

УДК 542.952.1

## МОЛЕКУЛЫ С БЫСТРОЙ И ОБРАТИМОЙ ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ

(Молекулы с флуктуирующими связями) \*

*Г. Шрёдер, Ж. Ф. М. От и Р. Мерени*

К соединениям с быстрой и обратимой валентной изомеризацией [с флуктуирующими циклопропильными и (или) двойными связями] отнесены только такие, у которых среднее время жизни валентных изомеров при 0° составляет максимально ~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 удастся 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 флуктуирующими 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.

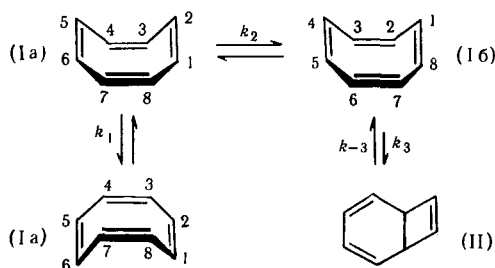
### 1. ВВЕДЕНИЕ

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 флуктуируют. 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 флуктуирующими 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 практически некатализируемую и независимую 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 флуктуируют. 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°, сек <sup>-1</sup>	$\Delta E^*$ , ккал/моль
I *	$1,7 \cdot 10^9$	Инверсия кольца $Ia \rightleftharpoons Ia$	$k_1 \approx 10$ **	—
Ia или Ib	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Валентная изомеризация $Ia \rightleftharpoons Ib$	$k_2 = 70$	13,7
II	$1,1 \cdot 10^3$	Валентная изомеризация $I \rightleftharpoons II$	$k_3 = 6 \cdot 10^{-10}$ $k_3 = 9,1 \cdot 10^{-4}$	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  $Ia \rightleftharpoons Ia$  (см. раздел III, 1) происходит вследствие вращения вокруг ординарных С—С-связей. Здесь отсутствует перегруппировка электронов связей, поэтому процесс не является валентной изомеризацией.

2. Реакция  $Ia \rightleftharpoons Ib$  (см. раздел III, 1), напротив, характеризуется обратимой миграцией связей с участием всех четырех двойных связей<sup>6</sup>. Молекулярная структура остается при этом неизменной. 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  $\Delta t_{Ia}$ , 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  $Ia \rightleftharpoons Ib$  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  $k = [I]/[II] \approx 10^4$ ), 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 флуктуирующими 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 ( $\Delta E = h\nu$ ) 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 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 флуктуирующими связями имеют зависимости 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  $k < 20$ ).

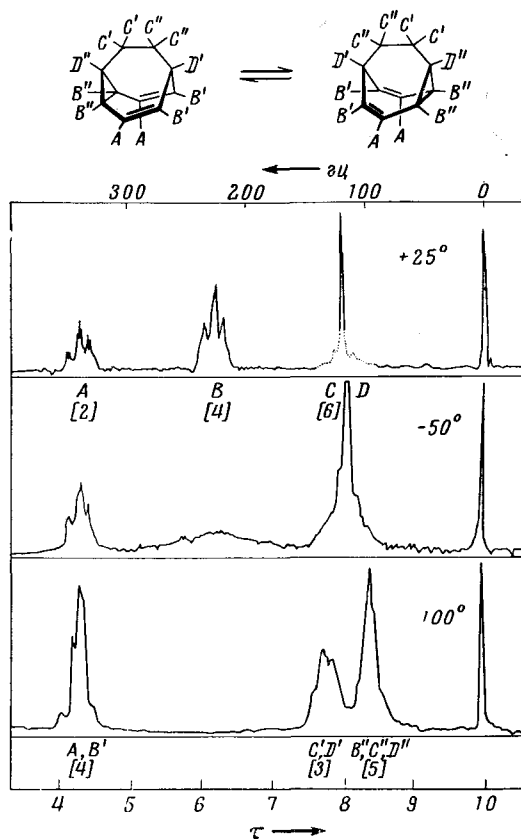


Рис. 1. ЯМР спектр дигидробульвалена (трицикло-[3,3,2,0<sup>6,7</sup>]-декадиена-2, 7) <sup>11</sup>. Числа в квадратных скобках указывают относительную интенсивность сигналов. Чувствительность прибора во время снятия спектра варьировалась в определенных пределах. Внутренний стандарт — тетраметилсилан

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 (см. 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 ( $\Delta t \cdot \Delta \nu > 10$ ), 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 ( $10 > \Delta t \cdot \Delta \nu > 10^{-3}$ ) 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 ( $\Delta t \cdot \Delta \nu < 10^{-3}$ ). 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 флуктуирующими связями.

