

УДК 542.952.1

## МОЛЕКУЛЫ С БЫСТРОЙ И ОБРАТИМОЙ ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ

(Молекулы с флюктуирующими связями) \*

*Г. Шредер, Ж. Ф. М. От и Р. Мерени*

К соединениям с быстрой и обратимой валентной изомеризацией [с флюктуирующими циклопропильными и (или) двойными связями] отнесены только такие, у которых среднее время жизни валентных изомеров при  $0^\circ$  составляет максимально  $\sim 100$  сек. При этом максимальная энергия активации миграции связи составляет 20 ккал/моль. Быструю и обратимую миграцию связей едва ли можно обнаружить химическими методами. Доказать ее удается с помощью ЯМР спектроскопии, поскольку время, в течение которого протон занимает положение с данным магнитным окружением, оказывает большое влияние на ЯМР спектр. К молекулам с флюктуирующими связями относятся, например, циклооктатетраен и некоторые его производные, ненасыщенные семичленные циклические системы, гомотропилиден, мостиковые гомотропилиденовые структуры, бульвален и замещенные бульвалены. Последний класс является особенно интересным, так как в этом случае атомы углерода непрерывно меняют свое положение и соседей.

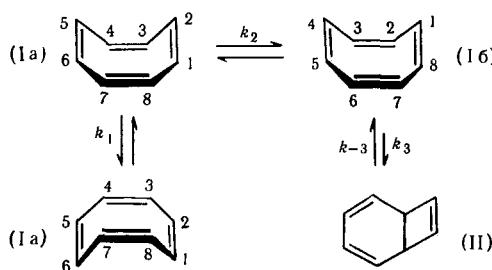
### I. ВВЕДЕНИЕ

Чтобы привести в соответствие эквивалентность всех шести углеродных атомов бензола с его циклогексатриеновой формулой, Кекуле<sup>1-3</sup> принял, что «один и тот же атом углерода в определенный момент связан двойной связью с одним из соседних углеродных атомов, а в следующий момент — с другим соседним атомом углерода»<sup>1-3</sup>. Таким образом, согласно представлениям Кекуле, связи в бензоле постепенно перемещаются, т. е. осциллируют или флюктуируют. Сейчас известно, что эта попытка объяснения Кекуле несостоятельна. Действительная структура бензола лежит между двумя фиктивными граничными циклогексатриеновыми структурами;  $\pi$ -электроны бензола делокализованы. Однако основной постулат Кекуле об эквивалентности всех шести углеродных атомов бензола справедлив.

Теория осцилляции Кекуле становится теперь снова актуальной, поскольку она позволяет описать поведение молекул с флюктуирующими связями. Эти молекулы, в отличие от бензола, имеют постоянно локализованные электроны связей. Скачкообразное перемещение электронов связей происходит лишь за счет валентной изомеризации, под которой понимают перестройку  $\pi$ - или  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов, связанную с изменениями межатомных расстояний и углов связей без перемещения атомов или атомных групп<sup>4</sup>. Валентная изомеризация представляет собой практические некатализируемую и независящую от растворителя внутримолекулярную перегруппировку, которая зависит лишь от температуры; кинетика превращения подчиняется закону первого порядка. Она относится к типу реакций «без механизма»<sup>5</sup>.

\* Angew. Chem., 77, 774—784 (1965). Перев. с нем. С. П. Колесникова под ред. О. М. Нефедова.

Из большого числа молекул, которые подвержены валентной изомеризации, будут выбраны только такие, у которых это явление происходит быстро и обратимо. Здесь сообщается только о молекулах, у которых средняя продолжительность жизни валентных изомеров при 0° не превышает величину порядка 100 сек. и энергия активации  $\Delta E^*$  процесса изомеризации не более 20 ккал/моль. Этот произвольный выбор объясняется использованием в качестве метода доказательства ЯМР спектроскопии. О таких молекулах можно также сказать, что их связи флюктуируют. Это будет пояснено на примере циклооктатетраена (I):



Для этого соединения следует различать три типа изомеризации, кинетические данные которых приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Кинетические данные изомеризации циклооктатетраена<sup>6-9</sup> ( $k$  — константа скорости реакции,  $\Delta E^*$  — энергия активации,  $\Delta t$  — время жизни)

Структура	$\Delta t$ при 0°, сек	Тип изомеризации	$k$ при 0°, $\text{сек}^{-1}$	$\Delta E^*$ , ккал/моль
I *	$1,7 \cdot 10^9$	Инверсия кольца $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ia}$	$k_1 \approx 10^{**}$	—
Ia или Ib	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Валентная изомеризация $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$	$k_2 = 70$	13,7
II	$1,1 \cdot 10^8$	Валентная изомеризация $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$	$k_3 = 6 \cdot 10^{-10}$ $k_{-3} = 9,1 \cdot 10^{-4}$	27,2 18,7

\* Атомы углерода не помечены.

\*\* Примерный порядок значений  $k_1$ , выведен из определений, проведенных для замещенного циклооктатетраена (XV) (см. раздел III, 1).

1. Инверсия кольца  $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ia}$  (см. раздел III, 1) происходит вследствие вращения вокруг ординарных C—C-связей. Здесь отсутствует перегруппировка электронов связей, поэтому процесс не является валентной изомеризацией.

2. Реакция  $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$  (см. раздел III, 1), напротив, характеризуется обратимой миграцией связей с участием всех четырех двойных связей<sup>6</sup>. Молекулярная структура остается при этом неизмененной. Однако если индивидуализировать (пронумеровать) углеродные атомы, то структуры (Ia) и (Ib) становятся уже различными. Оба валентных изомера обладают одинаковой энергией и имеют одинаковое время жизни  $\Delta t_{\text{Ia}}$ , которое составляет  $\sim 1,4 \cdot 10^{-2}$  сек. при 0°. Таким образом, согласно нашему произвольно принятому условию, мы имеем здесь пример быстрой и обратимой валентной изомеризации.

3. Исходя из типа реакции, нет существенной разницы между изомеризацией  $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$  и динамическим равновесием циклооктатетраена с би-

цикло-[4,2,0]-октатриеном-2,4,7 (II)<sup>7-9</sup>. Здесь мы также имеем дело с обратимой (константа равновесия  $k = [\text{II}]/[\text{I}] \approx 10^4$ ), но не быстрой валентной изомеризацией, так как время жизни II и I (атомы углерода не помечены) при 0° составляет более, чем 100 сек. (см. табл. 1).

## II. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Молекулы с флюктуирующими связями едва ли можно распознать химическим путем. Простейшим и наилучшим способом доказательства является ЯМР спектроскопия. Время жизни  $\Delta t$  одной структуры или время, в течение которого определенный протон занимает положение с данным магнитным окружением, оказывает сильное влияние на ЯМР спектр.

В ИК и УФ спектроскопии разница энергии ( $\Delta E = h\Delta\nu$ ) между отдельными полосами поглощения настолько велика, что даже для структур с очень малым временем жизни получают спектр всех возможных состояний. Химические сдвиги в ЯМР спектрах, напротив, соответствуют очень малым различиям в энергиях. Согласно принципу ширины пиков, измерение малых различий в энергиях требует известного интервала времени. Из этого следует, что время жизни  $\Delta t$  определенного соединения играет в ЯМР спектроскопии важную роль. Произведение  $\Delta t \cdot \Delta\nu$  является определяющей величиной для ЯМР спектра динамической системы, причем  $\Delta\nu$  (в  $\text{гц}$ ) =  $\nu_A - \nu_B$ ;  $\nu_A$  и  $\nu_B$  — химические сдвиги одного и того же протона в двух валентных изомерах<sup>16</sup>.

Молекулы с флюктуирующими связями имеют зависящие от температуры ЯМР спектры при выполнении двух условий:

### 1. Константа скорости валентной изомеризации

должна лежать в нужном интервале величин, а именно должно выполняться следующее условие:  $10^{-3} < \Delta t \cdot \Delta\nu < 10$  или  $10^{-3} < k^{-1} \cdot \Delta\nu < 10$ .

2. Валентные изомеры, находящиеся в динамическом равновесии друг с другом, должны иметь одинаковую структуру (константа равновесия  $k = 1$ ) или в случае различных структур существовать в еще сравнимых концентрациях (константа равновесия  $k < 20$ ).

