

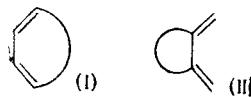
1,2-ДИМЕТИЛЕНЦИКЛАНЫ

Ю. А. Титов

1. Введение	741
2. Синтез	741
3. УФ- и ИК-спектры	743
4. Полимеризация	744
5. Диеновые синтезы	748
6. Прочие химические свойства	752

1. ВВЕДЕНИЕ

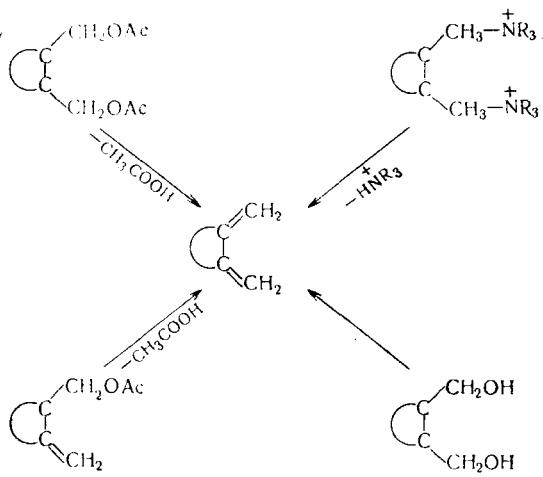
Сопряженные диеновые соединения, имеющие закрепленные в цис-идном положении двойные связи, представляют большой интерес для изучения свойств диеновой системы. Закрепление цисиодной конфигурации осуществляется в циклических диенах типа (I) и (II).



Диены типа (I), примером которых может служить циклопентадиен, известны уже давно и хорошо изучены. В последнее время большее внимание уделяется соединениям типа (II) — 1,2-диметиленцикланам, имеющим сопряженную систему семициклических двойных связей. Известно уже более 50 диенов типа (II), в которых замыкающие кольца являются предельными или непредельными полиметиленовымициклами, а также ароматическими (аценафтен) и гетероциклическими (диоксан) системами.

2. СИНТЕЗ

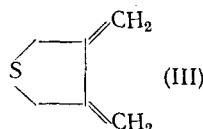
Легкость полимеризации, окисления и изомеризации 1,2-диметиленцикланов значительно усложняет разработку эффективных методов их получения. Связанные с этим экспериментальные трудности удалось преодолеть лишь недавно, и поэтому большая часть сообщений о синтезе соединений этого класса появилась за последние 5—7 лет. Основные пути синтеза 1,2-диметиленцикланов в настоящее время включают пиролиз 1,2-бис-ацетоксиметилцикланов^{1—21} и расщепление по Гофману 1,2-бисдиметиламинометилцикланов^{18, 22—30}. Для получения отдельных соединений этого типа были применены также некоторые другие методы — циклополимеризация алленовых соединений, дегидратация и др.



Этими методами могут быть получены диены, содержащие 4-²²⁻²⁴, 5-^{3, 18, 25}, и 6-членные циклы^{1, 5-9, 21, 26} конденсированные¹⁴⁻¹⁵, и мостиевые кольца^{11-13, 18, 27}.

Сообщалось, что продукты пиролиза 1,2-бис-ацетоксиметилцикло-пропана содержат 1,2-диметиленциклопропан, который, однако, не удалось выделить в чистом виде³¹.

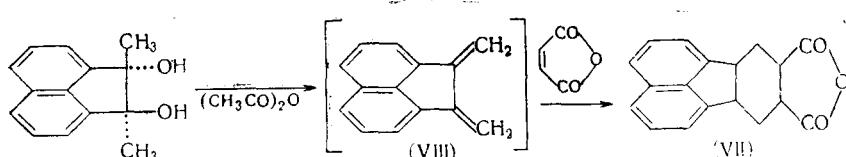
Существенно отметить, что этими методами оказалось невозможным получить 3,4-диметилентиофан^{32, 33}:



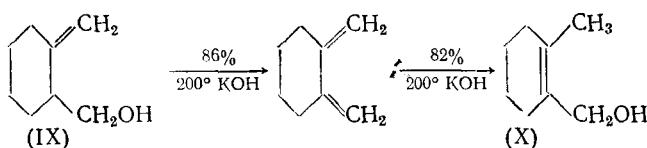
Известны и другие случаи, когда вместо ожидаемых 1,2-диметиленциклогексанов выделялись другие вещества^{22, 23, 31-38}.

Сравнивая два основных метода синтеза 1,2-диметиленцикланов, следует отметить, что пиролиз диацетатов дает несколько большие выходы диенов, чем расщепление диаминов по Гофману; в то же время последний метод приводит к продуктам более высокой степени чистоты.

Было установлено, что дегидратация 1,2-бис-оксиметилцикланов над кислыми катализаторами сопровождается образованием фурановых соединений и непригодна для синтеза соответствующих диенов³⁹⁻⁴⁰. Однако *транс*-1,2-диметилаценафтен-1,-диол при дегидратации уксусным ангидридом в присутствии маленинового ангидрида образует с хорошим выходом аддукт (VII), отвечающий 1,2-диметиленациенафтену (VIII)⁴¹.

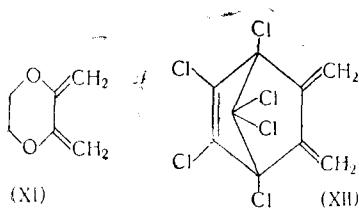


В недавно появившейся работе⁴² сообщалось о синтезе 1,2-диметиленциклогексана из спиртов (IX) и (X).

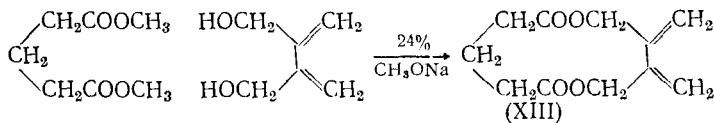


Аналогичным путем были получены 1,2-диметилен-3,3-диметил- и 1,2-диметилен-3,3,4-глициметилциклогексаны⁴².

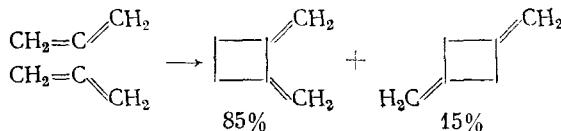
Диметиленцикланы (XI)⁴³ и (XII)⁴² были синтезированы путем дегидрогалоидирования соответствующих дигалоидпроизводных при помощи щелочей. Тот же метод был применен для синтеза 1,2-диметиленциклогексана⁴⁵; детали методики и выход диена авторами не указаны.



