.-Butylfluoracetylen-Molekülen, so daß die Prismenformel als fraglich gelten mußte. Nach der Isolierung von mehr Material (ca. 80 mg) zeigte eine neue Molekulargewichtsbestimmung, daß ein Tetramer des tert.-Butylfluoracetylens vorliegt. Die Prismenformel ist also falsch. Eine endgültige Klärung der Struktur sollte die noch nicht abgeschlossene Röntgenanalyse bringen.

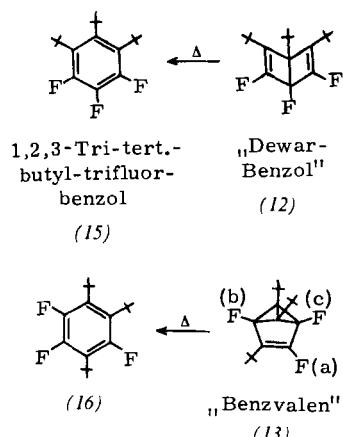
Läßt man diese Oligomerisierung ohne Kühlung und ohne Lösungsmittel geschehen, so erhält man statt des Dewar-Benzols (12) das Aromatisierungsprodukt 1,2,3-Tri-tert.-butyl-trifluorbenzol (15), an dessen Struktur auf Grund des Kernresonanzspektrums und aller anderen Daten kein Zweifel sein kann [24].

Thermische und katalysierte Acetylen-Trimerisierungen sind seit *Berthelot* gut bekannt. Alle bisherige Erfahrung hat gelehrt, daß dabei, anscheinend über ebene Zwischenstufen, ähnlich den Kekuléschen Vorstellungen, aus monosubstituierten Acetylenen Benzolderivate entstehen, deren Substituenten sich in 1,2,4- oder 1,3,5-Stellung befinden [26]. Unser Trimerisierungsprodukt (15) entspricht dagegen einer vorher nie beobachteten 1,2,3-Trimerisierung im Raum, ähnlich wie *Ladenburg* sie sich gedacht hatte, und die *Kekulé* hatte untersuchen wollen [8]. Aber nicht nur die 1,2,3-Anordnung der Substituenten machte die Annahme nicht planarer Zwischenstufen wahrscheinlich, sondern auch das Volumen der Substituenten: Die Raumbeanspruchung der tert.-Butylgruppen macht schon eine ebene Trimerisierung zum 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzol unwahrscheinlich;

[24] *H. G. Viehe*, *R. Merenyi*, *J. F. M. Oth* u. *P. Valange*, Angew. Chem. 76, 888 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 747 (1964).

[25] *H. G. Viehe*, *R. Merenyi*, *J. F. M. Oth*, *J. R. Senders* u. *P. Valange*, Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 755 (1964).

[26] *W. Hübel* u. *C. Hoogzand*, Chem. Ber. 93, 103 (1960).



Dabei erniedrigt die Resonanzstabilisierung die Aktivierungsenergie am stärksten, so daß es nicht mehr verwunderlich ist, daß mit abnehmender Zahl der Doppelbindungen in den Valenzisomeren die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung zum stabileren aromatischen System zunimmt.

Ähnlich ist das Bicyclobutan thermisch stabiler als das Cyclobuten, d. h. die Aktivierungsenergie der Isomerisierung zum 1,3-Butadien ist für das Bicyclobutan um etwa 8 kcal/Mol größer [29]. Schließlich bietet auch das Cuban ein Beispiel thermischer Stabilität für ein doppelbindungsfreies System kondensierter Mikrocyclen [30].

Anders als die durch die Aktivierungsenergien bestimmten Stabilitäten der Valenzisomeren verhalten sich deren Energien im Grundzustand. Hier hat das resonanzstabilisierte,