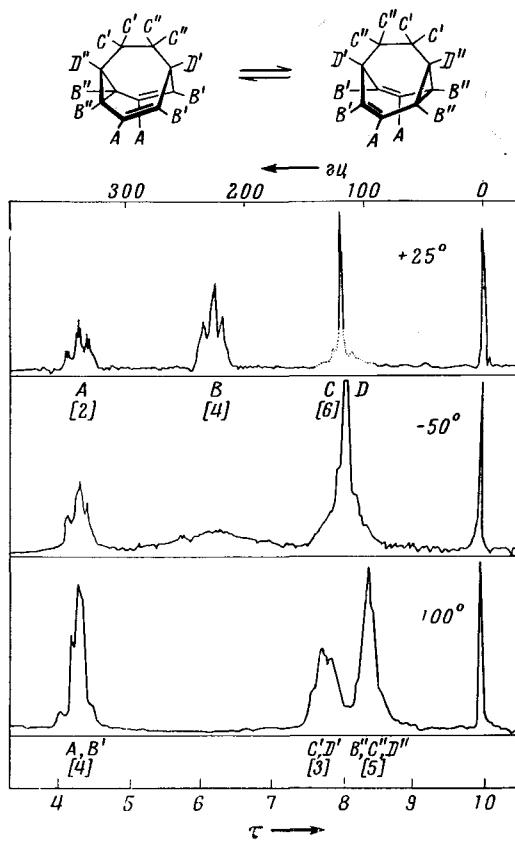


Рис. 1. ЯМР спектр дигидробульвалена (трицикло-[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]-декадиена-2,7)<sup>11</sup>. Числа в квадратных скобках указывают относительную интенсивность сигналов. Чувствительность прибора во время снятия спектра варьировалась в определенных пределах. Внутренний стандарт — тетраметилсилан

Температурная зависимость ЯМР спектров на примере трицикло-[3,3,2,0<sup>4,6</sup>]-декадиена-2,7 (дигидробульвалена)<sup>11</sup> показана на рис. 1. У этой молекулы валентные изомеры структурно одинаковы. Однако, если пометить (обозначить) атомы углерода (или водорода), то обе структуры, находящиеся в динамическом равновесии, будут различаться между собой (м. рис. 1).

Если рассматривать, например, один из четырех атомов водорода В, то видно, что в одном валентном изомере он является циклопропильным, а в другом — олефиновым атомом водорода. При температуре около  $-100^\circ$  среднее время жизни отдельных изомеров столь велико ( $\Delta t \cdot \Delta v > 10$ ), что ЯМР спектр имеет сравнительно узкие сигналы, которые характеризуют отдельные положения протонов. Можно сказать, что спектр соответствует теперь структурной формуле.

При уменьшении среднего времени жизни  $\Delta t$  за счет повышения температуры ( $10 > \Delta t \cdot \Delta v > 10^{-3}$ ) наблюдают, например для протонов В, сначала размытые сигналы, которые расширяются больше и больше и затем сливаются в один широкий сигнал. При  $-50^\circ$  наблюдается только один максимум.

При ускорении валентной изомеризации путем дальнейшего нагревания ЯМР спектр снова показывает узкие сигналы ( $\Delta t \cdot \Delta v < 10^{-3}$ ). Теперь пары протонов, ставшие в результате быстрой и обратимой валентной изомеризации одинаковыми, показывают средние значения их химических сдвигов и констант спин-спинового расщепления. Так, например, при  $+25^\circ$  наблюдается ясно выраженный сигнал с серединой при  $\tau = 6,32$  м. д., который соответствует всем четырем протонам В.

Следовательно, при повышенных температурах ЯМР спектр отражает динамическое состояние (валентную изомеризацию), а при низких температурах — статическое состояние, т. е. структуру соединения с флюктуирующими связями.

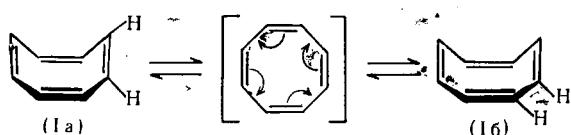
Кинетические данные валентной изомеризации могут быть определены из формы ЯМР сигнала при различных температурах<sup>10</sup> (например, см. табл. 3).

### III. ИЗВЕСТНЫЕ МОЛЕКУЛЫ С ФЛУКТУИРУЮЩИМИ СВЯЗЯМИ

В последнее время стало известно большое число молекул с флюктуирующими связями. К ним относятся циклооктатетраен (I) и некоторые его производные — такие, как (III), (XIV), (XV), (XVII), некоторые ненасыщенные семичленные циклические системы — такие, как IV $\rightleftharpoons$ V, XXIII $\rightleftharpoons$ XXIV, бицикло-[5,1,0]-октадиен-2,5 (VI), называемый также гомотропилиденом, мостиковые гомотропилиденовые системы типа VII, VIII $\rightleftharpoons$ IX, X, XI $\rightleftharpoons$ XII, а также бульвален (XLVI) и некоторые его производные (см. схему 1, стр. 997).

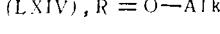
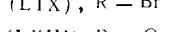
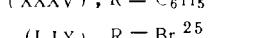
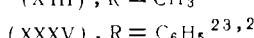
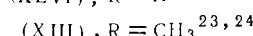
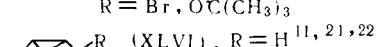
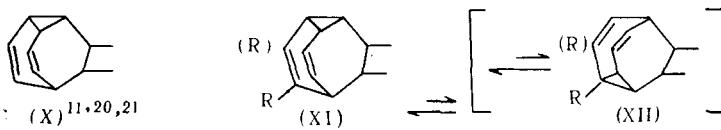
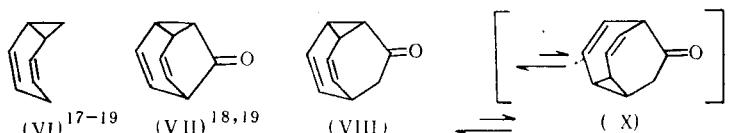
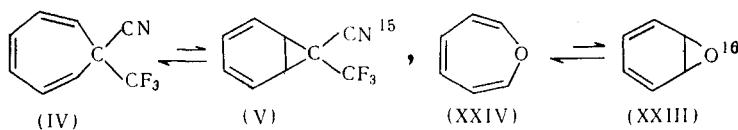
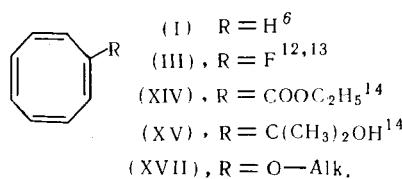
#### 1. ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Флюктуация связей в циклооктатетраене была недавно обнаружена Анетом<sup>6</sup> и Робертсон<sup>12, 13</sup> с помощью ЯМР спектроскопии. C<sup>13</sup>-сателлиты в спектре протонного резонанса этого соединения, возникающие в результате спин-спинового взаимодействия атомов водорода с природным циклооктатетраеном-C<sup>13</sup>, изменяются с температурой. Из температурной зависимости спектра может быть найдена константа скорости  $k$  для быстрой и обратимой валентной изомеризации Ia $\rightleftharpoons$ Ib. Свободная энергия активации составляет при  $-10^\circ \sim 13,7$  ккал/моль<sup>6</sup>. Вероятно, что валентная изомеризация протекает через планарное переходное состояние:

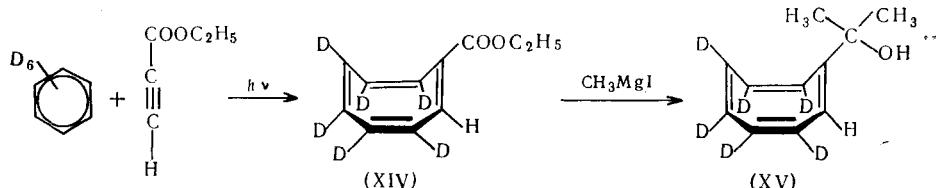


Связи восьмичленного цикла флюктуируют также и в замещенных циклооктатетраенах. Так, резонансный сигнал фтора во фторциклооктатетраене (III) резко изменяется в интервале температур между комнатной и  $-65^{\circ}$ . Свободная энергия активации валентной изомеризации этого соединения составляет при  $-33^{\circ} \sim 12$  ккал/моль<sup>12, 13</sup>.

