

УДК 542.953.2+547.841

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР В. И. Исагулянц,
 З. Д. Кустанович, С. В. Хомко

ЯМР-спектры и структура некоторых замещенных 1,3-диоксанов

(Представлено 18/IV 1968)

В последнее время появилось большое количество сообщений, посвященных изучению механизма и проблем стереохимии реакции Принса для циклогексена. Постулированный Долби (1), Фодорсм (2), Бломквистом и Волинским (3) механизм реакции Принса предполагает образование 4,5-тетраметилен-1,3-диоксана и 1-оксиметил-2-оксициклогексана исключительно в транс-форме.

Одним из наиболее эффективных спектральных методов исследования структуры органических соединений является ядерный магнитный резонанс (4), позволяющий давать информацию о типах функциональных групп в молекуле. Во многих случаях он может также указывать на стереометрические соотношения между близко расположенными соседними группами. В сочетании с другими физико-химическими методами анализа спектры ядерно-магнитного резонанса позволяют изучать конформацию сложных соединений (5, 6), в частности, 1,3-диоксанов (7-13).

Изучение спектров ПМР 1,3-диоксанов, 1,3-диоксаланов и некоторых циклических эфиров сернистой и угольной кислот Самитовым с сотрудниками (7, 13) позволило получить ценные сведения о конформационном строении молекул и сделать некоторые предположения об изменениях, происшедших в их структуре при замещении.

В данной работе изучены ЯМР-спектры 1,3-диоксанов (I—IV), синтезированных по реакции Принса для циклогексена, 1-метилциклогексана, 1-метилциклопентена. Чистота соединений (I—IV), очищенных от примесей посредством препаративной газожидкостной хроматографии*, составляла 99,5—99,7%, физико-химические свойства приведены в таблице.

Спектры соединений (I—IV) снимались на спектрометре ЯМР высокого разрешения при частоте 60 мГц.

а) ЯМР-спектр 4,5-тетраметилен-1,3-диоксана (I) относительно

* Анализы проводились на хроматографе „Цвет“ с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий (180 мл/мин), стационарная фаза — ПЭТ м. в. 20000, нанесенной в количестве 12% на хромосорб W, 145°.

Физико-химические свойства замещенных 1,3-диоксанов

№ пп	Соединение	Брутто-формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Элементарный состав			
					найдено	вычислено	найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
I	4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	$C_8H_{14}O_2$	1,4633	1,0372	37,95	38,4	67,66	10,07	67,57	9,98
II	4-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	$C_9H_{16}O_2$	1,4720	1,0417	42,2	42,95	69,98	10,07	69,3	10,25
III	5-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	$C_9H_{16}O_2$	1,4717	1,0405	42,25	42,95	69,48	10,09	69,3	10,25
IV	4-метил-4,5-триметилен-1,3-диоксан	$C_8H_{14}O_2$	1,4620	1,0333	37,9	38,31	67,80	9,90	67,76	9,80

прост. Протоны у атома углерода, связанного с двумя кислородными атомами (2- CH_2 -группа), проявляются в более слабом поле с центром при $\tau = -4,76$ м. д. по сравнению с остальными протонами молекулы, что соответствует литературным данным (7). Появление квартета протонов 2- CH_2 -группы свидетельствует об их неэквивалентности (рис. 1).

