

А. Л. ЛИБЕРМАН, Б. М. ЛЕРМАН

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 1,4-ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВ (НОВАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ)

(Представлено академиком Б. А. Казанским 19 IV 1971)

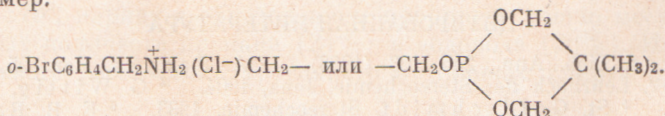
В 1888 г. Байер (¹) открыл явление цис-транс-изомерии двузамещенных цикланов и предложил приписывать транс-конфигурацию более высокоплавким стереоизомерам по аналогии с малеиновой и фумаровой кислотами. Позднее такой подход подвергался серьезной критике (²⁻⁶), и правило Байера было отвергнуто.

Поскольку к настоящему времени в литературе накопилось много экспериментального материала по температурам плавления соединений названного класса, представляется целесообразным вновь обсудить вопрос о возможном существовании каких-либо закономерностей для этой константы. В настоящей статье мы ограничимся только 1,4-двузамещенными циклогексанами, как наиболее простым случаем. Действительно, благодаря наличию плоскости симметрии, проходящей через атомы C₁ и C₄ кольца, здесь не могут существовать *d*- и *l*-формы, а потому отпадают осложнения, связанные с различием температур плавления индивидуальных этантиоморфов и их рацематов. Наоборот, в рядах 1,2- и 1,3-двузамещенных циклогексанов такие осложнения вполне возможны.

Для решения поставленной задачи мы собрали как можно более полно имеющиеся в литературе данные по температурам плавления 1,4-двузамещенных циклогексанов; учтены были все публикации, реферированные в Chemical Abstracts, тома 1—69, и некоторые другие работы. Из полученного списка были исключены следующие стереоизомеры: а) с асимметрическими центрами в боковых цепях, б) со столь малой разницей между температурами плавления, что не исключена ошибка в установлении их последовательности за счет неточности измерения или недостаточной чистоты одного из изомеров, в) с недостаточно надежно установленной конфигурацией или без указания на нее. После такого отбора осталось 136 пар стереоизомеров, т. е. достаточно много, чтобы считать убедительными сделанные из их рассмотрения выводы.

У 23 из этих 136 пар стереоизомеров цис-формы плавятся выше: следовательно 17% случаев не подчиняются правилу Байера. Это подтверждает справедливость критики данного правила, поскольку возможные ошибки при его применении слишком велика даже в одном из наименее опасных в этом смысле рядов двузамещенных цикланов. Между тем в литературе все еще встречаются работы, в которых последовательность температур плавления рассматривается как единственное доказательство конфигурации стереоизомеров.

В то же время, весьма интересные результаты обнаружились при отдельном рассмотрении таких 1,4-двузамещенных циклогексанов, у которых оба заместителя одинаковы. Таких пар стереоизомеров в нашем списке оказалось 47, и все они без исключения подчиняются правилу Байера. В табл. 1 можно видеть, что природа заместителей в этих случаях варьирует очень широко — от галоидных атомов до таких сложных группировок, как, например:



Температуры плавления (°C) 1,4-двузамещенных циклогексанов с одинаковыми заместителями

Заместитель	Цис-форма	Транс-форма	Заместитель	Цис-форма	Транс-форма
Cl	15—16	100—102	$\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	147—148	197
Br	50,0—50,5	113—114	$\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$	86	125
J	67—70	142—143	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	100,5—100,7	159,3—159,8
OH	108—110	141	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OP} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	20—25	103—104
OTs	98—99	159			
OSOCCH_3	34—36	102—103			
OCOC_2H_5	39,5—40	75,5—76,0			
OCOC_6H_5	116—117	151			
$\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	188	262	$o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+\text{NH}_2\cdot$	218—220	286—288
OCONHCCH_3	168—170	203—206	$\cdot(\text{Cl}^-)\text{CH}_2^-$		
$\text{OCON}(\text{CH}_3)_2$	139—140	264	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+\text{NH}_2(\text{Cl}^-)\cdot$	232—234	298—300
NO_2	88—88,5	174	$\cdot\text{CH}_2^-$		
NCO	Жидкость	63—64	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+\text{NH}_2(\text{Cl}^-)\text{CH}_2^-$	307	358
NCS	60—62	146			
NHCOCH_3	208—209	310—315	$\text{CH}_2\text{CH}_2^+\text{NH}_3\text{Cl}$	300—304	319—322
CH_3	—87,436	—36,962	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$	133—134	168—169
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—52,9	—23,0	CH_2NH_2	—9	27
$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—29,5	16,75	$\text{CH}_2^+\text{NH}_3\text{OCOCH}_3$	150	230
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	20,8	88,5	$\text{CH}_2^+\text{NH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_5$	219	253
Циклогексил	50—51	161	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCS}$	38—39	52—53
C_6H_5	Жидкость	170—172	CH_2NCS	84—86	107
CH_2Br	Жидкость	55	CH_2COOH	166—167	226—227
CH_2J	Жидкость	77—78	COOH	170—171	312—313
CH_2OH	43	67	COOCH ₃	9,6	70,8
$\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$	69	158	COCl	Жидкость	67
CH_2OTs	95	162—163	CONH ₂	232	346
CH_2OCOCl	Жидкость	68—71	CN	65	140

Поэтому можно с достаточной уверенностью выдвинуть новое — уточненное, хотя и более ограниченное — правило: у 1,4-двузамещенных циклогексанов с одинаковыми заместителями транс-формы плавятся выше цис-формы.

При замещении кольца разными заместителями дело обстоит сложнее: из 89 таких соединений лишь 66, т. е. всего 74%, подчиняются правилу Байера. Выявить какую-либо закономерность, объясняющую причину появления таких отклонений, пока не удастся.

Таким образом, использование правила Байера для установления конфигурации 1,4-двузамещенных циклогексанов с разными заместителями не дает надежных результатов. При другом положении заместителей и в других циклических системах до соответствующей проверки следует соблюдать большую осторожность. Лишь в случае 1,4-двузамещенных циклогексанов с одинаковыми заместителями последовательность температур плавления является, по-видимому, достаточно убедительным указанием на конфигурации стереоизомеров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Baeyer, Lieb. Ann., 245, 103 (1888). ² A. Baeyer, Ber., 25, 1840 (1892).
³ A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena, 1904. ⁴ G. Wittig, Stereochemie, Leipzig, 1930. ⁵ St. Goldschmidt, Stereochemie, 1933. ⁶ E. B. Barnett, Stereochemistry, London, 1950.