

УДК 547.559.+547.253.4

ХИМИЯ

О. М. НЕФЕДОВ, А. И. ДЬЯЧЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ *o*-ГАЛОИДЛИТИЙБЕНЗОЛОВ —
ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЕГИДРОБЕНЗОЛА
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 X 1970)

Термическая стабильность *o*-галоидпроизводных фениллития $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (I), распад которых приводит к дегидробензолу (1), должна зависеть как от природы галогена, так и применяемого растворителя. Действительно, согласно (2), в среде диэтилового эфира *o*-бромфениллитий стабилен лишь до -130°C , тогда как *o*-хлор и *o*-фторфениллитий — соответственно до -90° и -60° . Систематические же данные о влиянии растворителя на устойчивость этих соединений в литературе отсутствуют. Тем не менее, на примере близких к ним по стабильности галоидпроизводных метиллития показано (3), что замена $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ более полярным тетрагидрофураном (ТГФ) значительно повышает их температуру распада.

Для оценки возможности подобной стабилизации соединений I нами с использованием метода дифференциального термического анализа (д.т.а.) изучено взаимодействие эквимольных количеств *o*-галоидбромбензолов $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (II), где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ и Br , с *n*-бутиллитием в среде различных простых эфиров. Опыты проводили прибавлением II к охлажденной до $\sim -150^\circ$ смеси тщательно абсолютированного растворителя и растворителя $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{Li}$ в *n*-гептане с последующим постепенным повышением температуры до $\sim 20^\circ$ при постоянной ее регистрации. Затем продукты реакции гидролизовали водой и анализировали методами встречного синтеза и газо-жидкостной хроматографии (г.ж.х.).

Полученные кривые д.т.а., одна из которых приведена на рис. 1, содержали один пик, указывающий на протекание экзотермической реакции. Значения температур, отвечающих началу экзотермической реакции, по данным 3—4 параллельных опытов указаны в табл. 1. Проведение карбонизации реакционных смесей, нагретых до температур, на $10\text{--}20^\circ$ предшествующих началу экзотермической стадии, показало, что при этих условиях практически единственным продуктом взаимодействия II с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в среде простых эфиров является соответствующий галоидлтийбензол I (см. табл. 2). Протекание же фиксируемой нами экзотермической реакции

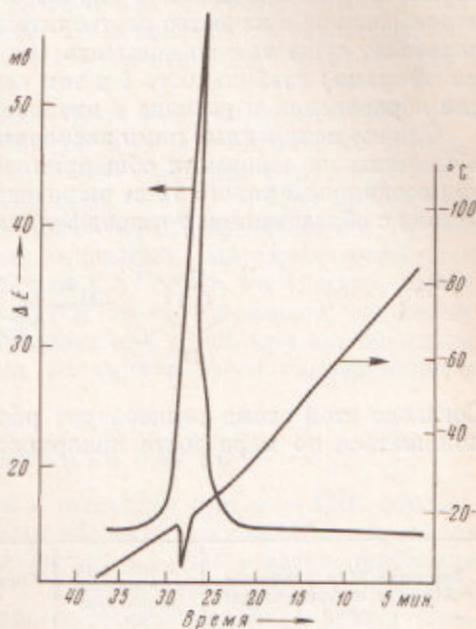


Рис. 1. Кривая д.т.а. реакции *o*-фторбромбензола с *n*-бутиллитием в тетрагидрофуране

приводит к образованию смесей веществ, содержащих в основном бифенилен, 2-галоид-2'-литийбифенил и трифенилен. Следовательно, наблюдаемый экзотермический эффект действительно относится к реакции распада соединения I.

Таблица 1

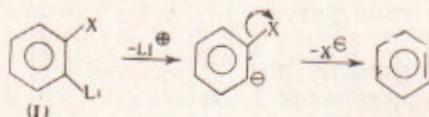
Значения температур (°C) распада *o*-XC₆H₄Li при различных заместителях (X)

Используемый эфир	Дипольный момент, D	F	Cl	Br
(C ₂ H ₅) ₂ O	1,15 (4)	-48	-73	-85
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ O	1,18 (4)	-50	-73	-83
(<i>m</i> -C ₄ H ₉) ₂ O	1,22 (4)	—	-70	—
Тетрагидропиран	1,55 (5)	-21	-50	-75
Тетрагидрофуран	1,75 (5)	-20	-51	-75
Оксетан	1,92 (5)	—	-52	—
Окись пропилена	1,95 (5)	—	-55	-80
Моноглим	—	-19	-50	-80