Реакция 2,3-бис-оксиметилбутадиена с диметиловым эфиром глутаровой кислоты была использована для синтеза диена (XIII) с 11-членным кольцом, содержащим кислород⁴⁶.

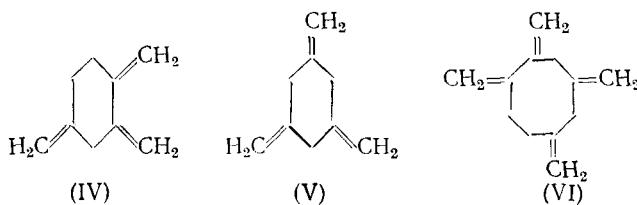


Было установлено, что термическая димеризация аллена и его гомологов приводит к образованию 1,2-диметиленциклоанов с 4-членным кольцом^{23, 37, 47–50}.



Аналогично аллену реагируют его гомологи с алкильными и арильными заместителями^{39, 47, 51, 52}, а также тетрафтор⁵³ и тетрахлораллен⁵⁴.

К интересным результатам приводит катализическая циклополимеризация аллена⁵⁵, идущая в присутствии катализатора $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Было показано, что при этом образуются тримеры и тетramerы аллена, строение которых соответствует формулам (IV) — (VI):



3. УФ- И ИК-СПЕКТРЫ

По УФ-спектру 1,2-диметиленциклоаны отчетливо разделяются на две группы: 1) диенов с 6-членным кольцом и 2) диенов со всеми остальными кольцами, в том числе имеющими мостики. Диены первой группы имеют максимум поглощения при 213—221 $\text{m}\mu$ ^{1, 23, 26, 32, 56, 57}, диены второй группы — при 241—253 $\text{m}\mu$ ^{11—13, 16, 18, 22, 27, 37, 58}. Вычисленное по правилу Вудворда⁵⁹ значение максимума поглощения для 1,2-диметиленциклоанов составляет 237 $\text{m}\mu$; таким образом, положение максимума поглощения для обеих групп диенов не совпадает с вычисленным значением*. Батохромный сдвиг максимума поглощения у диенов второй группы, по-видимому, следует связать с наличием некоторого напряжения в их циклических системах. 1,2-Диметиленциклоаны первой группы (с 6-членным кольцом) имеют гипсохромный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ примерно на 20 $\text{m}\mu$ от вычисленного значения. Это явление, вероятнее всего, объясняется некoplanарностью экзоциклических двойных связей в таких системах^{6, 11, 16, 26, 56}. Подтверждение этого можно найти в том, что гипсохромный сдвиг на ту же величину ($\sim 20 \text{ m}\mu$) наблюдается при отклонении от копланарности и у цисоидных диенов с другим типом закрепления конфигурации — путем замыкания кольца в 1,4-положениях диеновой системы (циклогептадиен $\lambda_{\text{макс}} 248 \text{ m}\mu$, циклооктадиен $\lambda_{\text{макс}}$

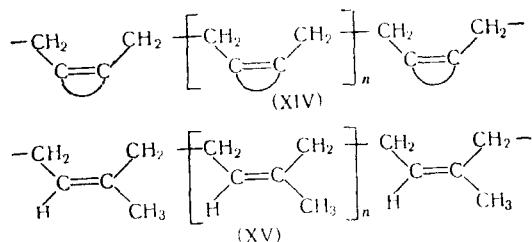
* Следует, однако, отметить, что синтезированные недавно⁴³ 1,2-диметилен-3,3-диметилциклогексан и 1,2-диметилен-3,4,4-триметилциклогексан имеют максимумы поглощения соответственно при 233 и 230 $\text{m}\mu$, т. е. близко к вычисленному значению.

228 $\mu\text{м}^{\text{60}}$). Коэффициент молекулярной экстинкции ϵ у обеих групп 1,2-диметиленцикланов не превышает 10 000. Вариации в интенсивности поглощения связаны, скорее всего, со степенью чистоты диена. Значение $\epsilon_{\text{макс}} = 10\,000$ следует, по-видимому, считать характерным для цисоидной конформации диеновой системы (трансоидная конформация характеризуется величиной $\epsilon_{\text{макс}}$ порядка 20 000).

В ИК-спектрах 1,2-диметиленцикланов присутствуют частоты, характерные для сопряженной системы двойных связей, метиленовых групп и т. д. 6, 10, 41, 18, 22, 33, 34, 44, 58, 61. Однако разрозненность наблюдений, а в ряде случаев и недостаточная чистота полученных веществ, не позволяют сделать каких-либо общих выводов. Можно лишь отметить, что в ИК-спектрах 1,2-диметиленцикланов, по-видимому, не наблюдается существенных аномалий по сравнению со спектрами ациклических диенов.

4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Развитие химии 1,2-диметиленцикланов связано, прежде всего, с проблемой стереоспецифичной полимеризации. Полимеризация этих диенов интересна тем, что получающиеся при этом продукты должны заведомо являться *цис*-1,4-полимерами (XIV), т. е. полными структурными аналогами натурального каучука (XV) и, как ожидалось, повторять некоторые из ценных свойств, делающих его универсальным каучуком

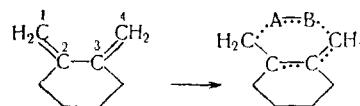


В настоящее время радикальная, ионная и термическая полимеризация 1,2-диметиленцикланов достаточно изучена.

1,2-Диметиленцикланы полимеризуются, как правило, легче соответствующих ациклических диенов. Например, при полимеризации в одинаковых условиях 1,2-диметиленциклогексан полимеризуется на 96%, тогда как его аналог с открытой цепью (2,3-диметилбутадиен) — лишь на 13%²². Однако легкость полимеризации существенно зависит от выбранного метода. Так, 1,2-диметиленциклогексан хорошо полимеризуется в различных эмульсионных системах, а также в присутствии BF_3 или AlCl_3 при -70° , хуже — в массе с перекисью бензоила, и совсем не полимеризуется по рецептуре Циглера ($\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, 50° , 24 часа)^{26, 45, 62}. С другой стороны, 1,2-диметилендекалин совершенно не полимеризуется под влиянием перекисей, тогда как действие BF_3 приводит к полимеру с выходом 47%¹⁵.