	Verh. beim Erhitzen	IR C=C	UV	NMR: δ in ppm bez. auf Si(CH ₃) ₄ oder CCl ₃ F I = relative Intensität
(12)	Umlagerung bei 100 °C	5,96 μ	Endabsorption	Protonen: -1,2 (I = 2); -1,12 (I = 1) Fluor: +103 (I = 2); +181 (I = 1)
(13)	Kp bei ca. 140°C/11 Torr (Badtemperatur)	5,98 μ	λ _{max} = 232; 300 mμ ε = 2500; 300	Protonen: Dublett -1,22 (I = 1) Multiplett -1,16 (I = 2) Fluor: 102 (I = 1); Dublett 182 (I = 1) Quadruplett 184 (I = 1)
(15)	Fp = 112–114 °C	6,28 μ	λ _{max} = 209; 228; 266; 319 mμ ε × 10 ⁻³ = 14,7; 19,1; 4,1; 0,79	Protonen: Multiplett -1,45 (I = 2) Singulett -1,39 (I = 1) Fluor: Dublett +127,7 (I = 2) Triplet 154,8 (I = 1)
(16)	Fp = 53–54 °C	6,22 μ	λ _{max} = 201; 238; 297 mμ ε × 10 ⁻³ = 25; 6,6; 1,5	Protonen: ein asymmetrisches Multiplett zentriert bei -1,45 Fluor: Multiplett +102 (I = 1) Doppelmultiplett +132 (I = 1) Doppelmultiplett +135 (I = 1)

eine 1,2,3-Trimerisierung sollte überhaupt nur im Raum möglich sein.

Das gut kristallisierende 1,2,3-Tri-tert.-butyl-trifluorobenzol (15) ist das bisher sterisch am stärksten beanspruchte Benzolderivat. Seine Bildung überraschte um so mehr, als man schon ortho-Di-tert.-butylbenzole für sterisch unmöglich gehalten hatte, bis dann Hoogzand und Hübels [13], sowie Arnett [13a] und später andere [13b] solche Produkte darstellen konnten. Inzwischen wurde auch von Arnett ein Derivat des 1,2,3-Tri-tert.-butylbenzols gefunden [17], dessen sterische Beanspruchung sich wie bei unserer Verbindung unter anderem durch die leichte thermische und photochemische Eliminierung einer tert.-Butylgruppe als Isobutylen anzeigt. Die Isolierung der nicht-aromatischen Valenzisomeren (12) und (13) ist vor allem durch deren begrenzte Stabilität erschwert. Die Temperaturbeständigkeit dieser Verbindungen nimmt vom Dewar-Benzol (12) zum Benzvalen (13) zu [25]. Das war zunächst überraschend. Inzwischen haben wir mit J. F. M. Oth und R. Merényi die Aktivierungsenergien der Isomerisierung zu den aromatischen Systemen [(12) → (15) und (13) → (16)] bestimmt [27]. Die Werte stimmen in etwa mit denen überein, die man erhält, wenn man von der zur Lösung einer C-C-Einfachbindung benötigten Energie die Energie der sterischen Spannung und der Elektronenresonanz (Allyl-Resonanzstabilisierung) abzieht [28].

[27] J. F. M. Oth, R. Merényi u. H. G. Viehe, unveröffentlicht.

[28] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

aromatiche System (3) den niedrigsten Wert und das Prismen wahrscheinlich den höchsten. Solange kalorische Messungen noch ausstehen, ist eine Aussage über die Energien von Dewar-Benzol und Benzvalen im Grundzustand nicht möglich.

Tetra- und Hexaphenylprisman sind als äußerst unbeständige intermediäre Verbindungen postuliert und wahrscheinlich gemacht worden [31]. Ihre Instabilität ist nicht verwunderlich, da die Phenylsubstituenten den Bruch einer C-C-Bindung im Prismengerüst durch Resonanzstabilisierung des entstehenden Benzylradikals erleichtern dürften. Prismane mit aliphatischen Substituenten, bevorzugt solchen, die sterisch stabilisierend wirken, sollten das nächste Synthesenziele sein.

Aus Abfangreaktionen bei der Oligomerisierung des tert.-Butylfluoracetylens in Styrol oder Acrylnitril (ohne Polymerisierung dieser Olefine!) wissen wir, daß die Oligomerisierung über dimere Zwischenstufen verläuft [27]. In einem achtfachen Überschuß an Styrol oder Acrylnitril erhält man nämlich Verbindungen aus zwei Mol der Acetylen- und einem Mol der Olefin-Komponente in Ausbeuten bis zu 80 %. Die Bildung der Tetrameren wird völlig unterdrückt, während Trimere den Rest ausmachen. Auch dieser Restanteil enthält die Derivate des Dewar-Benzols (12) und des Benzvalens

[28a] Siehe dazu auch W. N. Lipscomb, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 18, S. 20.

