ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. —1998. — № 4.—С. 487—493

Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич, Е. Н. Москаленко,
М. А. Хусаинов, З. А. Старикова, Е. А. Кантор

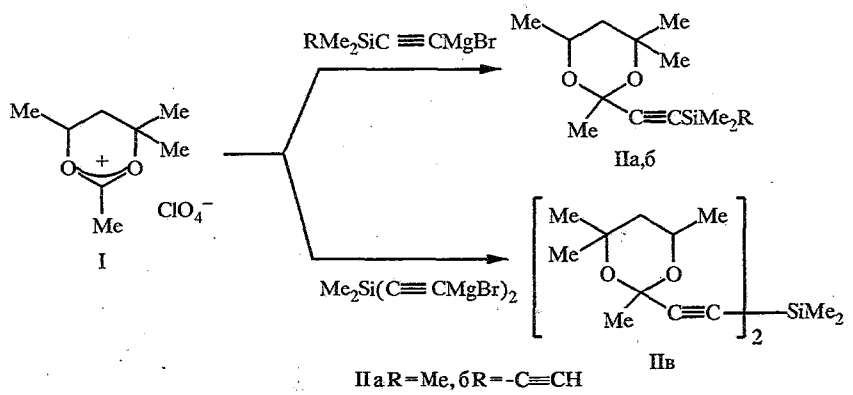
СИНТЕЗ И КОНФОРМАЦИЯ 2-СИЛИЛЭТИНИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2,4,4,6-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ

Взаимодействием перхлората 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксания с реактивами Иоцича синтезированы новые силилэтинилзамещенные 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксаны. По данным ЯМР (1Н и 13С) и РСА установлено, что 1,3-диоксановый цикл полученных продуктов имеет конформацию кресла.

Соли 1,3-диоксания являются не только активными реагентами, но и объектами исследования конформационных переходов шестичленного 1,3-диоксацикла под влиянием заместителей в положениях 2, 4 и 6, а также положительного заряда на мезоуглеродном атоме фрагмента $O=C^{+}=O$ [1—7]. Ранее установлена 1,4-твист-конформация шестичленного цикла ацилоксониевого иона — 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксаний-катиона [4]. Последний является предшественником малоизученных 2,2,4,4,6-замещенных 1,3-диоксанов. Для 2-метил- и 2-(4-бромфенил)-2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксанов методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C выявлено, что цикл первого соединения может находиться как в 1,4-твист- [8], так и 2,5-твист-конформации [9, 10], а второго имеет вид кресла с аксиальным расположением 4-бромфенильного и метильного заместителей в положениях 2 и 6 [9, 10], причем в твердом состоянии, по данным РСА, конформация его молекулы остается без изменения [11].

Нами показано [12, 13], что при взаимодействии солей 1,3-диоксания с кремнийсодержащими реактивами Иоцича получаются 2-силилэтинилзамещенные 1,3-диоксаны. В продолжение этих исследований представлялось целесообразным изучить реакционную способность перхлората 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксания (I) в условиях Mg-органического синтеза с целью получения новых 2,2,4,4,6-замещенных 1,3-диоксанов, интересных в стереохимическом отношении.

Взаимодействиемвием соли I с моно- и диэтинилмагнийбромидами впервые получены 2-силилэтинил-1,3-диоксаны (IIа—в).



Реакция осуществлялась при комнатной температуре добавлением к кремнийсодержащему комплексу Иоцича перхлората I. Строение полученных соединений IIа—в (выход 38...60 %) подтверждено результатами элементного анализа (табл.1), а также данными ИК, масс-спектров и ЯМР (табл.2).

