

# УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXVII

1968 г.

Вып. 9

УДК 547.53

## ВАЛЕНТНЫЕ ИЗОМЕРЫ БЕНЗОЛА

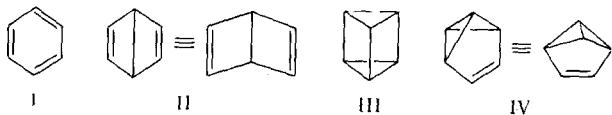
И. Г. Болесов

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1567
II. Способы получения валентных изомеров бензола	1568
III. Свойства валентных изомеров бензола	1572

### I. ВВЕДЕНИЕ

За время существования теории строения органических соединений, по-видимому, ни одна из структур не привлекала столько внимания, сколько было уделено структуре бензола. По мере накопления экспериментальных данных определились требования, предъявляемые к формуле бензола. Она должна отражать: 1) высокую симметричность молекулы (ось 6-го порядка), 2) ее плоское строение, 3) эквивалентность всех атомов водорода, 4) насыщенный характер молекулы бензола. Одна из первых формул бензола (I) была предложена Кекуле в 1865 г. Такой способ изображения молекулы бензола стал общепринятым, хотя он и не учитывает всех экспериментальных данных. В качестве альтернативы формуле Кекуле было предложено огромное число разнообразных структур (подробное обсуждение этого вопроса см.<sup>1)</sup>). Среди них следует отметить структуры Дьюара (II), Ладенбурга (III) (призман), Хюккеля (IV) (бензвален).



Долгое время считали, что эти структуры не только не могут описывать свойства бензола, но и неспособны к существованию в качестве не-плоских валентных изомеров бензола.

В последние годы интерес к «некекулевским» структурам (II) — (IV) снова возрос. Это объясняется тем, что в ряде случаев, особенно в фотохимических превращениях, трудно объяснить поведение ароматических соединений, если не допустить промежуточное образование структур типа (II) — (IV). Кроме того, имеющиеся уже сейчас достижения в химии валентных изомеров бензола привлекают внимание все большего числа исследователей.

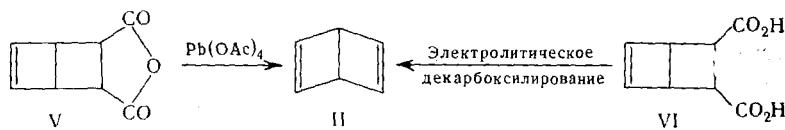
В данной статье приведены основные результаты исследований, посвященных химии этой новой и своеобразной области.

Опубликованные обзоры по химии валентных изомеров бензола обсуждают литературу до середины 1965 г.<sup>2,3</sup>, по химии гексаметилбензола Дьюара — до середины 1967 г.<sup>4</sup>.

## II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ИЗОМЕРОВ БЕНЗОЛА

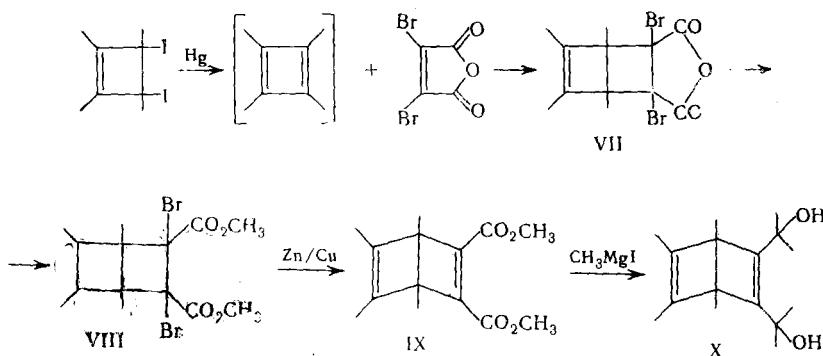
### 1. Из бицикло [2, 2, 0] гексен-5-дикарбоновой-2,3 кислоты или ее ангидрида

