

УДК 547.341 : 538.27

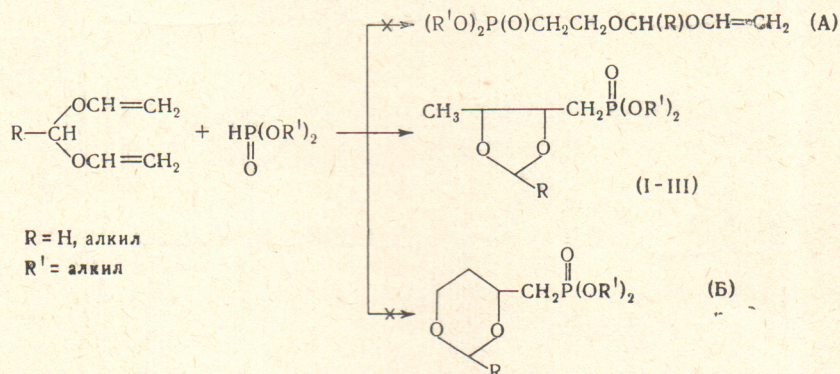
ХИМИЯ

Г. А. КАЛАБИН, А. С. АТАВИН, Г. М. ГАВРИЛОВА, Б. А. ТРОФИМОВ,
член-корреспондент АН СССР М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ К ДИВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ ГЕМ.-ДИОЛОВ

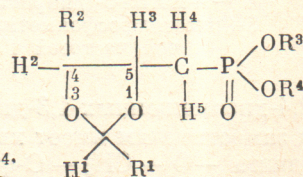
Как уже кратко сообщалось (1), присоединение диалкилфосфитов к дивиниловым эфирам гем.-диолов идет своеобразно. Вместо ожидаемых линейных фосфонатов (А) в условиях (1) образуются циклические моноаддукты, которым, по предварительным данным, было приписано строение *цис*-4-метил-5-фосфонметил-1,3-диоксоланов (I—III).

Ниже приводятся развернутые доказательства сделанного заключения, а также обсуждаются другие детали строения полученных циклов.



Однозначные выводы о строении продуктов присоединения следуют из анализа спектров п.м.р. (рис. 1). Линейные структуры типа (А) совершенно не согласуются со спектром п.м.р., так же как и с и.-к. спектрами, в которых отсутствуют все характеристические полосы винилокси-группы. Образование шестичленных циклов (Б) может быть отвергнуто из-за наличия в спектрах п.м.р. сигнала $R^2 = CH_3$ и отсутствия сигналов $-CH_2 - CH_2-$ фрагмента.

- I. $R' = H, R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$.
- II. $R' = H, R^2 = CH_3, R^3 = R^4 = C_3H_7$.
- III. $R' = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$.



Спектры п.м.р. чистых I—III и их растворов в CCl_4 , $CHCl_3$ и CD_3OD трудно проанализировать полностью, поскольку сигналы протонов у C^4 и C^5 дают неразрешенный мультиплет в области 4,05—4,30 м.д., константа спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) JH^2H^3 неизвестна и о конформации полученных 1,3-диоксоланов трудно судить. (Химические сдвиги протонов H^2 и H^3 и к.с.с.в. JH^2H^3 были нами найдены для I в чистом виде с помощью двойного протонного резонанса: $\delta H^2 = 4,13$ м.д., $\delta H^3 = 4,21$ м.д., $JH^2H^3 = 5,7$ гц.) Использование в качестве растворителя бензола оказалось удобным, поскольку в нем могут быть легко найдены значения всех химических сдвигов протонов и к.с.с.в., которые приведены в табл. 1 и 2. Для проверки отнесения сигналов и уточ-

нения значений параметров спектров использовалась методика двойного п.м.р. Определение конфигурации циклов относительно заместителей у C^4 и C^5 может быть сделано исходя из большой разницы химических сдвигов протонов у C^2 для I и II, а также из значения к.с.с.в. JH^2H^3 .

В случае цис-расположения заместителей R^2 и $CH_2P(O) \begin{matrix} \swarrow OR^3 \\ \searrow OR^4 \end{matrix}$ атом водорода у C^2 , находящийся к ним в син-положении, будет испытывать сильное дезэкранирование за счет магнитной анизотропии связи $C—C$, и его сигнал претерпевает сдвиг в слабое поле. Подобное явление отмечалось для