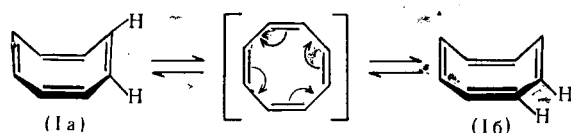
Кинетические данные валентной изомеризации могут быть определены из формы ЯМР сигнала при различных температурах<sup>10</sup> (например, см. табл. 3).

### III. ИЗВЕСТНЫЕ МОЛЕКУЛЫ С ФЛУКТУИРУЮЩИМИ СВЯЗЯМИ

В последнее время стало известно большое число молекул с флуктуирующими 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).

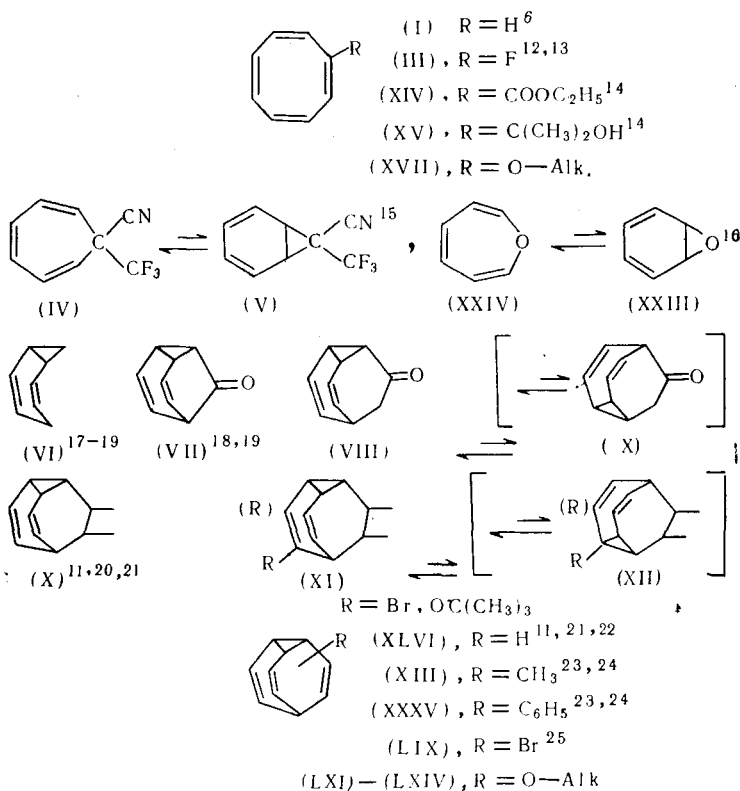
#### 1. ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Флуктуация связей в циклооктатетраене была недавно обнаружена Анетом<sup>6</sup> и Робертсом<sup>12, 13</sup> с помощью ЯМР спектроскопии.  $S^{13}$ -сателлиты в спектре протонного резонанса этого соединения, возникающие в результате спин-спинового взаимодействия атомов водорода с природным циклооктатетраеном- $S^{13}$ , 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>. Весьма вероятно, что валентная изомеризация протекает через планарное переходное состояние:

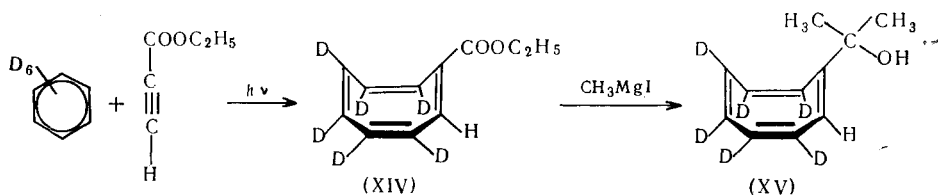


Связи восьмичленного цикла флуктуируют также и в замещенных циклооктатетраенах. Так, резонансный сигнал фтора во фторциклооктатетраене (III) резко изменяется в интервале температур между комнатной и  $-65^\circ$ . Свободная энергия активации валентной изомеризации этого соединения составляет при  $-33^\circ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