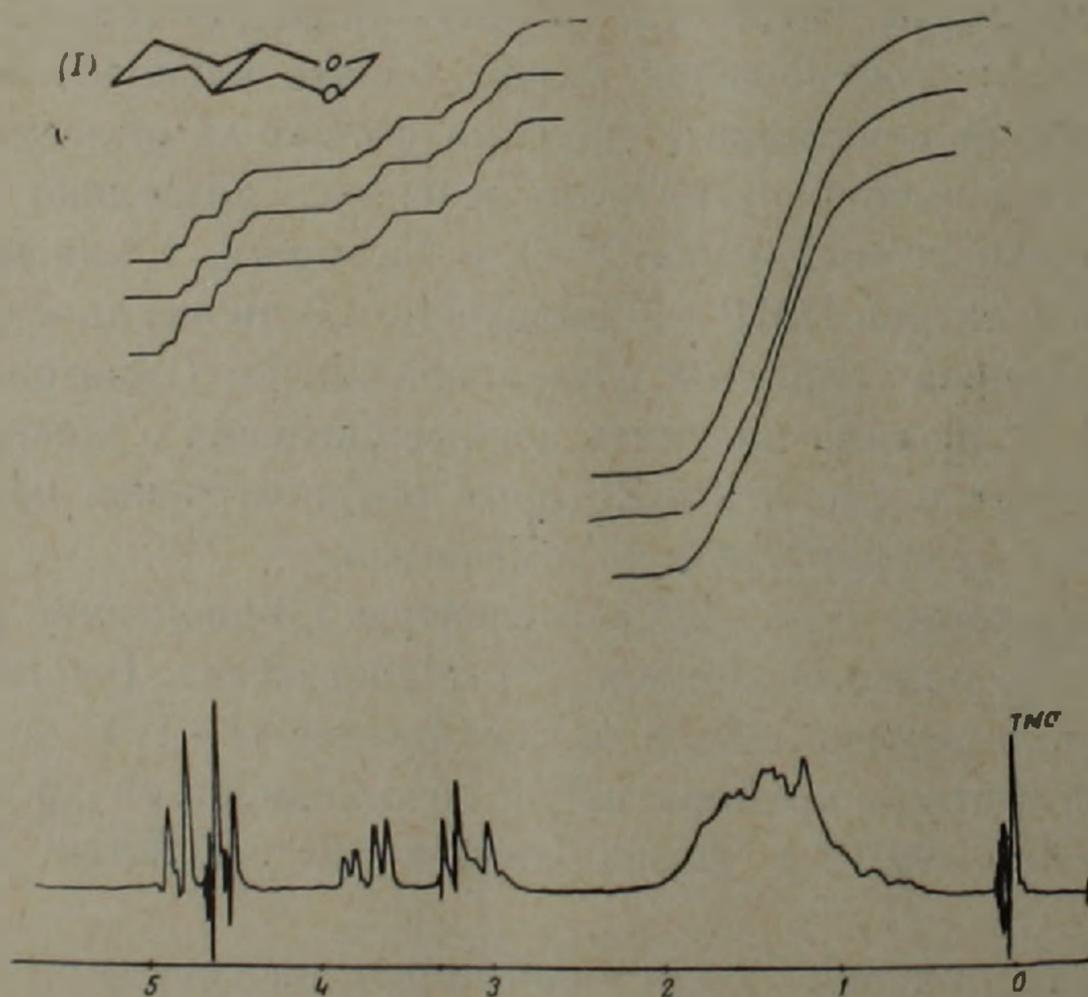


Рис. 1. ЯМР — спектр 4,5-тетраметилен-1,3-диоксана.

В циклических системах протоны группировки $-CH_2O-$ легко обнаружить по появлению сигнала в области 3,30—3,60 м. д. (14). Метиленовая полоса от протонов 6- CH_2 - представляет собой мультиплет вследствие спин-спинового взаимодействия с протоном в положении 5, состоящий

з квартета с центром при $\tau = -3,46$ м. д., у которого отчетливо видны два пика, каждый из которых расщеплен с константой спин-спинового взаимодействия $I = 5,5$ гц. На правую компоненту накладывается, по всей вероятности, сигнал протона в положении 5, что подтверждается изменением интегральной интенсивности протонов 5-СН-, 6-СН₂-групп.

б) В отличие от предыдущего соединения, в 4-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксане (II) один протон группы 4-СН₂—замещен радикалом СН₃. Как показывает измерение интегральной интенсивности спектра, квартет в области $\tau = -4,85$ м. д. обусловлен взаимодействием между собой неэквивалентных протонов группы 2-СН₂- (рис. 2).