Первый валентный изомер бензола — бензол Дьюара (II) был получен в 1963 г. окислением ангидрида (V) тетраацетатом свинца<sup>5</sup>. Выход соединения (II) составил ~20%. Позднее был найден более удобный в препаративном отношении метод получения II — электролитическое декарбоксилирование кислоты (VI)<sup>6</sup>:



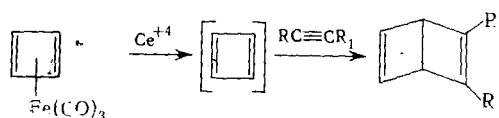
### 2. Из циклобутадиена, генерируемого *in situ*

Для перехода к функциональным производным бензола Дьюара предложено использовать конденсацию тетраметилциклобутадиена, получаемого из 3,4-диод-1,2,3,4-тетраметилциклобутена-1, с дигроммалеиновым ангидридом. Образующийся при этом ангидрид (VII) далее переводят в диэфир (VIII), последний дебромируют и получают «эфир фталевой кислоты Дьюара» (IX)<sup>7,8</sup>:



Соединение (IX) легко реагирует с иодистым метилмагнием, образуя новое производное бензола Дьюара (X)<sup>9,10</sup>.

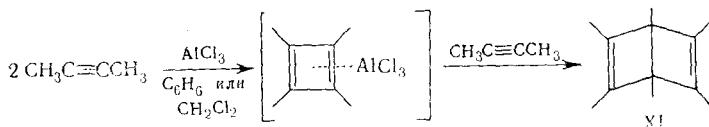
Циклобутадиенилжелезотрикарбонил оказался удобным источником циклобутадиена, легко присоединяющегося к различным ацетиленам<sup>11,12</sup>:



где R=H, R<sub>1</sub>=CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R=R<sub>1</sub>=CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

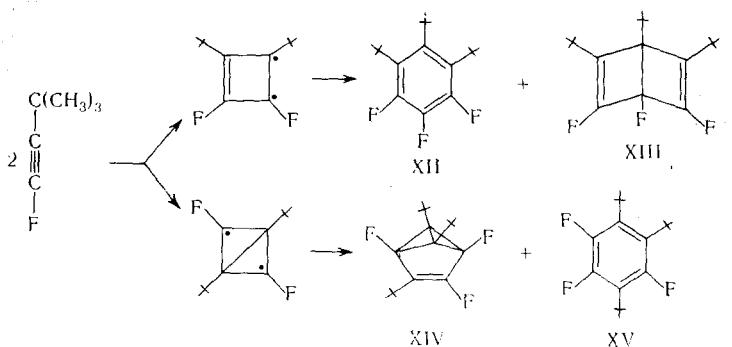
### 3. Тримеризация производных ацетилена

Наиболее простым в препаративном отношении синтезом производных бензола Дьюара является синтез гексаметилбицикло[2,2,0]гексадиена-2,5 (XI), заключающийся в тримеризации бутина-2 под действием  $\text{AlCl}_3$ <sup>4, 13</sup>:



Кроме  $\text{AlCl}_3$ , в качестве катализаторов могут быть использованы  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{RAlCl}_2$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ , *втор.-* $\text{C}_4\text{H}_9$ , *n*- $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ). Другие кислоты Льюиса ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ) и диалкилалюминийхлориды не катализируют эту реакцию.

