

УДК 547.5

ХИМИЯ

Е. И. БАГРИЙ, Л. А. ФЕДОРОВ, Г. Г. КАКАБЕКОВ,
Т. Ю. ФРИД, И. И. САНИН

О КОНФИГУРАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛАДАМАНТАНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 4 I 1971)

Одна из важных задач физико-химии алкиладамантанов — определение абсолютной конфигурации стереоизомеров, образующихся при замещении у вторичных углеродных атомов адамантанового ядра. В настоящей работе приведены результаты исследования, целью которого было использовать для решения этого вопроса способность некоторых алкиладамантанов образовывать аддукты с тиокарбамидом, а также спектры п. м. р.

Используемые в настоящей работе алкиладамантаны были получены главным образом изомеризацией пергидроаценафтена и пергидрофлуорена над активированной окисью алюминия или алюмосиликатным катализатором (1-3). Выделение структурных изомеров из продуктов реакции было осуществлено методом препаративной газо-жидкостной хроматографии. Чистота препаратов, по данным капиллярной газо-жидкостной хроматографии, составляла 95—99%. Для изучения способности алкиладамантанов образовывать аддукты с тиокарбамидом наряду с индивидуальными изомерами были также использованы их смеси; в последнем

Таблица 1

Алкиладамантаны — конфигурация, размеры молекулы и способность образовывать аддукт с тиокарбамидом

Углеводород	Т. кип., °C(°)	Образование аддукта* (C _p)	Размеры молекулы, Å			Конфигурация
			а	б	в	
Адамантан	195	+(0,5)	6,1	6,5	6,5	—
1-Этиладамантан	223	+(5)	6,1	6,5	9,0	—
2-Этиладамантан	227,5	+(20)	6,1	6,5	8,6	—
1,3-Диметиладамантан	201,5	+	6,1	7,5	7,5	—
1,4-Диметиладамантан	212	—	6,1	7,4	7,7	цис
1,4-Диметиладамантан	213	+(14)	6,1	6,5	8,3	транс
1,2-Диметиладамантан	219	+	6,1	6,5	7,3	—
1,3,5-Триметиладамантан	205	—	6,5	7,5	7,7	—
1,3,6-Триметиладамантан	215,5	—	6,1	7,5	8,0	—
1,3,4-Триметиладамантан	221	—	6,5	7,5	7,7	цис
1,3,4-Триметиладамантан	222	—	6,5	7,5	8,6	транс
1-Этил-3-метиладамантан	226	—	6,1	7,5	9,1	—
1-Метил-4-этиладамантан	230	—	6,5	7,5	8,3	цис
1-Метил-4-этиладамантан	231,5	+	6,1	6,5	9,7	транс
1-Этил-4-метиладамантан	237	—	6,5	7,5	8,7	цис
1-Этил-4-метиладамантан	240	+	6,1	6,5	9,3	транс

* Плюс — аддукт образуется; минус — аддукт не образуется. C_p — минимальное содержание данного углеводорода, выше которого наблюдается образование аддукта. Чем ниже C_p, тем выше аддуктообразующая способность.

случае состав экстрактов определяли хроматографически. Аддуктообразование проводили при 20°, в качестве активатора использовали метанол. Размеры молекул алкиладамантанов определяли по трем взаимно перпендикулярным осям по моделям типа Стюарта — Бриглеба (точность $\pm 0,2 \text{ \AA}$). Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Известно, что аддукты с тиокарбамидом могут образовывать углеводороды, поперечное сечение молекул которых составляет $5,8 \pm 0,5$ на $6,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ (⁴). Исследование аддуктообразующей способности ряда моно- и полизамещенных алкиладамантанов показывает, что соединения этого ряда строго подчиняются данной закономерности. Адамантан образует устойчивый аддукт с тиокарбамидом, и этот метод используется для его выделения из углеводородных смесей (^{5, 6}). Как видно из табл. 1, аддукты образовывали лишь те алкиладамантаны, поперечное сечение молекулы которых составляло 6,1 на 6,5 \AA , т. е. лежало в пределах указанных выше величин. Алкиладамантаны, не удовлетворяющие этому условию, характеризующиеся большим размером молекул, аддуктов не образовывали.

Из данных табл. 1 следует, что эимеры 1,4-диметил-, 1-метил-, 4-этил- и 1-этил-4-метиладамантанов с более высокой температурой кипения образуют аддукты с тиокарбамидом; это обусловлено соответствующим размером их молекул. Вместе с тем приведенные размеры молекул этих эимеров были найдены по моделям Стюарта — Бриглеба для транс-конфигураций. Молекулы тех же углеводородов с цис-конфигурацией алкильных групп имели больший размер и аддуктов не образовывали.