Таблица 1

Характеристики синтезированных 1,3-диоксанов IIа-в

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % / Вычислено, %			R_f*	$T_{кип}$, °C (мм рт.ст.)	d^{20}_4	n^{20}_D	Выход, %
		C	H	Si					
IIа	$C_{13}H_{24}O_2Si$	65,62 / 65,18	10,32 / 10,10	11,54 / 11,72	0.92	99...101 (10)	0,8914	1,4425	54
IIб	$C_{14}H_{22}O_2Si$	67,36 / 67,15	8,94 / 8,85	11,46 / 11,21	0,80	145...146 (10)	0,9737	1,4559	38
IIв	$C_{22}H_{36}O_4Si$	67,65 / 67,30	9,37 / 9,24	7,40 / 7,15	0,80	61...62*2	—	—	60

* Элюент толуол—этанол, 20 : 2; прявитель $KMnO_4$.
*2 $T_{пл}$, °C, после перекристаллизации из 50% водного этанола.

В масс-спектре 1,3-диоксана IIв присутствует характерный для такого рода соединений пик иона $[(M-15]^+$, подтверждающий молекулярную массу этого продукта. Известно [14], что ионы $[M-15]^+$ могут возникать в результате отрыва метильного радикала от атома $C_{(2)}$ или $C_{(4)}$ цикла с последующей их фрагментацией в направлениях *а* и *б* (см. схему). По пути *а* образуется ацилиевый ион с m/z 277. Последний далее распадается по схеме, типичной для 2,4,4,6-замещенных 1,3-диоксанов [14, 15]. Ион с m/z 83, имеющий максимально интенсивный пик, образуется из оксониевых ионов с m/z 143, 127, и 85 путем выброса молекул уксусной кислоты, уксусного альдегида и водорода соответственно [3, 5, 14].

