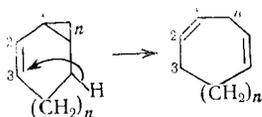


В. А. МИРОНОВ, А. Д. ФЕДОРОВИЧ, Е. М. МИЛЬВИЦКАЯ,
О. Я. КОВНЕР, академик АН БССР А. А. АХРЕМ

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИЦИКЛО-[4, 1, 0]-ГЕПТЕНА-2

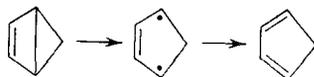
Термическим превращениям непредельных соединений, содержащих трехчленный цикл, уделяется значительное внимание, особенно в последние годы, когда соединения стали относительно доступными в связи с прогрессом химии карбенов (открытием реакции Симмонса — Смита (¹) и других методов). Синтез бицикло-[*n*, 1, 0]-олефинов и последующее термическое раскрытие в них трехчленного цикла можно рассматривать как удобный метод увеличения числа углеродных атомов в циклических диенах и триенах. В частности, хорошо известно, что при 130—200° бицикло-[6, 1, 0]-нонадиен-2,4 (², ³), бицикло-[6, 1, 0]-нонадиен-2,5 (²), бицикло-[6, 1, 0]-нонен-2 (⁴, ⁵) и бицикло-[5, 1, 0]-октен-2 (⁶) гладко изомеризуются в соответствующие моноциклические соединения. В качестве механизма данного превращения рассматривался 1,5-сдвиг водорода, что подтверждается как кинетическими данными (характерно высокое отрицательное значение энтропии активации реакции) (⁵), так и исследованием изомеризации дейтеросодержащих соединений (⁶)



Отметим, что образующаяся по этому механизму вторая двойная связь в моноциклическом диене изолирована от первой.

Известно также (⁷), что трехчленный цикл в бицикло-[3, 1, 0]-гексене-2 размыкается при 300°. Для этой реакции весьма вероятен механизм 1,5-сдвига водорода, однако такой механизм не объясняет того, что основным продуктом изомеризации является сопряженный циклогексадиен-1,3*.

Недавно обнаружено (⁸), что раскрытие трехчленного цикла в бицикло-[2, 1, 0]-пентене-2 происходит с необычайной легкостью (30—100°), при этом кинетическим и изотопным методом показано, что реакция протекает по бирадикальному механизму:



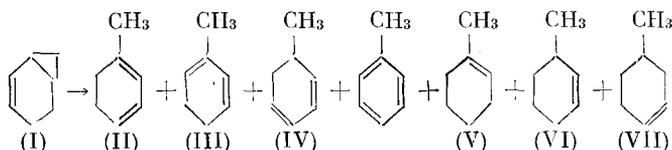
Таким образом, раскрытие трехчленного цикла в бицикло-[*n*, 1, 0]-олефинах не представляет собой однородной (с точки зрения механизма) реакции. Последнее показывает целесообразность дальнейших исследований в области механизма термической изомеризации обсуждаемых систем, особенно содержащих основной цикл среднего размера (*n* = 4). Термические превращения бицикло-[4, 1, 0]-гептенов практически не изучены. Известно только, что бициклогептены, содержащие двойную связь

* Взаимная термическая изомеризация циклогексадиенов-1,3 и -1,4 не осуществляется (⁸).

в β , γ -(Δ^3)-положении к трехчленному циклу, обладают крайне высокой термической стабильностью (на примере бицикло-[4, 1, 0]-гептена-3 (7) и его 4,7,7-триметилпроизводного (10, 11)). Изомерные превращения бицикло-[4, 1, 0]-гептена-2 ранее не исследовались*.

В настоящей работе синтез бицикло-[4, 1, 0]-гептена-2 (I) осуществлен при взаимодействии циклогексадиена-1,3 с карбеном в эфирном растворе в условиях реакции Симмонса — Смита (4). Индивидуальный углеводород (I) выделен из продуктов реакции методом препаративной г.ж.х.

Термические превращения бицикло-[4, 1, 0]-гептена-2 (I) изучены в интервале температур 300—500° при пропускании проб вещества через кварцевую трубку, заполненную насадкой из битого кварца (время контакта ~8 сек.). Результаты анализов смесей продуктов реакции методом г.ж.х. представлены в табл. 1. Установлено, что пиролиз соединения (I) приводит к сложной смеси углеводородов, одним из основных компонентов которой является равновесная смесь метилциклогексадиенов, содержащая 57; 30 и 13% 1-(II)-, 2-(III)- и 5-(IV)-изомеров соответственно**.