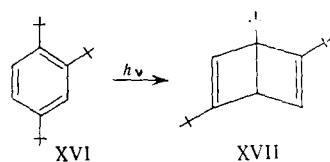
*Tret.-*бутилфторацетилен очень легко образует смесь тримеров, из которой наряду с соединением (XII) (бензол Кекуле) выделены производные бицикло[2,2,0]гексадиена-2,5 (XIII) и бензвалена (XIV)

<sup>3</sup>:


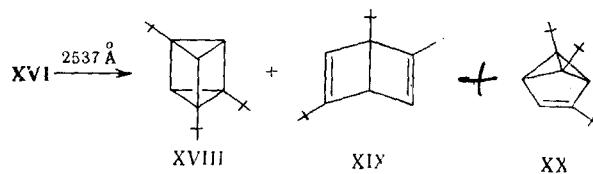
### 4. Фотохимические превращения бензола и его производных

#### a. Валентные изомеризации

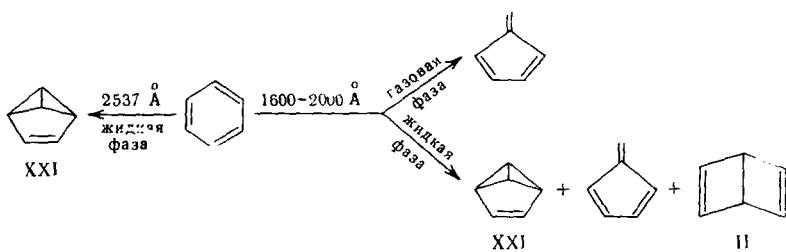
В 1962 г. было показано, что 1,2,3,4-три-*трет.*-бутилбензол (XVI) при действии УФ облучения образует 1,2,5-три-*трет.*-бутилбицикло[2,2,0]гексадиен-2,5 (XVII), устойчивое вещество, которое может быть очищено препаративной хроматографией на силикагеле<sup>14</sup>:



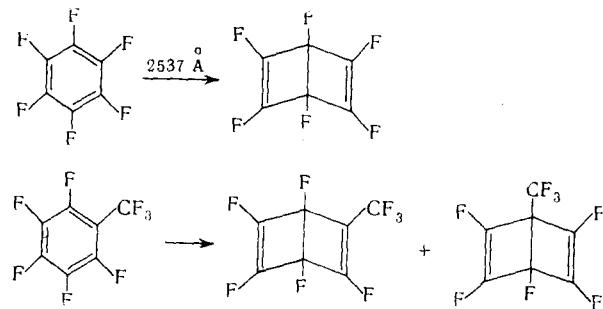
Подробное изучение фотоизомеризации полиалкилбензолов показало, что наблюдаемые при этом миграции алкильных групп являются внутримолекулярными процессами, сопровождающимися перестройкой ароматического ядра в производные призмана, бензвалена, бицикло[2,2,0]гексадиена и последующей реароматизацией<sup>15-18</sup>. Далее было установлено, что 1,2,4- и 1,3,5-три-*трет.*-бутилбензол при действии УФ облучения с длиной волны 2537 Å, соответствующего второму максимуму поглощения в спектре бензола, образуют смесь соединений (XVIII) — (XX), в которой главным компонентом является приzman (XVIII)<sup>18</sup>:



Наконец, в 1967 г. удалось осуществить синтез второго (после бензола Дьюара) валентного изомера бензола — бензвалена (XXI), охарактеризованный спектрами ПМР и превращенного метанолизом в известные бициклогексениловые эфиры<sup>19</sup>. Это превращение протекало при облучении бензола УФ светом с длиной волны 2537 Å в жидкой фазе. Интересно отметить, что облучение бензола в газовой фазе длиной волны 1600—2000 Å приводит главным образом к фульвену<sup>20, 21</sup>, а при жидкокфазном фотолизе образуются бензвален, фульвен и бензол Дьюара в соотношении 5 : 2 : 1<sup>22</sup>:



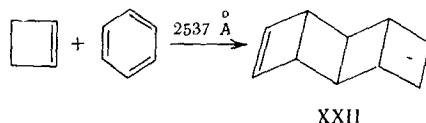
Фотолиз гексафтобензола или октафтортолуола в газовой фазе приводит к соответствующим производным бензола Дьюара,



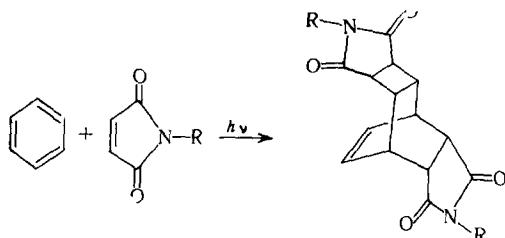
в то время как в жидкой фазе (в циклогексане, метилциклогексане, циклооктане и эфире) получается сложная смесь продуктов<sup>23-25</sup>.

