

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.63+547.811+543.422.25

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ 4-БРОМ-
И 4-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛКИЛ-
4-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. П. ЕНГОЯН, Р. А. КУРОЯН, Б. А. ОДАБАШЯН, К. С. ЛУСАРАРЯН,
В. И. СВЕРГУН и М. Б. СМИРНОВ

Институт тонкой органической химии
им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР, Ереван

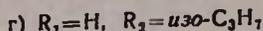
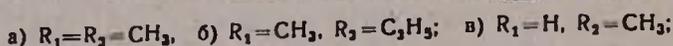
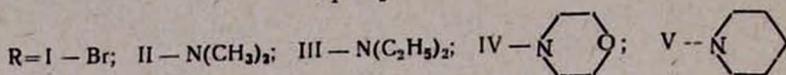
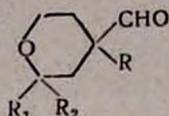
Поступило 19 XI 1979

Изучена стереохимия диастереомерных 4-бром- и 4-аминопроизводных 2-алкил-4-формилтетрагидропиранов. На основании данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что в молекулах 2-диалкилзамещенных тетрагидропиранов альдегидная группа имеет аксиальную ориентацию, а 2-моноалкилпроизводные находятся в виде смеси двух изомеров, в которых формальная группа занимает или аксиальное, или экваториальное положение. При этом в обеих формах 2-алкильный заместитель находится в экваториальной позиции.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

В ранних исследованиях нами было показано, что в 2-алкилпроизводных 4-формилтетрагидропирана ориентация альдегидной группы определяется числом и стерическим объемом алкильных групп [1]. В связи с этим значительный интерес представляет изучение стереохимии молекул этих соединений при введении в положение 4 гетероцикла какого-либо заместителя.

Путем бромирования 2-алкил-4-формилтетрагидропиранов получены 2-алкилпроизводные 4-бром-4-формилтетрагидропирана и далее соответствующие амины [2]. При этом с помощью спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что, как и ожидалось, атом брома и аминогруппа находятся в 4 положении гетероцикла. Так, в спектрах ПМР всех рассматриваемых соединений отсутствуют сигналы протона 4 положения гетероцикла, а в спектрах ^{13}C МР вместо сигнала третичного углерода C_4 в более слабом поле появляется сигнал четвертичного углеродного атома. Аналогичные выводы о строении этих соединений были сделаны на основании масс-спектров [3].



В спектрах ПМР соединений Ia—Va наблюдаются два синглетных сигнала 2-CH₃-групп, один сигнал, соответствующий N-алкильным группам, и мультиплет альдегидного протона (табл.). Расщепление сигнала

Таблица

Данные спектров ЯМР соединений I и II

| Соединение | R ₁ | R ₂ | ПМР, δ, м. д. | | | ¹³ СМР, δ, м. д. | | | | | | | |
|------------|-----------------|---|-----------------------|--------------|-------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------|
| | | | 2-R | CHO | N-CH ₃ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C=O | CH ₃ | CH (<i>изо</i> -Pr) |
| I | CH ₃ | CH ₃ | 1,03 1,25 | 9,25 | | 72,3 | 44,8 | 65,5 | 33,7 | 58,7 | 190,0 | 24,7 29,6 | |
| I | CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 0,95 1,20 | 9,25 | | 74,3 74,6 | | 65,6 65,9 | | 58,1 58,7 | 169,9 190,1 | 21,0 25,2 | |
| I | H | CH ₃ | 1,15 1,22 | 9,25 9,33 | | | | | | | | | |
| I | H | <i>изо</i> -C ₃ H ₇ | 2,85 3,40 (2-H) | 9,25 9,35 | | 77,2 80,6 | 35,1 38,3 | 64,8 70,7 | 32,8 | 62,9 65,6 | 190,9 190,9 | | 32,2 32,7 |
| II | CH ₃ | CH ₃ | 1,00 1,20 | 9,40 | 2,25 | 70,6 | 38,8 | 62,3 | 26,6 | 57,8 | 202,3 | 24,7 30,6 | |
| II | CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 0,93 1,15 | 9,40 | 2,24 2,28 | | | | | | | | |
| II | H | CH ₃ | 1,10 1,02 | 9,30 9,65 | 2,23 2,47 | | | | | | | | |
| II | H | <i>изо</i> -C ₃ H ₇ | 2,75 3,20 (2-H) | 9,30 9,70 | 2,20 2,40 | 75,7 78,5 | 29,9 30,1 | 63,7 ? | 26,7 28,1 | 62,0 64,1 | 201,9 203,6 | | 32,4 32,9 |

