

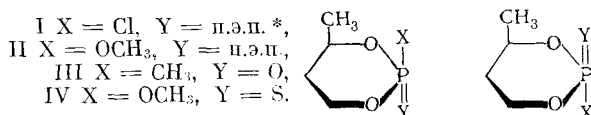
УДК 541.67:547.879

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Р. П. АРШИНОВА, Ю. М. МАРЕЕВ,
В. С. ВИНОГРАДОВА

О СТЕРЕОИЗОМЕРИИ 2-МЕТОКСИ-4-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Исследование конформаций различных циклических систем стало особенно интересным в связи с появлением возможности направленного стереохимического синтеза геометрических изомеров в соединениях с двумя негеминальными заместителями в цикле. 1,3,2-Диоксафосфоринаны, полученные на основе 1,3-бутиленгликоля, относятся к соединениям такого типа (рассматривается геометрическая изомерия 4-метильной группы по отношению к заместителю X при P^{III} и Y при P^{IV}), и поэтому должны существовать в виде двух стереоизомерных пар



Исследования последних лет показали, что 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринан (I) существует в одной наиболее устойчивой транс-форме (¹, ²). При действии на I метанола в зависимости от условий проведения реакции могут быть получены либо индивидуальные геометрические изомеры 2-метокси-1,3,2-диоксафосфоринана, либо их смесь (²).

Менее стабильный цис-изомер II, конфигурация которого была установлена ранее (²), был получен нами по методике (²) и имеет константы: т. кип. 30–32° (10⁻² мм), n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 1,1205. И.-к. спектр II-цис (ν , см⁻¹): 485 (сл), 512 (ср), 580 (сл), 630 (ср), 647 (сл), 700 (с), 730 (ос), 760 (с), 820, 839 (ср); 885, 926, 958, 980, 1007, 1033, 1083, 1103, 1123, 1143 (ос); 1157 (с), 1183 (ср), 1235 (сл), 1253 (ср), 1337 (сл), 1382 (ср), 1435, 1445, 1460, 1475 (сл.); 2833 (с), 2870 (ср), 2898 (с), 2935, 2950, 2975 (ос). Затем цис-изомер был переведен в более устойчивый транс-изомер II добавлением спиртового раствора алкоголята натрия с последующей перегонкой с т. кип. 52–54° (8 мм), n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 1,1085. Транс-изомер в чистом виде получен нами также реакцией переэтерификации триметилфосфита 1,3-бутиленгликолем с т. кип. 48–50° (7 мм), n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 1,1060.

И.-к. спектр II-транс (ν , см⁻¹): 485 (ср), 502 (сл), 606 (с), 730, 748 (о. с); 843 (ср), 885, 925, 965, 980, 1033, 1083, (о. с); 1133 (ср), 1157 (с), 1183 (ср), 1227 (сл), 1253 (ср), 1315 (о. сл), 1335 (сл), 1387 (ср), 1430, 1443, 1465, 1470 (сл); 2833 (с), 2870 (сл), 2898 (с), 2935, 2955, 2975 (о. с). Кроме отмеченного ранее различия в и.-к. спектрах в области низких частот (²) изомеры II различаются также и в области 700–1150 см⁻¹. Цис-II имеет полосы при 700, 820, 1007, 1103, 1123, 1143 см⁻¹, отсутствующие в спектре транс-II, а последний — при 748 и 1133 см⁻¹, которых нет в спектре цис-изомера. Действием CuCl на изомерные фосфиты II (1M: 1M) в хлороформе нами получены два продукта в виде бес-

* Неподделенная электронная пара.

цветных кристаллов, которые по данным анализа соответствуют 1:1 аддуктам и различаются по т. пл., и.-к. и я.м.р. P^{31} спектрам. Из цис-II т. пл. 128–129° δP^{31} 107 м.д. *, из транс-II т. пл. 137–138° δP^{31} 111 м.д. При присоединении $CuCl$ к цис-II в и.-к. спектре последнего пропадают полосы 512, 580, 630 и 730 cm^{-1} и появляются 535 (с), 589 (ср), 618 (сл), 637, 653 (ср) и 772 (о.с) cm^{-1} . В и.-к. спектре продукта, полученного из транс-II, имеются полосы 490 (сл), 517 (ср), 617 (с), 733 (ср), 770 (о.о) cm^{-1} . И.-к. спектры изомеров II и соответствующих продуктов присоединения $CuCl$ в более длинноволновой области совпадают. Для установления конфигурации 2-метокси-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринана (II) были использованы реакции, в которых трехкоординированный атом фосфора переходит в четырехкоординированное состояние: перегруппировка Арбузова и присоединение серы.

