

УДК 547.26;543.422.25;541.653

ХИМИЯ

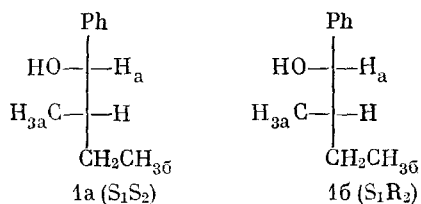
В. М. ПОТАПОВ, В. М. ДЕМЬЯНОВИЧ, В. П. ЗАЙЦЕВ

ОЦЕНКА СОСТАВА ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ П.М.Р. С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СДВИГАЮЩЕГО РЕАГЕНТА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 VI 1972)

За последние годы появилось много работ, связанных с использованием реагентов, изменяющих положение сигналов в спектрах я.м.р. Начало этим работам было положено статьей Хинкли (¹). Сдвигающие реагенты являются комплексными соединениями европия (^{2, 3}), празеодима (⁴), иттербия (⁵). В качестве лигандов используются различные β-дикетоны, предпочтение отдается дипивалоилметану, хотя есть сведения о более эффективном сдвигающем реагенте на основе фторсодержащего лиганда (⁶). Нами был освоен синтез дипивалоилметаната европия и этот сдвигающий реагент использован для оценки стереоспецифичности реакции образования диастереомерных 1-фенил-2-метилбутанолов.

Диастереомерная смесь (1а, 1б) была получена восстановлением (+) 2-метилбутирофенона литийалюминийгидридом в эфире



Правило Крама указывает на предпочтительное образование продукта 1а. Спектр п.м.р. диастереомерной смеси спиртов приведен на рис. 1. Интерес представляют две группы сигналов: а — триплет в области 4,5 м.д. и б — группа из семи сигналов в области 1 м.д. Триплет в области 4,5 м.д. представляет собой в действительности два наложившихся дублета H_а протонов обоих диастереомеров. Для диастереомерной смеси кислых фталатов наблюдается два дублета этих протонов в области 6,3 м.д. Перекристаллизацией диастереомерных фталатов из системы гексан — этилацетат был выделен фталат спирта 1а. В спектре этого фталата наблюдается один дублет протона H_а. Таким образом, в данном случае п.м.р. может служить для контроля разделения диастереомеров (рис. 2). Группу из семи сигналов в сильном поле можно расшифровать как два дублета диастереотопных CH_{3а}-групп и триплет CH_{3б}-группы.

Анализ смеси диастереомеров по интегральным интенсивностям для крайних сигналов триплета (4,5 м.д.) дает приблизительное соотношение 40 и 60%. Оценить же соотношение диастереомеров по дублетам CH_{3а}, что было бы точнее, из-за сложного характера спектра п.м.р. в области 1 м.д. невозможно. Использование дипивалоилметаната европия значительно упрощает спектр п.м.р. диастереомерной смеси. Положение сигналов, как известно, зависит от соотношения реагент — вещество (рис. 1). Эта зависимость представлена графически на рис. 3.

Произведенная по интегральным интенсивностям дублетов CH_{3а} оценка состава диастереомерной смеси дает соотношение диастереомеров 45 и 55%.

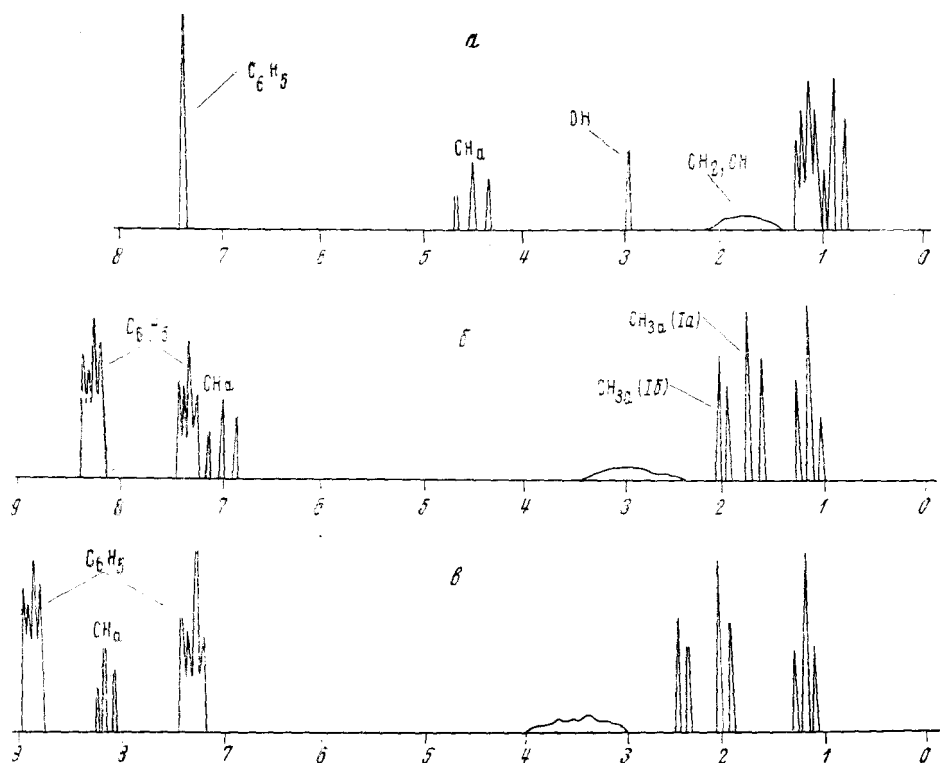


Рис. 1. Спектр я.м.р. смеси диастереомерных 1-Фенил-2-метилбутанолов (1а, 1б) в CCl_4 :
а — $K = 0$, б — $K = 0,16$, в — $K = 0,25$ $K = [\text{Eu}(\text{DPM})_3] : [\text{субстрат}]$