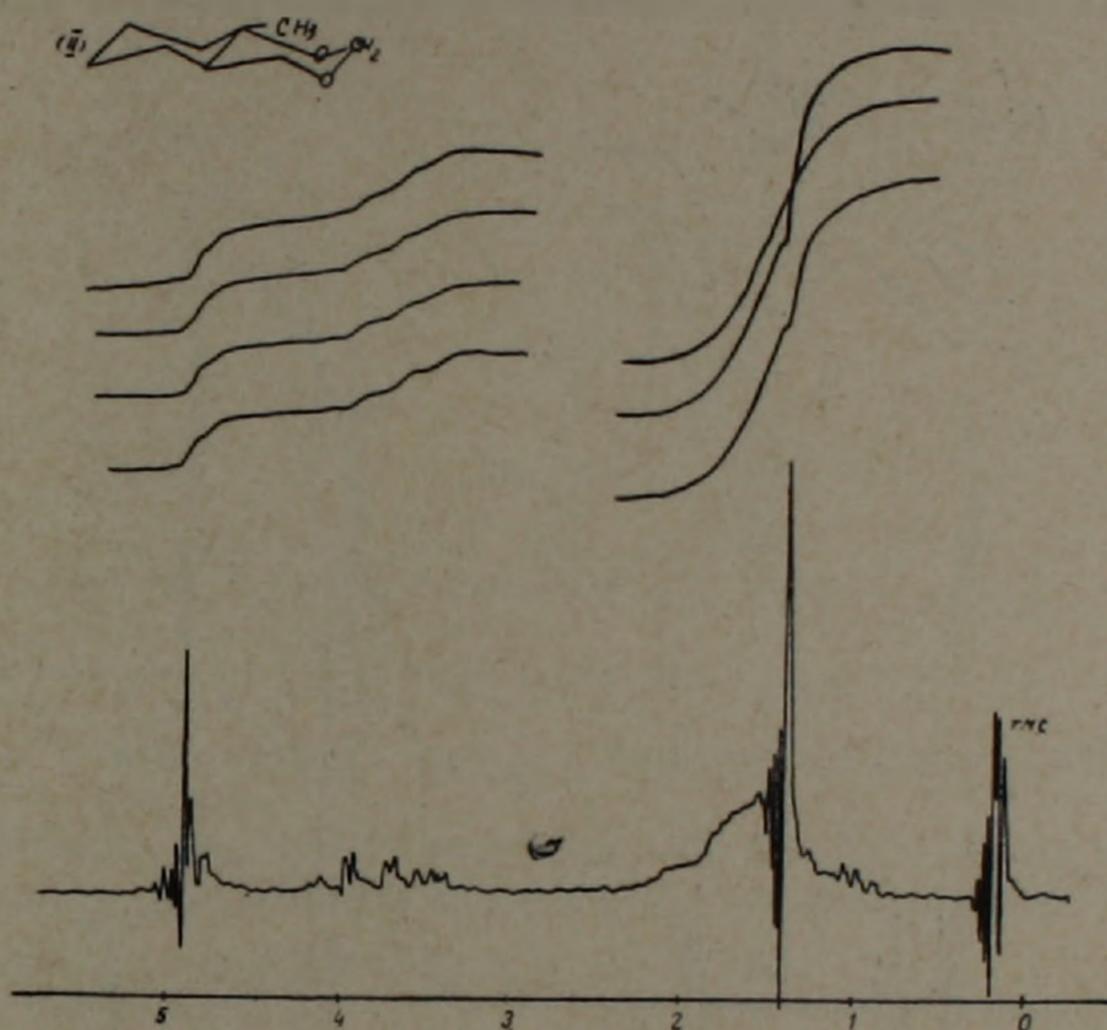


Рис. 2. ЯМР — спектр 4-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксана.

Наличие метильной группы затормаживает молекулу, уменьшая частоту инверсионных переходов из одной формы в другую, благодаря чему проявилась неэквивалентность аксиального и экваториального протонов 2-СН₂-группы. Согласно расчетам (7), наблюдаемый в спектре химический сдвиг между аксиальными и экваториальными протонами (0,28 м. д.) возможен лишь в том случае, если метильная группа находится в экваториальном положении относительно диоксанового кольца.

Смещение центра квартета (2-СН₂-) и мультиплета (от протонов группы 6-СН₂-) в диамагнитную область по сравнению с центрами химических сдвигов протонов (2-СН₂- и 6-СН₂-) соединения (I) можно объяснить присутствием метильной группы в молекуле (II), замещающей, по-видимому, экваториальный протон в положении 4.