Представляет интерес связь реакционноспособности мономерных 1,2-диметиленцикланов с их пространственным строением. Бломквист и сотрудники^{25, 26} сравнили полимеризацию 1,2-диметиленцикланов с различным числом атомов углерода в кольце. Оказалось, что диен с 6-членным кольцом полимеризуется гораздо медленнее своих аналогов с 4- и 5-членными кольцами. Такое различие связывалось с неодинаковым пространственным расположением эндоциклических двойных связей. Действительно, в случае диенов с 4- и 5-членными кольцами двойные связи жестко закреплены в плоской цисоидной конфигурации. В то же время в 1,2-диметиленциклогексане, если циклогексановое кольцо имеет

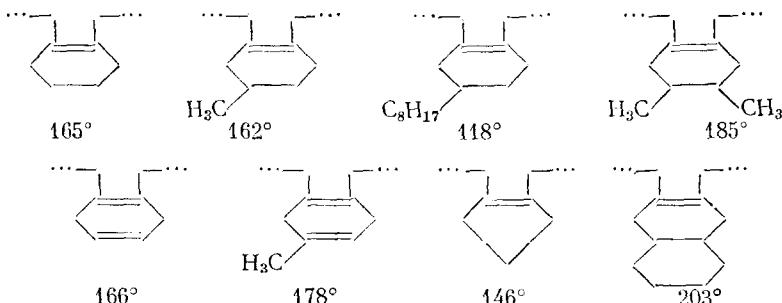
термодинамически более выгодную форму кресла⁶³, система двойных связей не плоская (угол отклонения от копланарности до 60°). Предполагалось, что именно это обстоятельство снижает способность мономера к 1,4-присоединению. Переходное состояние реакции 1,4-присоединения предполагает образование двойной связи в положении 2—3- и, следовательно, поворота системы углеродных атомов 1,2,3,4 в копланарное или близкое к нему положение.



Это и приводит к большей затрате энергии на полимеризацию диена с 6-членным кольцом по сравнению с затратой энергии при полимеризации 4- и 5-членных циклических аналогов, в которых диеновая система копланарна⁵⁶. Однако в настоящее время нельзя определить, может ли этот фактор полностью объяснить снижение реакционноспособности у 1,2-диметиленциклогексана.

Другой тип стерических препятствий был обнаружен у 3-метил- и 3,6-диметил-1,2-диметиленциклогексанов⁷. Эти соединения полимеризуются с трудом, что связывали с экранированием диеновой системы метильными группами; в то же время сополимеры этих диенов с 1,2-диметиленциклогексаном удалось получить сравнительно легко. Тем же типом стерических препятствий объясняли невозможность ввести 1,2-диметилен-декалин в полимеризацию в инициируемых перекисью системах¹⁵.

Как уже отмечалось, на основании структурных аналогий следовало ожидать сходных свойств у поли-1,2-диметиленциклоанов и натурального каучука. Однако первые же исследования в этом направлении, проведенные Бейли и сотрудниками^{56, 62, 64, 65}, привели к совершенно неожиданным результатам. Хотя полимер 1,2-диметиленциклогексана, по данным ИК-спектра и рентгеноструктурного анализа, действительно оказался структурным аналогом натурального каучука, он не имел каучукоподобных свойств, а представлял собой твердое кристаллическое вещество с резкой температурой размягчения (165°), растворимое в бензоле, декалине и других органических растворителях. Позднее было синтезировано еще несколько подобных полимеров, отличающихся степенью ненасыщенности, структурой кольца, симметрией молекул, температурой размягчения и т. д.

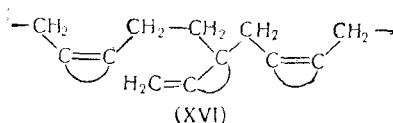


Сравнение температур размягчения и растворимости этих полимеров показывает, что их свойства в первую очередь определяются общей геометрией молекулы. Каучукоподобные полимеры получаются при наименьшей симметрии молекул. Заместители в циклах также играют роль, однако подчиненную по сравнению с фактором симметрии. Так,

переход от метила к *n*-октилу в 6-членном кольце снижает температуру размягчения образующегося полимера на 44°⁵⁶. Отсутствие эластичности у полимеров такого типа было объяснено наличием создаваемых циклами стерических препятствий вращению звеньев в макромолекуле *.

Гидрирование поли-1,2-диметиленцикланов также приводит к снижению температуры размягчения. Так, поли-1,2-диметиленциклогексан (т. разм. 165°) при гидрировании над никелем, осажденным на кизельгуре (200°, 120 at), в растворе декалина дает продукт гидрирования с т. разм. 110°. Частично гидрированные полимеры имеют т. разм. между 110 и 165°⁶⁷.

Последующие исследования внесли некоторые коррективы в представления Бейли. Так, оказалось, что температура размягчения полимера зависит и от метода его получения³³. Например, 1,2-диметиленциклогексан при полимеризации с помощью SO₂ в массе дает кристаллический полимер с т. разм. 170°²⁵, а при эмульсионной полимеризации с K₂S₂O₈^{25, 26} или полимеризации в массе с перекисью бензоила⁶⁸ — эластичные каучукоподобные полимеры. Выяснилось также, что в большинстве случаев полимеры не являются полными структурными аналогами натурального каучука, а содержат определенное количество 1,2-звеньев. Содержание последних, по-видимому, также зависит не только от природы мономера, но и от способа полимеризации. Структура подобных полимеров может быть представлена формулой (XVI):



К настоящему времени изучена способность 1,2-диметиленцикланов к полимеризации в различных условиях, определены температура их размягчения и относительное количество 1,4- и 1,2-звеньев в полимерной цепи. Полученные при этом данные сведены в табл. 1. Следует, однако, отметить, что какая-либо оценка механических свойств полимеров не производилась.

Сополимеризация 1,2-диметиленцикланов с другими мономерами, помимо уже упоминавшейся сополимеризации 1,2-диметиленциклогексана с его метилированными гомологами⁷, описана в патентах. Так, 1,2-диметиленциклогексан вводился в сополимеризацию (в эмульсии или с BF₃) с бутадиеном, хлоропреном, стиролом, различными производными акриловой и метакриловой кислот, а также хлористым винилом, винилацетатом и метилвиниловым эфиром. Полученные при этом маслообразные или каучукоподобные продукты было предложено использовать в качестве пластификаторов или высыхающих масел⁴⁵. Сообщалось также⁶⁷, что 1,2,4-триметиленциклогексан образует вязкий каучукоподобный сополимер с бутадиеном под действием лития в циклогексане при —70°.