### б. Реакции с олефинами и диенами

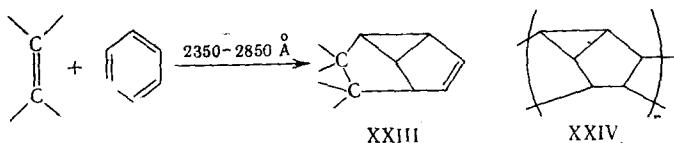
При облучении 20%-ного раствора циклобутена в бензоле выделен аддукт состава 1:1, которому приписана структура (XXII)<sup>26</sup>:



Имид малеиновой кислоты, его N-алкил-, аралкил- и N-(o-толил)-производные образуют с бензолом аддукты состава 2:1, строение которых подтверждено встречным синтезом<sup>27</sup>:



Различные олефины (алкены и циклоалкены), несопряженные диены и этиловиниловый эфир образуют аддукты с бензолом в результате 1,3-циклоприсоединения<sup>28, 29</sup>:



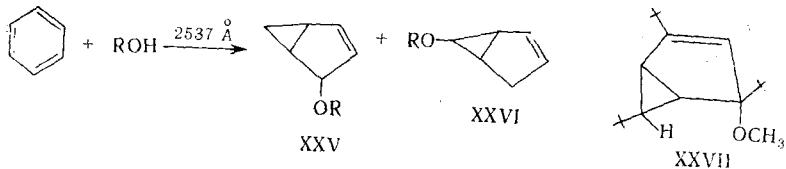
Такое присоединение ускоряется в присутствии β-пропиолактона; ацетон и бензофенон не оказывают влияния на скорость реакции<sup>29</sup>. Из циклооктена получают до 85% аддукта (XXIII). Соединения типа (XXIII), как и все другиеmonoолефины, также присоединяются к бензолу, и в результате могут образовываться полимеры, которым приписана структура (XXIV) (*n* достигает 24)<sup>30</sup>.

Изопрен взаимодействует с бензолом, толуолом, тетра- и гексафтобензолом по типу 1,2- и 1,4-цикlopрисоединения<sup>31</sup>:



### в. Реакции со спиртами и кислотами

Бензол и 1,3,5-три-*трет.*-бутилбензол в присутствии метанола, три-фторэтанола, уксусной и фосфорной кислот образуют производные бицикло[3.1.0]гексена-2 (XXV) и (XXVI)<sup>32-34</sup>:



Интересно отметить, что соединение (XXVII) оказалось единственным продуктом реакции 1,3,5-три-*трет.*-бутилбензола с метанолом<sup>34</sup>.

Механизм рассмотренных выше фотопревращений бензола не выяснен, однако высказаны предположения, что эти реакции протекают через возбужденное синглетное ( $^1B_{2u}$ ) и триплетное ( $^3B_{1u}$ ) состояние бензола<sup>35</sup> или через реакционноспособное промежуточное соединение (типа структуры Мёбиуса), отличающееся от известных возбужденных состояний бензола<sup>36</sup>.

