

УДК 541.636+547.559.49

ХИМИЯ

Н. С. ЗЕФИРОВ, В. Н. ЧЕКУЛАЕВА, Н. Д. АНТОНОВА, Л. Г. ГУРВИЧ
СТЕРЕОХИМИЯ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ
К ДИМЕТИЛОВОМУ ЭФИРУ
ТРАНС- Δ^4 -ЦИКЛОГЕКСЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 3 X 1969)

Как известно, в шестичленных циклических системах наличие электроакцепторных заместителей в положениях 1 и 2 сильно затрудняет образование карбкатионного центра в положениях 4 и 5. Это отчетливо проявляется в уменьшении скорости электрофильного присоединения по Δ^4 -двойной связи (¹⁻³), протекании электрофильного присоединения без скелетных перегруппировок (⁴), устойчивости эпоксидов и азиридинов по отношению к кислотам (^{5, 6}), а также в сольволитических реакциях (^{7, 8}). Наиболее изученными в этом отношении являются реакции присоединения по двойной связи, уменьшение реакционной способности которой интерпретировалось в рамках электронных и конформационных факторов (¹⁻³).

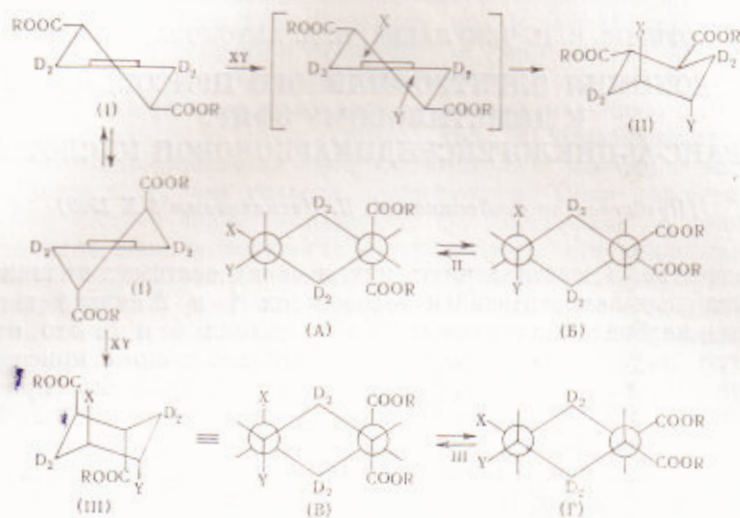
Ранее мы показали, что 1,2-транс-дизамещенные Δ^4 -циклогексены, имеющие карбметокси-, формил-, нитро- и циангруппы, существуют преимущественно в диэкваториальной конформации (⁹⁻¹¹). Нам представлялось интересным изучить вопрос, в какой конформации протекают реакции присоединения для подобных соединений, поскольку в литературе высказывалось предположение, что электронное взаимодействие двойной связи с аксиальными функциональными группами может реализоваться в процессе динамического равновесия в условиях реакции (¹²), хотя, исходя из конформационных представлений, более реакционноспособной должна быть диэкваториальная конформация.

В качестве модельных соединений мы выбрали диметилловый (I, R = CH₃) и ди-(тридейтеро)-метилловый (I, R = CD₃) эфиры¹ транс-3,3,6,6-тетрадейтеро- Δ^4 -циклогексендикарбонистой-1,2 кислоты.

В зависимости от того, в какой конформации будет реагировать исходный диэфир I, мы должны получить либо соединение II (конформационное равновесие A \rightleftharpoons B), либо соединение III (конформационное равновесие B \rightleftharpoons Г). Отметим, что II и III являются конфигурационными изомерами.

Присоединение к диэфиру I (R = CH₃) 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида протекает, как и следовало из данных (¹), довольно медленно и приводит к продукту присоединения — диметилловому эфиру 4-хлор-5-(2,4-динитрофенилтио)-3,3,6,6-тетрадейтероциклогексендикарбонистой-1,2 кислоты (II, X = Cl, Y = 2,4-(NO₂)₂C₆H₃S, R = CH₃). В спектре я.м.р. этого соединения (в CH₃CN) протоны при C₁ и C₂ образуют АН-систему с δ 3,18 и 3,02 м.д. ($J_{AB} = 9,1 \pm 0,3$ гц), а протоны при C₄ и C₅ образуют АХ-систему с δ 4,5 и 4,09 м.д. ($J_{AX} = 4,8 \pm 0,2$ гц). Таким образом, спектр я.м.р. однозначно показывает, что полученное вещество имеет конфигурацию II, причем преобладающей является конформация IIБ. Наблюдаемая константа J_{AX} несколько меньше, чем обычное значение J_{ee} (около 3 гц), а J_{AB} несколько больше, чем обычное значение J_{aa} (около 11 гц). Наиболее вероятно, что такое синхронное изменение констант связано с наличи-

ем равновесия $A \rightleftharpoons B$ и заметным вкладом в него конформации А. Если оценить положение конформационного равновесия из J_{AX} или J_{AB} аналогично (^{9, 13}), принимая $J_{aa} = 11$ гц и $J_{ee} = 3$ гц, то получается, что в равновесии находится 25% конформации А и 75% конформации В. Эта величина находится в разумном согласии с вычисленной по аддитивной схеме с использованием значений ΔG_R (¹⁴).