В ряде работ был получен твердый поли-ортого-ксилилен — полимер 1,2-диметилен-3,5-циклогексадиена (ортого-хинодиметана (XVIII)). Согласно расчетам по методу молекулярных орбит^{61, 68}, соединение (XVIII) должно иметь бирадикальный характер (индекс свободной валентности у метиленовых углеродов 0,96), и, вследствие этого, легко превращаться в полимер. Действительно, попытки синтеза орто-хинодиметана пироли-

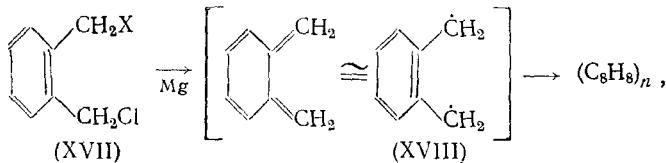
* В отличие от рассмотренных выше полимеров, полученный в присутствии перекисей полимер хлорированного диена (XII), размягчающийся выше 180°, не имеет кристаллического строения⁴⁴.

ТАБЛИЦА I
Полимеризация 1,2-диметиленциклоанов

Мономер	Способ полимеризации	Конверсия мономера, %	Молекулярный вес полимера*	Cis-1,4-звеньев, %		Свойства полимера	Ссылки на литературу
				по ИК-спектру	по окислению $C_6H_5CO_2H$		
1,2-Диметиленцикло-бутан	эмulsionия $K_2S_2O_8$			80	80	каучукоподобный	22,23
1,2-Диметиленцикло-пентан	эмulsionия $K_2S_2O_8, 50^\circ$	100		100	94	каучукоподобный	18,25,26
1,2-Диметилен-3-метилцикlopентан	эмulsionия $K_2S_2O_8, 50^\circ$ 24 часа	100		100	72	каучукоподобный	18,25,26
1,2-Диметиленцикло-гексан	эмulsionия (или BF_3 при -70°)	55	100 000	100		т. разм. $164,5-165^\circ$	62
1,2-Диметиленцикло-гексан	эмulsionия $K_2S_2O_8, 50^\circ$ 60 часов	100		100		т. разм. $148-152^\circ$	26
1,2-Диметилен-4-неопентилциклогексан	эмulsionия				66	каучукоподобный	57
1,2-Диметилен-4-октилциклогексан	эмulsionия					т. разм. $109-118^\circ$	66
1,2-Диметиленбицикло (2,2,1)-гептан	перекись		30 000			т. разм. 90°	12
1,2-Диметиленбицикло (2,2,2)-октан	эмulsionия		50 000	70		т. разм. 190°	12
1,2-Диметилендекалин	перекись BF_3-70°	57	40 000	85		т. разм. $102-112^\circ$	15

* Молекулярный вес полимера оценивался по вязкости.

зом соответствующего диацетата⁶⁹ или действием магния на соединение (XVII)⁷⁰ привели лишь к поли-ортого-ксилилену.

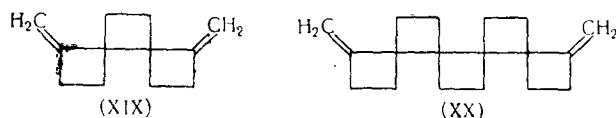


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OC}_6\text{H}_5$.

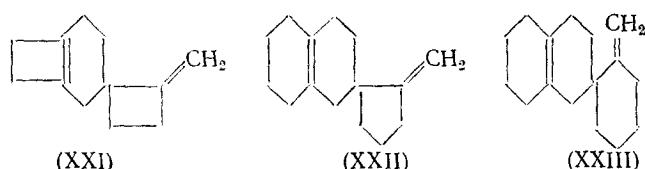
Пиролиз орто-ксиола также приводит к образованию поли-ортого-ксилилена^{69, 71}. В то же время данные масс-спектрометрии дают основание полагать, что из орто-ксиола при высокой температуре ($825-1000^\circ$) и низком давлении (10^{-3} мм) образуется мономерный орто-хино-диметан⁷².

1,2-Диметиленциклоаны отличаются большой легкостью термической полимеризации. Так, 1,2-диметилен-3,6-диоксан уже при 25° в течение суток образует с количественным выходом белый стеклообразный термополимер с т. пл. 240° . В литературе имеются также сообщения о полимеризации при стоянии или нагревании 1,2-диметиленациклоафтена^{73, 74}, 1,2-диметиленцикlobутана^{47, 75} и 1,2-диметилен-3,3,4,4-тетраметилцикlobутана⁴⁷. При этом были получены твердые термополимеры, не имеющие эластических свойств, структура которых была изучена только в случае 1,2-диметиленцикlobутана. Полученный при 200° (1,25 часа) термополимер этого диена размягчается при 81° и плавится при $162-165^\circ$; определенная бромированием степень ненасыщенности полимера отвечает средней степени полимеризации 11,5. Показано также, что термополимер построен по обычному типу 1,4-присоединения.

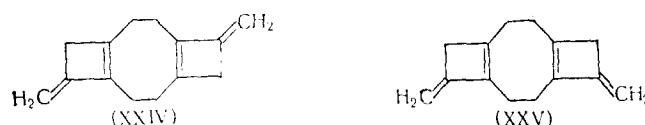
(XIV)^{47, 75}. Лебедев⁴⁷ выделил также термические полимеры, построенные по другому типу, которым была приписана спирановая структура (XIX) и (XX); эта структура, однако, недавно была поставлена под сомнение⁵³.



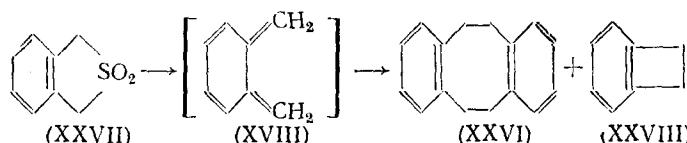
Термическая полимеризация 1,2-диметиленцикланов почти всегда сопровождается, а иногда целиком заключается в образовании циклических димеров. Это явление было впервые изучено Лебедевым⁴⁷, выделившим при нагревании аллена в запаянной трубке ~5% димера 1,2-диметиленциклогексана, которому было приписано строение, выражаемое формулой (XXI). Подобные формулы приняты на основании анализа ИК-спектров (а также окисления KMnO_4) для димеров 1,2-диметиленцикlopентана (XXII)¹⁸ и 1,2-диметиленциклогексана (XXIII)⁷⁶.