### III. СВОЙСТВА ВАЛЕНТНЫХ ИЗОМЕРОВ БЕНЗОЛА

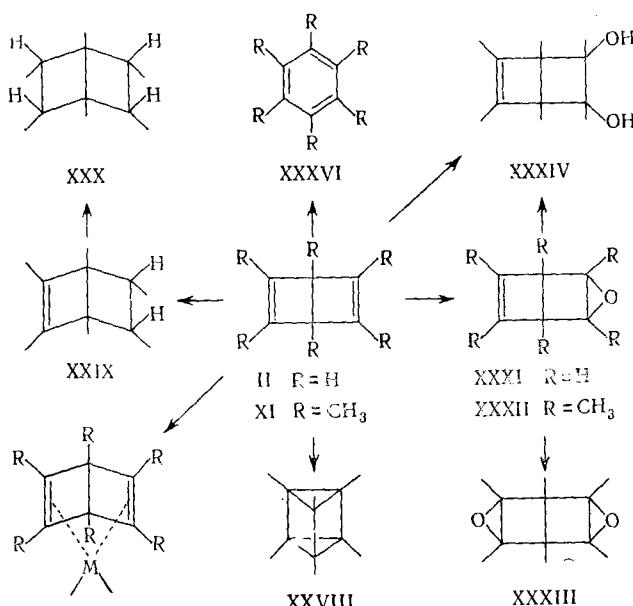
Реакционная способность валентных изомеров бензола изучена очень мало. Лишь производные бензола Дьюара (особенно гексаметилбицикло[2.2.0]гексадиен-2,5) представляют в этом отношении исключение. Почти все рассмотренные выше валентные изомеры бензола обладают в обычных условиях устойчивостью, вполне достаточной для их выделения и очистки.

#### 1. Бицикло [2,2,0] гексадиены-2,5

В спектрах ПМР II и XI имеются сигналы двух типов протонов:  $\tau$  3,45 и 6,16 в первом случае<sup>5</sup> и 8,45 и 8,95 — во втором<sup>4</sup>, причем соотношение интенсивностей этих сигналов составляет 2:1. Первый член ряда дьюаровских бензолов — бицикло[2,2,0]гексадиен-2,5 (II) — довольно легко изомеризуется в бензол уже при 20° (полупериод превращения ~2 дня) и очень быстро при 90°, но не изменяется в течение длительного времени при 0° в растворе пиридина<sup>5</sup>. В отличие от бицикло[2,2,0]-гексадиена-2,5 (II) гексаметильное производное (XI) быстро изомеризуется в гексаметилбензол лишь около 150°: полупериод превращения его в гексаметилбензол составляет 105 часов при 120°; 5,5 часов при 140° и 2,1 часа при 150°. Гексаметилбензол Дьюара имеет следующие константы: т. кип. 60°/20 мм рт. ст., т. пл. 7,5°,  $n_D^{20}$  1,4479,  $d_4^{20}$  0,8125<sup>4</sup>.

Другие бицикло[2,2,0]гексадиены также изомеризуются в производные бензола при нагревании (иногда лишь при 200°)<sup>4, 9-12, 14, 24, 37</sup> под действием кислот Льюиса<sup>4</sup>, в присутствии олефиновых комплексов Rh<sup>37</sup>. Гексафторбицикло[2,2,0]гексадиен-2,5, устойчивый в кристаллическом состоянии, способен взрываться в жидкой фазе<sup>24</sup>.

Под действием УФ облучения бицикло[2,2,0]гексадиены-2,5 превращаются в производные призмана (XXVIII)<sup>4, 9, 18</sup>.