### CXEMA 1

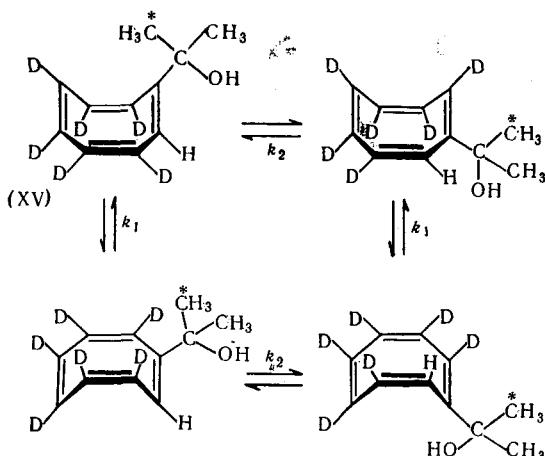


Анет и сотрудники<sup>14</sup> получили производные (XIV) и (XV):



Из температурной зависимости ЯМР спектров протонов  $H^1$  при дополнительном облучении на частоте дейтерия были получены кинетические

данные перемещения связей  $k_2$  для соединений (XIV) и (XV) и инверсии кольца  $k_1$  для соединения (XV) (звездочка у одной из метильных групп соединения (XV) подчеркивает неравноценность обеих метильных групп сго). Это дополнительное облучение упрощает резонансный сигнал каждого отдельного протона циклооктатетраена вследствие исключения H/D спин-спинового взаимодействия:



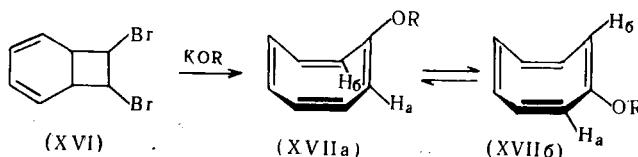
Из данных табл. 2 следует, что константа скорости миграции связей в эфире циклооктатетраенкарбоновой кислоты (XIV) больше, чем в циклооктатетраенилдиметилкарбиноле (XV), и что в случае соединения (XV) инверсия цикла требует меньше свободной энергии активации, чем миграция связей.

ТАБЛИЦА 2

**Кинетические данные для миграции связей  $k_2$  и инверсии цикла  $k_1$  в соединениях (XIV) и (XV).  $k$  — константа скорости,  $\Delta F^*$  — свободная энергия активации,  $\Delta S^*$  — энтропия активации,  $\Delta H^*$  — энталпия активации**

Соединение	Температура, °C	Реакция	$k$ , сек <sup>-1</sup>	$\Delta F^*$ , ккал/моль	$\Delta H^*$ , ккал/моль	$\Delta S^*$ , кал·моль <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup>
XIV	40	$k_2$	126	15,3	12,8	-8,0
	41	$k_2$	5,4	17,4	15,4	-6,3
	-2	$k_2$	0,1	17,1		
	-2	$k_1$	7,8	14,7		

Циклооктатетраенилалкиловые эфиры (XVII), которые получают из дигидрофлуорана (XVI) и алкоголятов калия, также обладают зависимыми от температуры ЯМР спектрами. Резонансный сигнал протона  $H_a$  в соединениях (XVIIa) при низкой температуре четко отличается от сигналов остальных протонов восьмичленного цикла. При более высоких температурах  $H_a$  и  $H_b$  не различаются методом ЯМР. Эти экспериментальные данные доказывают существование для циклооктатетраенилалкиловых эфиров быстрой и обратимой валентной изомеризации  $XVIIa \rightleftharpoons XVIIb$ :

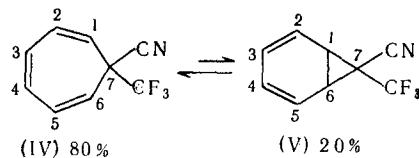


где  $R = CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3$ .

## 2. Ненасыщенные семичленные циклические системы

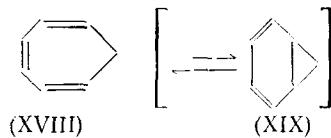
### а. Циклогептатриен — норкарадиеновое производное

Вопрос, связана ли пара циклогептатриен — норкарадиен друг с другом быстрой и обратимой валентной изомеризацией, был положительно решен Цыганеком<sup>15</sup> на примере 7-циан-7-трифторметильных производных IV  $\rightleftharpoons$  V. Этот аддукт циантрифторметилкарбена и бензола показывает зависимые от температуры ЯМР спектры.

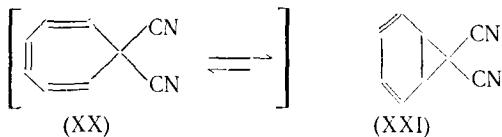


Валентные изомеры (IV) и (V) имеют различные структуры. Поскольку константа равновесия в этом случае имеет значение  $\sim 4$ , удается с помощью ЯМР спектров обнаружить быструю и обратимую валентную изомеризацию. ЯМР спектр протонов  $^1\text{H}$  при комнатной температуре содержит сложный мультиплет между  $\tau = 3,2$  и  $3,8$  м. д. (протоны у атомов C-2,3,4 и -5) и дублет с серединой при  $\tau = 5,3$  м. д. (протоны у атомов C-1 и -6). Этот дублет расширяется при понижении температуры и в конечном счете дает два новых сигнала: дублет при  $\tau = 4,60$  м. д. (протоны при атомах C-1 и -6 в (IV)) и довольно широкий синглэт с  $\tau = 7,01$  м. д. (протоны при атомах C-1 и -6 в (V)), площади которых относятся друг к другу как 4 : 1.

Измерения ЯМР спектров циклогептатриена (XVIII) при различных температурах не обнаруживают присутствия норкарадиена (XIX)<sup>26, 27</sup>:



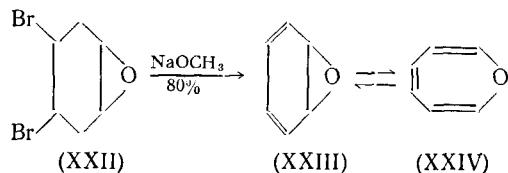
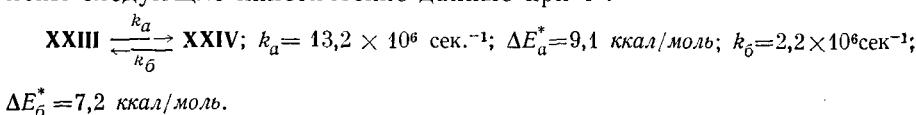
На основании данных Цыганека можно принять, что здесь тоже проекает валентная изомеризация, но циклогептатриеновая форма практически достигает 100%. В случае 7,7-дицианпроизводного равновесие, напротив определяется почти исключительно норкарадиеновой структурой (XXI)<sup>28</sup>:



### б. Оксепин — окись бензола

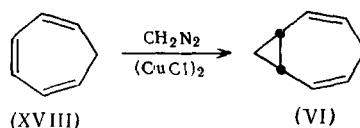
Фогель Бёлль и Гюнтер<sup>16</sup> нашли, что при дегидрогалогенировании 1,2-эпокси-4,5-дигромциклогексана (XXII) с очень хорошим выходом образуется окрашенный в оранжевый цвет продукт нефенольного типа. Снятые при различных температурах ЯМР спектры указывают на быструю и обратимую валентную изомеризацию между оксепином (XXIV) и окисью бензола (XXIII). Константа равновесия, как оказалось, зависит от температуры и, как показали исследования УФ спектров, также от растворителя. Исходя из полуширины сигнала  $\alpha$ -протонов были определены

лены следующие кинетические данные при 0°:

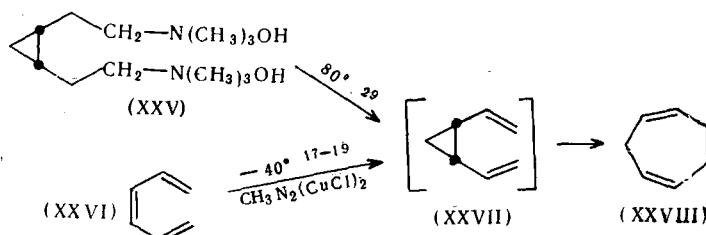


в. Гомотропилиден (бицикло-[5,1,0]-октадиен-2,5)