Выход смеси метилциклогексадиенов монотонно возрастает от 4% при 300° до 22% при 400° и 43% при 500°. Циклогептадиены-1,3 и -1,4 в продуктах пиролиза углеводорода (I) не обнаружены во всем исследованном интервале температур***. Обсуждаемая реакция сопровождается также образованием толуола (до 32% при 500°) и метилциклогексенов (до 25% при 500°). Необходимо отметить, что дегидрирование образующихся в результате реакции метилциклогексадиенов (II + III + IV) нельзя считать основной причиной образования толуола, так как: 1) в тех же условиях дегидрирование смеси диенов (II + III + IV) протекает со значительно меньшей скоростью и 2) соотношение основных продуктов реакции (диены : толуол) примерно постоянно (~1:1) вплоть до 460° и повышается до ~1,3:1 к 500°, т. е. при более высоких температурах относительное количество метилциклогексадиенов в смеси возрастает****. Таким образом, образование метилциклогексадиенов и толуола происходит вследствие параллельных реакций изомеризации и дегидрирования бицикло-[4, 1, 0]-гептена-2 (I). Наличие значительных количеств толуола в смеси продуктов пиролиза позволяет предполагать, что данные реакции осуществляются через бирадикальное промежуточное состояние.

* Описанная в литературе термическая изомеризация 3,7,7-триметилбицикло-[4,1,0]-гептена-2 (11, 12) и его производных (13) в соответствующие 3-метил-6-пропенилциклогексены (изолимонен и его производные) является лишь формальной аналогией рассматриваемой в настоящей работе изомеризации, так как, во-первых, в этой реакции принимает участие H-атом боковой цепи ($C_7 - CH_3$), во-вторых, рассмотрение данных, приводимых в работах (12, 13) (стереоспецифичность превращения и его кинетические параметры, в частности $\Delta S^\ddagger = -17.2$ е.э.), позволяет сделать вывод, что данная реакция осуществляется по механизму 1,5-сдвига водорода.

** В условиях опыта миграция системы двойных связей в циклогексадиеновом ядре осуществляется с достаточно большой скоростью, что обуславливает постоянство соотношения изомеров II : III : IV в обсуждаемом интервале температур.

*** Методом г.ж.х. доказано также отсутствие в продуктах пиролиза углеводорода (I) 3-метилциклогексена-1, бицикло-[4,1,0]-гептена-3 и циклогептатриена.

**** В том случае, если образование толуола вызывалось бы последовательными реакциями (I) \rightarrow (II + III + IV) \rightarrow $C_6H_5CH_3$, соотношение диены : толуол должно было бы падать при высоких температурах.

Соотношение изомерных метилциклогексенов (V) : (VI) : (IV) \approx 8 : 1 : 1 остается примерно постоянным в исследованном интервале температур и равным соотношению тех же веществ в продуктах термического разложения метилциклогексадиенов. В то же время, с ростом температуры соотношение концентраций метилциклогексенов (в сумме) и толуола значительно возрастает (от \sim 1 : 13 при 340° до \sim 1 : 1,3 при 500°). Это позволяет предполагать, что в данном случае образование олефинов происходит вследствие радикального присоединения водорода к метилциклогексадиенам. Данное предположение подтверждается также практически полным отсутствием метилциклогексенов в продуктах реакции при температурах ниже 340°.

Изложенное позволяет сделать вывод, что раскрытие трехчленного цикла в бицикло-[4,1,0]-гептене-2 (I) осуществляется по бирадикальному механизму. Дополнительным подтверждением радикального механизма (а не 1,5-сдвига) является отсутствие в продуктах реакции диенов с изолированными двойными связями. Отметим, что в данном случае, в отличие от остальных бициклических систем, содержащих трехчленный цикл, раскрытие последнего приводит не к расширению большего цикла, а к образованию боковой цепи. В свете полученных данных становится понятной термическая стабильность бицикло-[4,1,0]-гептена-3 (7): в необходимом для осуществления реакции бирадикале отсутствует стабилизация за счет соседней двойной связи.

Таким образом, раскрытие трехчленного цикла в непредельных бициклических системах в зависимости от размеров основного цикла может осуществляться как по радикальному механизму (C_6 и менее), так и по механизму 1,5-сдвига водорода (C_7 и более).

Анализы методом г.ж.х. выполнены на хроматографе «Хром-2» при 80° и скорости газа-носителя (азота) 120 мл/мин. Использована колонка 4×6000 , заполненная бутиратом триэтиленгликоля, нанесенным (5%) на хромосорб G (30—60 меш). В указанных условиях время выхода соединений составляло соответственно: VI и VII — 3,1 мин.; IV — 4,1 мин.; V — 5,0 мин.; III — 6,1 мин.; II — 6,3 мин.; 3-метиленициклогексен-1 — 7,3 мин.; бицикло-[4,1,0]-гептен-3 — 7,5 мин.; I — 8,0 мин.; циклогептадиен-1,4 — 8,5 мин.; циклогептадиен-1,3 и толуол — 9,2 мин.; трицикло-[6,1,0,0^{2,4}]-октап — 16,0 мин. В связи с совпадением времени выхода 3-(VI)- и 4-(VII)-метилциклогексенов, а также циклогептадиена-1,3 и толуола смеси продуктов пиролиза углеводорода (I) дополнительно анализировались при 80° на колонке 4×6000 , заполненной апиезоном M, нанесенным (10%) на хромосорб W (40—60 меш). В данных условиях время выхода составляло: VII — 3,3 мин.; VI — 3,6 мин.; IV, III, II, V и толуол — 5,1 мин.; I — 7,0 мин.; циклогептадиен-1,3 — 7,5 мин.