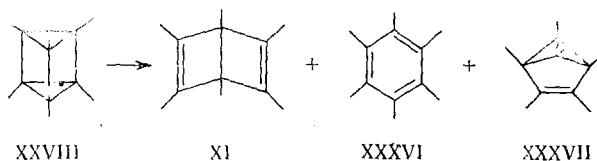


Гексаметилбисицило[2,2,0]гексадиен-2,5 присоединяет водород в присутствии катализаторов, восстанавливается дииимидом с образованием дигидро-(XXIX) и тетрагидро-(XXX) соединений<sup>4, 38</sup>. Надкислоты окисляют одну или обе олефиновых группы бисицило[2,2,0]гексадиенов-2,5 (II) и (XI)<sup>4, 6</sup>. Соединение (XI) очень легко окисляется на воздухе в диол (XXXIV), получающийся также при кислом гидролизе эпоксида (XXXII)<sup>4</sup>. Обработка бисицило[2,2,0]гексадиена-2,5 (II) четырехокисью осмия приводит к бисицило[2,2,0]гексантетраолу-2,3,5,6<sup>6</sup>. Бензол Дьюара и гексаметилбензол Дьюара образуют комплексы с переходными металлами (XXXV)<sup>6, 37, 39-41</sup>. Следует упомянуть еще о способности бисицило[2,2,0]гексадиенов-2,5 присоединять бром с сохранением бисицилической структуры<sup>6, 24</sup>, озонироваться по одной или двум C=C-связям<sup>4, 9</sup> и обменивать фтор на алcoxильный остаток<sup>24</sup>.

## 2. Призманы

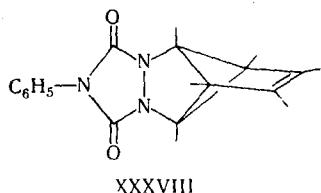
Гексаметилприzman (XXVIII), очищенный многократной возгонкой, плавится при 89—90,5°, его УФ спектр содержит лишь концевое поглощение, характерное для насыщенных углеводородов; в спектре ПМР имеется лишь резкий синглет, δ 0,97 м. д.

Как и бисицило[2,2,0]гексадиены-2,5, призманы неустойчивы при повышенных температурах. При этом они изомеризуются в производные бензола Кекуле и Дьюара<sup>4, 6, 18, 42</sup>. Гексаметилприzman при 129° в течение 30 мин. на 1/3 превращается в смесь (XI) и (XXXVI) в соотношении 2,4 : 1:



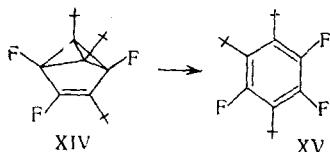
Катализатор Линдлара изомерирует **XXVIII** в **XI**, **XXXVI** и гексаметилбензвален (**XXXVII**). Эфират трехфтористого бора сразу изомеризует **XXVIII** в смесь **XI** и **XXXVI**<sup>43</sup>. Обнаружена зависимость соотношения образующихся соединений (**XI**) и (**XXXVI**) при изомеризации **XXVIII**: а) термической, б) в присутствии HF—BF<sub>3</sub> и в) в присутствии Rh-комплекса гексаметилбензола Дьюара<sup>42</sup>. Оказалось, что соотношение **XI**:**XXXVI** при этом очень резко меняется: от 1:30 в случае (а) до 1:0,05 в случае (в).

Гексаметилпризман легко образует при 20° аддукты с 4-фенилтриазолиндионом-3,5 и тетрацианэтиленом, причем для первого аддукта принято строение (XXXVIII) <sup>43</sup>:



### 3. Бензвалены

Бензвален (IV), полученный жидкофазным фотолизом бензола (2537 Å), содержит в спектре ПМР три резонансных сигнала равной интенсивности: несимметричный триплет  $\tau$  4,05, симметричный триплет  $\tau$  6,47 и квинтет  $\tau$  8,16. При действии метанольного раствора HCl бензвален (IV) превращается в известные бициклогексениловые эфиры<sup>19</sup>. 1,3,6-Три-*трет*-бутилтрицикло[3,1,0,0<sup>2,6</sup>]гексен-3 (XX) при нагревании изомеризуется исключительно в 1,2,4-три-*трет*-бутилбензол<sup>18</sup>. Аналогично, при изомеризации соединения (XIV) образуется лишь соединение (XV)<sup>3</sup>:



За время подготовки статьи к печати опубликованы новые данные по химии валентных изомеров бензола.