Присоединение ацетата ртути в дейтерометаноле к диафиру I ($R = CD_3$) с последующей обработкой хлористым натрием дает дейтерометилловый эфир 4-тридейтерометокси-5-хлормеркур-3,3,6,6-тетрадейтероциклогександикарбоновой-1,2 кислоты (II, $X = OCD_3$, $Y = HgCl$, $R = CD_3$). В $CHCl_3$ сигналы протонов при C_1 и C_2 образуют АВ-систему с δ 2,87 и 3,05 ($J_{AB} = 10,1 \pm 0,3$ гц), а при C_4 и C_5 — АХ-систему с δ 3,75 и 3,07 м.д. ($J_{AX} = 4,4 \pm 0,3$ гц). В ацетонитриле константы спин-спинового взаимодействия несколько изменяются, хотя такое изменение выражено слабо: δ 2,7 и 2,95 м.д. ($J_{AB} \neq 10,5 \pm 0,3$ гц) для протонов при C_1 и C_2 и δ 3,79 и 3,10 м.д. ($J_{AX} = 3,9 \pm 0,3$ гц) для протонов при C_4 и C_5 . Эти параметры позволяют приписать данному соединению строение IIБ.

Таким образом, присоединение 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида и ацетата ртути к диафиру I протекает как транс-диаксиальное присоединение к диэкваториальной конформации диафира I; вклад диаксиальной конформации исходного диафира не влияет на конфигурацию образующегося продукта. Этот вывод, вероятно, является справедливым и для других 1,2-транс-дизамещенных Δ^4 -циклогексенов, имеющих заместители не с очень малой величиной ΔG_R и при отсутствии предварительной координации атакующего агента с заместителем (¹⁵).

Спектры я.м.р. сняты на приборе JNM-CHL-60 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Дейтерированные соединения получены по методикам, отработанным для недеитерированных соединений.

1. Диметилловый эфир 4-хлор-5-(2,4-динитрофенилтио)-циклогександикарбоновой-1,2 кислоты. 0,005 г-мол. диафира I ($R = CH_3$, недеитерированный) и 0,005 г-мол. 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида кипятят при перемешивании 10 час. в 15 мл дибромэтана, отгоняют растворитель в вакууме и остаток хроматографируют на окиси алюминия из CCl_4 :эфир (2:1). Слабо-желтые кристаллы с т. пл. 137° (из толуола).

Найдено, %: С 44,52, Н 4,01
 $C_{16}H_{17}O_8N_2ClS$. Вычислено %: С 44,39, Н 3,96

2. Диметилловый эфир 4-метокси-5-хлормеркурциклогександикарбоновой кислоты. 0,005 г-мол. диэфира I ($R = CH_3$, недегидрированный) в 20 мл метанола и 0,005 г-мол. ацетата ртути перемешивают при нагревании до исчезновения неорганической соли двухвалентной ртути (5—7 час.) фильтруют, отгоняют две трети объема в вакууме и прибавляют 0,5 г насыщенного водного раствора хлористого натрия. Выпавшее масло после многократной азеотропной отгонки с бензолом закристаллизовывается. Белые кристаллы т. пл. 97—98° (из спирта).

Найдено %: С 28,47, Н 3,61
Вычислено %: С 28,48, Н 3,48

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Kwart, L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 83, 4552 (1961). ² G. P. Kugatova-Shemyakina, G. M. Nikolaev, V. N. Andreev, Tetrahedron, 23, 2721 (1967). ³ G. P. Kugatova-Shemyakina, G. M. Nikolaev, Tetrahedron, 23, 2987 (1967). ⁴ J. Verson, R. Swidler, J. Am. Chem. Soc., 76, 4061 (1954). ⁵ Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, 31, 840 (1961). ⁶ Н. С. Зефирова, П. П. Кадзьяускас, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 35, 259 (1965). ⁷ J. Verson, R. Swidler, J. Am. Chem. Soc., 76, 4057 (1954). ⁸ Н. С. Зефирова, Р. С. Филатова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 37, 2234 (1967). ⁹ N. S. Zefirov, V. N. Chekulava, A. I. Belozergov, Tetrahedron, 25, 1997 (1969). ¹⁰ Н. С. Зефирова, В. Н. Чекулаева, А. И. Белозеров, Журн. орг. хим., 5, 630 (1969). ¹¹ Н. С. Зефирова, Н. М. Сергеев и др., ДАН, 190, № 2 (1970). ¹² Г. М. Николаев, Кандидатская диссертация, М., 1969. ¹³ Н. С. Зефирова, Н. М. Шехтман, ДАН, 180, 1363 (1968). ¹⁴ Э. Иллиал, Н. Аллинджер и др., Конформационный анализ, М., 1969, стр. 60. ¹⁵ В. Н. Чекулаева, Кандидатская диссертация, М., 1969.