Из циклогептатриена (XVIII) и диазометана наряду с другими продуктами образуется бицикло-[5,1,0]-октадиен-2,5 (VI), называемый также гомотропилиденом<sup>17-19</sup>:

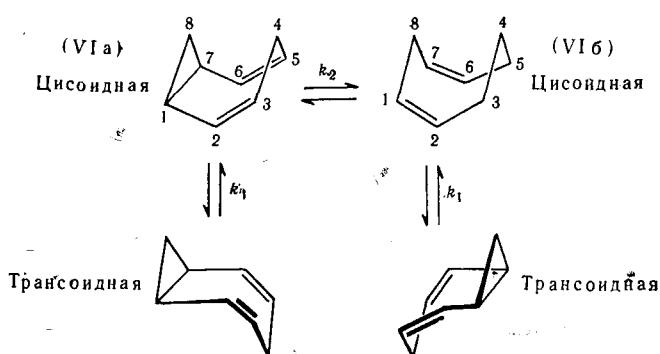


Гомотропилиден содержит *cis*-1,2-дивинилциклопропановую группировку. Попытки получить 1,2-дивинилциклопропан были предприняты как Фогелем, Оттом и Гайеком<sup>29</sup>, так и Дёрингтом и Ротом<sup>17-19</sup>. Однако вместо него образовывался циклогептадиен-1,4 (XXVIII) — валентный изомер соединения (XXVII):



Образование соединения (XXVIII) авторы объясняют промежуточным участием *цис*-1,2-дивинилциклопропана (XXVII), который, вероятно, претерпевает чрезвычайно быструю перегруппировку Коупа. Энергия активации для валентной изомеризации **XXVII**→**XXVIII** значительно уменьшается вследствие *цис*-расположения обеих винильных групп при трехчленном цикле. Геометрия переходного состояния уже предусмотрена в основном состоянии<sup>19, 29</sup>. *Транс*-изомер не обладает этой благодатной для изомеризации геометрией<sup>4</sup> и может быть выделен. Он перегруппировывается в соединение (XXVIII) только при 190°.

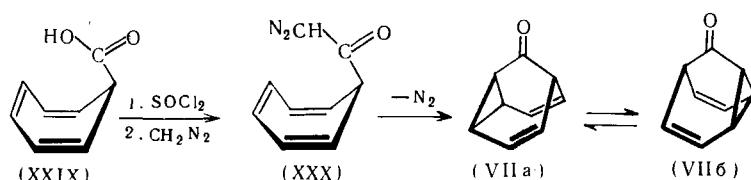
Соединение (XXVII) очевидно уже при  $-40^\circ$  имеет настолько незначительное время жизни, что оно не может быть выделено<sup>19</sup>. Если обвинильных группы в соединении (XXVII) связывают метиленовой группой, то приходят к гомотропилидену (VI). Валентная изомеризация не изменяет структуру соединения (VI). Однако, если пронумеровать атомы углерода (или водорода), то обе находящиеся в динамическом равновесии структуры (VIa) и (VIb) отличаются друг от друга.



Температурная зависимость ЯМР спектров позволяет отнести гомотропилиден к группе молекул с быстрой и обратимой валентной изомеризацией. На динамическое равновесие между обеими валентно-изомерными структурами накладывается равновесие между двумя конформационными изомерами (цисоидным и трансоидным). Это затрудняет определение кинетических данных валентной изомеризации на основании ЯМР спектров этого соединения.

#### г. Мостиковые гомотропилиденовые системы типа (VII)

Из циклогептатриенкарбоновой-7 кислоты (XXIX) через хлорангидрид по реакции с диазометаном образуется диазокетон (XXX), который при отщеплении азота переходит в трицикло-[3,3,1,0<sup>4,6</sup>]- nonадиен-2,7-он-9 (VII)<sup>18, 19</sup>.

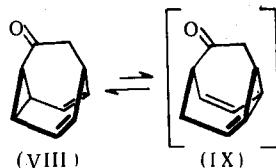


Из соединения (VII) при восстановлении гидразингидратом в смеси диэтиленгликоль/КОН наряду с другими продуктами образуется трицикло-[3,3,1,0<sup>4,6</sup>]- nonадиен-2,7. Кинетические данные для быстрой и обратимой валентной изомеризации этого соединения имеют следующие значения:  $\Delta E^* = 8,76 \text{ ккал/моль}$ ,  $k$  при  $-80^\circ = 8016 \text{ сек.}^{-1}$ .

В трициклическом кетоне (VII) цисоидная конформация гомотропилидена фиксирована за счет карбонильного мостика. Это соединение претерпевает обратимую и чрезвычайно быструю валентную изомеризацию. ЯМР спектр этого соединения (VII) при охлаждении до  $-30^\circ$  остается почти неизменным. Пары протонов, ставшие одинаковыми вследствие валентной изомеризации  $\text{VIIa} \rightleftharpoons \text{VIIb}$ , показывают средние значения их химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Спектр состоит из трех групп сигналов, каждая из которых соответствует одинаковым протонам. Лишь при температуре около  $-90^\circ$  среднее время жизни изомеров этого кетона настолько увеличивается, что удается получить соответствующий структурной формуле спектр. Кинетические данные для соединения (VII) были определены с помощью ЯМР спектроскопии Ламбертом<sup>30</sup>. Энергия активации  $\Delta E^*$  для реакции  $\text{VIIa} \rightleftharpoons \text{VIIb}$  составляет 8,2 ккал/моль (ср. табл. 3).

*д. Мостиковые гомотропилиденовые системы типа (VIII)*

Трициклический кетон (VIII) был синтезирован Дёрингом и Клампом путем расширения цикла соединения (VII) под действием диазометана в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как катализатора:



В результате валентной изомеризации из соединения (VIII) должно образовываться соединение (IX). Оба валентных изомера отличаются по своей структуре. ЯМР спектр соединения (VIII) не зависит от температуры; из этого следует, что при равновесии преобладает лишь один изомер. Вследствие сопряжения между карбонильной группой и трехчленным циклом совершенно очевидно предпочтительным является соединение (VIII).

*е. Мостиковые гомотропилиденовые структуры типа (X)*

Гомотропилиденовые системы типа (VIII) содержат несимметричный мостиковый заместитель из двух атомов углерода. Валентная изомеризация приводит к изомерам с различной структурой. У мостиковых гомотропилиденовых структур типа (X) имеется симметричный мостик из двух углеродных атомов. Валентные изомеры, находящиеся в динамическом равновесии, структурно одинаковы, т. е. константа равновесия  $k$  равна единице. Валентная изомеризация здесь может быть изучена с помощью ЯМР спектров, как это уже было показано на примере трицикло-[3,3,2,0<sup>4,6</sup>]-декадиена-2,7 (см. разд. II). Кинетические данные для мостиковых гомотропилиденов типа (VII) и (X), так же, как и для бульвалена, сопоставлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

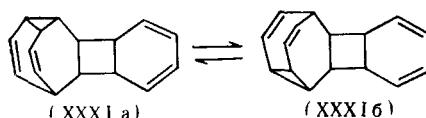
**Кинетические данные для мостиковых гомотропилиденовых систем;**  
 **$k$  — константа скорости,  $\Delta E^*$  — энергия активации**

Соединение	$k$ , сек. <sup>-1</sup>		$\Delta E^*$ , ккал/моль	Ссылка на литературу
	при $-40^\circ$	при $0^\circ$		
VII	4360 *	58320 *	$8,1 \pm 0,4$	30
LIII	6150	332500	$12,6 \pm 0,4$	—
XXXVII	3920	220500	$12,7 \pm 0,4$	—
XXXI	3210	187800	$12,9 \pm 0,2$	—
LVI	2140	140900	$13,2 \pm 0,6$	—
XLVI	29 *	540 *	$11,8 \pm 1,0$	31
	—	—	$13,1 \pm 1,0$	24
	20	790	$11,7 \pm 0,2$	—

\* Экстраполированные значения.