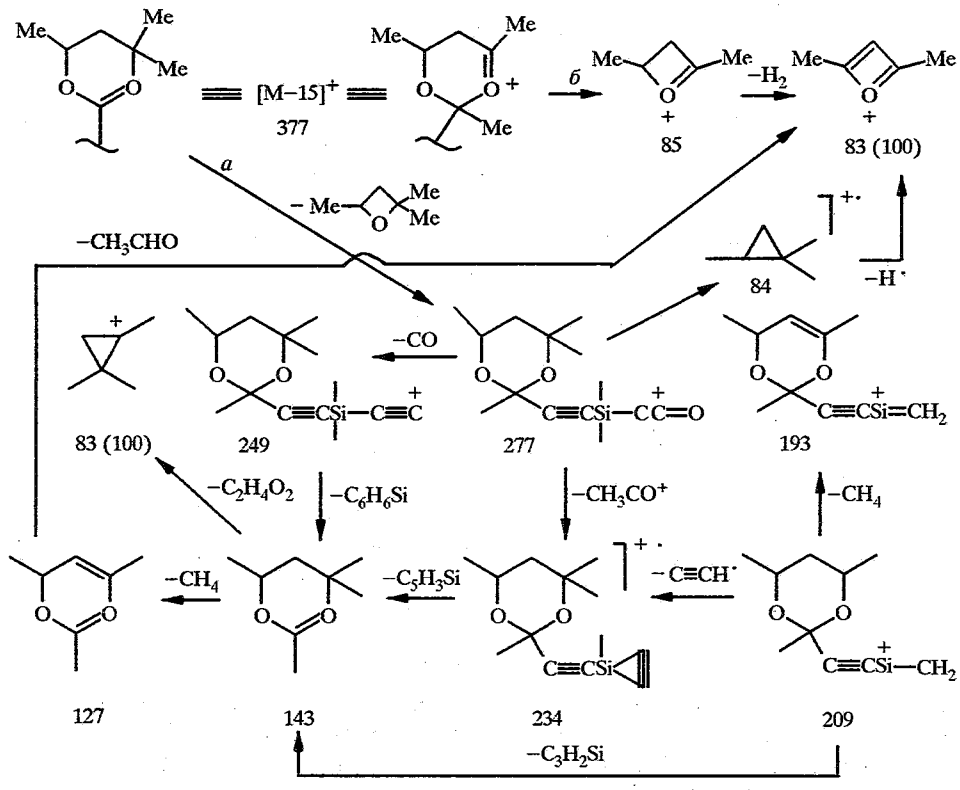


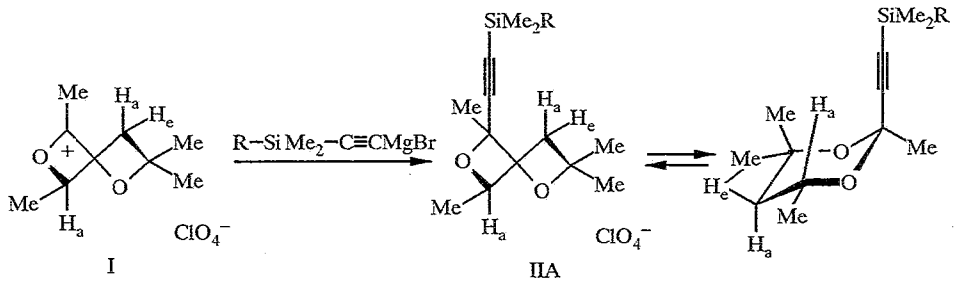
Таблица 2

Данные ИК спектров и ПМР 1,3-диоксанов IIа—в

Соединение	ИК спектр, $см^{-1}$				Спектр ПМР, химические сдвиги, δ, м.д., КССВ (J), Гц				
	C≡C(≡C–H)	Si–Me	O–C–O	Si–C	$SiMe_3$, $SiMe_2$, с	2–Me, с	4–Me_2, 6–Me	5–CH_2	6–CH, м
IIа*	2170	1260	1060, 1110, 1160, 1190	760, 840 880, 910	0,06 (9H)	1,42 (3H)	1,07 (3H, с) 1,42 (3H) 1,05 (3H, д $^3J_{HCH3}$ = 6,0)	1,23 (2H, м)	4,05 (1H)
IIб*2	2180, 2060, (3290)	1260	1100, 1160, 1190	790, 830 900, 980	0,26 (6H)	1,43 (3H)	1,10 (3H, с) 1,40 (3H, с) 1,11 (3H, д, $^3J_{HCH3}$ = 6,0)	1,39 (2H, м)	4,12 (1H)
IIв*	2170	1260	1040, 1090 1160, 1180	780, 830 860	0,23 (6H)	1,45 (6H)	1,08 (6H, с) 1,45 (6H, с) 1,13 (6H, д $^3J_{HCH3}$ = 6,0)	1,26 (4H, м)	4,14 (2H)
IIв*3	—	—	—	—	0,30 (6H)	1,58 (6H)	1,17 (6H, с) 1,54 (6H, с) 1,20 (6H, д $^3J_{HCH3}$ = 6,0)	1,39 (2H, д) 1,46 (2H, д) $^2J_{HH}$ = −1,37	4,33 (2H)

* Растворитель CCl_4.
*2 Химический сдвиг ≡C—H 2,3 м.д.
*3 Растворитель $CDCl_3$.

По данным спектра ЯМР ^1H на основании величин вицинальных и геминальной констант спин-спинового взаимодействия ($^3J_{Aa}$= 11,25 и $^3J_{Ae}$ = 3,75 Гц, $^2J_{ae}$ = −15,40 Гц) гексахлорантимонату 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксания приписана преимущественная 1,4-твист-конформация цикла [4]. Указывается также, что геминальные протоны H_a и H_e не подвержены явлению обращения их констант ядерного магнитного экранирования, типичному для 1,3-диоксанов в конформации кресла [16]. Параметры спектра ПМР катиона 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксания не испытывают влияния аниона, так как для перхлората I они аналогичны описанным ранее для гексахлорантимоната (см. экспериментальную часть). Поэтому при анализе данных спектров ПМР 1,3-диоксанов IIа—в мы рассматривали две возможности для конформации их цикла, возникающей при подходе нуклеофильной части молекулы реактивов Иоцича к мезоуглеродному атому фрагмента O=C$^+$=O 1,3-диоксаний-катиона, имеющего 1,4-твист-конформацию. Первая предполагала сохранение указанной конформации (А) на основании известных данных для 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксана [6, 7], и 2-(1-метил-2-бензимидазолил)-2,4,4-триметил-1,3-диоксана [2], вторая — переход гибкой 1,4-твист-конформации (в силу аномерного эффекта) в конформацию кресла (Б) с аксиальным расположением фрагмента C ≡ C—Si [12, 17].