СХЕМА 1

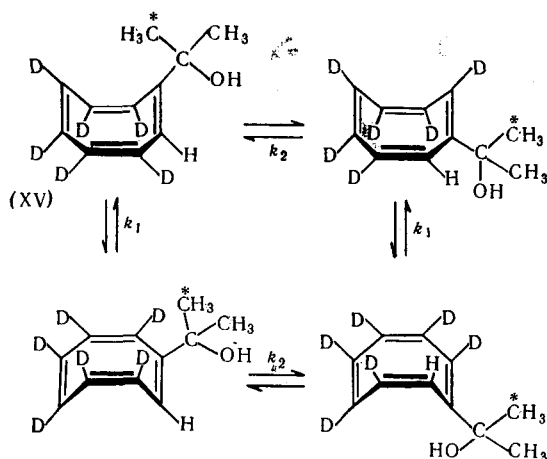


Анет и сотрудники<sup>14</sup> получили производные (XIV) и (XV):



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-спиновой взаимодействия:



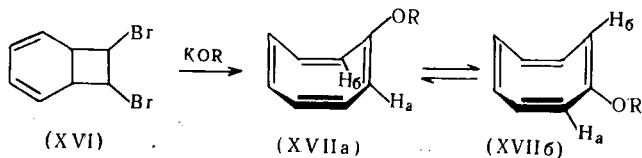
Из данных табл. 2 следует, что константа скорости миграции связей в эфире циклооктатетраенкарбоновой кислоты (XIV) больше, чем в циклооктатетраенилдиметилкарбиноле (XV), и что в случае соединения (XV) инверсия цикла требует меньше свободной энергии активации, чем миграция связей.

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,  $\Delta H^*$  — энтальпия 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
XV	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 дибромидов (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  $XVIIa \rightleftharpoons XVIIb$ :

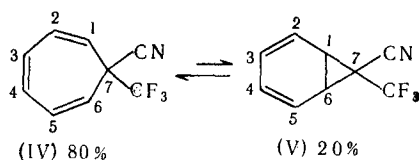


где  $R = CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3$ .

## 2. Ненасыщенные семичленные циклические системы

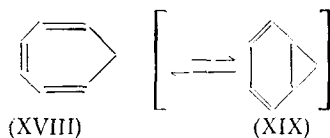
### а. Циклогептатриен — норкарадиеновое производное

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 зависимость от температуры ЯМР спектры.

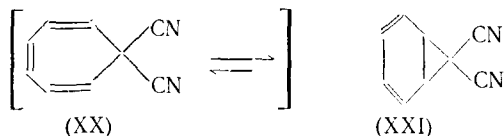


Валентные изомеры (IV) и (V) имеют различные структуры. Поскольку константа равновесия в этом случае имеет значение  $\sim 4$ , удается с помощью ЯМР спектров обнаружить быструю и обратимую валентную изомеризацию. ЯМР спектр протонов  $^1H$  при комнатной температуре содержит сложный мультиплет между  $\tau = 3,2$  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 синглет 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>:



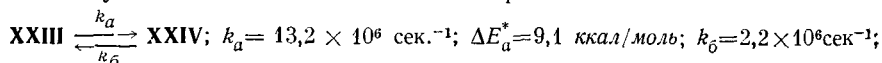
На основании данных Цыганека можно принять, что здесь тоже протекает валентная изомеризация, но циклогептатриеновая форма практически достигает 100%. В случае 7,7-дицианпроизводного равновесие, напротив определяется почти исключительно норкарадиеновой структурой (XXI)<sup>28</sup>:



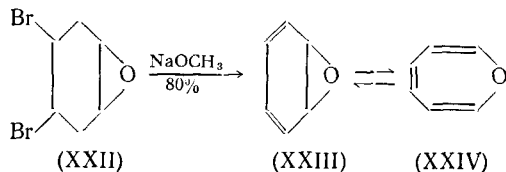
### б. Оксепин — окись бензола

Фогель Бёль и Гюнтер<sup>16</sup> нашли, что при дегидрогалогенировании 1,2-эпокси-4,5-дибромциклогексана (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 опреде-

лены следующие кинетические данные при 0°:

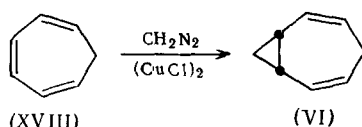


$\Delta E_6^* = 7,2 \text{ ккал/моль.}$

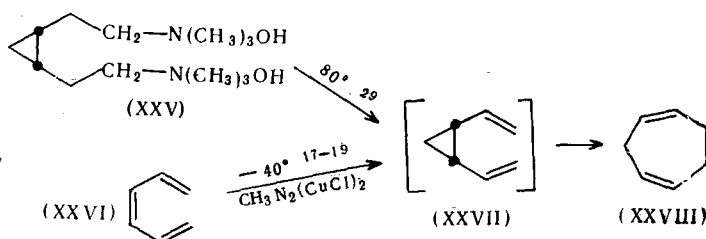


#### в. Гомотропилиден (бицикло-[5,1,0]-октадиен-2,5)

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>:



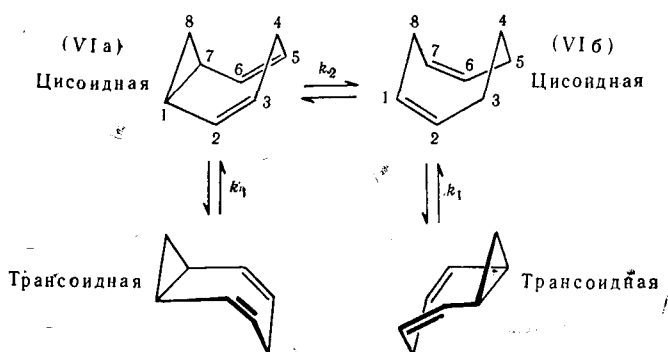
Гомотропилиден содержит *цис*-1,2-дивинилциклопропановую группировку. Попытки получить 1,2-дивинилциклопропан были предприняты как Фогелем, Оттом и Гайском<sup>29</sup>, так и Дёрингом и Ротом<sup>17-19</sup>. Однако вместо него образовывался циклогептадиен-1,4 (XXVII) — валентный изомер соединения (XXVII):



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**  $\rightarrow$  **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 благоприятной 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 обе винильные 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 (VIб) отличаются друг от друга.

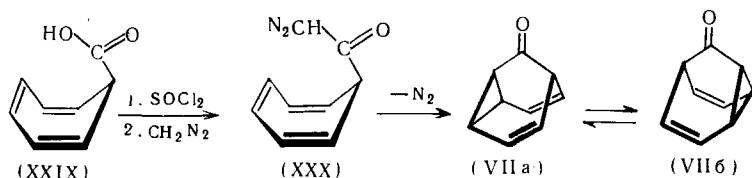




Температурная зависимость ЯМР спектров позволяет отнести гомотропилиден к группе молекул с быстрой и обратимой валентной изомеризацией. На динамическое равновесие между обеими валентно-изомерными структурами накладывается равновесие между двумя конформационными изомерами (цисоидным и трансоидным). Это 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 diaзокетон (XXX), который при отщеплении азота переходит в трицикло-[3,3,1,0<sup>4,6</sup>]-нонадиен-2,7-он-9 (VII) <sup>18, 19</sup>.

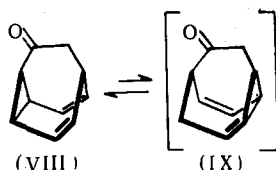


Из соединения (VII) при восстановлении гидразингидратом в смеси диэтиленгликоль/КОН наряду с другими продуктами образуется трицикло-[3,3,1,0<sup>4,6</sup>]-нонадиен-2,7. Кинетические данные для быстрой и обратимой валентной изомеризации этого соединения имеют следующие значения:  $\Delta E^* = 8,76$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

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 VIIa  $\rightleftharpoons$  VIIб, 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 удастся 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 VIIa  $\rightleftharpoons$  VIIб 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  $Al_2O_3$  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

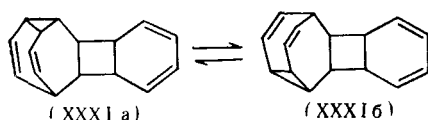
Кинетические данные для мостиковых гомотропилиденовых систем;  
 $k$  — константа скорости,  $\Delta E^*$  — энергия активации

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

\* Экстраполированные значения.

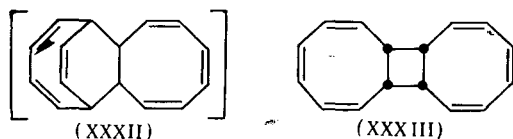
Лучший путь синтеза мостиковых гомотропилиденовых систем типа (X) ведет через циклооктатетраен, который димеризуется при нагревании или длительном стоянии при комнатной температуре<sup>32</sup>. В настоящее время с уверенностью различают четыре различных димера циклооктатетраена  $C_{16}H_{16}$ : с т.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

нагреванием циклооктатетраена при  $100^\circ$  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. Гомотропилиденная система обеспечивает быструю и обратимую изомеризацию.