последнего вызвано дальним спин-спиновым взаимодействием с протонами 3 и 5 положений гетероцикла и возможно, как уже было показано [1], лишь при аксиальной ориентации альдегидной группы. Такой вывод подтверждается также данными спектров ЯМР ¹³C. В спектрах ¹³СМР соответствующих 2-алкил-4-формилтетрагидропиранов, снятых без подавления взаимодействия ¹³C—H, наблюдаются расщепления каждого из компонентов дублета экваториальной и аксиальной формильной групп, причем полная ширина этих мультиплетов равна соответственно

16 и 30 Гц (рис., а). Вместе с тем в аналогичных спектрах ЯМР ^{13}C соединений Ia—Va расстояние между крайними пиками мультиплетов равно 21 Гц (рис., б). Поскольку в отсутствие 4Н-протона полная ширина мультиплетов должна уменьшиться, наблюдаемый сигнал должен соответствовать аксиальной альдегидной группе. Таким образом, хотя в ходе реакции бромирования и могут образоваться два изомера 1 и 2, однако

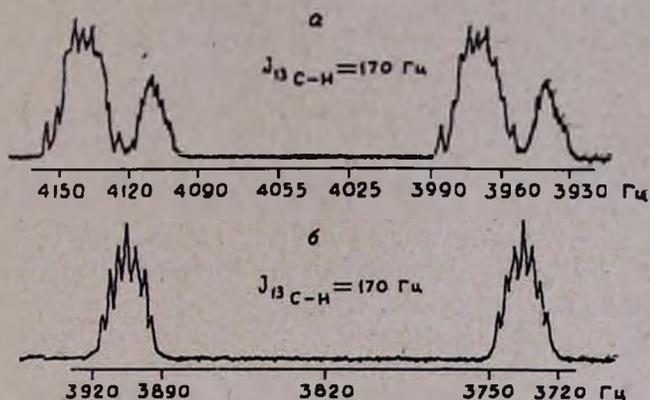
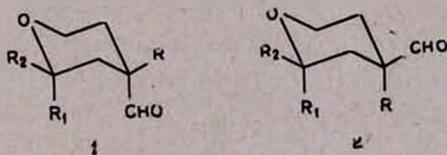


Рис. Спектры ЯМР ^{13}C 2-изопропил-4-формилтетрагидропирана (а) и 2,2-диметил-4-бром-4-формилтетрагидропирана (б), снятых без подавления взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}$.

стерически стабильным оказывается лишь один из этих конформеров (1). По той же причине молекулы соответствующих аминов на основании данных ЯМР ^1H и ^{13}C (табл.) имеют аналогичное пространственное строение 1.



Появление двух синглетных сигналов от протонов 2- CH_3 -групп в спектрах ПМР обусловлено различным экранированием этих заместителей в аксиальном и экваториальном положениях.

При замене одной 2-метильной группы на этильную (Iб-Vб), по данным спектров ЯМР, пространственное строение молекул не изменяется (табл.). При этом вследствие близости конформационных энергий метильной и этильной групп количества изомеров с аксиальной и экваториальной этильными группами практически одинаковы.

В спектрах ПМР 2-моноалкилзамещенных тетрагидропиранов Iв—Vв и Iг—Vг наряду с мультиплетом аксиальной альдегидной группы наблюдается синглетный сигнал, относящийся к экваториально ориентированной формильной группе (табл.). При таком расположении, как бы

ло уже показано в [1], дальнейшее спин-спиновое взаимодействие не проявляется. В спектрах ЯМР ^{13}C также наблюдается появление второго сигнала от карбонильного углерода (табл.). При этом в спектрах, снятых без подавления взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}$, полная ширина мультиплета компонентов дублета этого сигнала $\sim 14-16$ Гц, что указывает на экваториальное положение формильной группы.

Таким образом, молекулы моноалкилзамещенных Iвг—Vвг находятся в виде смеси двух изомеров 1 и 2. Ориентация 2-алкильной группы в этих формах была определена на основании данных спектров ПМР на 100 МГц. Так, например, в случае соединений Iг—Vг от протона второго положения гетероцикла наблюдаются два мультиплета с одинаковыми константами спин-спинового взаимодействия, равными 11,2, 6,4 и 2,0 Гц. Величина $J=11,2$ Гц соответствует аксиально-аксиальному спин-спиновому взаимодействию. Следовательно, 2H-протон имеет аксиальную ориентацию, а изопропильная группа в обоих изомерах находится в экваториальном положении.