Протоны 6-СН₂-группы вследствие спин-спинового взаимодействия с протоном в положении 5 образуют мультиплет. Узкий синглет с химическим сдвигом $\tau = -1,28$ м. д. соответствует положению метильной группы у четвертичного углеродного атома. Интегральные интенсивности сиг-

налов протонов CH_2 -групп в диоксановом и циклогексановом кольце вместе с протонами метильной группы относятся как 4:11. Эти данные подтверждают предположение о том, что CH_3 -группа связана с четвертичным атомом углерода. Широкие полосы при $\tau = -1,55$ и $\tau = -1,7$ м. д. характерны для шести- и пятичленных колец соответственно вследствие сложного спин-спинового взаимодействия соседних метиленовых протонов.

в) ЯМР-спектр соединения III отличается от спектра соединения II появлением дублета при $\tau = -3,52$ м. д. Измерение относительной интегральной интенсивности показало, что дублет обусловлен протонами 6- CH_2 -группы, что позволяет сделать предположение с существованием

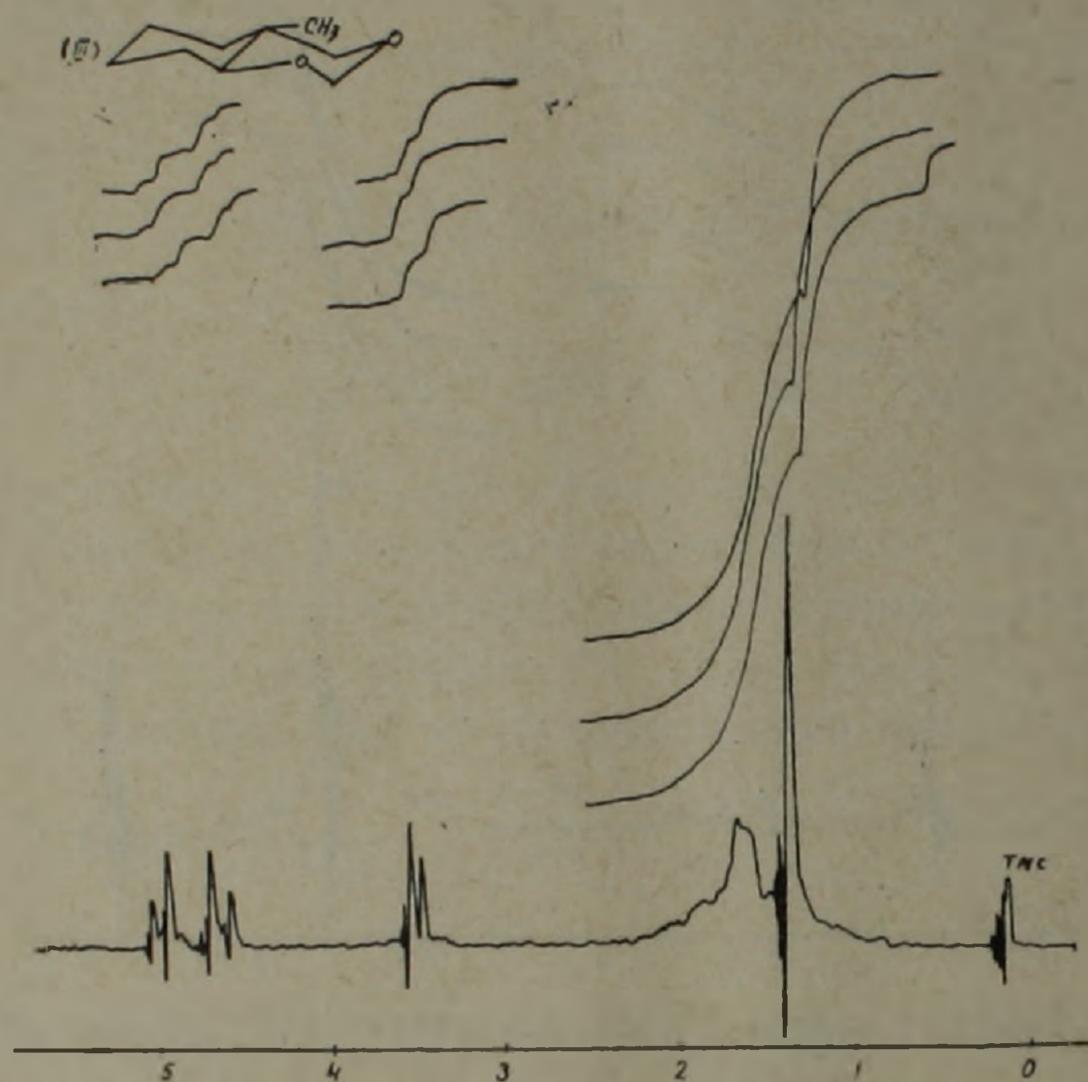


Рис. 3. ЯМР-спектр 5-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксана.