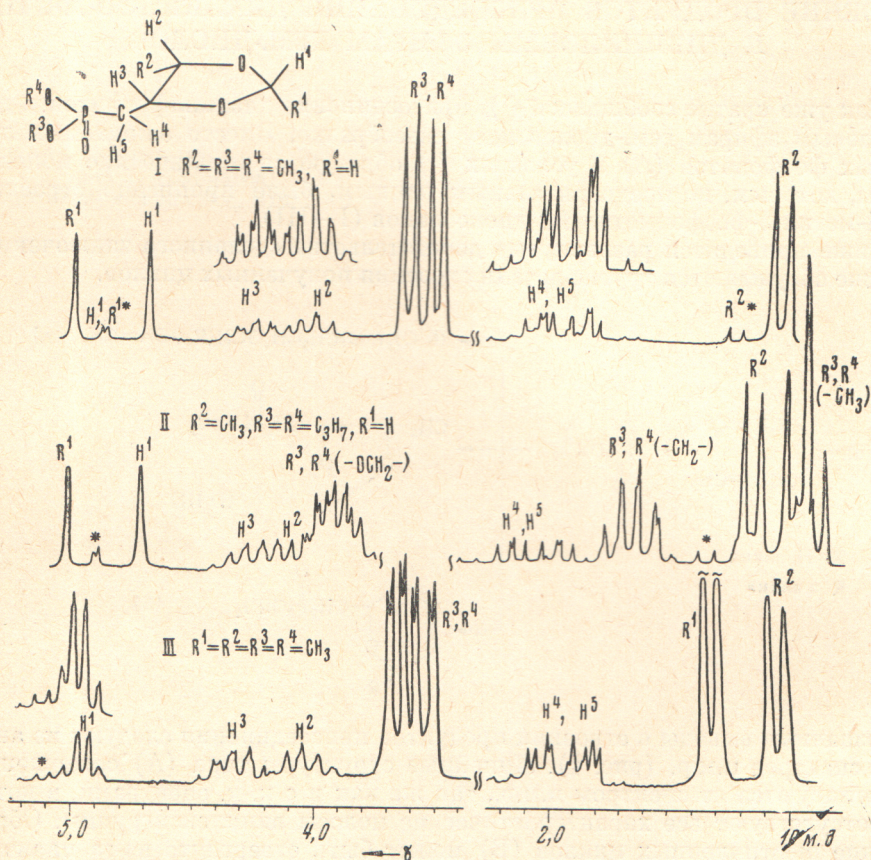


Рис. 1. Спектры п.м.р.: I — 4-метил-5-(диметилфосфонметил)-1,3-диоксолан, II — 4-метил-5-(дипропилфосфонметил)-1,3-диоксолан, III — 2-метил-4-метил-5-(диметилфосфонметил)-1,3-диоксолан. Спектрометр 4Н-100 «JEOL» с рабочей частотой 100 мгц, внутренний эталон — тетраметилсилан

2,4-дизамещенных-1,3-диоксоланов (2). Сигнал протона в антиположении к заместителям имеет химический сдвиг, близкий к значению химического сдвига $-O-CH_2-O$ -фрагмента незамещенного 1,3-диоксолана, равному 4,79 м.д. (3).

Другим доказательством цис-расположения заместителей у C^4 и C^5 является совпадение JH^2H^3 со значением этой к.с.с.в. в 2,2',4,5-цис-тетраметил-1,3-диоксолане, полученном из мезо-2,3-бутандиола (4), которая равна 5,8 гц. Другие параметры спектров I, III (δH^2 , δH^3 , δR^2 , JR^2H^2) также хорошо согласуются со значениями, полученными в (4) для цис-изомера. К.с.с.в. JH^2H^3 в соответствующем транс-производном, полученном из *dl*-2,3-бутандиола, равна 8,3 гц.

Сигналы п.м.р. присутствующей в I—III небольшой примеси (5—7%) 4,5-транс-изомера, сигналы которого на рис. 1 отмечены звездочкой, также

Таблица 1

Химические сдвиги (σ , м. д) в спектрах п.м.р. 1,3-диоксоланов* (I—III)

Соединение	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I	4,72	4,05	4,28	2,03	1,83	5,02	1,05	3,62	3,57
II	4,75	4,09	4,28	2,09	1,87	5,04	1,09	0,94** 1,58**	3,93**
III	4,94	4,06	4,34	2,01	1,85	1,32	1,05	3,63	3,57

* 10 мол. % в C₆H₆, 25° С.** Приведены σ м. д. протонов CH₃-, -CH₂- и -CH₂O-групп соответственно.

Таблица 2

К.с.с.в. (ц) в спектрах п.м.р. 1,3-диоксоланов (I—III)*

Соединение	JH ¹ R ¹	JH ² R ²	JH ³ H ³	JH ³ H ⁴	JH ³ H ⁵	JH ⁴ H ⁵	JH ⁴ P	JH ⁵ P	JR ³ P=JR ⁴ P
I	≤0,3	6,6	5,8	8,2	5,5	15,2	18,5	19,7	11,2
II	0,4	6,6	5,8	7,6	6,5	15,2	18,8	19,5	**
III	5,0	6,6	5,7	8,1	5,8	15,0	18,7	19,8	11,2***

* 10 мол. % в C₆H₆, 25° С.** Сигналы -OCH₂-группы R³ и R⁴ — перекрывающиеся мультиплеты, к.с.с.в. не определены.*** Сигналы CH₃-групп — дублеты с расстоянием между компонентами около 1 гц. Это объясняется затрудненным вращением радикалов OR³ и OR⁴ относительно связей P—O, на что также указывает некоторое расщепление линий квартета H¹ (≈0,4 гц).