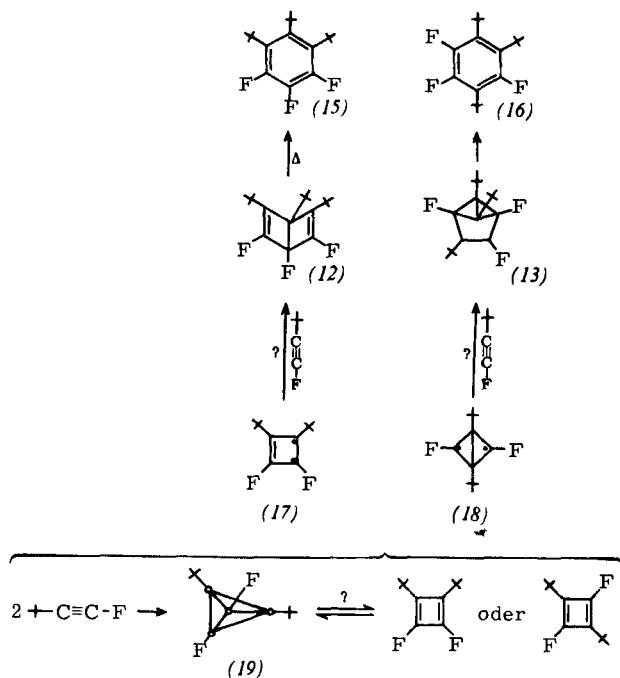
[29] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, Trans. Faraday Soc. 61, 90 (1965).

[30] P. E. Eaton u. T. W. Cole, J. Amer. chem. Soc. 86, 3157 (1964).

[31] R. Breslow u. P. Gal, J. Amer. chem. Soc. 81, 4747 (1959); R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, S. 243.

(13) etwa im gleichem Mengenverhältnis wie es nach der ungestörten Trimerisierung des tert.-Butylfluoracetylens gefunden wird. Ohne hier auf die noch nicht sicheren Strukturen der Abfangprodukte einzugehen, sei gesagt, daß es sich wahrscheinlich um kondensierte Bicyclobutan-Derivate (analog dem Benzvalen) handelt.

Damit führen die Valenzisomeren des Benzols zu den Valenzisomeren des Cyclobutadiens [28a]. Unsere Trimeren (12) und (13) lassen sich formal am einfachsten aus den diradikalischen Cyclobutadien- und Bicyclobutan-Formen (17) und (18) ableiten, die den Grenzformeln Cyclobutadien und Tetrahedran entsprechen. Sterisch erscheint eine Tetrahedranstruktur mit zwei tert.-Butylgruppen und zwei Fluoratomen energetisch günstiger als das entsprechende ebene Cyclobutadien-Derivat mit 1,2-ständigen tert.-Butylgruppen. Außerdem würde eine intermediäre Tetrahedranstruktur (19) durch die im Schema 4 gezeichnete Möglichkeit der Einebnung zu einem 1,2- oder 1,3-Cyclobutadien-Derivat die nebeneinander ablaufenden „Kopf-Kopf“- und „Kopf-Schwanz“-Trimerisierungen in einfacher Weise erklären. Das hypothetische Reaktionsbild (Schema 4) faßt diese Vorstellungen zusammen. Dabei ist der Bildungsweg des Prismans noch offen: es könnte über ein angeregtes Dewar-Benzol oder über ein Cyclobutan-Tetraradikal entstehen. Auch die Alternativen der Teträmerbildung durch Kondensation von „Dimer + Dimer“ oder „Trimer + Monomer“ sind noch offen.

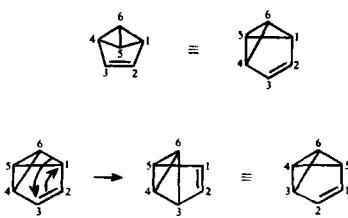


Schema 4. Möglicher Verlauf der Bildung der Dewar-Benzol- und Benzvalen-Derivate (12) und (13) aus tert.-Butylfluoracetylen.

Die Klasse der Valene

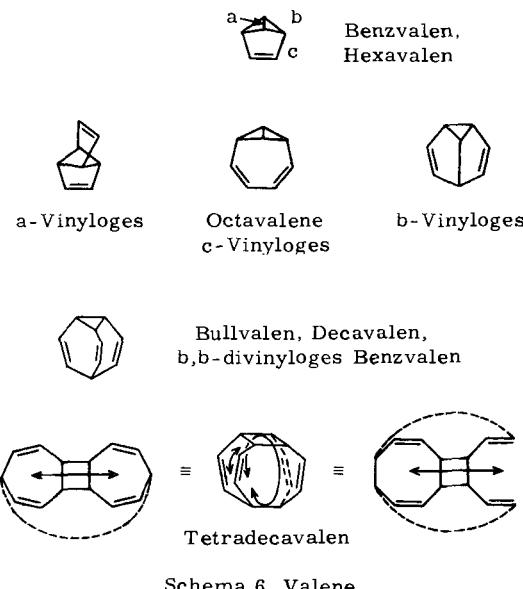
Die Bezeichnung „Benzvalen“ für die Verbindung (13) [25] sollte zwei Vorstellungen zum Ausdruck bringen. Einmal ist die Verbindung ein Benzol-Valenzisomeres, zum anderen aber ist sie das Anfangsglied in der hypothetischen Reihe der Valene.