Таким образом для эимеров 1,4-диметил-, 1-метил-4-этил- и 1-этил-4-метиладамантанов с относительно низкой температурой кипения была приписана цис-конфигурация; для эимеров с более высокой температурой кипения — транс-конфигурация. О конфигурации эимеров 1,4-диметиладамантана такой же вывод сделан независимо другими авторами (⁷).

Было желательно получить дополнительные свидетельства о правильности такого определения конфигураций стереоизомеров помимо образования аддуктов. С этой целью были изучены спектры п.м.р. ряда алкиладамантанов. В табл. 2 приведены значения химических сдвигов протонов метильных групп и константы спин-спинового взаимодействия про-

Таблица 2

Химические сдвиги протонов метильных групп алкиладамантанов.
Спектрометр R-12 Perkin — Elmer, точность измерения $\pm 0,01$ м. д., растворитель CCl_4 , концентрация 10 об. %

Углеводород	δ_{CH_3} (м. д. от TMS)		$J_{\text{CH}_2, \text{H}}$, гц	$i_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$, \AA
	для положений 1(3,5)	для положений 2(4,6)		
1-Метиладамантан	0,79(⁸)	—	—	—
2-Метиладамантан	—	1,03	7,0	—
1,2-Диметиладамантан	0,72	0,94	7,1	3,7
цис-1,4-Диметиладамантан	0,75	0,98	6,5	5,0
транс-1,4-Диметиладамантан	0,77	1,03	6,3	6,3
1,3-Диметиладамантан	0,78	—	—	5,3
цис-1-Метил-4-этиладамантан	0,73	—*	—	5,0—6,7
транс-1-Метил-4-этиладамантан	0,77	—*	—	6,7—7,0
1-Этил-3-метиладамантан	0,77*	—	—	5,0—6,7
цис-1,3,4-Триметиладамантан	} 0,77 и 0,72	0,88	6,6	3,7; 5,0; 5,3
транс-1,3,4-Триметиладамантан		0,92	6,0	3,7; 5,3; 6,3
1,3,6-Триметиладамантан	} 0,78 и 0,76	0,98	7,0	5,0; 5,3; 6,3
1,3,5-Триметиладамантан		0,80	—	—

* Химические сдвиги, соответствующие этильным группам, не рассматривались.

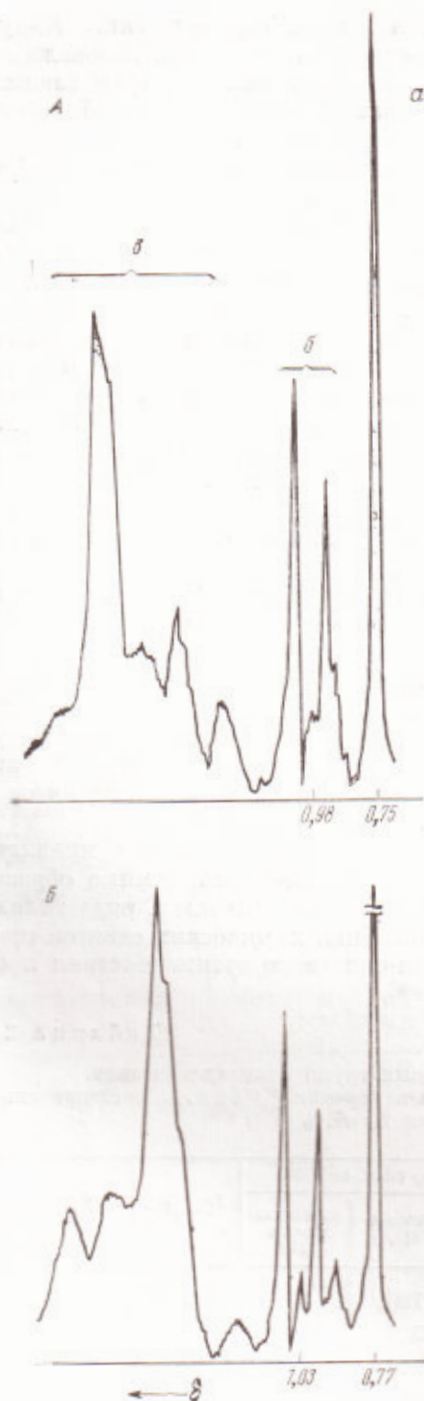


Рис. 1. Спектры п.м.р. 1,4-диметиладамантана: А — нижекипящий изомер (цис), В — вышекипящий изомер (транс) 85% + нижекипящий изомер (цис) 15%; а — сигнал протонов CH_3 -группы в положении 1, б — в положении 4, в — сигналы протонов адамантанового ядра

тонов метильных групп и метиновых протонов адамантанового ядра (J_{CH} , и), а также определенные по модулям типа Стюарта — Бриглеба расстояния между центрами метильных групп l .