подтверждают сделанное отнесение. Тогда как разность химических сдвигов протонов C² в дис-изомере I и II около 0,30 м.д., в транс-изомере она всего 0,03 м.д., поскольку оба протона в последнем случае дезэкранированы заместителями у C⁴ и C⁵ почти одинаково. Неэквивалентность в спектрах п.м.р. I—III протонов H⁴ и H⁵, а также метильных групп R³ и R⁴ свидетельствует об отсутствии быстрого вращения относительно связей в фрагменте C⁵—C—P. Исходя из значений JH³H⁴ и JH³H⁵ и используя уравнение Карплуса (5), можно найти двугранные углы между связями C—H³ и C—H⁴, C—H³ и C—H⁵. Эти углы для I и III около 155 и 35°, а для II ~ 145 и 25°.

Поворот фрагмента $\text{—CH}_2\text{P} \begin{matrix} \text{OR}^3 \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{OR}^4 \end{matrix}$ относительно цикла вызван в последнем

случае стерическим взаимодействием радикалов R³ и R⁴ с циклом. Соединение III содержит у C² метильную группу, которая занимает син-положение относительно R² и фосфорсодержащего радикала. Такое заключение основано на наблюдающемся сдвиге в слабое поле сигнала протона у C² при замене геминального протона на -CH₃ или -C₆H₅-группу (2, 6). Сигнал H¹ примеси транс-изомера III находится в еще более слабом поле ($\delta\text{H}^1 = 5,11$ м.д.) в соответствии со сказанным.

Плоскостное строение 1,3-диоксолана значительно нарушает валентные углы между связями в цикле. Измерение дипольных моментов также не согласуется с плоской моделью (7). Наконец, к.с.с.в. в спектрах п.м.р. весьма отличаются от значений, ожидаемых для плоскостной структуры. Предполагаются различные типы деформации цикла (7-11): вывод из плоскости молекулы атома C², атома C⁴ (или C⁵) или атомов C⁴ и C⁵ в противоположных направлениях от плоскости. Изгиб цикла по оси, проходящей через два атома кислорода, с выводом C² из плоскости, предлагаемый для 2-замещенных 1,3-диоксоланов (10), маловероятен для I—III, поскольку он не затрагивает фрагмент -CH₂R²—CH³—.

Анализ п.м.р. спектра 1,3-диоксолана приведен в работе (8), где предполагается деформация цикла с выводом одного из атомов C⁴ или C⁵ из плоскости, в которой лежат остальные атомы цикла. Из значений к.с.с.в. $J_{\text{цис}}$ и $J_{\text{транс}}$ авторами найден угол отклонения 31°. Оценка по методике (8) спектров п.м.р. I—III дает для них угол отклонения $\approx 34^\circ$. Полученный результат находится в хорошем соответствии с данными, полученными для изомерных 4,5-диметил-2-фенил-1,3-диоксоланов (8), где также приходят к выводу о деформации цикла с выходом одного из углеродных атомов из плоскости на угол больший 30°.

Таким образом, присоединение диалкилфосфитов к 1,1-дивинилоксиалканам происходит стереоспецифически с образованием 1,3-диоксоланов с цис-расположением заместителей у C⁴ и C⁵. Спектры п.м.р. свидетельствуют об отсутствии свободного превращения относительно связей P—C и C—C во фрагменте (RO)₂PCN₂C—. Из спектральных характеристик сле-



дует, что цикл имеет неплоское строение. Предполагается, что один из углеродных атомов цикла (C⁴ или C⁵) выведен из плоскости цикла на угол более 30°.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
11 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Трофимов, А. С. Атавин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1200.
² R. J. Abraham, J. S. E. Holker, J. Chem. Soc., 1963, 806. ³ N. Sheppard, J. J. Turner, Proc. Roy. Soc., 252, 506 (1960). ⁴ F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc., 84, 747 (1962). ⁵ M. Karplus, J. Phys. Chem., 64, 1793 (1960). ⁶ N. Baggett, J. M. Duxbury et al., J. Chem. Soc., C, 1966, 208. ⁷ B. A. Arbousow, Bull. Soc. chim. France, 1960, 1311. ⁸ R. U. Lemieux, J. D. Stevens, R. R. Fraser, Canad. J. Chem., 40, 1955 (1962). ⁹ D. Gagnaire, J. B. Roberts, Bull. Soc., chim. France, 1965, 3646. ¹⁰ Некоторые вопросы органической химии, Сборн. статей, Казань, 1964, стр. 198. ¹¹ R. J. Abraham, J. Chem. Soc., 1965, 256.