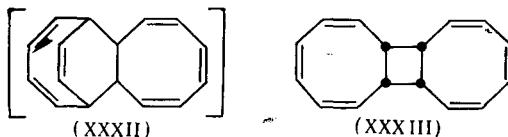
Лучший путь синтеза мостиковых гомотропилиденовых систем типа (X) ведет через циклооктатетраен, который димеризуется при нагревании или длительном стоянии при комнатной температуре<sup>32</sup>. В настоящее время с уверенностью различают четыре различных димера циклооктатетраена  $C_{16}H_{16}$ : с т. пл. 38,5; 41,5; 53 и  $76^\circ$ <sup>33</sup>,  $C_{16}H_{16}$  с т. пл.  $76^\circ$ <sup>34</sup> получают с выходом 37% (считая на прореагировавший циклооктатетраен)

нагреванием циклооктатетраена при 100° в течение 68 часов. Это соединение (XXXI)<sup>11, 20, 22</sup> состоит из бицикло-[4,2,0]-октадиен-2,4-ового скелета и гомотропилиденового скелета. Гомотропилиденовая система обеспечивает быструю и обратимую изомеризацию.

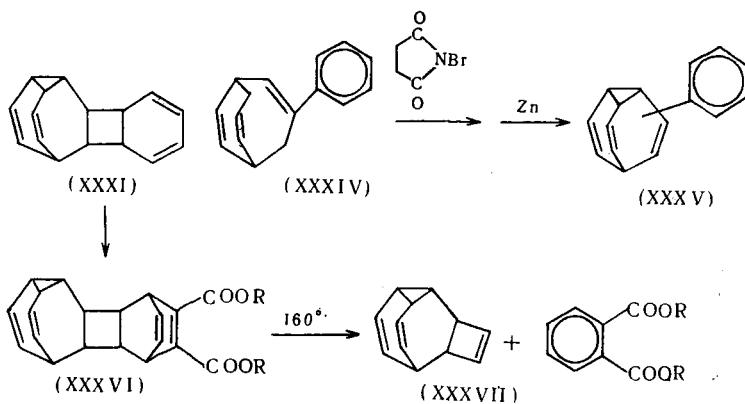


Структуры (XXXIa) и (XXXIb) одинаковы. Две  $\pi$ -связи и одна  $\sigma$ -связь циклопропанового кольца в гомотропилиденовой системе флюктуируют [так же как в соединениях (XV), (VII) и, вероятно, (VIII)], на что указывает температурная зависимость ЯМР спектров<sup>11</sup>. Площади и химические сдвиги сигналов протонного резонанса сильно изменяются с температурой.

Интересен вопрос образования соединения (XXXI). Первоначальная интерпретация<sup>20</sup> не дала полного ответа на этот вопрос. Она основывалась на структуре (XXXII), предложенной Джонсом<sup>34</sup> для димерного циклооктатетраена с т. пл. 53°. Однако структура (XXXII) оказалась неверной и была заменена на (XXXIII). Поразительно, что циклооктатетраен при нагревании приблизительно до 100° димеризуется за счет 1,2 : 1,2-циклогексадиенового присоединения. При этом образуется полностью цисоидное циклобутановое производное:



При обработке соединения (XXXI) сильными основаниями (*трет.-бутилат калия в диметилсульфоксиде*) оно гладко изомеризуется в углеводород (XXXIV),  $C_{16}H_{16}$ , т. пл. 69°:

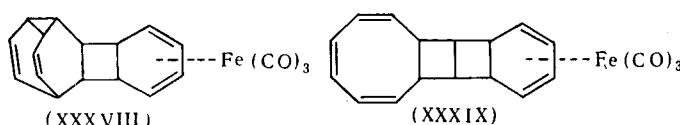


Н-Бромсукинимидом соединение (XXXIV) превращается в дибромид, который при отщеплении обоих атомов брома цинковой пылью дает фенилбульвален (XXXV)<sup>25</sup>.

Соединение (XXXI)rezвьзычайно легко реагирует с диенофилами. Аддукт (XXXVI), полученный из (XXXI) и эфира ацетилендикарбоновой кислоты, при нагревании разлагается на диметилфталат и углеводород

(XXXVII)<sup>11, 20</sup>, в котором гомотропилиденовая система соединена с циклобутановым кольцом. ЯМР спектр соединения (XXXVII) зависит от температуры<sup>11</sup>. Следовательно, соединение (XXXVII) также является молекулой с флуктуирующими связями.

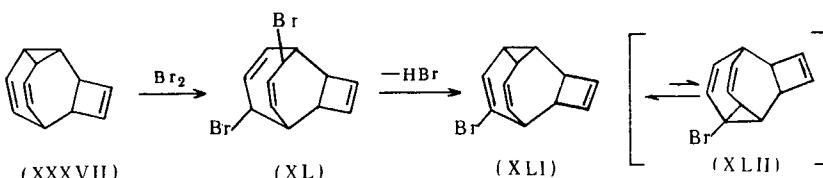
Из соединения (XXXI) и пентакарбонила железа образуется при  $160-170^\circ$  наряду с прочими продуктами комплекс  $C_{16}H_{16}-Fe(CO)_3$  с т. пл.  $118^\circ$ . Температурная зависимость ЯМР спектра этого комплекса согласуется со структурой (XXXVIII)<sup>35</sup>. Однако данные рентгеноструктурного анализа этого комплекса говорят в пользу структуры (XXXIX)<sup>36</sup>. Между тем оказалось, что при рентгеноструктурном анализе был исследован комплекс с т. пл.  $172^\circ$ , полученный облучением смеси циклооктатетраена и комплекса циклооктатетраен —  $Fe(CO)_3$ :



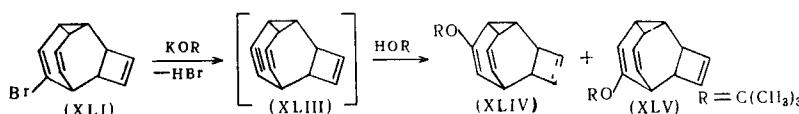
Другие мостиковые гомотропилиденовые системы типа (Х) получают, исходя из бульвалена [см. соединения (LIII), (LVI) и (LVII). Они обсуждаются в разделе III, Зв].

ж. Мостиковые гомотропилиденовые системы типа (ХI)

Углеводород (XXXVII) реагирует с одной молекулой брома с образованием дигалогенда (XL), который под действием оснований (алкоголят калия) отщепляет HBr и образует моногалогенид  $C_{12}H_{11}Br$  (XLI). Соединение (XLI) представляет собой несимметрично замещенную гомотрипилиденовую систему с циклобутеновым мостиком:



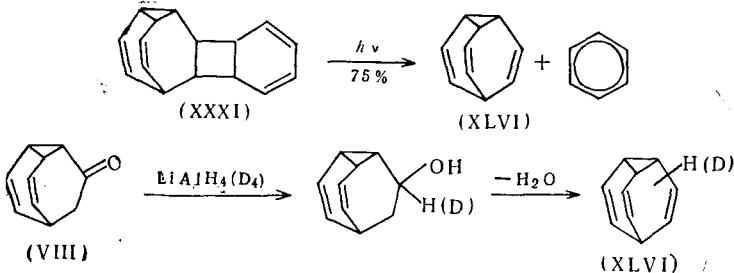
Валентная изомеризация соединения (XLII) должна приводить к изомеру положения (XLII) с бромом в циклопропановом кольце. Соединения (XLII) и (XLII) имеют, таким образом, различное содержание энергии. Однако ЯМР спектр соединения  $C_{12}H_{11}Br$  не зависит от температуры. Это доказывает, что в равновесной смеси присутствует практически только **XLII**. Из соединения (XLII) под действием трет.-бутилата калия образуется соединение  $C_{12}H_{11}OC_4H_9$ . Соответствующий бромиду (XLII) эфир (XLV) должен давать независимый от температуры ЯМР спектр. Поскольку, тем не менее, спектр  $C_{12}H_{11}OC_4H_9$  зависит от температуры, то это указывает на наличие смеси эфира (XLIV) и соединения (XLV). Отметим, что валентные изомеры соединения (XLIV) структурно одинаковы. Образование этой смеси можно легко объяснить через промежуточное участие соединения (XLIII). Соединения (XLIV) и (XLV), очевидно, образовались по механизму элиминирования — присоединения.