Электрофильное присоединение галоидоводородных кислот ( $HCl$  и  $HBr$ ) и метилового спирта к гексаметилбензолу Дьюара (**XI**), легко доступному из бутина-2<sup>4, 13</sup>, приводит к 1,2,3,4,5-пентаметил-5-(*а*-Х-этил)-цикlopентадиенам-1,3 ( $X=Cl$ , Br,  $CH_3O$ ), выделяемым с выходами 45—85%<sup>44</sup>. Для объяснения такого течения реакции предложен механизм, включающий атаку протона по двойной связи, одновременную или последовательную миграцию центральной связи и стабилизацию гомоаллильного катиона нуклеофилом  $X^-$ . Аналогично протекает присоединение к **XI** хлорсульфонилизоцианата, причем промежуточный диполярный ион стабилизируется внутримолекулярно, образуя азасемибульваленовую систему<sup>45</sup>.

При метилировании соединения (XI) диазометаном в присутствии полубромистой меди образуется смесь веществ<sup>46</sup>. Выходы продуктов и

глубина «циклогопропанирования» сильно зависит от соотношения **XI**: $\text{CH}_2\text{N}_2$ .

Получены новые данные относительно реакции **XI** с  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Образующемуся устойчивому темно-красному кристаллическому соединению приписана структура димера пентаметилциклогептадиенилродий (III) хлорида (**XXXIX**)<sup>47</sup>, а не гексаметилбензольродий (III) хлорида, как сообщалось ранее<sup>41</sup>. Соединение (**XXXIX**) при действии трифенилфосфина, пиридина или *p*-толуидина превращается в мономерные аддукты  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]\text{RhCl}_3\text{L}$  (**XL**) (где L-трифенилфосфин, пиридин, *p*-толуидин), а с 1,5-циклооктадиеном в присутствии соды — в ( $\pi$ -1,5-циклооктадиен)-( $\pi$ -пентаметилциклогептадиенил) родий (I) (**XL1**). Данные элементарного анализа, измерения молекулярного веса и ПМР спектров **XXXIX** и полученных из него соединений (**XL**) и (**XL1**) подтверждают предложенные структуры. В масс-спектре **XL1** содержатся интенсивные пики молекулярного иона (*m/e* 346) и иона  $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Rh}^+]$  (*m/e* 238).

Описано три типа реакций гексафторбензола (**XLII**) с комплексами переходных металлов<sup>48</sup>: 1) анионы  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]^-$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  и  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , подобно алкоголят-ионам (см.<sup>24</sup>), замещают винильный атом фтора; 2) карбонилы марганца общей формулы  $\text{RMn}(\text{CO})_5$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) присоединяются по одной кратной связи **XLII**; 3) тетракис(трифенилфосфин)платина образует устойчивое кристаллическое соединение  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtC}_6\text{F}_6$  (**XLIII**), содержащее по данным ЯМР три группы сигналов равной интенсивности: 48,0, 88,0 и 99,8 м. д., приписанные винильным,  $\text{Pt}-\text{C}-\text{F}$  и мостиковым ядрам фтора. В ИК спектре **XLIII** имеется полоса  $1752 \text{ cm}^{-1}$ , но отсутствует поглощение, характерное для координированной двойной связи. На основании последнего факта сделан вывод о наличии в молекуле соединения (**XLIII**) трехчленного цикла с  $\sigma$ -связями  $\text{C}-\text{Pt}$ .