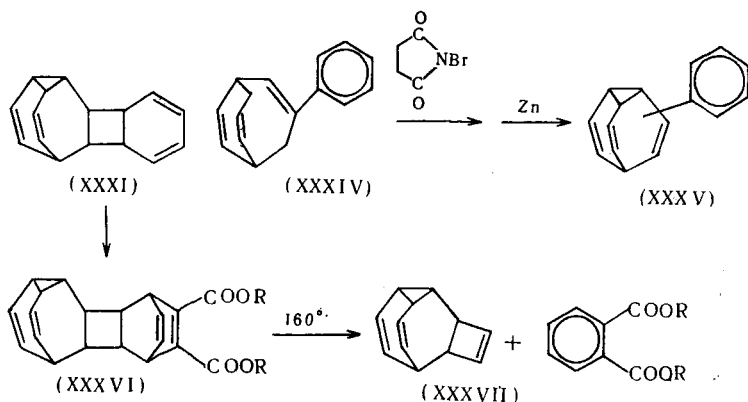


Структуры (XXXIa) и (XXXIb) одинаковы. Две  $\pi$ -связи и одна  $\sigma$ -связь циклопропанового кольца в гомотропилиденной системе флуктуируют [так же как в соединениях (XV), (VII) и, вероятно, (VIII)], на что указывает температурная зависимость ЯМР спектров <sup>11</sup>. Площади и химические сдвиги 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.  $53^\circ$ . Однако структура (XXXII) оказалась неверной и была заменена на (XXXIII). Поразительно, что циклооктатетраен при нагревании приблизительно до  $100^\circ$  димеризуется за счет 1,2 : 1,2-циклоприсоединения. 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.  $69^\circ$ :

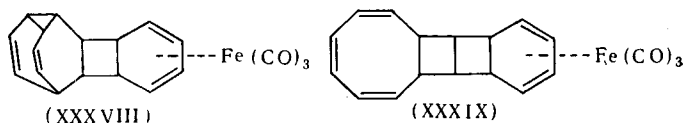


N-Бромсукцинимидом соединение (XXXIV) превращается в дибромид, который при отщеплении обоих атомов брома цинковой пылью дает фенилбульвален (XXXV) <sup>25</sup>.

Соединение (XXXI) чрезвычайно 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.

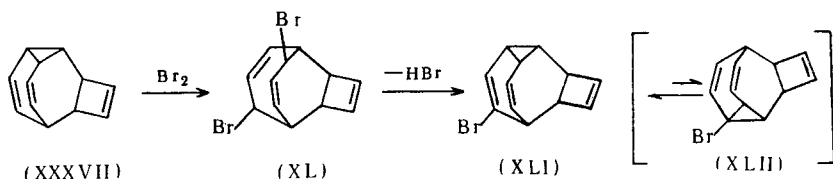
Из соединения (XXXI) и пентакарбонила железа образуется при 160—170° наряду с прочими продуктами комплекс  $C_{16}H_{16}-Fe(CO)_3$  с т. пл. 118°. Температурная зависимость ЯМР спектра этого комплекса согласуется со структурой (XXXVIII) <sup>35</sup>. Однако данные рентгеноструктурного анализа этого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



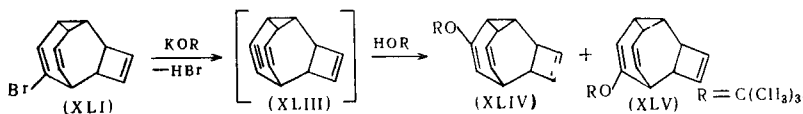
Другие мостиковые гомотропилиденовые системы типа (X) получают, исходя из бульвалена [см. соединения (LIII), (LVI) и (LVII)]. Они обсуждаются в разделе III, 3в].

#### ж. Мостиковые гомотропилиденовые системы типа (XI)

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



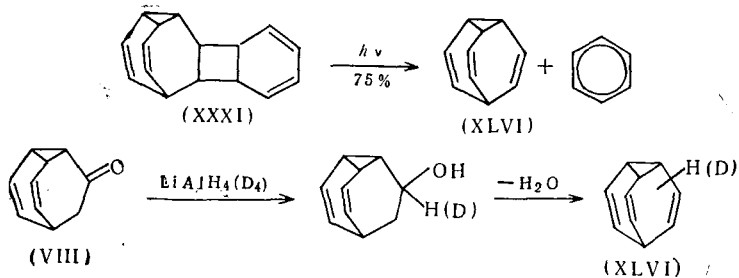
Валентная изомеризация соединения (XLI) должна приводить к изомеру положения (XLII) с бромом в циклопропановом кольце. Соединения (XLI) и (XLII) имеют, таким образом, различное содержание энергии. Однако ЯМР спектр соединения  $C_{12}H_{11}Br$  не зависит от температуры. Это доказывает, что в равновесной смеси присутствует практически только **XLII**. Из соединения (XLI) под действием *трет.*-бутилата калия образуется соединение  $C_{12}H_{11}OC_4H_9$ . Соответствующий бромиду (XLI) 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 (XLVI) с т. пл. 96°<sup>21</sup>. Соединение (XLVI) было постулировано Дёрингом и Ротом<sup>17-19</sup> и названо «бульваленом»:

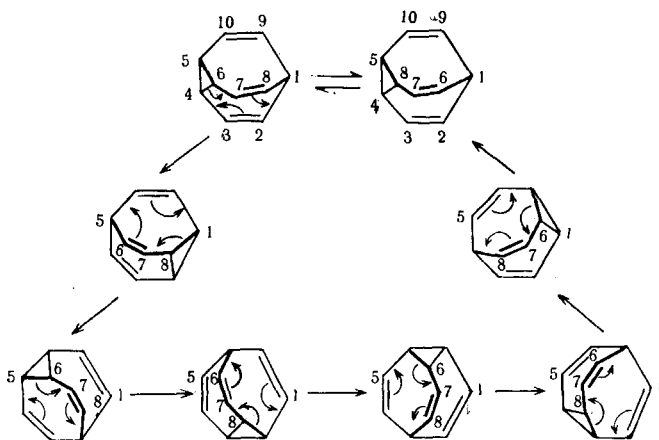


Позднее Дёринг и Кламп синтезировали бульвален (и монодейтерированный бульвален) из трициклического кетона (VIII).

#### 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:

СХЕМА 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 С-5 в схеме 2). Если

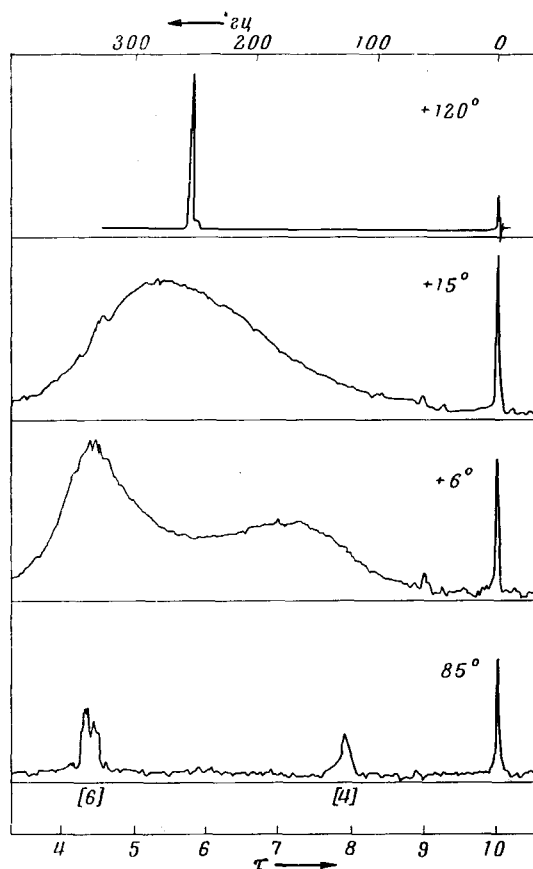


Рис. 2. ЯМР спектры бульвалена  $C_{10}H_{10}$  (XLVI) (0,4 моль/л в  $CS_2$ )<sup>11</sup>. Внутренний стандарт — тетраметилсилан

валентная изомеризация достаточно быстра, то десять протонов бульвалена становятся одинаковыми для ЯМР спектроскопии. Действительно ЯМР спектр бульвалена при 100° состоит только из одного острого сигнала протонного резонанса при  $\tau=5,78$  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.