### 3. Бульвален и некоторые его производные

### *а. Получение бульвалена*

При фотолизе димера циклооктатетраена (XXXI) образуются с очень хорошими выходами бензол и трицикло-[3,3,2,0<sup>4,6</sup>]-декатриен-2,7,9 (XVI) с т. пл. 96°<sup>21</sup>. Соединение (XLVI) было постулировано Дёрингом и Ротом<sup>17-19</sup> и названо «бульваленом»:

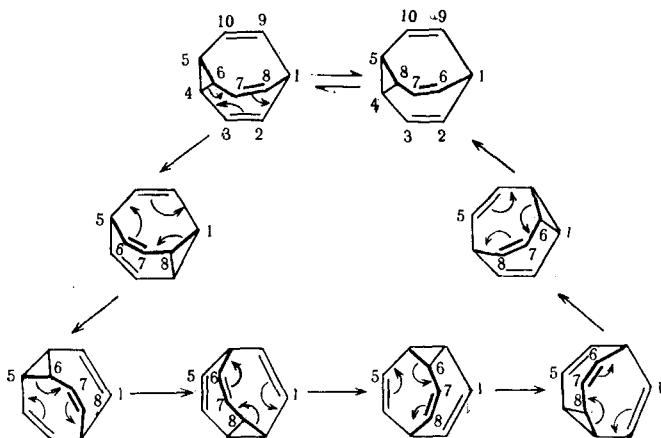


Позднее Дёринг и Кламп синтезировали бульвален (и монодейтерированый бульвален) из трициклического кетона (VIII).

#### б. «Правило бульвалена»

Бульвален является необычным представителем среди молекул с быстрой и обратимой валентной изомеризацией. В этой молекуле любые из двух соседних атомов углерода не остаются связанными друг с другом в течение хоть сколько-нибудь длительного времени. Все 10 атомов углерода постоянно меняют свое место и соседей. В органической химии до этого не было известно молекулы с такими свойствами<sup>17–19</sup>. Положение о том, что любой атом углерода в бульвалене может быть связан с любым другим в результате валентной изомеризации, иллюстрирует схема 2:

**CXEMA 2**



В гомотропилидене (VI) и в мостиковых гомотропилиденовых системах типа (VII), (VIII), (X) и (XI) разрывается всегда только одна циклопропановая связь. В динамическом равновесии участвуют только два валентных изомера. Однако бульвален имеет ось симметрии третьего порядка. Три связи циклопропанового кольца эквивалентны и при валентной изомеризации вносят статистически равный вклад. Разрыв каждой связи равновероятен. Поэтому в случае бульвалена имеют место не два, а  $10!/3$ , т. е. около 1,2 миллиона структурно одинаковых валентных изомеров<sup>17-19</sup>.

Каждый протон молекулы бульвалена в ходе одной валентной изомеризации проходит циклопропильную позицию, вершину (голову) мостика и олефиновое положение (например, протон у C-5 в схеме 2). Если валентная изомеризация достаточно быстра, то десять протонов бульвалена становятся одинаковыми для ЯМР спектроскопии. Действительно ЯМР спектр бульвалена при  $100^\circ$  состоит только из одного острого сигнала протонного резонанса при  $\tau = 5,78 \text{ м. д.}$  с шириной 1,5 Гц (рис. 2)<sup>11</sup>. Этот эксперимент подтверждает гипотезу Дёринга и Рота<sup>17-19</sup> о поведении бульвалена в условиях ЯМР спектроскопии.

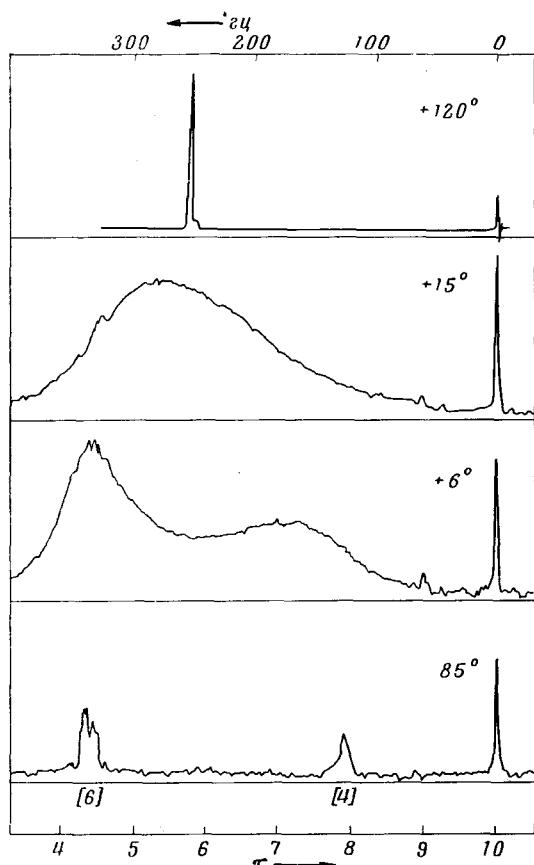


Рис. 2. ЯМР спектры бульвалена  $C_{10}H_{12}$  (XLVI) (0,4 моль/л в  $CS_2$ )<sup>11</sup>. Внутренний стандарт — тетраметилсилан

валентной изомеризации бульвалена могут быть определены по форме линий ЯМР спектров, снятых при различной температуре, согласно теории Андерсона<sup>37</sup> и Сако<sup>38</sup>. Эти кинетические данные для бульвалена приведены в табл. 3<sup>31</sup>.

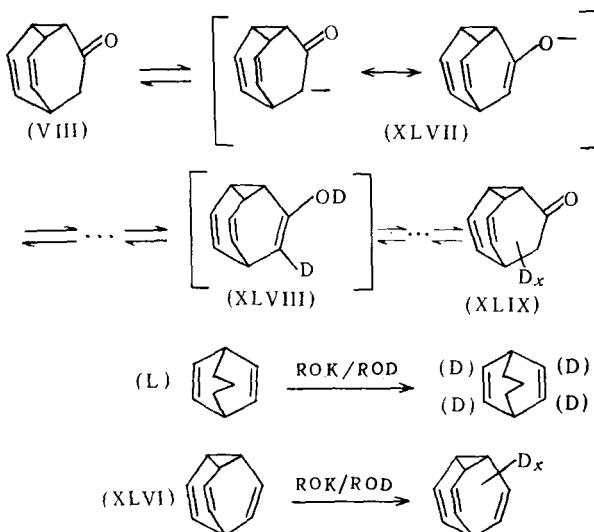
Единичный сигнал протонного резонанса в высокотемпературном спектре бульвалена является физическим доказательством постоянной статистической закономерности изменения положения десяти углеродных атомов в молекуле бульвалена. Химическим доказательством может служить катализируемый основаниями дейтерообмен (H/D) в трициклическом кетоне (VIII) и бульвалене<sup>21</sup>.

Оба атома водорода метиленовой группы (VIII) являются сравнительно кислыми. Катализируемый основаниями дейтерообмен протекает через анион (XLVII). Подобным путем образуется в качестве промежуточного соединения дейтерированый оксибульвален (XLVIII). Перемещение C—D и C—H групп должно, следовательно, вести к статистическому распределению дейтерия в VIII и образованию

Низкотемпературный спектр бульвалена состоит из двух групп сигналов с соотношением площадей 6 : 4. Мультиплет при  $\tau = 4,35 \text{ м. д.}$  соответствует шести олефиновым протонам бульвалена. Относительно широкий сигнал при  $\tau = 7,42 \text{ м. д.}$  должен быть отнесен к трем циклопропильным протонам и протону вершины (головы) мостика. Обе группы сигналов объединяются при  $13^\circ$  и дают при более высокой температуре один сигнал при  $\tau = 5,78 \text{ м. д.}$  (см. рис. 2).

Константа скорости  $k$  и энергия активации  $\Delta E^*$  в-

соединения (XLIX). Наконец, в присутствии 0,1 N щелочи тяжелая вода при комнатной температуре замещает все атомы водорода соединения (VIII) на дейтерий.



