

Ф. К. ВЕЛИЧКО, Л. В. ВИНОГРАДОВА, Р. А. АМРИЕВ,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

СТЕРЕОХИМИЯ α, α' -ДИБРОМГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

По вопросу стереохимического отнесения высокоплавкой (т. пл. 170°) и низкоплавкой (т. пл. $136-142^\circ$) форм α, α' -дибромглутаровой кислоты (I) в литературе высказаны противоположные точки зрения. Тиле (¹), получивший обе формы I окислением цис- и транс-изомеров 3,5-дибромциклопентена-1, определил кислоту с т. пл. 142° как *dl*-форму, так как она образовалась из более высокоплавкого изомера 3,5-дибромциклопентена-1, для которого Тиле считал саму собой разумеющейся транс-конфигурацию. Ингольд (²) и большинство последующих авторов (³⁻⁹) приняли точку зрения Тиле.

В то же время имеются веские аргументы против отнесения, сделанного Тиле, в пользу противоположного, по которому низкоплавкая форма I является мезо-формой. Гидролизую низкоплавкую форму I 2N водным раствором Na_2CO_3 , Ингольд (²) получил α, α' -диоксиглутаровую кислоту, для которой Неф (¹⁰) независимым синтезом из *l*-ксилозы, а также Килиани и Мэтьюз (¹¹), определили мезо-конфигурацию. Так как замещение двух атомов брома на гидроксил в I идет с четным числом вальденовских обращений, конфигурация диоксиглутаровой кислоты должна совпадать с конфигурацией исходной I. Следовательно, данные Ингольда должны трактоваться как доказательство того, что низкоплавкая форма I имеет мезо-конфигурацию, а не *dl* как утверждал Тиле. Но Ингольд предпочел согласиться с Тиле и признал отнесение Килиани, Мэтьюза и Нефа ошибочным. В 1954 г. Шотте (⁹) при действии Na_2S_2 на высокоплавкую форму I получил *dl*-изомер 1,2-дитиолан-3,5-дикарбоновой кислоты и разложил его на оптические антиподы при помощи бруцина. Поскольку и в этом случае произошло четное число вальденовских обращений, исходная высокоплавкая I должна обладать конфигурацией *dl*. Однако, Шотте предположил, что в ходе реакции произошло еще одно обращение конфигурации, и исходная I была мезо-формой. Действительно, самопроизвольные переходы одной конфигурации I в другую под действием нагревания (^{3, 7}) или в щелочной среде (^{4, 12}) в случае эфиров I имеют место. Наконец, исследуя 3,5-дибромциклопентены. Юнг, Холл и Уинстейн (¹³) по дипольным моментам и на основании известных данных по стереохимии присоединения брома к бутadiену-1,3 сделали отнесение, противоположное отнесению Тиле: по их данным более низкоплавкий изомер 3,5-дибромциклопентена оказался транс-формой. Отсюда авторы (¹³) пришли к заключению, что низкоплавкий стереомер I является не *dl*-, а мезо-формой. Показателен также тот факт, что, несмотря на неоднократные попытки (^{2, 4, 8}), не удалось разложить низкоплавкую форму I на оптические антиподы.

Таким образом, стереохимическое отнесение двух форм α, α' -дибромглутаровой кислоты и ее производных до сих пор не ясно. Основной трудностью, в значительной мере обесценивающей применение в данном случае классического метода отнесения по химическим превращениям в соединение уже известной конфигурации, является легкость взаимопревращения одной формы в другую. Развитие за последнее десятилетие метода определения конфигурации по спектрам я.м.р. позволило нам решить этот вопрос. Как показали исследования ряда авторов (¹⁴⁻¹⁸), вследствие не-

эквивалентности ядер протонов CH_2 -группы в мезо-конфигурациях 2,4-дизамещенных пентанов, группа сигналов CH_2 в мезо-конфигурации имеет более сложную структуру по сравнению с сигналами той же группировки в *dl*-форме, в которой протоны CH_2 -группы не различаются. Кроме того, расстояние между центрами мультиплетов CHCl - и CH_2 -групп в 2,4-ди-

Таблица 1

Соединение	Стереомер	Растворитель	Химические сдвиги δ , м. д.		δ (CHBr)— δ (CH_2), гц
			CHBr	CH_2	
$\text{CH}_2(\text{CHBrCOOH})_2$	<i>dl</i>	CF_3COOH	4,43	2,43	120
	мезо	CF_3COOH	4,23	2,45	107
$\text{CH}_2(\text{CHBrCOOCH}_3)_2$	<i>dl</i>	CCl_4	4,51	2,66	111
	мезо	CCl_4	4,36	2,71	99

хлорпентане в случае *dl*-формы на 20 гц больше, чем в случае мезо-формы (¹⁷). В спектрах п.м.р. обеих форм I и соответствующих им диметилowych эфиров, снятых нами, более сложная картина сигналов CH_2 -группы и меньшее расстояние между центрами мультиплетов CHBr - и CH_2 -групп оказались в случае низкоплавкой формы I и ее диметилового эфира (см. табл. 1 и рис. 1), из чего следует, вопреки отнесению Тиле и Ингольда, что низкоплавкая форма I (т. пл. 136°) является мезо-формой, а не *dl*.