Denkt man sich die Atome des Benzvalens wie im Schema 5 numeriert, so kann ein Valenzwechsel zwischen der Doppelbindung und den Cyclopropanringen die relative Lage und Verknüpfung der Gerüst-C-Atome ändern, ohne daß dadurch ein neues Molekül entstünde.



Schema 5. Benzvalen-Isomerisierungen

Wiederholen sich solche Valenzisomerisierungen oft genug, so müssen sich die Atome, die im Schema 5 als 1–6 bezeichnet sind, schließlich statistisch über das ganze Molekül verteilen. Doering hat ähnliche Vorstellungen für das Bullvalen entwickelt [28]. Auch die Vinylogenen des Benzvalens (Schema 6) sollten ein derartiges Verhalten zeigen.



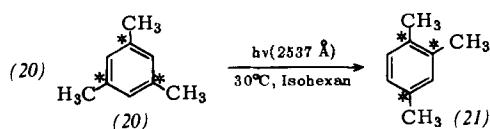
Schema 6. Valene

Es gibt im Benzvalen drei Typen von Einfachbindungen, die im Schema 6 durch Buchstaben gekennzeichnet worden sind. Öffnet man diese Bindungen und schiebt jeweils zwei C-Atome mit einer neuen Doppelbindung ein, so erhält man drei Vinylogen, die als Octavalene zu bezeichnen wären. Erneutes Einschieben einer Vinylengruppe in die Octavalene führt zu einer Reihe von Decavalenen, von denen das für Valenzisomerisierungen sterisch und elektronisch optimale Bullvalen erst kürzlich bekannt und berühmt geworden ist [28, 32]. Unter den höheren vinylogen Valenen nimmt das hypothetische Tetradevalen eine Sonderstellung ein. Ähnlich wie beim Bullvalen eine Valenzisomerisierung zwischen zwei Doppelbindungen und einem Cyclopropanring stattfindet, würde beim Tetradevalen formal ein Cyclobutanring in einem in sich geschlossenen Band wandern, das von den beiden durch drei Einfachbindungen

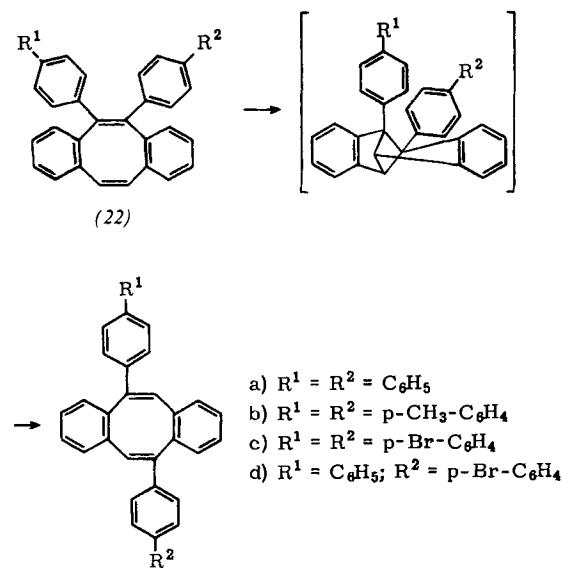
[32] G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).

verknüpften Cycloheptadien-Ringen gehalten wird. Quer zu diesem Band wäre außerdem eine Valenzisomerisierung unter Auflösung des Vierringes und Bildung eines Dreiringes möglich, die aber zu einem andersartigen Molekül führt.

Zumindest für das Benzol gibt es neuerdings Hinweise für eine Realität dieser Ideen. Bestrahlt man nämlich o-Xylo mit UV-Licht, so bildet sich ein photostationäres Gleichgewicht mit den meta- und para-Isomeren [33].