Триметиленцикlobутан (XXII) при комнатной температуре димеризуется с образованием соединения, которому на основании изучения ИК- и УФ-спектров приписывается формула (XXIV) или (XXV) с 8-членным кольцом³⁷.



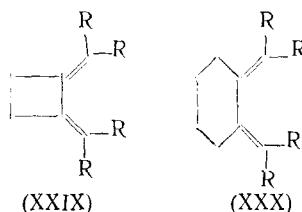
Димер с 8-членным кольцом — 1,2,5,6-дibenзоциклооктадиен (XXVI) — образуется также из 1,2-диметилен-3,5-циклогексадиена (XVIII), получающегося в виде промежуточного продукта при пиролизе сульфона (XXVII). Было показано, что тетраен (XVIII) может циклизоваться как межмолекулярно с образованием димера (XXVI), так и внутримолекулярно с образованием бензоциклогетана (XXVIII). При пиролизе сульфона в жидкой фазе (раствор в диэтилфталате, 300°) преобладает (XXIV), а в паровой фазе при 460—770° — (XXVIII)⁷⁷. Подобным же образом циклизуются и другие соединения, обладающие орто-хиноидной системой двойных связей^{78, 79}.



5. ДИЕНОВЫЕ СИНТЕЗЫ

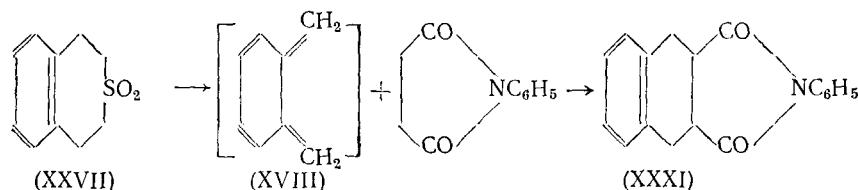
1,2-Диметиленциклоаны легко вступают в реакцию не только с такими высокоактивными дисиофилами, как малеиновый ангидрид и тетрацианэтилен⁸⁰, но и с этиленом⁸¹. Это, по-видимому, согласуется с

положением о том, что переходное состояние диенового синтеза осуществляется за счет *цис*-конфигурации диена⁸². На реакционную способность изученных диенов существенно не влияет величина кольца и наличие в нем алкильных заместителей, однако введение в кольцо двойной связи или мостика из атомов углерода заметно снижает выход аддуктов. Некоторые 1,2-диметиленцикланы, например, хлорированный диен (XII), совершенно не вступают в диеновый синтез, что связывалось с некопланарностью их диеновой системы, вызванной влиянием атомов хлора, находящихся в мостике⁴⁴. Способность вступать в диеновые конденсации теряется также при экранировании двойных связей заместителями; так, с малеиновым ангидридом не реагируют соединения типа (XXIX) и (XXX), у которых метилсновые атомы углерода имеют метильные или фенильные заместители^{39, 83-85}.

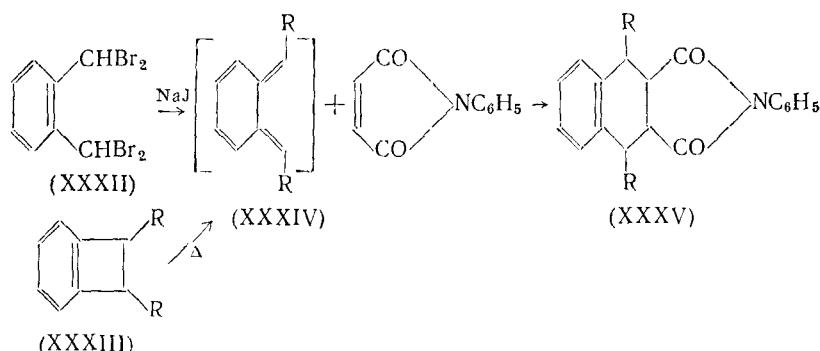


где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

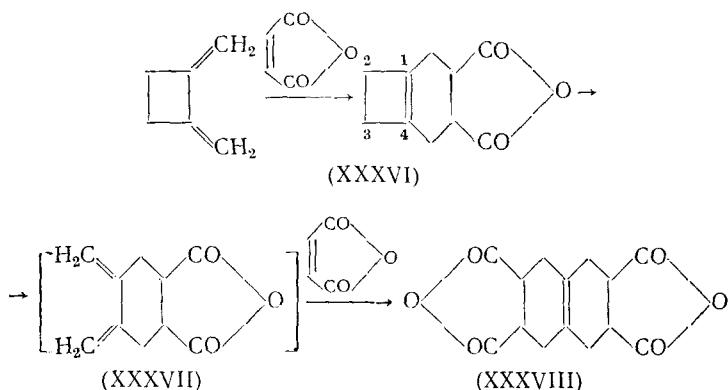
Многие 1,2-диметиленцикланы весьма неустойчивы в свободном состоянии, и поэтому конденсации с ними проводят в условиях получения диена без выделения его в чистом виде. Примерами этого метода могут служить конденсации 1,2-диметиленнафтина⁴¹ и 1,2,4-триметиленциклогексана⁵⁵. Этим же путем удалось получить аддукты орто-хинодиметана (XVIII). Так, при пиролизе сульфона (XXVII) при 260° в присутствии N-фенилмалеимида с выходом 78% был получен, отвечающий орто-хинодиметану, аддукт (XXXI)⁷⁷.



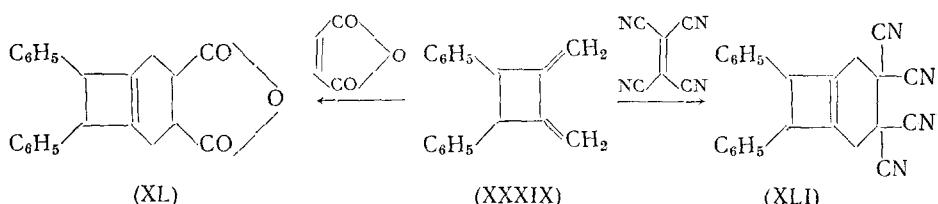
Аналогично этому из тетрабром-ортого-ксилола (XXXII)⁸⁶, а также 3,4-диiod- или 3,4-дифенил-1,2-бензоцикlobутана (XXXIII), где $R=J$ или C_6H_5 ^{87, 88}, в качестве промежуточных продуктов образуются соответствующие производные орто-хинодиметана (XXXIV), где $R=\text{Br}, J$ или C_6H_5 , дающие с диенофилами аддукты (XXXV). Незамещенный 1,2-бензоцикlobутан подобным образом, по-видимому, не реагирует⁷⁷:



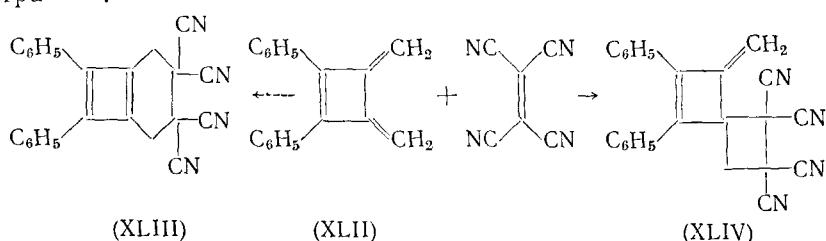
Образующееся в результате диенового синтеза циклобутеновое кольцо неустойчиво. Так, например, при конденсации 1,2-диметиленцикло-
бутана с малеиновым ангидрилом^{22, 48, 49} при комнатной температуре или в кипящем бензоле образуется только моноаддукт (XXXVI). В то же время при нагревании диметиленцикло-
бутана или моноаддукта (XXXVI) при 150° связь 2–3-циклобутенового кольца разрывается, по-видимому, с образованием промежуточного продукта (XXXVII) и это приводит к диаддукту (XXXVIII):



Раскрытие циклобутенового кольца при реакции диенового синтеза, по-видимому, является общим правилом, обусловленным активацией β -положений при введении двойной связи в 4-членное кольцо^{89–92}. Поэтому интересно, что реакции 1,2-диметилен-3,4-дифенилцикло-
бутана (XXXIX) с малеиновым ангидрилом и тетрацианэтиленом являются в этом отношении исключением — они приводят к нормальным моноаддуктам (XL) и (XLI), в которых не происходит раскрытия циклобутенового кольца²⁸.

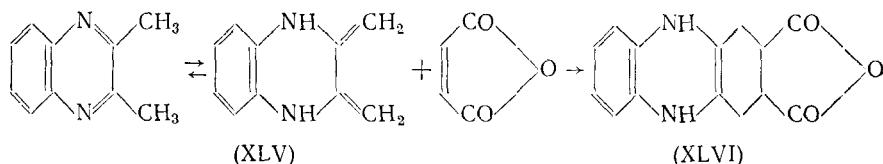


Своегообразно ведет себя еще более ненасыщенный углеводород (XLII), при диеновых конденсациях которого следовало ожидать образования аддуктов, обладающих строением замещенного циклобутадиена. Оказалось, однако, что триен (XLII) при реакции с тетрацианэтиленом вместо ожидаемого соединения (XLIII) образует аддукт (XLIV). Спиралевая структура была принята для (XLIV) на основании изучения ИК-спектра^{28, 93}:

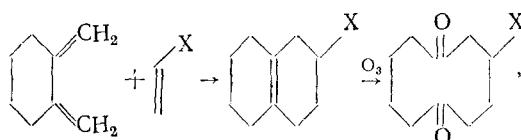


Диметиленцикланы с гетероатомами в кольце реагируют с диено-
филами по общей схеме диенового синтеза⁴⁸. Примером могут служить

реакции 2,3-диметилхиноксалина, который в таутомерной форме (XLV) образует с диенофилами нормальные аддукты типа (XLVI)^{94, 95}:

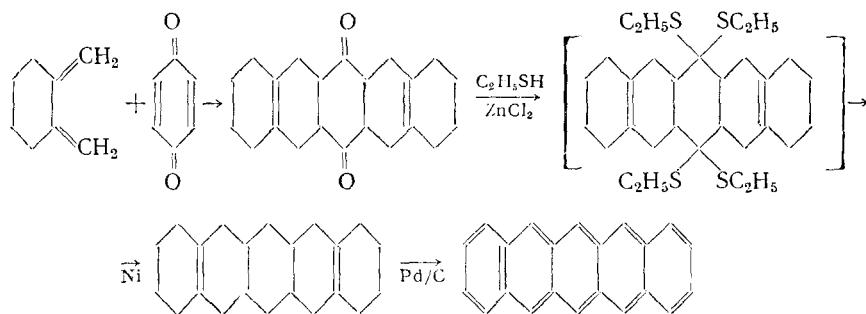


Исходя из аддуктов 1,2-диметиленцикланов с различными диенофилами можно синтезировать некоторые интересные и труднодоступные соединения. Например, при озонировании аддуктов 1,2-диметиленциклогексана образуются (с высокими выходами) производные циклодекана⁹⁶:

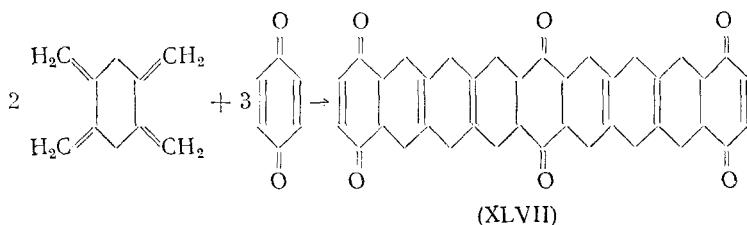


где X=COOC₂H₅, OCOCH₃, NO₂.

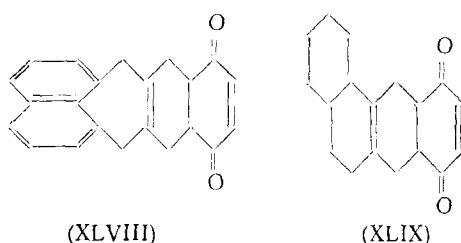
Аддукты 1,2-диметиленцикланов с хинонами могут служить исходным сырьем для получения линейно конденсированных ароматических углеводородов^{5, 97-100}. Описан, например, синтез пентацена с общим выходом 30% по следующей схеме⁹⁸:



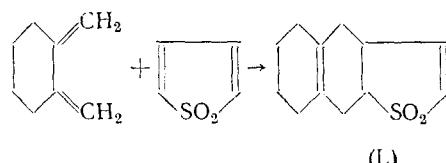
Конденсация двух молекул 1,2,5,6-тетраметиленциклогексана с тремя молекулами бензохиона привела к аддукту (LXVII), из которого по вышеописанной схеме может быть получен нонацен²¹:



Интересные синтетические возможности в области многоядерных ароматических углеводородов открываются также на основе использования аддуктов 1,2-диметиленацинафтина⁴¹ и 1,2-диметилендекалина¹⁵. Так, бензохинон образует с этими диенами аддукты (XLVIII) и (XLIX), являющиеся производными 8,9-бензфлуорантена и 1,2-бензантрацена.