Как видно из табл. 1, ТГФ, другие циклические эфиры и диметоксиэтан (моноглим) в большей мере, чем диалкиловые эфиры, стабилизируют *o*-фтор- и *o*-хлорлитийбензол. При этом практически отсутствует разница в стабилизирующем влиянии различных по природе и

полярности циклических эфиров. Аналогичная, но менее четкая закономерность наблюдается и в случае *o*-бромлитийбензола. Таким образом, использование в качестве растворителя ТГФ (его аналогов) или моноглима позволяет существенно повысить (на 20—30° по сравнению с диалкиловыми эфирами) стабильность I и тем самым легко и четко разграничить стадии образования и распада *o*-металлированных галоидбензолов.

Однако полученные нами экспериментальные результаты не могут быть объяснены на основании общепринятого механизма (1), по которому распад соединений такого типа включает стадию ионизации связи углерод — металл с образованием *o*-галоидфениланиона:



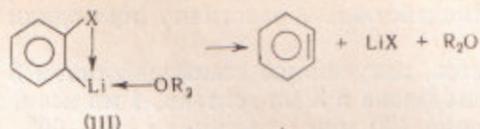
Согласно этой схеме температура распада I должна была бы непрерывно понижаться по мере роста полярности используемого растворителя, чего,

Таблица 2

Значение X в исходном <i>o</i> -XC ₆ H ₄ Br и применяемый эфир	Макс. т-ра до стадии карбонизации, °C	Состав реакционных смесей (в %) по данным г. ж. х. продуктов карбонизации и метилирования
Cl, ТГФ	-60	≈ 100 <i>o</i> -ClC ₆ H ₄ Li
Cl, ТГФ	-110	65 <i>o</i> -ClC ₆ H ₄ Br; 35 <i>o</i> -ClC ₆ H ₄ Li
F, (C ₂ H ₅) ₂ O	-60	14 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br; 85 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Li; 1 C ₆ H ₅ F
F, тетрагидропиран	-40	2,5 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br; 95 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Li; 2,5 C ₆ H ₅ F
F, без эфира (изоопентан + гептан)	-65	88 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br; 4,3 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Li; 7,7 продуктов разложения
F, без эфира (изоопентан + гептан)	-55	83,6 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br; 1,7 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Li; 14,7 продуктов разложения
F, без эфира (изоопентан + гептан)	-85	95,5 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br; 3,5 <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Li; ~1 продукт разложения

однако, не наблюдается в действительности. Следовательно, можно предположить, что распаду подвергается комплекс *o*-галоидлитийбензола с используемым в качестве растворителя простым эфиром (III). Причем образование дегидробензола происходит в результате синхронного β-элиминирования молекулы LiX, которое обусловлено внутримолекулярной коор-

динацией $X \rightarrow Li$ (см. также (6, 7)):



Образование эфиров типа III, особенно в случае ТГФ и других эфиров с повышенной основностью, должно заметно снижать электрофильность лития, препятствуя тем самым отщеплению LiX (см. табл. 1). По-видимому, именно этим можно объяснить и тот факт, что в ТГФ распад *o*-хлор и *o*-бромфениллития происходит медленнее, чем их взаимодействие с соответствующими *o*-дигалогидбензолами, протекающее (8) по типу S_N2 . Однако стабильность этих комплексов определяется не только полярными факторами, поскольку она остается практически одинаковой для различных по полярности и природе циклических эфиров, значительно уменьшаясь лишь при переходе к диалкиловым эфирам. В частности, в комплексах соединений I с диалкиловыми эфирами возможны инверсионные колебания молекулы эфира, что должно приводить к ослаблению координационной связи $Li \leftarrow O$ и, следовательно, уменьшению термостабильности III. Повышенная же стабильность растворов I в моноглиме, по-видимому, может быть связана с образованием в этом случае относительно устойчивых хелатов.