изомера соединения (II) — 5-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксана (III). По-видимому, резонансные сигналы протонов метильной и метиленовой групп накладываются друг на друга, образуя дублет. Квартет при $\tau = -4,84$ м. д. обусловлен неэквивалентными протонами 2- CH_2 -. Метильная группа резонирует при $\tau = -1,38$ м. д. (рис. 3).

г) Сравнение спектров 4-метил-4,5-триметилен-1,3-диоксана (IV) и 4-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксана (II) показало их очевидное расхождение, связанное с различными конформационными структурами пяти- и шестичленных колец ⁽¹⁵⁾. Спектр 4-метил-4,5-триметилен-1,3-диоксана состоит из острых линий. Протоны группы 2- CH_2 - дают сигнал при $\tau = -4,63$ м. д., а узкий пик при $\tau = -3,72$ м. д. дает протон в положении С-5. Резонансный сигнал при $\tau = -1,3$ м. д. можно достаточно надежно приписать протонам метильной группы ⁽¹⁶⁾. Измерение интегральных интенсивностей показало соответствие с предполагаемой структурой (IV). Благодаря отсутствию расщепления в спектре можно

предположить, что молекула 4-метил-4,5-триметилен-1,3-диоксана либо плоская, либо настолько быстро инвертирует, что протоны практически эквивалентны, т. е. происходит усреднение химических сдвигов аксиальных и экваториальных протонов (рис. 4).