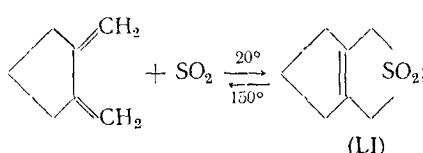


Наконец, реакция 1,2-диметиленциклических с 1,1-диокситоференом открывает путь синтеза серусодержащих гетероциклов типа (L)¹⁰¹:



6. ПРОЧИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1,2-Диметиленцикланы при реакции с сернистым ангидридом образуют циклические сульфоны. Так, 1,2-диметиленцикlopентан с SO_2 (2 дня, 20°) образует с выходом 60% сульфон (LI), разлагающийся при 145—150° на исходные соединения¹⁸. Образование сульфона отмечалось также для 1,2-диметилен-4-неопентилциклогексана⁵⁷:



в то же время 1,2-диметиленциклогексан в присутствии SO_2 вместо ожидаемого сульфона образует не содержащий серы полимер²².

Окисление и озонолиз 1,2-диметиленциклоанов использовались как метод доказательства их строения. При окислении С—С-связь между метиленовыми группами подвергается расщеплению с образованием соответствующих дикислот^{22–25}. Так, при озонолизе 1,2-диметиленциклогексана⁶ была получена адипиновая кислота (выход 75%), а озонолиз 1,2-диметиленциклогептана¹¹ привел с выходом 17% к *цис*-циклогептан-1,3-дикарбоновой кислоте. Те же самые дикарбоновые кислоты были получены при окислении 1,2-диметиленциклоанов KMnO₄^{47, 53} или Na₂Cr₂O₇⁷³. При этом, однако, метиленовые группы окисляются не до формальдегида, как при озонолизе, а до муравьиной кислоты.

Изомеризация диметиленцикленов проходит легко при кратковременном нагревании с палладием, осажденным на угле, причем образуются изомерные им ароматические соединения. При образовании бензольной системы из системы диметиленциклогексена выигрывается ~ 30 ккал/моль. 1,2-Диметиленциклогексен-4 изомеризуется в орто-ксилол, который был выделен с выходом 97%¹⁰²; аналогично реагируют его гомологи^{4, 10}. В случае 1,2-диметилен-3,6-диметилциклогексена-4¹⁰ продукт изомеризации — 1,2,3,4-тетраметилбензол — был получен с выходом лишь 40%, что было объяснено стерическим отталкиванием метильных и метиленовых групп, препятствующих ароматизации исходного триена. Нагревание 1,2-диметиленцикленов с соляной кислотой также приводит к превращению их в ароматические углеводороды, однако, со значительно меньшими выходами, чем в случае изомеризации над палладием^{2, 4, 102}. В то же время 1,2,4-триметиленциклогексан изомеризует-

ся в триметилбензол с хорошим выходом при кипячении в хлороформе с пара-толуолсульфокислотой⁵⁵. При обработке того же триена трет-бутилатом калия ароматизация проходит не полностью.

Другие реакции 1,2-диметиленциклоанов изучены в меньшей степени. Известно, лишь, что при гидрировании или бромировании эти диены ведут себя нормально, присоединяясь по две молекулы H_2 или Br_2 на одну молекулу диена^{1, 23, 29, 44}. Присоединение одной молекулы галоида (Cl_2 или Br_2) к триену (XII) идет в 1,4-положения диеновой системы⁴⁴; в тоже время присоединение хлористого водорода к 1,2-диметиленбисциклогептану идет в 1,2-положения диеновой системы¹⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Bailey, H. R. Golden, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4780 (1953).
2. W. J. Bailey, J. Rosenberg, Там же, **77**, 73 (1955).
3. W. J. Bailey, W. R. Sorenson, Там же, **76**, 5421 (1954).
4. W. J. Bailey, J. Rosenberg, L. J. Young, Там же, **77**, 1163 (1955).
5. W. J. Bailey, J. Rosenberg, L. J. Young, Там же, **76**, 2251 (1954).
6. W. J. Bailey, R. L. Hudson, Там же, **78**, 670 (1956).
7. R. L. Hudson, Diss. Abstr., **15**, 2411 (1955).
8. W. J. Bailey, W. A. Klein, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3124 (1957).
9. W. J. Bailey, R. L. Hudson, Там же, **78**, 2806 (1956).
10. W. J. Bailey, R. L. Hudson, Chien Wei Liao, Там же, **80**, 4358 (1958).
11. W. J. Bailey, W. B. Lawson, Там же, **77**, 1606 (1955).
12. W. B. Lawson, Diss. Abstr., **17**, 504 (1957).
13. W. J. Bailey, W. B. Lawson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1444 (1957).
14. W. J. Bailey, Chien-Wei Liao, G. H. Coleman, Там же, **77**, 990 (1955).
15. W. J. Bailey, S. T. Quigley, Там же, **81**, 5598 (1959).
16. K. Alder, H. H. Mölls, Ber., **89**, 1960 (1956).
17. K. Alder, A. Grell, Ber., **89**, 2198 (1956).
18. A. T. Blomquist, J. Wolinsky, Y. C. Meinwald, D. T. Longone, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6057 (1956).
19. A. T. Blomquist, J. Verdol, C. L. Adam, J. Wolinsky, D. D. Phillips, Там же, **79**, 4976 (1957).
20. Y. Chrétien-Bessière, Ann. de chim., (3), **2**, 301 (1957).
21. J. P. Economy, Diss. Abstr., **16**, 236 (1956).
22. A. T. Blomquist, J. A. Verdol, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1806 (1955).
23. J. A. Verdol, Diss. Abstr., **15**, 981 (1955).
24. K. Alder, O. Ackermann, Ber., **90**, 1697 (1957).
25. D. T. Longone, Diss. Abstr., **19**, 3131 (1959).
26. A. T. Blomquist, D. T. Longone, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3016 (1957).
27. K. Alder, S. Hartung, O. Netz, Ber., **90**, 1 (1957).
28. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, Am. Chem. Soc. Meeting Abstr. **133**, 77N (1959).
29. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., **81**, 667 (1959).
30. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, Там же, **79**, 5317 (1957).
31. J. J. Daly, Diss. Abstr., **15**, 2010 (1955).
32. C. S. Marvel, E. E. Ryder, J. Am. Chem. Soc., **77**, 66 (1955).
33. C. S. Marvel, R. M. Nowak, J. Economy, Там же, **78**, 6171 (1956).
34. W. J. Bailey, C. H. Cunow, L. Nicholas, Там же, **77**, 2787 (1955).
35. G. Eglington, M. N. Rodger, Chem. a. Ind., **1959**, 256.
36. L. Nicholas, Diss. Abstr., **16**, 26 (1956).
37. J. K. Williams, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4269 (1959).
38. J. E. Ladbury, E. E. Turner, J. Chem. Soc., **1954**, 3885.
39. И. Назаров, Н. В. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 259.
40. L. N. Owen, A. G. Petto, J. Chem. Soc., **1955**, 2383.
41. N. Campbell, R. S. Gow, Там же, **1949**, 1555.
42. G. Ohloff, Ann., **627**, 79 (1959).
43. R. K. Summerwell, G. J. Lestina, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3878 (1957).
44. P. E. Hoch, J. M. Clegg, Там же, **81**, 5413 (1959).
45. J. E. Wicklitz, J. N. Short, Am. pat. 2600454 (1951); C. A., **46**, 11769 (1952).
46. W. J. Bailey, W. R. Sorenson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2287 (1956).
47. С. В. Лебедев, ЖРФХО, **45**, 1331 (1913).
48. K. Alder, K. Ackermann, Ber., **87**, 1567 (1954).
49. A. T. Blomquist, J. A. Verdol, J. Am. Chem. Soc., **78**, 109 (1956).
50. R. N. Meinert, C. D. Hurd, Там же, **52**, 4540 (1930).
51. В. И. Исагулянц, Т. Т. Есаян, Изв. АН Армянск. CCP, **3**, № 6, 547 (1950).
52. A. Roedig, H. Niedenbrück, Ber., **90**, 673 (1957).
53. T. L. Jacobs, R. S. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 606 (1959).