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

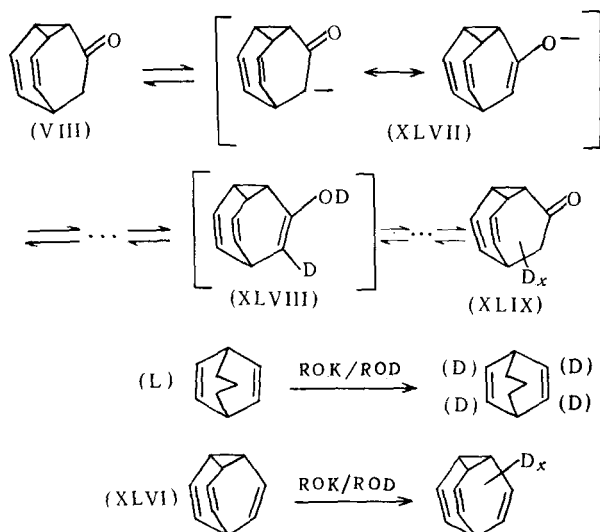
Константа скорости  $k$  и энергия активации  $\Delta E^*$  ва-

лентной 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 дейтерий-обмен (H/D) в трициклическом кетоне (VIII) и бульвалене<sup>21</sup>.

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

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



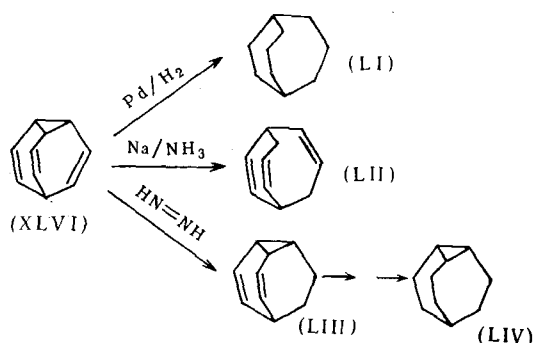
Сам бульвален содержит три типа атомов водорода (олефиновые, циклопропановые и протон головы мостика). Возникает вопрос, какая из С—Н-связей настолько сильно активирована, что становится возможным катализируемый основаниями дейтерий-обмен. Бицикло-[3,3,2]-нонадиен-2,5 (L) вступает в дейтерий-обмен с 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 дейтерий-обмен в системе ROK/ROD при  $\sim 160^\circ$ . Его ИК спектр содержит отчетливые полосы валентных колебаний С—D в олефиновой и алифатической областях <sup>21</sup>.

### в. Химия бульвалена <sup>21</sup>

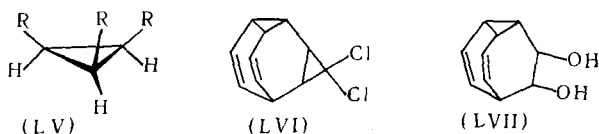
Термическая стабильность бульвалена необычайно высока. Он разлагается лишь при температуре  $\sim 400^\circ$  в течение приблизительно 10 мин. на нафталин и водород.

При каталитическом гидрировании над палладием образуется при поглощении четырех молей водорода соединение (LI), т. пл.  $180^\circ$ . Действием натрия в жидком аммиаке с последующим разложением спиртом получают соединение (LII), т. пл.  $45^\circ$ . Таким образом, два атома натрия присоединяются в 1,4-положение к винилциклопропановой системе бульвалена. Диимид с успехом гидрирует три двойных связи соединения (XLVI). Таким путем может быть получен дигидробульвален (LIII), т. пл.  $62^\circ$ . Это соединение также относится к молекулам с флуктуирующими 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.  $126^\circ$ .

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 *цис*-1,2,3-трис(ацетоксиметил)-циклопропану (LV):



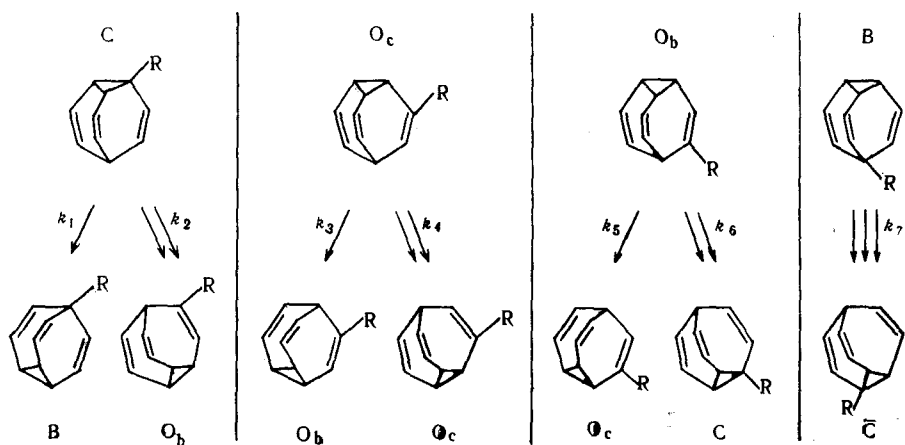
где  $R = \text{CH}_2\text{OAc}$ . Бульвален гладко реагирует с дихлоркарбеном, а также со смесью четырехоксида осмия/маннит, приводя к **LXI** или **LVII** соответственно. Как и ожидалось, **LVI** и **LVII** дают ЯМР спектры, зависящие от температуры<sup>11</sup>. Кинетические данные для **LVI** приведены 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, Oc, Ob, B) и 7 скоростей изомеризации ( $k_1 - k_7$ ) монозамещенного бульвалена (сокращения обозначают: C — замести-