В литературе имеется указание (³), что первая из этих реакций не является строго стереоспецифичной. Нами найдено, что стереоспецифичность протекания перегруппировки Арбузова зависит как от условий протекания реакции, так и от конфигурационной чистоты исходных стереоизомеров. При использовании каталитических количеств иодистого метила и чистых стереоизомеров при нагревании реакционной смеси до 60° получают практически чистые стереоизомерные фосфонаты III: из цис-фосфита II получен III-цис с т. кип. 98–99° (10⁻⁴ мм), n_D^{20} 1,4575, d_4^{20} 1,2200, а из транс-II — транс-III с т. кип. 58–59° (10⁻⁴ мм), n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 1,1998 — жидкость легко кристаллизующаяся при охлаждении. И.-к. спектры цис- и транс-фосфонатов III совпадают в области 900–3000 cm^{-1} и различаются в низкочастотной и области ν ($P=0$). В спектре цис-III имеются полосы при 454 (о.с), 494 (с); 584, 704 (ср); 784 (с), 805 (о.с), 855 (ср), 1240 (плечо), 1270 (о.с); транс-III 432 (сл), 483 (с); 495, 584, 732, 767, 807 (ср); 1245 (о.с) cm^{-1} .

Чистота геометрических изомеров контролировалась с помощью и.-к. спектров и спектров я.м.р. H^1 , P^{31} и газожидкостной хроматографии (чистота 95–97%).

Присоединением серы, растворенной в сероуглероде, к паре изомеров II (²) нами были синтезированы стереоизомерные тиофосфаты IV. Реакция протекает с обращением конфигурации при атоме фосфора. Это связано с тем, что в тиофосфатах рассматривается геометрическая изомерия не по отношению к метоксильной группе, как в исходных фосфитах II, а

Таблица 1

Опытные значения дипольных моментов (μ), констант Керра (mK) и химических сдвигов δP^{31}

	II Y=н.э.п., X=OCH ₃		III Y=O, X=CH ₃		IV Y=S, X=OCH ₃	
	цис	транс	цис	транс	цис	транс
μ (D)	2,87	3,40	6,36	3,81	5,51	3,93
mK · 10 ¹²	12,5	39,3	—	—	929	298
δP^{31}	—133	—128	—23	—28	—66	—63

по отношению к тиофосфорильному атому серы. Поэтому из менее стабильного цис-фосфита получен IV-транс с т. кип. 74° (10⁻⁴ мм), n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,2403, а из II-транс получен IV-цис с т. кип. 83–84° (10⁻⁴ мм), n_D^{20} 1,4958, d_4^{20} 1,2460.

Транс-IV в области 450–900 cm^{-1} имеет в и.-к. спектре полосы при: 458, 494 (ср); 571, 617 (сл); 644, 655 (с); 753 (сл), 789 (с), 817, 842 (о.с.); 859 (с) cm^{-1} , а цис-IV 498, 565 (ср); 674 (о.с), 765 (ср); 809, 827 (о.с);

* Уширенная линия $\Delta H_{1/2} / H_0 \sim 10$ м.д.

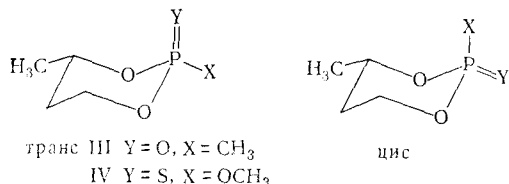
857 (ср.) см^{-1} . В области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ спектры IV имеют те же различия, что и исходные фосфиты II.

Для установления конфигурации и конформации синтезированных геометрических изомеров нами были использованы методы дипольных моментов, констант Керра и данные спектроскопии и.-к., я.м.р. P^{31} (см. табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что все пары геометрических изомеров весьма существенно отличаются друг от друга по указанным физическим свойствам.