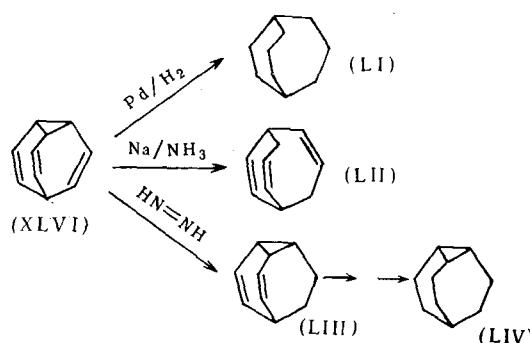
Сам бульвален содержит три типа атомов водорода (олефиновые, циклопропановые и протон головы мостика). Возникает вопрос, какая из C—H-связей настолько сильно активирована, что становится возможным катализируемый основаниями дейтерообмен. Бицикло-[3.3.2]-нонадиен-2,5 (L) вступает в дейтерообмен с системой ROK/ROD при  $\sim 160^\circ$ . При этом обмениваются исключительно олефиновые протоны. Можно принять, что по аналогии с соединением (L), наиболее кислыми в бульвалене будут также олефиновые атомы водорода. Дейтерий, замещающий водород двойной связи бульвалена, тотчас распределяется статистически по всей молекуле. Бульвален претерпевает дейтерообмен в системе ROK/ROD при  $\sim 160^\circ$ . Его ИК спектр содержит отчетливые полосы валентных колебаний C—D в олефиновой и алифатической областях<sup>21</sup>.

#### в. Химия бульвалена<sup>21</sup>

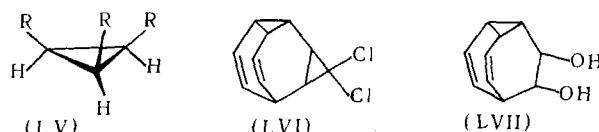
Термическая стабильность бульвалена необычайно высока. Он разлагается лишь при температуре  $\sim 400^\circ$  в течение приблизительно 10 мин. на нафталин и водород.

При каталитическом гидрировании над палладием образуется при поглощении четырех молей водорода соединение (LI), т. пл. 180°. Действием натрия в жидком аммиаке с последующим разложением спиртом получают соединение (LII), т. пл. 45°. Таким образом, два атома натрия присоединяются в 1,4-положение к винилициклопропановой системе бульвалена. Диимида с успехом гидрирует три двойных связи соединения (XLVI). Таким путем может быть получен дигидробульвален (LIII), т. пл. 62°. Это соединение также относится к молекулам с флюктуирующими связями и является простейшим гомотропилиденом с мостиком из двух атомов углерода. ЯМР спектр соединения (LIII) зависит от температуры (см. разд. II). С большим избытком диимида образуется соединение (LIV), т. пл. 126°.

Трехчленный цикл в соединении (XLVI) может быть химически обнаружен через соединение (LIV), а также реакцией окислительного расщепления.



Озонолиз бульвалена с последующим восстановлением натрийборгидридом и этерификацией триола без его выделения приводит к *цикло-1,2,3-tricos*(ацетоксиметил)-циклогептану (LV):



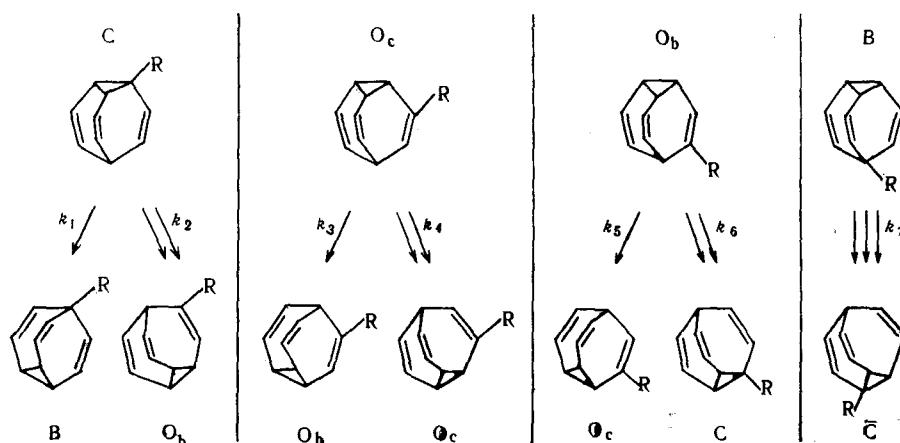
где  $R = \text{CH}_2\text{OAc}$ . Бульвален гладко реагирует с дихлоркарбоном, а также со смесью четырехокись осмия/маннит, приводя к LXI или LVII соответственно. Как и ожидалось, LXI и LVII дают ЯМР спектры, зависимые от температуры<sup>11</sup>. Кинетические данные для LXI приведены в табл. 3.

#### г. Замещенные бульвалены

Монозамещенный (или также сполна замещенный) бульвален представляет собой систему с 1,2 миллиона валентных изомеров. В отличие от бульвалена не все его валентные изомеры структурно идентичны<sup>23</sup>.

Для монозамещенного бульвалена возможны 4 изомера положения. В то время как валентная изомеризация бульвалена характеризуется одной скоростью в случае монозамещенных бульваленов, следует различать 7 элементарных скоростей изомеризации. Схема 3 показывает 4 изомера положения ( $C$ ,  $O_c$ ,  $O_b$ ,  $B$ ) и 7 скоростей изомеризации ( $k_1$  —  $k_7$ ) монозамещенного бульвалена (сокращения обозначают:  $C$  — замести-

СХЕМА 3

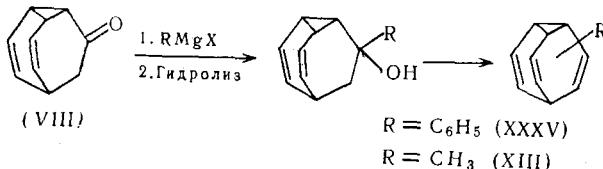


тель при циклопропановом кольце;  $O_c$  и  $O_b$  — заместители при олефиновой двойной связи рядом с циклопропановым кольцом или рядом с головой мостика; В — заместитель в голове мостика).

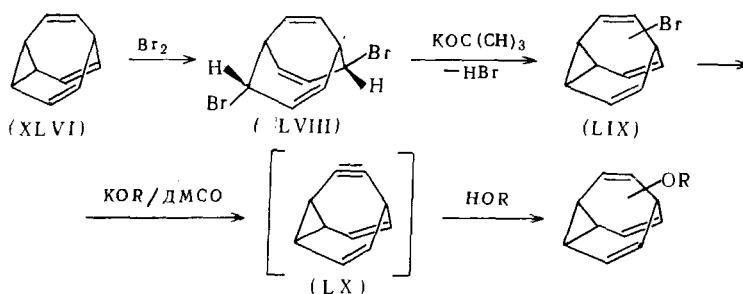
Число изомеров положения, а также число процессов изомеризации в случае полизамещенных бульваленов резко возрастает с числом заместителей. Для ноназамещенного бульвалена с девятью различными заместителями число возможных различных химических окружений для одного оставшегося протона бульваленового ядра составляет  $10!/6 = 604\,800$ .

#### д. Получение некоторых монозамещенных бульваленов

Фенил- и метилбульвалены получают взаимодействием реагентов Гриньяра с кетоном (VIII) и последующей дегидратацией продуктов реакции.



Другой путь синтеза фенилбульвалена (XXXV) уже упомянут в разделе II,2e. Очень удобный путь к монозамещенным бульваленам открывает бромирование бульвалена<sup>23, 24</sup>. Дибромид (LVIII) отщепляет бромистый водород в присутствии алкоголятов калия и при этом с хорошим выходом образует бромбульвален (LIX). Последний используется для получения других монозамещенных бульваленов. Так, из LIX и свободных от спирта алкоголятов калия в диметилсульфоксиде (ДМСО) образуются, вероятно, через дегидробульвален (LX) — алcoxибульвалены (LXI) — (LXIV) с  $R = C(CH_3)_3$ ,  $CH(CH_3)_2$ ,  $C_2H_5$  или  $CH_3$ . Если в качестве растворителя вместо диметилсульфоксида используют фуран, то образуется аддукт с фураном  $C_{14}H_{12}O$ , который показывает зависимые от температуры ЯМР спектры.



#### е. Исследование монозамещенных бульваленов методом ЯМР<sup>23</sup>

В бульвалене и замещенных бульваленах имеются три возможных направления для каждой валентной изомеризации, так как возможен разрыв какой-либо одной из трех циклопропановых связей. В случае бульвалена с его осью симметрии третьего порядка вопрос, какая из трех циклопропановых связей разрывается, носит чисто статистический характер. Изомеры  $C$ ,  $O_c$  и  $O_b$  (схема 3) обладают только одной плоскостью симметрии, что обуславливает в каждом случае два процесса изомеризации. Изомеру  $B$  с осью симметрии третьего порядка соответствует лишь одна, седьмая, скорость изомеризации. Высокотемпературный спектр всех до сих пор исследованных монозамещенных бульваленов показывает для девяти протонов бульваленового ядра лишь один синглетный сигнал. С одной стороны, это доказывает бульвалено-

вый скелет этих соединений, а с другой, — что молекула проходит через все валентно-изомерные структуры. При равных температурах ширина линии синглета и средняя константа скорости изомеризации  $\bar{k}$  зависят от заместителя — см. табл. 4 (под  $\bar{k}$  понимают ту же самую константу скорости, которая дает в случае бульвалена такую же ширину линии, что наблюдается и у исследованных производных, т. е.  $k_1 - k_7 = \bar{k}$ ).