В ряду различных *o*- XC_6H_4Li склонность к элиминированию LiX должна определяться природой галогена, в частности его склонностью к координации $X \rightarrow Li$, увеличиваясь при переходе от фторида к хлориду и далее бромиду, что согласуется с данными табл. 1 и (1, 2). При проведении взаимодействия II с *n*-бутиллитием в несольватирующих средах (*n*-гептан + изопентан) кривые д.т.а. также содержали экзотермический пик при -55 , -40 и -28° соответственно для $X = F, Cl$ и Br . Однако, карбонизация получающихся при этом смесей (см. табл. 2) показала, что металлизирование II протекает здесь крайне медленно и лишь при сравнительно высоких температурах, сопровождаясь вследствие этого одновременным разложением образующихся I.

Экспериментальная часть

К 3 мл 1 *N*-раствора *n*-бутиллития в *n*-гептане при $\sim -110^\circ$ (охлаждение смесью петролейный эфир + жидкий азот) добавили в атмосфере сухого гелия 5 мл ТГФ*, смесь охладили до $\sim -150^\circ$ и затем прибавили раствор 3 ммол. *o*-фторбромбензола в 1 мл изопентана, после чего температура смеси самопроизвольно повышалась до комнатной (~ 1 час). Температуру в зоне реакции записывали при помощи хромель-копелевой термопары и потенциомера КСП-4, а разность температур реакционной смеси и охлаждающей бани — при помощи дифференциальной термопары (хромель — алюмель — хромель), фотоэлектронного усилителя Ф-116/1 и потенциометра КСП-4.

Нагретые до $\sim 20^\circ$ продукты реакции выливали в воду, органический слой отделяли и анализировали с помощью г.ж.х. (хроматограф Руч-104 с программированием температуры, колонки $200 \times 0,3$ см с 10% адипината полиэтиленгликоля на хромосорбе W ($100 \rightarrow 175^\circ$) и $100 \times 0,3$ см с 2% фторсиликона QF-1 на хромосорбе W ($100 \rightarrow 225^\circ$), газ-носитель — гелий). По данным анализа полученная смесь при полном отсутствии в ней исходного II ($X = F$) содержала 0,2% фторбензола, 11,8% *o*-фторбифенила, 52,3% бифенилена, 30,9% трифенилена и два неидентифицированных вещества (содержание 2 и 3%), последний из которых, вероятно, является

* Все используемые растворители очищались многократной перегонкой над Na, а перед введением в реакцию перегонялись над NaN в атмосфере сухого Ar или Ne.

2-фторзамещенным *o*-терфенилом. Близкие по составу смеси получены при проведении гидролиза непосредственно после завершения экзотермической стадии взаимодействия. Аналогично проводили и другие опыты (см. табл. 1).

Реакционную смесь, полученную взаимодействием 3 ммол. бутиллития с 3 ммол. *o*-хлорбромбензола в 3 мл гептана, 1 мл изопентана и 5 мл ТГФ при -110° , постепенно (30 мин.) нагревали до -60° , после чего снова охлаждали до -110° , атмосферу гелия заменяли на CO_2 и перемешивали 2 часа при -110° . Затем продукты карбонизации гидролизовали 5 мл 15–20% HCl , эфирные вытяжки упаривали до ~ 10 мл, обрабатывали при $\sim 0^{\circ}$ раствором диазометана (из 1 г нитрозометилмочевины) в эфире, снова упаривали до ~ 5 мл и хроматографировали. По данным г.ж.х. продукт реакции — практически чистый *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$.

В идентичном опыте из подкисленных соляной кислотой продуктов карбонизации экстракцией эфиром было выделено 310 мг (66%) кислоты с т. пл. $137-138,5^{\circ}$, которая не показывала депрессии температуры плавления при смешивании с заведомым образцом *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (согласно ⁽²⁾, т. пл. $137,5-139^{\circ}$). Результаты опытов по карбонизации приведены в табл. 2.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, N. Y., 1967, p. 9, 43.
² H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., 78, 2217 (1956). ³ G. Köbrich, K. Flory, R. H. Fischer, Chem. Ber., 99, 1793 (1966). ⁴ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958, стр. 114. ⁵ S. Searles, Heterocycl. Comp., 19, 987 (1964). ⁶ R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, N. Y., 1967, p. 49. ⁷ А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., 39, 412 (1970). ⁸ H. Gilman, B. J. Gai, J. Org. Chem., 22, 447 (1957).