I IIA

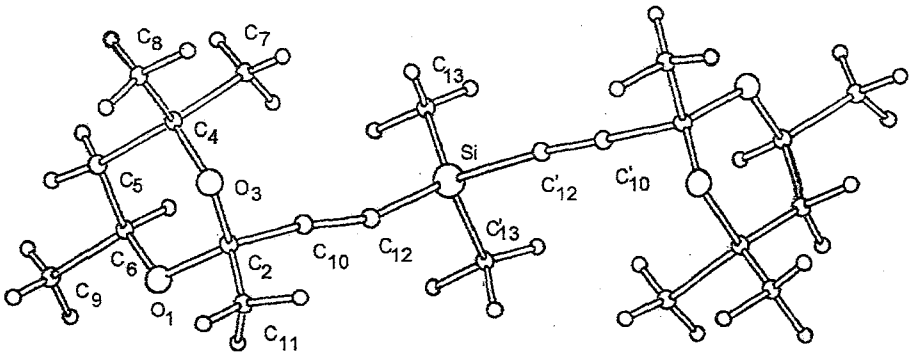
Согласно данным ЯМР ^1H и ^{13}C, 1,3-диоксановые циклы в молекуле соединения IIв пребывают преимущественно в конформации кресла с аксиальной ориентацией этинильного фрагмента у атома $C_{(2)}$. Об этом свидетельствуют факт обращения константы ядерного экранирования протонов при атоме $C_{(5)}$ (δ_{Ha} = 1,46 м. д., δ_{He} = 1,39 м. д.) и величина геминальной КССВ $^2J_{HaHe}$, равной 11,37 Гц, типичные для 1,3-диоксановых систем, имеющих конформацию кресла ($^2J_{HH}$ = −11,5 Гц) [16]. Кроме того, в указанной конформации геминальные метильные группы у атома $C_{(4)}$ отличаются значительной анизохронностью ($\Delta\delta$ = 0,37 м.д.), подобно наблюдаемой в спектре 2,4,4-триметил-1,3-диоксана [2], конформация цикла которого определена как чистое кресло. В данном случае причиной, вызывающей обращение химических сдвигов протонов *гем*-диметильных групп, могут служить магнитно-анизотропный и электрический эффекты аксиально расположенной этинильной группы у атома $C_{(2)}$ цикла [12, 17]. О конформации кресла 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксанов можно определенным образом судить по величине химического сдвига атома $C_{(5)}$ в спектре ЯМР ^{13}C соединения IIв, равной 43,22 м. д. Для 2,4,4,6,6-пентаметил-1,3-диоксана химический сдвиг атома $C_{(5)}$ в конформации кресла равен 41,4 м. д., а в твист-конформации он возрастает (для атома $C_{(5)}$ 4,4,6,6-тетраметил-2-хлор-1,3,2-диоксаарсина 48,3 м. д.) [8—10, 19].

Таким образом, можно полагать, что соединения IIа—в в растворе имеют конформацию кресла Б шестичленного 1,3-диоксацикла с *цис*-диэкваториальным расположением метильных групп в положениях 2 и 6.

С целью установления точной геометрии и конформации молекулы, имеющей заместители в положениях 2, 4 и 6, проведн рентгеноструктурный

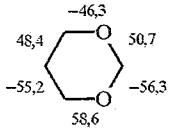
анализ диметилбис[(2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксанил-2)этинил]силана IIв. Большинство молекул 1,3-диоксанов, изученных методом РСА, имеет различные по природе заместители в положениях 2 и 5 [20]. Влияние заместителей в положениях 2,2,4,4 и 6 1,3-диоксацикла практически не изучено, кроме исследования структуры 2-(*n*-бромфенил)-2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксана (III) [11]. Это одна из первых работ, в которых 1,3-диоксаны изучены методом РСА, однако она выполнена недостаточно корректно (R = 11%).