Если бы все семь констант скоростей были равны, то в среднем по  $\frac{3}{10}$  части молекул должны иметь структуры С, О<sub>с</sub> и О<sub>в</sub> и только  $\frac{1}{10}$  часть структуру В. Однако определенные валентные изомеризации являются невыгодными по отношению к другим и, следовательно, распределение изомеров положения зависит от значений констант скоростей. Температурно-зависимые ЯМР спектры монозамещенных бульваленов дают информацию о константах скоростей  $k_1 - k_7$ <sup>23</sup>. Точный анализ этих спектров дал приведенные в табл. 4 результаты.

ТАБЛИЦА 4  
ЯМР сигналы протонов бульваленового ядра и константы скорости изомеризации  $\bar{k}$   
в монозамещенных производных бульвалена  
( $\tau$  — химический сдвиг;  $\tau = 10$  для тетраметилсилина, используемого в качестве внутреннего стандарта)

Заместитель	-60°		+80°		$10^{-3} \cdot \bar{k}, \text{сек}^{-1}$	Преимущественные изомеры (см. схему 3)
	$\tau$ олефин.	$\tau$ алифатич.	$\tau$	ширина линии, $\text{гц}$		
(XLVI) H	4,35	7,92	5,78	2,8	100	—
(XXXV) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,17	7,27 7,80	5,72	6,0	45	O <sub>в</sub>
(LIX) Br	4,22	7,35 7,79	5,73	6,8	40	O <sub>в</sub> или O <sub>в</sub> + O <sub>с</sub>
(LXI) O—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4,33 4,99	7,90	5,97	19,0	14,5	O <sub>в</sub> ≈ O <sub>с</sub>
(LXII) O—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,33 5,50	7,92	6,00	41,0	6,9	O <sub>в</sub>
(LXIII) O—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,35 5,52	7,92	6,00	55,0	5,4	O <sub>в</sub>
(LXIV) O—CH <sub>3</sub>	4,37 5,48	7,90	6,02	72,0	4,2	O <sub>в</sub>

В случае монозамещенных бульваленов преимущественными являются изомеры, у которых заместитель занимает олефиновую позицию (O<sub>в</sub> и O<sub>с</sub>). Это обстоятельство должно в первую очередь основываться на том, что связь заместителя с олефиновым атомом углерода сравнительно более прочная, чем с алифатическим атомом углерода (эффект связи).

В соединениях (XXXV), (LXII), (LXIII) и (LXIV) наиболее предпочтительной является структура О<sub>в</sub> вследствие возможности сопряжения между заместителем и винилциклогептановой системой бульваленового скелета. В соединении (LXI) структуры О<sub>в</sub> и O<sub>с</sub> присутствуют примерно в равных количествах. В этом случае объемистая трет.-бутильная группа вследствие стерических препятствий сворачивается в неблагоприятную для оптимального сопряжения конформацию, так что эффект сопряжения подчиняется эффекту связи. Для соединения (LIX) нельзя установить, преобладают ли в равновесной смеси структуры O<sub>в</sub> и O<sub>с</sub> или только одна структура O<sub>в</sub>.

\* \* \*

Молекулы с флюктуирующими связями проявляют быструю и обратимую валентную изомеризацию или перемещение связей. Такие молекулы пока могут быть однозначно распознаны и изучены лишь с помощью ЯМР спектроскопии. Наконец, этот метод доказательства отделяет описанные здесь молекулы от всех других, которые также претер-

певают валентную изомеризацию. Валентные изомеры молекул с флюктуирующими связями имеют среднее время жизни, не превышающее, в соответствии с несколько произвольным допущением авторов, 100 сек. при 0°. Особенно привлекательно изучение перемещения связей замещенных циклооктатетраенов и замещенных бульваленов, так как природа заместителей оказывает существенное влияние на скорость валентной изомеризации. Это позволяет сделать важные выводы об относительной величине эффектов связи, сопряжения, стерических и индуктивных эффектов. В этой широкой области еще достаточно много интересных экспериментальных проблем.

#### ЛИТЕРАТУРА \*

1. A. Kekulé, Bull. Soc. Chim. France, **3**, 98 (1865).
2. A. Kekulé, Ann., **137**, 129 (1866).
3. H. A. Stab, Angew. Chem., **70**, 37 (1958).
4. E. Vogel, Там же, **74**, 829 (1962).
5. S. J. Rhoads, в книге: P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Wiley, N. Y.—London, 1963, стр. 655.
6. F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc., **84**, 671 (1962).
7. R. Huisgen, Angew. Chem., **76**, 928 (1964).
8. R. Huisgen, F. Mietzsch, Там же, **76**, 36 (1964).
9. E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, Там же, **76**, 432 (1964).
10. H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. Chem. Phys., **25**, 1228 (1956).
11. R. Merényi, J. F. M. Oth, G. Schröder, Chem. Ber., **97**, 3150 (1964).
12. J. D. Roberts, Angew. Chem., **75**, 20 (1963).
13. D. E. Gwynn, G. M. Whitesides, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2862 (1965).
14. F. A. L. Anet, A. J. R. Bourg, Y. S. Lin, Там же, **86**, 3576 (1964).
15. E. Ciganek, Там же, **87**, 1149 (1965).
16. E. Vogel, W. A. Böll, H. Günther, Tetrahedron Letters, **1965**, 609.
17. W. von E. Doering, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 308 (1962).
18. W. von E. Doering, W. R. Roth, Angew. Chem., **75**, 27 (1963).
19. W. von E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron, **19**, 715 (1963).
20. G. Schröder, Chem. Ber., **97**, 3131 (1964).
21. G. Schröder, Там же, **97**, 3140 (1964).
22. G. Schröder, Angew. Chem., **75**, 722 (1963).
23. J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen, G. Schröder, Chem. Ber., **98**, 3385 (1965).
24. G. Schröder, R. Merényi, J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters, **1964**, 773.
25. G. Schröder, Angew. Chem., **77**, 682 (1965).
26. F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc., **86**, 458 (1964).
27. F. R. Jensen, L. A. Smith, Там же, **86**, 956 (1964).
28. E. Ciganek, Там же, **87**, 652 (1965).
29. E. Vogel, K.-H. Ott, K. Gaek, Ann., **644**, 172 (1961).
30. J. B. Lambert, Tetrahedron Letters, **1963**, 1901.
31. M. Saunders, Там же, **1963**, 1699.
32. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepler, Ann., **580**, 1 (1948).
33. G. Schröder, Cyclooctatetraen, Verlag Chemie, Wienheim/Bergstr., 1965.
34. W. O. Jones, Chem. and Ind., **1955**, 16.
35. G. N. Schrauzer, P. Glockner, R. Merényi, Angew. Chem., **76**, 498 (1964).
36. A. Robson, M. R. Truter, Tetrahedron Letters, **1964**, 3079.
37. P. W. Anderson, J. Physic. Soc. Japan, **9**, 16 (1954).
38. R. A. Sack, Molecular Physics, **1**, 163 (1958).

Европейская исследовательская ассоциация  
Юнион карбайд, Брюссель  
Бельгия

\* В списке литературы опущены ссылки на дипломные работы, неопубликованные сообщения и другие недоступные источники (Прим. перев.).

При корректуре замечены следующие опечатки: на стр. 995 на рис. 1 должно быть —100°; на стр. 1000 под стрелкой от соединения (XXVI) следует читать  $\text{CH}_2\text{N}_2(\text{CuCl})_2$ ; на стр. 1001 в соединении (VIb) должна быть одинарная связь между атомами 3 и 5; на стр. 1002 в выделенной части соединения (IX) двойная связь должна быть перенесена на соседнюю слева одинарную связь; на стр. 1006 на рис. 2 должно быть —85°.