Показано, что при парофазном фотолизе (2537—2370 Å) бензола в очень малых концентрациях образуется бензвален (**IV**)<sup>49</sup>. Количество **IV** возрастает при проведении фотолиза в присутствии газов, эффективность которых изменяется в последовательности: азот < неопентан < *cis*-2-бутилен.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Меншуткин, Карбоциклические соединения, Л., 1926, стр. 178—214.
2. E. E. van Tamelen, Angew. Chem., **77**, 759 (1965).
3. H. G. Viehe, Там же, **77**, 768 (1965).
4. W. Schäfer, H. Heilmann, Там же, **79**, 566 (1967).
5. E. E. van Tamelen, B. Pappas, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3297 (1963).
6. E. E. van Tamelen, D. Cartay, Там же, **89**, 3922 (1967).
7. R. Criegee, F. Zankel, Angew. Chem., **76**, 716 (1964).
8. R. Criegee, F. Zankel, Ber., **98**, 3838 (1965).
9. R. Criegee, R. Askanai, Angew. Chem., **78**, 494 (1966).
10. R. Criegee, R. Askanai, H. Grueniger, Ber., **100**, 3916 (1967).
11. L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3253 (1965).
12. G. D. Burl, R. Pettit, Chem. Comm., **1965**, 517.
13. W. Schäfer, Angew. Chem., **78**, 716 (1966).
14. E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3789 (1962).
15. A. W. Burgstahler, Ping-Lu Chien, Там же, **86**, 2940 (1964).
16. A. W. Burgstahler, Ping-Lu Chien, M. O. Abdel-Rahman, Там же, **86**, 5281 (1964).
17. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown, S. S. Yang, Там же, **87**, 673 (1965).
18. K. E. Wilzbach, L. Kaplan, мл., Там же, **87**, 4004 (1965).
19. K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, L. Kaplan, Там же, **89**, 1031 (1967).
20. H. R. Ward, J. S. Wishnok, P. D. Sherman, мл., Там же, **89**, 162 (1967).
21. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, Там же, **89**, 1030 (1967).

22. H. R. Ward, J. S. Wishnok, Там же, **90**, 1086 (1968).
23. I. Haller, Там же, **88**, 2070 (1966).
24. G. Camaggi, F. Gozz o, G. Cevidalli, Chem. Comm., **1966**, 313.
25. D. Bryce-Smith, B. E. Connell, A. Gilbert, Chem. a. Ind., **1966**, 855.
26. R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4653 (1965).
27. D. Bryce-Smith, M. A. Hem s, Tetrahedron Letters, **1966**, 1895.
28. K. E. Wilzbach, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2066 (1966).
29. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. H. Orger, Chem. Comm., **1966**, 512.
30. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Там же, **1966**, 643.
31. G. Koltzenburg, K. Kraft, Tetrahedron Letters, **1966**, 389.
32. L. Kaplan, J. S. Ritscher, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2881 (1966).
33. E. Farenhorst, A. F. Bickel, Tetrahedron Letters, **1966**, 5911.
34. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Chem. Comm., **1967**, 240.
35. D. Bryce-Smith, H. C. Longuet-Higgins, Там же, **1966**, 593.
36. E. Farenhorst, Tetrahedron Letters, **1966**, 6465.
37. H. C. Volger, H. Hogeveen, Rec. trav. chim., **86**, 830 (1967).
38. H. C. Volger, H. Hogeveen, Там же, **86**, 1356 (1967).
39. E. O. Fischer, C. G. Kreiter, W. Berngruber, Angew. Chem. Int. Ed., **6**, 634 (1967).
40. H. Dietl, P. M. Maitlis, Chem. Comm., **1967**, 759.
41. B. L. Booth, R. N. Haszeldine, Там же, **1967**, 1118.
42. H. Hogeveen, H. C. Volger, Там же, **1967**, 1133.
43. D. M. Lemal, J. P. Lokensgaard, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5934 (1966).
44. L. A. Paquette, G. Krow, Tetrahedron Letters, **1968**, 2139.
45. L. A. Paquette, Там же, **1968**, 2133.
46. E. Müller, H. Kessler, Там же, **1968**, 3037.
47. J. W. Kang, P. W. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3260 (1968).
48. B. L. Booth, R. N. Haszeldine, N. I. Tucker, J. Organomet. Chem., **11**, Р5 (1968).
49. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3292 (1968).

Химический факультет  
МГУ им. М. В. Ломоносова