По данным РСА, для соединения IIв кристаллографическая ось симметрии 2 проходит через атом Si и середины отрезков $C_{(10)}...C_{(11)}$ и $C_{(10')}...C_{(11')}$ (рис.). Поэтому в дальнейшем рассматривается только одно из двух диоксановых колец.

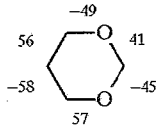


Строение 1,3-диоксана IIв, определенное методом РСА

Конформация цикла представляет собой сильно искаженное кресло. Анализ индивидуальных значений торсионных углов показывает, что зеркальная симметрия, характерная для незамещенного 1,3-диоксана, нарушена. Разность торсионных углов в ацетальном фрагменте составляет 5,6°, в алифатическом −6,8°, в центральном −12,4°.



IIa



III

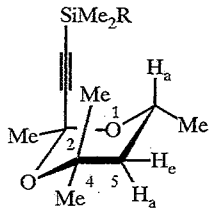
Однако чередование знаков (+, −) торсионных углов говорит о том, что конформация кресла сохраняется. Подобное строение цикла установлено и для соединения III, и хотя соответствующие значения торсионных углов не совпадают, тенденция к искажению сохраняется.

Следует отметить, что сторона цикла, содержащая *гем*-диметильные заместители ($C_{(5)}-C_{(4)}-O_{(3)}-C_{(2)}$, $\tau_{ср} = 48,5°$), значительно уплощена по сравнению с другой стороной ($C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(1)}-C_{(2)}$, $\tau_{ср} = 56,7°$), причем, если торсионные углы фрагмента $C_{(5)}-C_{(60)}-O_{(1)}-C_{(2)}$ можно сопоставить с соответствующими торсионными углами молекул с 2,2-заместителями [20], значения торсионных углов фрагмента $C_{(5)}-C_{(4)}-O_{(3)}-C_{(2)}$ не имеют аналогов.

В отличие от «стандартного» 1,3-диоксана, где основание кресла образовано лежащими в одной плоскости атомами $C_{(4)}-O_{(3)}-C_{(6)}-O_{(1)}$, в молекуле соединения IIв за основание можно принять плоскость, образованную атомами $C_{(5)}-C_{(4)}-C_{(2)}-O_{(1)}$, а отклонение от нее атомов $O_{(3)}$ и $C_{(6)}$ составляет 0,521 и −0,667 Å соответственно. Метильные группы в положениях 2 и 6 занимают экваториальную позицию, а ацетиленовый фрагмент — аксиальную. Очевидно, сильные *син*-аксиальные взаимодействия аксиальной метильной группы в положении 4 и ацетиленового фрагмента

приводят к значительным искажениям цикла, но они недостаточно сильны для изменения его конформации.

Длины связей $C_{(2)}$–$O_{(3)}$, $C_{(4)}$–$O_{(3)}$, $C_{(4)}$–$C_{(5)}$ несколько больше связей $C_{(2)}$–$O_{(1)}$, $C_{(6)}$–$O_{(1)}$ и $C_{(6)}$–$C_{(5)}$ (Δl = 0,021, 0,017, 0,011 Å соответственно). В целом связи $C_{(2)}$–O и $C_{(4,6)}$–O длиннее, чем аналогичные им во всех исследованных ранее молекулах. Наиболее сильно подверглись изменению валентные углы при атомах кислорода. Так, угол $C_{(4)}$–$O_{(3)}$–$C_{(2)}$ увеличен до 117,7°, что гораздо больше, чем угол $C_{(6)}$–$O_{(1)}$–$C_{(2)}$ (113,5°), а также среднестатистический угол (111,4°). Остальные валентные углы в цикле также увеличены на 1...2°, только угол $O_{(3)}$-$C_{(4)}$-$C_{(5)}$ уменьшен на 2,1°.