54. A. Roedig, P. Bernemann, Ann., **600**, 5 (1956).
 55. R. E. Benson, R. V. Lindsay, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4247 (1959).
 56. J. Wolinsky, Diss. Abstr., **16**, 2318 (1956).
 57. R. G. Laughlin, Diss. Abstr., **16**, 1344 (1956).
 58. K. Alder, W. Roth, Ber., **88**, 407 (1955).
 59. R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **64**, 72 (1942).
 60. E. A. Braude, Chem. & Ind., **1954**, 1557.
 61. J. D. Roberts, A. Streitwieser, C. M. Regan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4579 (1952).
 62. W. J. Bailey, H. R. Golden, Там же, **76**, 5418 (1954).
 63. H. D. Orloff, Chem. Revs., **54**, 347 (1954).
 64. W. J. Bailey, Angew. Chem., **67**, 279 (1955).
 65. W. J. Bailey, Natl. Acad. Sci.—Natl. Research Council Publ. № 370, 113, (1954); C. A., **50**, 10691 (1956).
 66. W. A. Klein, Diss. Abstr., **16**, 2306 (1956).
 67. Ам. пат. 2839510 (1959); РЖХМ., **1960**, 27630.
 68. S. L. Manatt, J. D. Roberts, J. Org. Chem., **24**, 1336 (1956).
 69. L. A. Errede, M. Szwarc, Quart. Revs. (London), **12**, 301 (1958).
 70. F. G. Mann, F. H. C. Stewart, J. Chem. Soc., **1954**, 2826.
 71. M. Szwarc, J. Polym. Sci., **6**, 319 (1951).
 72. J. B. Farmer, D. G. H. Marsden, F. P. Lossing, J. Chem. Phys., **23**, 403 (1955).
 73. N. Maxim, Bull. soc. chim., **45**, 1137 (1929).
 74. T. Zincke, W. Tropp, Ann., **362**, 242 (1908).
 75. H. Pledger, J. Org. Chem., **25**, 278 (1960).
 76. M. J. Stanek, Diss. Abstr., **17**, 1459 (1957).
 77. M. P. Cava, A. A. Deana, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4266 (1959).
 78. H. Hart, R. W. Fish, Там же, **82**, 749 (1960).
 79. M. P. Cava, R. L. Shirley, Там же, **82**, 654 (1960).
 80. R. E. Heckert, N. E. Searle, Ам. пат. 2781393 (1956); C. A., **51**, 14818 (1957).
 81. K. Alder, J. Mönch, H. Wirtz, Ann., **627**, 47 (1959).
 82. K. Alder, W. Stein, Angew. Chem., **50**, 510 (1937).
 83. K. B. Alberman, F. B. Kipping, J. Chem. Soc., **1951**, 779.
 84. F. B. Kipping, J. J. Wren, Там же, **1957**, 3251.
 85. K. B. Alberman, R. N. Haszeldine, F. B. Kipping, J. Chem. Soc., **1952**, 3284.
 86. M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6458 (1959).
 87. F. R. Jensen, W. E. Coleman, Там же, **80**, 6149 (1958).
 88. M. P. Cava, M. J. Mitchell, Там же, **81**, 5409 (1959).
 89. K. Alder, H. A. Dörtmann, Ber., **85**, 556 (1952).
 90. E. Vogel, Angew. Chem., **68**, 189 (1956).
 91. R. N. Haszeldine, J. E. Osborn, J. Chem. Soc., **1955**, 3880.
 92. W. Cooper, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4220 (1958).
 93. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, Там же, **79**, 5316 (1957).
 94. A. Mustafa, M. Kamel, Там же, **77**, 1828 (1955).
 95. A. Schönberg, A. Mustafa, J. Chem. Soc., **1943**, 654.
 96. W. J. Bailey, H. R. Golden, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6516 (1957).
 97. W. J. Bailey, Chien-Wei Liao, Angew. Chem., **66**, 646 (1954).
 98. W. J. Bailey, M. Madoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5603 (1953).
 99. W. J. Bailey, J. Rosenberg, L. J. Young, Там же, **76**, 3009 (1954).
 100. W. J. Bailey, Chien-Wei Liao, Там же, **77**, 992 (1955).
 101. W. J. Bailey, E. W. Cummins, Там же, **76**, 1940 (1954).
 102. W. J. Bailey, Angew. Chem., **64**, 335 (1952).