Для разделения продуктов пиролиза углеводорода (I) использована колонка, аналогичная первой из описанных выше, по размерам 10×9000 . Для очистки исходного вещества (I) применялась колонка, сходная со второй, но размером 10×8000 при 100°.

Бицикло-[4,1,0]-гептен-2 (I). В условиях, описанных (9) при синтезе бицикло-[3,1,0]-гексена-2, при взаимодействии 40 г циклогексадиена-1,3 (8) с карбеном, генерируемым подистым метилепом в присутствии цинк-медной пары (4), получено 16,1 г (\sim 20%) смеси углеводородов, содержащей, по данным г.ж.х., 63% непрореагировавшего циклогексадиена-1,3, 25% углеводорода (I) и 12% вещества, кипящего значительно выше*. Из смеси методом препаративной г.ж.х. выделено 3,0 г хроматографически однородного бициклогептена I: т. кип. 66—66,5° (125 мм), n_D^{20} 1,4800. Лит. данные (4): т. кип. 115°, n_D^{25} 1,4775.

* Данное вещество является, по-видимому, трицикло-[6,1,0,0^{2,4}]-октаном — продуктом присоединения карбена по двум двойным связям исходного вещества.

Термические превращения бицикло-[4,1,0]-гептена-2 (I). Пиролиз углеводорода (I) проводился в кварцевой трубке диаметром 10 мм и длиной обогреваемой части 200 мм, заполненной насадкой из битого кварца. Нагревание контактной трубки при заданной температуре ($\pm 2^\circ$) производилось с помощью трубчатой электропечи. Исходное вещество подавалось в зону нагрева микродозатором (пробы по 0,5 мл в течение 5 мин.). Воздух из системы предварительно вытеснялся азотом. Продукты пиролиза конденсировались в ловушке при $\sim -70^\circ$. Анализ смесей проводился методом г.ж.х.; результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1
Состав продуктов (%) термических превращений
бицикло-[4,1,0]-гептена-2 (I)

Т-ра, °С	Углеводород I	Толуол	Метилциклогексадиены (II+III+IV)	Метилциклогексены (VI+V+VII)
300	92	4	4	0
320	87	8	5	0
340	78	13	8	1
360	67	18	12	3
380	57	21	17	5
400	44	27	22	7
420	33	32	26	9
440	22	36	30	12
460	11	36	36	17
480	2	32	42	24
500	0	32	43	25

Методом г.ж.х. показано также, что во всем исследованном интервале температур образующаяся смесь метилциклогексадиенов (II + III + IV) имеет равновесный состав: 57% II, 30% III и 13% IV, а также что соотношение 1-(V)-, 3-(VI)- и 4-(VII)-метилциклогексенов постоянно и равно $\sim 8:1:1$.

Из продуктов реакции (при 480°) методом препаративной г.ж.х. выделены в индивидуальном состоянии основные продукты реакции: толуол, 1-метилциклогексен (VI) и смесь диенов II + III. Полученные вещества идентифицированы на основании сравнения констант и и.-к. спектров данных образцов и заводомых эталонов.

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

Поступило
30 IX 1971

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4256 (1959); H. E. Simmons, E. P. Blanchard, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1347 (1964); P. D. Смит, X. Э. Симмонс, Синт. орг. преп., **12**, М., 1964, 110. ² W. R. Roth, Lieb. Ann., **671**, 10 (1964). ³ D. C. Glass, I. Zirner, S. Winstein, Proc. Chem. Soc., **1963**, 276. ⁴ W. E. Doering, W. R. Roth, Angew. Chem., **75**, 27 (1963). ⁵ D. C. Glass, R. S. Boikess, S. Winstein, Tetrahedron Letters, **22**, 999 (1966). ⁶ W. Grimme, Ber., **98**, 756 (1965). ⁷ В. А. Миронов, Т. М. Фадеева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 916; R. J. Ellis, H. M. Frey, J. Chem. Soc. A, **1966**, 553. ⁸ В. А. Миронов, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 698. ⁹ J. I. Brauman, D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1920 (1968); D. M. Golden, J. I. Brauman, Trans. Farad. Soc., **65**, 464 (1969); J. E. Baldwin, A. H. Andrist, Chem. Commun., 1561 (1970); J. E. Baldwin, R. K. Pinschmidt, A. H. Andrist, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5249 (1970). ¹⁰ Б. А. Арбузов, ЖОХ, **6**, 297 (1936). ¹¹ И. И. Бардышев, Ж. Ф. Лойко и др., ДАН, **194**, 325 (1970). ¹² G. Ohloff, Tetrahedron Letters, № 21, 3795 (1965). ¹³ G. Ohloff, Ber., **93**, 2673 (1960). ¹⁴ G. Wittig, F. Wiegler, Ber., **97**, 2146 (1964).