IIв

Таким образом, данные РСА молекулы IIв еще раз подтверждают, что напряжения в диоксановом цикле снимаются его уплощением, а не переходом в некресловидную конформацию, хотя в растворах ситуация может быть несколько иной [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord 71 при комнатной температуре в тонком слое и для суспензии в вазелиновом масле. Спектры ПМР соединений IIа—в получены на приборе Tesla BS-467 (60 МГц, внутренний стандарт ГМДС, растворитель $CDCl_3$), соединения IIв — на приборе Bruker AC-200 (200 МГц, внутренний стандарт ТМС, растворитель $CDCl_3$). Спектр ЯМР ^{13}C записан на приборе Bruker AC-200P в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе Varian MAT 311A с применением прямого ввода вещества в ионный источник при температуре ионизационной камере 200°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент гексан—эфир, 95:5, проявитель — водный раствор $KMnO_4$. Чистоту 1,3-диоксанов IIа,б определяли на приборе Хром-5 с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 2,5 м (15% ПМФС-4 на хроматоне N-AW DMCS), скорость газа-носителя (азота) 30 $см^3$/мин, температура испарителя 200 °C, температура колонки 145 °C, детектора 150 °C, количество вводимой микропробы 0,1 мкл.

Рентгеноструктурное исследование соединения IIв. Прозрачные, бесцветные моноклинные кристаллы выращены из смеси (3:7) ацетона и спирта. Съемка и расшифровка структуры выполнены на автодифрактометрической системе CAD-4-SDP-11/23 (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, ω-2/3θ-сканирование) по комплексу программ ENX-SDP. С кристалла размером 0,21×0,36×1,18 мм получено 4442 отражения (τ_{max} = 30°). Параметры элементарной ячейки: a = 27,366 (10), b = 5,805 (11), c = 14,851 (5)Å, β = 90,54 (5°), Z = 4, пространственная группа C2/c. Структура решена прямым методом (MULTAN) из E синтеза с лучшими оценками 13 и 14 кристаллографических независимых неводородных атомов (молекула занимает частную позицию на оси 2). Оставшийся атом C локализован из разностного синтеза Фурье, позиционные параметры атомов H вычислены из геометрических соображений. Анизотропное (изотропное для атомов водорода) уточнение МНК (2492 отражения с $I \geq 3\sigma(I)$, единичная весовая схема) проведено на приборе PC-UNIPAC-256 по программе SHELX-76. Окончательное значение $R = R_W$ = 0,053. Данные о координатах атомов, длинах связей и валентных углах можно получить у автора статьи Хусаинова М.А.

Перхлорат 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксания (I) получен по методике работы [21]. Выход 98 %. $T_{пл}$ 45...47 °C. ИК спектр: 1560,1520, 1480, 1440, 1200, 1110, 800, 600 $см^{-1}$. Спектр ПМР ($C_6D_5NO_2$): 1,81 и 1,76 (6H, с, с, 4-Me_2); 1,71 (3H, д, 6-Me, $^3J_{HCH3}$ = 6 Гц); 2,65 (2H, м, 5-CH_2); 2,70 (3H, с, 2-Me); 5,35 м. д. (1H, м, 6-CH). Лит. спектр ПМР (CD_3CN): 1,68 (6H, с, 4-Me_2); 1,58 (3H, д, 6-Me, $^3J_{HCH3}$ = 6 Гц); 2,50 (2H, м, 5-CH_2); 2,55 (3H, с, 2-Me); 5,1 м. д. (1H, м, 6-CH) [7].

2,4,4,6-Тетраметил-2-триметилсилилэтинил-1,3-диоксан (IIа). К комплексу Иоцича, полученному из 2,4 г (100 ммоль) магния, 10,9 г (100 ммоль) бромистого этила и 9,8 г (97 ммоль) триметилэтинилсилана в 150 мл сухого эфира, при комнатной температуре медленно порциями добавляют 7,98 г (33 ммоль) перхлората I. Реакционную массу перемешивают 30 мин при комнатной температуре и разлагают при охлаждении льдом 50 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Органический слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром. Объединнные эфирные экстракты сушат безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, из остатка фракционированием в вакууме выделяют 4 г соединения IIа.