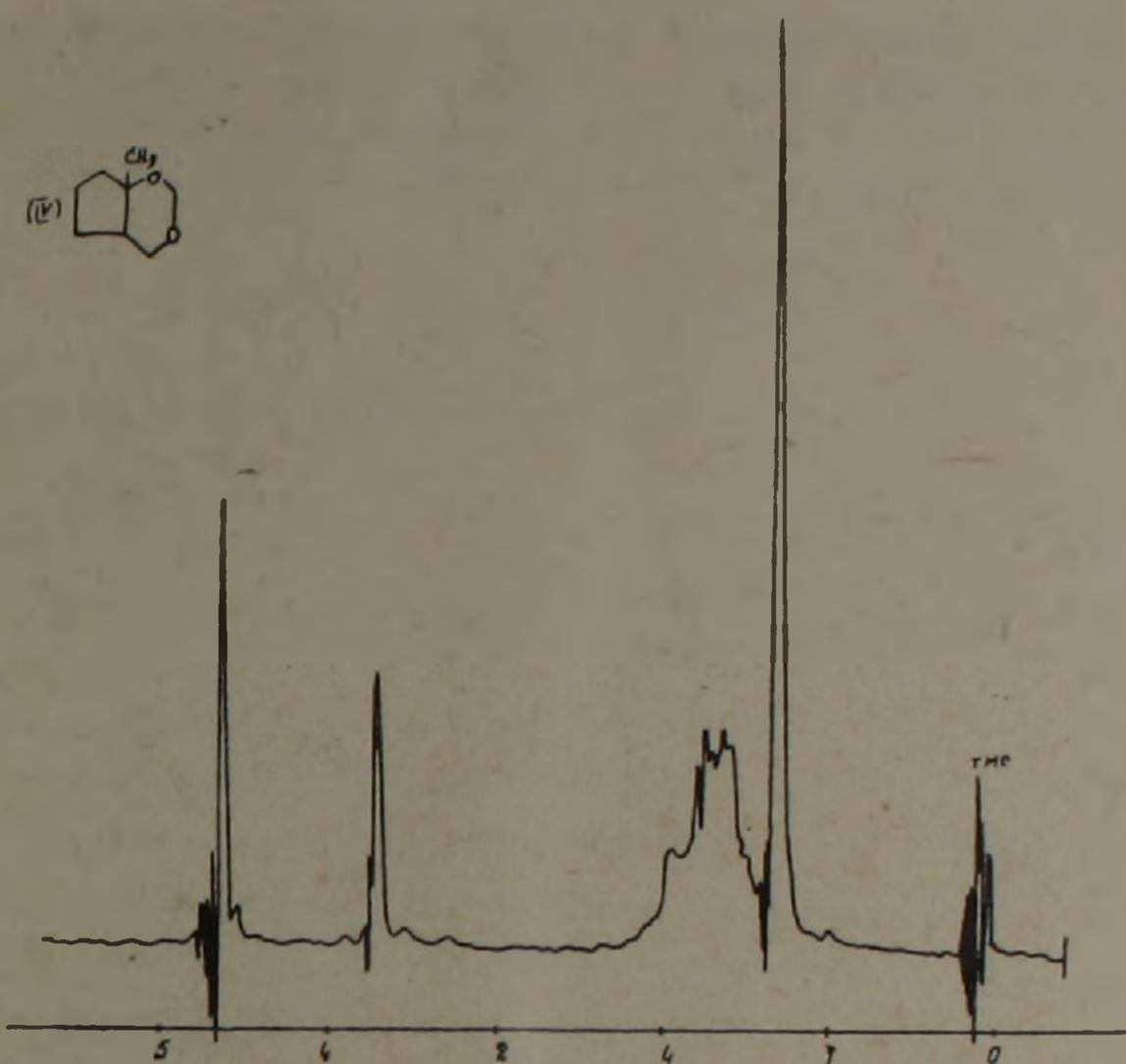


Рис. 4. ЯМР — спектр 4-метил-4,5-триметилен-1,3-диоксана.

Таким образом, на примере изученного класса соединений показано влияние неполярных заместителей (пяти- и шестичленные циклы, CH_3 -группа) на химические сдвиги α - и β -водородов.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. Губкина

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՅ. Չ. Դ. ԿՈՒՍՏԱՆՈՎԻՉ, Ս. Վ. ԽՈՄԿԻՆ

Ի ֆանի տեղակալված 1,3-դիօքսանների ԿՄՌ-սպեկտրները և կառուցվածքը

Սույն աշխատանքում բերված են մի շարք 1,3-դիօքսանների (4,5-տետրամեթիլեն-, 4-մեթիլ-4,5-տետրամեթիլեն-, 5-մեթիլ-4,5-տետրամեթիլեն-, 4-մեթիլ-4,5-տրիմեթիլեն-) կոորդամազնիսային ուսումնասիրման արդյունքները, որոնց հիման վրա արված են կառուցվածքային միացությունների կառուցվածքային յուրահատկությունների մասին:

Ցույց է տրված, որ բևեռային տեղակալիչների (հինգ և վեց անդամների ցիկլեր, CH_3 խումբ) կոորդացությունը α - և β ջրածիհների քիմիական տեղաշարժի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

- ¹ L. J. Dolby, Org. Chem., 27, 2971 (1962). ² J. Tomóskozi, G. Fodor, Mady Kem. foly., 64, 301 (1958). ³ A. T. Blomquist, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 6025 (1957). ⁴ Б. А. Арбузов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 447 (1962). Д. Робертс, там же, 7, 587 (1962). ⁵ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Ю. Ю. Самитов, ДАН СССР, 137, 589 (1961). ⁶ J. G. Prithard, P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc., 83, 2105 (1961).

7 Ю. Ю. Самитов, Р. М. Аминова, Ж. структ. химии, 5, 2, 205 (1964). 8 Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, Р. М. Аминова, ДАН СССР, 143, 338 (1962). 9 R. F. Zurcher, Helv. Chim. Acta, 44, 1755 (1961). 10 J. Delman, Tetr. letters, № 24, 2693 (1966). 11 M. Anteunis, E. Coene, D. Tavernier, Tetr. letters, № 38, 4579 (1966). 12 G. Aksnes, P. Albrigsten, Acta Chem. Scand., 20, 5, 1330 (1966). 13 Ю. Ю. Самитов, Р. М. Аминова, Ж. структ. химии, 5, 4, 538 (1964). 14 Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Изд. „Химия“, М., 1966. 15 Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, Л. К. Юлдашева, Известия АН СССР, сер. физ. хим., 27, 89 (1963). 16 Н. Бхакка, Д. Уильямс, Применение ЯМР в органической химии. Изд. „Мир“, М., 1966.