Для полного отнесения сигналов в спектрах ЯМР, а также для получения в дальнейшем новых производных тетрагидропирана уже с заданной конфигурацией нами проведено хроматографическое разделение 2-изопропил-4-формил-4-диметиламинотetraгидропирана IIг. После выделения каждого изомера и съемки спектров ПМР сигналы при 9,7, 2,4 и 3,2 м. д. отнесены соответственно, к протонам СНО, N—CH₃ и 2—H изомера 2 с экваториальной альдегидной группой (табл.).

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометрах ЯМР Т-60 (60 МГц) и XL-100 (100 МГц) фирмы «Вариан» (США). В качестве растворителей использовались CCl₄ и CDCl₃. Стандартом служил ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C сняты для чистых веществ на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» (ФРГ) с рабочей частотой 20 МГц. В качестве стандарта применялся CHCl₃.

Хроматографическое разделение изомеров 2-изопропил-4-диметиламино-4-формилтетрагидропирана было проведено на препаративном хроматографе ПАХВ-07 с несколько измененной конструкцией газовых линий на двух последовательно соединенных колонках. Первая колонка диаметр 10 мм, длина 1 м, набивка—15% карбовакс 20 на хроматоне. Вторая колонка: диаметр 10 мм, длина 1 м, набивка—10% 1,2,3-трис(2-цианоэтокси)пропан на хромосорбе W. Температура в термостате 140°, в испарителе 170°. Расход газа-носителя (гелий) 0,7 л/мин. Количество вводимой пробы 0,25 мл.

2-ԱԼԿԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱԿԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ 4-ՔՐՈՄ-
ԵՎ 4-ԱՄԻՆՈԱՍՏԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՅՑԸ

Ա. Փ. ԵՆԿՈՅԱՆ, Ռ. Զ. ԿՈՐՈՅԱՆ, Բ. Ա. ՕԴԱԲԱՇԿՅԱՆ, Կ. Ս. ԼՈՒՍԱՐԱՐՅԱՆ,
Վ. Ի. ՍՎԵՐԳՈՒՆ և Բ. Մ. ՍՄԻՐՆՈՎ

Ուսումնասիրված է դիաստերոիզոմեր 4-բրոմ- և 4-ամինոտեղակալված 2-ալկիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանների ստերեոքիմիան: ՄՄՌ¹H և ¹³C սպեկտրների տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ 2-դիալկիլածանցյալների մոլեկուլներում ալոբհիդային խումբը ունի աքսիալ օրիենտացիա, իսկ 2-մոնոալկիլտեղակալվածները հանդես են գալիս երկու իզոմերների խառնուրդի ձևով, որոնցում ֆորմիլ խումբը զբաղեցնում է կամ աքսիալ, կամ էկվատորիալ դիրքերը: Ընդ որում երկու ձևերում 2-ալկիլ տեղակալիչը գտնվում է էկվատորիալ դիրքում:

THE SPATIAL STRUCTURE OF THE 4-BROMO- AND 4-AMINO-
DERIVATIVES OF 2-ALKYL-4-FORMYLTETRAHYDROPYRANS

A. P. YENGOYAN, R. A. KUROYAN, K. S. LOUSSARARIAN,
B. A. ODABASHIAN, V. I. SVERGUN and M. B. SMIRNOV

The stereochemistry of the 4-bromo- and 4-aminoderivatives of 2-alkyl-4-formyltetrahydropyrans has been studied. It has been shown that the aldehyde group in the molecules of 2,2-dialkylderivatives has an axial orientation based on the NMR¹H and ¹³C spectral data. The 2-monoalkylderivatives consist of two isomers in which the formyl group occupies either axial or equatorial positions. In both forms the 2-alkyl substituent is in an equatorial position.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Енгоян, Р. А. Куроян, К. С. Луссарарян, ХГС, 1979, 311.
2. Р. А. Куроян, К. Э. Саакова, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 30, 717 (1977).
3. Р. Т. Григорян, В. Г. Заикин, К. А. Татевосян, Р. А. Куроян, К. Э. Саакова, Арм. хим. ж., 31, 408 (1978).