Ähnlich erhält man aus 1,2,3-Trimethylbenzol (20) bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht 1,2,4-Trimethylbenzol (21). Hier ließ sich durch ^{14}C -Markierung zeigen, daß sich die Methylgruppen nicht am unveränderten Benzolring verschieben [34]. Wenn aber die Bindungen zwischen Ringatomen und Methylgruppen während der Photoisomerisierung erhalten bleiben, so müssen Valenzisomere des Benzols an dieser Umlagerung beteiligt sein. Eine Benzvalenzstruktur, die formal einer angeregten Dewarbenzol-Struktur gleichkommt, böte eine einfache Erklärung, die auch die Autoren benutzen. Dabei bleibt die Frage, warum die Isomere im photostationären Gleichgewicht ungleichmäßig verteilt sind, solange offen, als man den Substituenteneinfluß auf die Isomerisierung nicht kennt. Im unsubstituierten Benzol sollten sich die C-Atome unter den Bedingungen der Valenzisomerisierung statistisch verteilen. Ähnlich wären kürzlich beobachtete Photoisomerisierungen von



[33] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 86, 2307 (1964).

[34] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown u. Shü Shu Yan, J. Amer. chem. Soc. 87, 675 (1965).

tert.-Butylbenzolen leicht zu erklären [17, 35]. Auch in der Reihe der Octavalene gibt es einige Hinweise auf derartige Valenzisomerisierungen [36]. Beispielsweise unterliegt das Cyclooctatetraen-Derivat (22) unter relativ milden Bedingungen einer Valenzisomerisierung, welche die Entdecker über ein a-vinyloges Octavalen formuliert haben. Ob auch die Jacobsen-Umlagerung, die nach neuen Befunden radikalisch verläuft [37], so zu deuten ist, bleibt abzuwarten. Auch die Photoisomerisierung von Indazol zum Benzimidazol [38] verdient in diesem Zusammenhang Aufmerksamkeit.

Zusammenfassung

- Während tert.-Butylchloracetylen bei 150 °C über längere Zeit stabil ist, oligomerisiert tert.-Butylfluoracetylen schon unterhalb 0 °C in exothermer Reaktion. Qualitativ besteht somit eine Analogie zum Verhältnis zwischen Tetrafluor- und Tetrachloräthylen sowie zwischen Vinylidenfluorid und -chlorid.
- Die Oligomerisierung des tert.-Butylfluoracetylens verläuft über Dimere, wie die Abfangreaktionen mit Styrol oder Acrylnitril zeigen. Daß dabei keine Olefinpolymerisierung eintritt, macht freie radikalische Zwischenstufen unwahrscheinlich, auch wenn sie als Grenzformeln zur Beschreibung des Reaktionsbildes verwendet werden.
- Aus den Dimeren entstehen Produkte, deren Bildung formal durch die Annahme intermedierärer diradikalischer Grenzstrukturen des Cyclobutadiens und des mit diesem valenzisomeren Tetrahydrons erklärt werden kann.
- Die Stabilität (ausgedrückt durch die Aktivierungsenergie der Isomerisierung zum aromatischen System) der nichtaromatischen Valenzisomeren des Benzols nimmt mit abnehmender Zahl der Doppelbindungen zu.
- Das vinyloge Benzvalen lässt sich als Anfangsglied einer hypothetischen, homologen Reihe der Valene verstehen, wenn man diese als Verbindungen definiert, deren Valenzisomerisierung zur gegenseitigen Verlagerung von Skelettatomen führt. Ein Beispiel dafür ist das Bullvalen, das als Decavalen Bestandteil dieser Reihe ist.

Für wertvolle Diskussionen oder praktische Mithilfe danke ich den Herren A. Bothner-By, J. H. Block, E. H. Braye, S. Y. Delavarenne, R. H. Gillette, C. Hoogzand, A. Halleux, R. G. Merényi, P. L. Moentack, C. H. Monssebois, J. F. M. Oth, J. R. Senders, P. Valange und R. B. Woodward.

Eingegangen am 31. Mai 1965 [A 462]

[35] A. W. Burgstahler u. P. Chien, J. Amer. chem. Soc. 86, 2940, 528 (1964).

[36] M. Stiles u. C. Burkhardt, J. Amer. chem. Soc. 86, 3396 (1964).

[37] F. Bohlmann u. J. Riemann, Chem. Ber. 97, 1515 (1964).

[38] H. Tiefenthaler, W. Dörschelen, H. Goth u. H. Schmid, Tetrahedron Letters 1964, 2999.