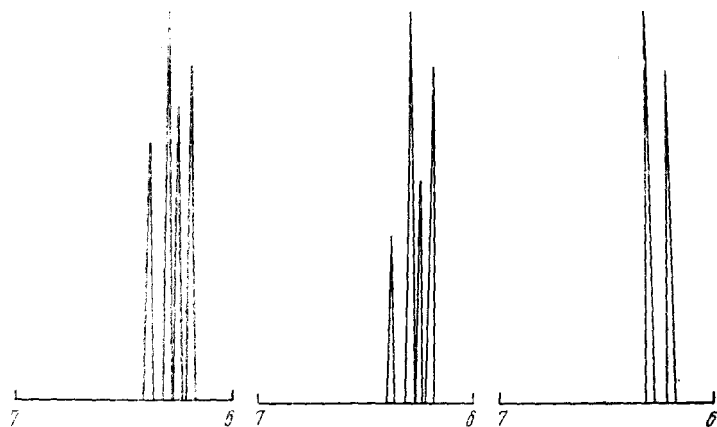


Рис. 2. Спектр я.м.р. смеси диастереомерных кислот фталатов спиртов 1а, 1б в зависимости от числа перекристаллизаций

Таким образом, открывается еще одна область использования сдвигающих реагентов: точная оценка состава диастереомерных смесей.

(+)-2-Метилбутирофенон получен ацилированием бензола хлорангидридом (+)-2-метилмасляной кислоты ⁽⁷⁾ при охлаждении. Т. кип. 104° (8 мм), $n_D^{17,5^\circ} 1,5168$; $[\alpha]_D^{20^\circ} +39^\circ$; лит. данные ⁽⁸⁾: т. кип. $125-127^\circ$ (24 мм); $n_D^{20^\circ} 1,5156$; $[\alpha]_D^{25^\circ} 40,6^\circ$ (100% чистоты).

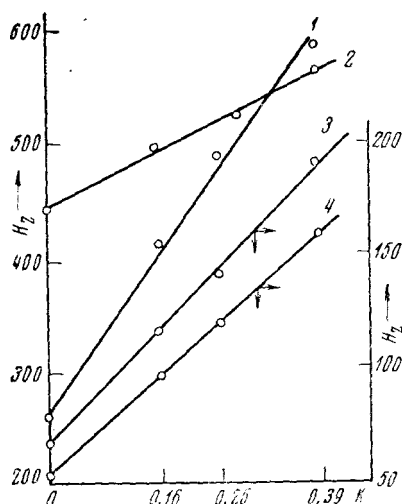


Рис. 3. Зависимость химических сдвигов от молярного соотношения $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: субстрат. 1 — CH_a -протоны, 2 — O-протоны бензольного кольца, 3 — CH_{3a} -протоны диастереомера 1b, 4 — CH_{3a} -протоны диастереомера 1a

CCl_4 . Чтобы проследить зависимость положения сигнала от соотношения сдвигающий реагент — вещество, был приготовлен раствор дипивалоилметаната европия, к которому добавлялись различные навески диастереомерной смеси 1-фенил-2-метилбутанолов.

Авторы благодарны сотрудникам лаборатории я.м.р. МГУ за помощь в работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. C. Hinckley, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5160 (1969).
- ² D. H. Williams, J. K. M. Sanders, Chem. Commun., № 7, 422 (1970).
- ³ D. W. Lewis, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6979 (1970).
- ⁴ J. Briggs, G. H. Frost et al., Chem. Commun., № 12, 749 (1970).
- ⁵ M. Witkowski, L. Stefaniak et al., Tetrahedron Letters, **20**, 1653 (1971).
- ⁶ R. E. Rondeau, R. E. Sievers, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1522 (1971).
- ⁷ В. М. Потапов, В. М. Демьянович и др., Журн. орг. хим., **8**, 948 (1972).
- ⁸ U. Schöllkopf, W. Fabian, Ann., **642**, 1 (1961).
- ⁹ I. P. Guette, A. Horeau, Bull. Soc. chim. France, **1967**, 1747.
- ¹⁰ K. P. Kopesky, D. Nonhebel et al., J. Org. Chem., **27**, 1036 (1962).
- ¹¹ K. I. Eisentraut, R. E. Sievers, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5254 (1965).

1-Фенил-2-метилбутанол получен восстановлением (+) 2-метилбутирофенона алюмогидридом лития; т. кип. 120° (15 мм); $n_D^{17.5}$ 1,5138; лит. данные ($^\circ$): т. кип. 117° (15 мм); n_D^{20} 1,5110.

Дипивалоилметан получен конденсацией метилового эфира пивалиновой кислоты с пинаколином в диметоксиптане в присутствии гидрида натрия (¹⁰) и очищен через медный комплекс. Для этого спиртовой раствор дипивалоилметана обрабатывали горячим раствором ацетата меди, выпавшие темно-синие кристаллы промывали на фильтре небольшим количеством спирта, медный комплекс растворяли в петroleйном эфире и разлагали 10% H_2SO_4 , эфирный слой отделяли, сушили сульфатом магния, отгоняли. Дипивалоилметан перегоняли в вакууме, т. кип. $77-79^\circ$ (20 мм). Европиевый комплекс получен по методу Сиверса (¹¹) и очищен возгонкой в вакууме.

Спектры п.м.р. снимали на приборе «Varian T-60» с внешним стандартом, в качестве растворителя использовался