Различие в дипольных моментах стереоизомерных пар совершенно определенно указывает на то, что они имеют отличающуюся конформацию при атоме фосфора, так как различная ориентация 4-метильной группы не будет отражаться на величине дипольного момента.

Нами были вычислены дипольные моменты и константы Керра различных пространственных структур. Предполагалось (², ⁴), что 1,3,2-диоксафосфоринановое кольцо имеет конформацию кресла. Для 4-метильной группы принималось во внимание только экваториальное расположение в соответствии с данными п.м.р. для геометрических пар изомеров фосфитов и тиофосфатов; для II-цис возможно появление некоторой доли конформации и с аксиальной 4-метильной группой (²). Рассматривались две формы кресла с аксиальной А (транс) и экваториальной Б (цис) метоксигруппой в случае II, фосфорильной или тиофосфорильной группой в случае III и IV.



Для метоксигруппы возможно вращение вокруг экзоциклической связи $\text{P}\text{--}\text{O}$. Вычислялись дипольные моменты и константы Керра трех конформаций метильной группы: цис, транс, гош по отношению к н.э.п. во II, и по отношению к связи $\text{P}=\text{Y}$ в III и IV. Вычисленные значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вычисленные дипольные моменты и константы Керра

Соединение	Конформация $\text{P}\text{--}\text{OCH}_3$	цис		транс	
		μ (D)	$m\text{K}\cdot 10^{12}$	μ (D)	$m\text{K}\cdot 10^{12}$
II	цис	1,57	6,7	2,55	22
	транс	3,08	21,0	4,25	180
	гош	2,04	5,25	3,07	6,5
III	—	6,06	—	3,54	—
IV	цис	5,09	1046	2,85	177
	транс	6,89	2173	4,94	531
	гош	5,58	848	3,50	170

Для фосфонатов III сравнение вычисленных дипольных моментов с экспериментальными показывает, что цис-изомер, полученный из менее стабильного фосфита, имеет конформацию кресла с экваториальной фосфорильной группой, а транс — с аксиальной. Такое заключение хорошо согласуется с данными и.-к. спектров: частота экваториальной связи $\text{P}=\text{O}$, как правило, выше, чем частота аксиальной связи (1270 и 1245 см^{-1} соответственно) (⁵). Ранее нами было показано, что наиболее стабильной конформацией в случае шестичленных циклических фосфонатов является

форма кресла с аксиальной фосфорильной группой ⁽⁶⁾, и именно эту структуру имеет более устойчивый транс-изомер, полученный из транс-фосфита. Таким образом, полученные нами результаты подтверждают ранее сделанный вывод ⁽²⁾ о конфигурации исходных фосфитов II: более стабильный фосфит должен иметь транс-конфигурацию. К сожалению, на основании простого сопоставления экспериментальных и вычисленных значений моментов и констант Керра II трудно сделать выбор в пользу той или другой конформации.

В случае тиофосфатов IV цис-изомер (табл. 1 и 2) имеет конформацию кресла с экваториальной тиофосфорильной группой, а транс- с аксиальной. В IV цис-метоксильная группа имеет гаш-конформацию, так как и дипольные моменты и константы Керра превосходно согласуются с вычисленными только для этой структуры.

В транс-изомере, когда метоксильная группа имеет экваториальную ориентацию и отсутствуют дополнительные стерические взаимодействия, несомненно присутствие транс-конформера до 30–40 %.

Наличие конформационного равновесия обнаруживается и в и.-к. спектрах дублетом полос 644, 655 см⁻¹.

В настоящее время исследования структуры стереоизомеров продолжаются. Авторы выражают благодарность А. Н. Верещагину за ценные советы и Э. И. Гольдфарбу за снятие спектров я.м.р.

Химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
2 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Z. Denney, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., 88, 1830 (1966). ² C. L. Bodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc. B, 1971, 1136. ³ C. L. Bodkin, P. Simpson, Chem. Commun., 1970, 1579. ⁴ А. Н. Верещагин, Р. П. Аршинова и др., Хим. гетероцикл. соед., № 11, 1464 (1971). ⁵ J. P. Majoral, R. Pujol, J. Navech, Bull. Soc. chim. France, 1972, 606. ⁶ Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, В. М. Зороастрова, ДАН, 199, 1061 (1971).