Обе формы I получены нами по методике Ингольда (²); форма I с т. пл. 170° (лит. данные: т. пл. 169—170° (¹⁻³, ¹⁸), 172° (⁸)) отделена от формы с т. пл. 134—136° с разложением (лит. данные: т. пл. 136° (⁸), 142° (²), 142—143° с разложением (¹, ³)) многократной экстракцией кипящим CHCl_3 . В ходе очистки было замечено, что при продолжительном кипячении в CHCl_3 низкоплавкая форма I (по нашему отнесению — мезо-I) частично переходит в высокоплавкую. Действием раствора диазометана в эфире при комнатной температуре обе формы I превращены в соответствующие диметилые эфиры с выходом 76—82%. По данным г.ж.х. (колонка 3 м, «сополимер-3» на хромосорбе W 80—100 меш, газ-носитель He , детектирование по теплопроводности, температура анализа 145°, температура испарителя $\leq 185^\circ$), эфир высокоплавкой формы I не содержал примеси второй формы, а эфир из низкоплавкой формы I имел примесь ($\sim 6\%$) эфира, отвечающего высокоплавкой форме I.

Диметилый эфир высокоплавкой формы I выделен в виде кристаллов с т. пл. 45° из петролейного эфира (лит. данные: т. пл. 45° (⁴), 45—46° (¹²)). Получить чистый диметилый эфир низкоплавкой формы I по про-



Рис. 1. П.м.р. диметилового эфира (а) — высокоплавкой и (б) низкоплавкой форм α, α' -дибромглутаровой кислоты. Наше отнесение: а — *dl*, б — мезо

писи Тейхмана (¹²) нам не удалось; в результате реакции образовалась смесь обеих форм (60% формы, соответствующей высокоплавкой I). Не удалось также получить чистые стереомеры диметилловых эфиров из соответствующих чистых форм I действием на I SOCl_2 в присутствии $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ с последующей обработкой реакционной смеси метанолом при охлаждении. Во всех случаях получена одна и та же смесь стереоизомерных форм эфиров, содержащая 60% формы, относящейся к I с т. пл. 170° (по нашему отнесению *dl*-формы). Та же смесь диметилловых эфиров получена при бромировании глутаровой кислоты в присутствии красного фосфора, как описано в (²⁰), а также при присоединении $\text{CHBr}_2\text{COOCH}_3$ к $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ в ацетонитриле в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (см. (²⁰)). При продолжительном нагревании выше 100° мезо-форма диметиллового эфира I (соответствующая кислоте с т. пл. $134-136^\circ$) частично переходит в *dl*-форму. Спектры п.м.р. сняты на спектрометре с рабочей частотой 60 Мгц. Обе формы диметиллового эфира I сняты в 30% растворе в CCl_4 , а соответствующие кислоты, вследствие их практической нерастворимости в CCl_4 и CS_2 — в виде 8% раствора в CF_3COOH . Данные спектров представлены в табл. 1. Общий вид спектров п.м.р. диметилловых эфиров α, α' -дибромглутаровой кислоты представлен на рис. 1.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Thiele, Ann., 314, 296 (1900). ² C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 119, 305 (1921). ³ B. Teichmann, Zs. Chem., 5, 106 (1965). ⁴ H. R. Ing, W. H. Perkin jr., J. Chem. Soc., 127, 2387 (1925). ⁵ J. von Braun, W. Leistner, W. Münch, Chem. Ber., 59, 1950 (1926). ⁶ E. H. Farmer, W. D. Scott, J. Chem. Soc., 1929, 172. ⁷ J. M. van der Zanden, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 53, 477 (1934). ⁸ L. Schotte, Arkiv Kemi, 9, 423 (1956). ⁹ L. Schotte, Acta chem. scand., 8, 130 (1954). ¹⁰ J. U. Nef, Ann., 376, 19 (1910). ¹¹ H. Kiliani, O. Matthes, Chem. Ber., 40, 1238 (1907). ¹² B. Teichmann, Acta chim. Acad. Sci. Hung., 41, 435 (1964). ¹³ W. G. Young, H. K. Hall, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 78, 4338 (1956). ¹⁴ Ф. А. Бовей, Усп. хим., 38, 2220 (1969). ¹⁵ F. A. Bovey, F. P. Hood et al., J. Chem. Phys., 42, 3900 (1965). ¹⁶ P. E. McMahon, J. Mol. Spectroscopy, 16, 221 (1965). ¹⁷ D. Doskočilová, B. Schneider, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 29, 2290 (1964). ¹⁸ S. Sykora, ibid., 33, 3514 (1968). ¹⁹ K. Auwers, R. Bernardi, Chem. Ber., 24, 2209 (1891). ²⁰ Р. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко, Р. А. Амриев, ДАН, 187, 350 (1969).