Диметил(этинил)[(2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксанил-2)этинил]силан (IIб). По описанной выше методике из 2,4 г магния, 10,9 г бромистого этила, 10,8 г диметилдиэтинилсилана и 7,98 г перхлората I получают 2,53 г соединения IIб.

Диметилбис[(2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксанил-2)этинил]силан (IIв). Аналогично синтезу соединения IIб из тех же реактивов, но при использовании двукратного по отношению к диметилдиэтинилсилану мольного количества бромистого этила получают продукт IIв, который выделяют кристаллизацией остатка (после отгонки эфира) из гексана или петролейного эфира. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 377 (23,1), 277 (4,7), 249 (4,5), 234 (30,6), 209 (37,1), 194 (15,6), 193 (47,4), 151 (15,4), 143 (32,7), 127 (4,4), 85 (16,8), 84 (42,7), 83 (100), 69 (12,7), 56 (20,9), 44 (59,7). Спектр ЯМР ^{13}C: 21,67 и 25,51 (4-Me_2); 31,33 (6-Me); 32,94 (2-Me); 43,22 ($C_{(5)}$); 64,72 ($C_{(6)}$); 73,25 ($C_{(4)}$); 84,95 ($C_{(2)}$); 91,23 и 107,13 м. д. (C≡C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pittman C. U., Mc Manus S. P., Larsen I. W.* // Chem. Rew. — 1972. — Vol.72. — P. 343.
2. *Зеликман З. И., Самитов Ю. Ю., Косулина Т. П., Тертов Б. А., Кульневич В. Г.* // ХГС. — 1978. — № 9. — С. 1172.
3. *Косулина Т. П., Кульневич В. Г.* // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 193.
4. *Косулина Т. П., Барток М., Апьок Й., Самитов Ю. Ю., Кульневич В. Г.* // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 96.
5. *Самитов Ю. Ю., Зеликман З. И., Косулина Т. П., Кульневич В. Г.* // ХГС. — 1977. — № 2. — С. 182.
6. *Paulsen H., Behre H.* // Chem. Ber. — 1971. — Bd 104. — S. 1264.
7. *Paulsen H., Schüttpelz E.* // Org. Magn. Reson. — 1979. — Bd 12. — S. 616.
8. *Pihlaja K., Kelli G., Riddell F.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1972. — N 3. — P. 252.
9. *Burkert U.* // Tetrahedron. — 1979. — Vol. 35. — P. 1691.
10. *Мусавиров Р. С., Лапуха Л. Ф.* // ДАН. — 1983. — Т. 170. — С. 1616.
11. *Kellie C. M., Murray-Rust P., Riddell F. G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1972. — N 15. — P. 2384.
12. *Косулина Т. П., Ольховская Л. И., Кульневич В. Г., Каратаева Ф. Х.* // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31. — С. 1711.
13. *Косулина Т. П., Ольховская Л. И., Кульневич В. Г., Комаров Н. В.* // ХГС. — 1993. — № 4. — С. 563.
14. *Полякова А. А., Хмельницкий Р. А.* Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Химия, 1972. — 327 с.
15. *Джонстон Р.* Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975. — 236 с.
16. *Самитов Ю. Ю.* Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. -- Казань: Изд-во КГУ, 1978. — Т. 1. — 206 с.
17. *Зефиров Н. С., Шехтман Н. М.* // Успехи химии. — 1971. — Т. 40. — С. 593.
18. *Самитов Ю. Ю., Юлдашева Л. К., Анонимова И. В.* // ЖОрХ. — 1982. — Т. 18. — С. 106.
19. *Pihlaja K., Kivimäki M., Myllyniemi A. M., Nurmi T.* // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47. — P. 4688.
20. *Старикова З. А., Хусаинов М. А.* // ЖСХ. — 1988. — Т. 29. — С. 110.
21. *Зеликман З. И., Косулина Т. П., Кульневич В. Г., Дорофеенко Г. Н., Межерицкая Л. В.* // ХГС. — 1976. — № 2. — С. 169.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: nemol@cskt.kubstu.ru

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа 450062, Россия

Поступило в редакцию 22.09.97
После переработки 05.02.98