Сигнал протонов метильных групп, связанных с третичными углеродными атомами адамантанового ядра (1, 3, 5 положения), представляет собой резкий синглет с химическим сдвигом в пределах δ 0,72—0,80 м. д. Протоном метильных групп у вторичных атомов углерода (2, 4, 6 положения) отвечают дублеты в области δ 0,94—1,04 м. д. Их расщепление обусловлено спин-спиновым взаимодействием с незамещенным метиловым протоном.

Установлено, что в монопроизводных адамантана (положение 1) хотя и имеются два типа протонов в положении 4, они дают общий сигнал в спектре п.м.р. (а). Как видно из табл. 2 и рис. 1, в случае 1,4-диметиладамантана, когда эти протоны замещены на метильные группы, сигналы протонов метильных групп уже отличаются на 0,02 и 0,05 м. д. соответственно для третичных (положение 1) и вторичных (положение 4) метильных групп. Химический сдвиг протонов третичных алкильных групп для эпимеров 1-метил-4-этиладамантана различается на 0,04 м. д. Для 1,3,6-триметиладамантана, состоящего из смеси двух энантиомеров, также наблюдается разделение сигналов протонов третичных метильных групп; как и в случае цис- и транс-1,4-диметиладамантана, различие в их химических сдвигах составляет 0,02 м. д. В спектре п.м.р. изомеров 1,3,4-триметиладамантана четко различаются сигналы протонов третичных метильных групп в пределах одного изомера (в данном случае для неэквивалентных метильных групп в положениях 1 и 3δ 0,77 и 0,72 м. д. соответственно) и протонов вторичных метильных групп для отдельных эпимеров (цис-транс-1,4-положение). В последнем случае химические сдвиги метильных протонов могут быть определены как аддитивные величины на основании химических сдвигов 1,4- и 1,2-диметиладамантанов.

Полученные экспериментальные данные показывают, что для изомеров алкиладамантанов, содержащих несколько заместителей, наблюдается четкая корреляция между химическим сдвигом протонов третичных и вторичных метильных групп и геометрией молекулы; чем ближе заместители расположены друг к другу, тем больше они экранированы и соответственно тем меньше химический сдвиг протонов метильных групп. Так, например, в ряду 1,2-, 1,4(цис)- и 1,3-диметиладамантана расстояние между метильными группами составляет 3,7; 5,0 и 5,3 Å и химический сдвиг протонов третичных метильных групп равен соответственно 0,72; 0,75 и 0,78 м.д. При этом химический сдвиг для 1,3-диметиладамантана, как и для транс-1,4-диметиладамантана, когда метильные группы значительно удалены друг от друга (5,3 и 6,3 Å), по величине равен химическому сдвигу соответствующих метильных групп в 1-метил- и 2-метиладельмантане.

Применительно к определению пространственной ориентации алкильных групп в стереоизомерах алкиладамантанов, установленная зависимость дает полное подтверждение конфигураций стереоизомеров, приписанных им ранее на основании их аддуктообразующей способности.

Таким образом, на основании исследования спектров п. м. р. ряда алкиладамантанов, так же как и способности их к образованию аддуктов с тиокарбамидом, установлено, что нижекипящим элимерам 1, 4-диметил-, 1,3,4-триметил-, 1-метил-4-этил- и 1-этил-4-метиладельмантанов соответствует цис-расположение заместителей в положении 1,4 адамантанового ядра.

Следует отметить, что наблюдаемое явление взаимного влияния метильных групп на величину их химического сдвига, по-видимому, носит более общий характер и может быть распространено на другие производные адамантана.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Багрий, П. И. Санин, Т. Н. Долгополова, Нефтехимия, 9, № 3, 353 (1969). ² Е. И. Багрий, Т. Н. Долгополова, П. И. Санин, Нефтехимия, 10, № 4, 475 (1970). ³ Е. И. Багрий, Т. Ю. Фрид, П. И. Санин, Нефтехимия, 10, № 4, 480 (1970). ⁴ R. W. Schiessler, D. Flitter, J. Am. Chem. Soc., 74, № 7, 1720 (1952). ⁵ S. Landa, S. Hala, Erdöl u. Kohle, 11, 698 (1958). ⁶ Е. И. Багрий, Е. И. Амосова, П. И. Санин, Нефтехимия, 6, № 5, 665 (1966). ⁷ J. Vais, J. Burkhard, S. Landa, Zs. Chem., 9, № 7, 268 (1969). ⁸ R. C. Fort, P. von R. Schleyer, J. Org. Chem., 30, 789 (1965).