СХЕМА 3



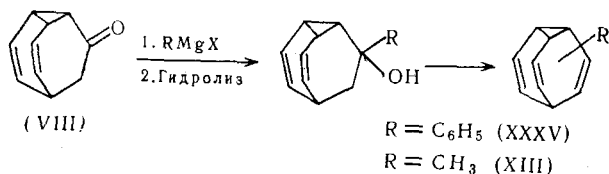


тель при циклопропановом кольце;  $O_c$  и  $O_b$  — заместители при олефиновой двойной связи рядом с циклопропановым кольцом или рядом с головой мостика; В — заместитель в голове мостика).

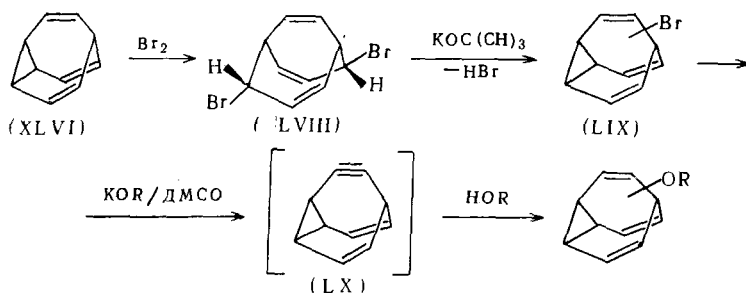
Число изомеров положения, а также число процессов изомеризации в случае полизамещенных бульваленов резко возрастает с числом заместителей. Для ноназамещенного бульвалена с девятью различными заместителями число возможных различных химических окружений для одного оставшегося протона бульваленового ядра 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,2е. 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) — алкоксибульвалены (LXI) — (LXIV) с  $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{CH}_3$ . Если в качестве растворителя вместо диметилсульфоксида используют фуран, то образуется аддукт с фураном  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ , который показывает зависимость 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 В 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  $3/10$  части молекул должны иметь структуры  $C$ ,  $O_c$  и  $O_b$  и только  $1/10$  часть структуру  $B$ . 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 тетраметилсилана, используемого в качестве внутреннего стандарта)

Заместитель	-60°		+80°			Преимущественные изомеры (см. схему 3)
	$\tau$ олефин.	$\tau$ алифатич.	$\tau$	ширина линии, гу	$10^{-3} \bar{k}$ , сек. <sup>-1</sup>	
(XLVI) H	4,35	7,92	5,78	2,8	100	—
(XXXV) $C_6H_5$	4,17	7,27 7,80	5,72	6,0	45	$O_b$
(LIX) Br	4,22	7,35 7,79	5,73	6,8	40	$O_b$ или $O_b + O_c$
(LXI) $O-C(CH_3)_3$	4,33 4,99	7,90	5,97	19,0	14,5	$O_b \approx O_c$
(LXII) $O-CH(CH_3)_2$	4,33 5,50	7,92	6,00	41,0	6,9	$O_b$
(LXIII) $O-CH_2CH_3$	4,35 5,52	7,92	6,00	55,0	5,4	$O_b$
(LXIV) $O-CH_3$	4,37 5,48	7,90	6,02	72,0	4,2	$O_b$

В случае монозамещенных бульваленов преимущественными являются изомеры, у которых заместитель занимает олефиновую позицию ( $O_b$  и  $O_c$ ). 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  $O_b$  вследствие возможности сопряжения между заместителем и винилциклопропановой системой бульваленового скелета. В соединении (LXI) структуры  $O_b$  и  $O_c$  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  $O_b$  и  $O_c$  или только одна структура  $O_b$ .

\* \* \*

Молекулы с флуктуирующими 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 флуктуирующими 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. Staab, 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. Bourn, 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. Gajek, 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. Toepel, Ann., **560**, 1 (1948).
33. G. Schröder, Cyclooctatetraen, Verlag Chemie, Weinheim/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°.