

1-Метилпирролил-3-диморфолинофосфинокись (V) получают добавлением 50 мл бензола к реакционной смеси соединения IV, смесь фильтруют, упаривают до 5 объема и добавляют 0,022 моль гексахлорэтана в 5 мл бензола. Образовавшийся осадок фосфониевой соли отфильтровывают и растворяют в 20 мл хлористого метилена. Смесь обрабатывают 30 мл 5% водного раствора NaOH, отделяют органический слой, упаривают. Остаток кристаллизуют из октана. Выход соединения V 60%, $T_{пл}$ 111 °С. Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$): 22,5 м. д. Спектр ПМР ($CDCl_3$, TMC): 3,10 (8H, м, N—CH₂), 3,65 (8H, м, O—CH₂), 3,66 (3H, с, N—CH₃), 6,16 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 4-H), 6,65 (1H, д, $J_{HR} = 1,8$ Гц, 2-H), 7,05 м. д. (1H, д, $J_{HR} = 1,5$ Гц, 5-H). Найдено, %: N 14,00, P 10,29. $C_{13}H_{22}N_3O_3P$. Вычислено, %: N 14,05, P 10,37.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolmachev A. A., Ivinin S. P., Pinchuk A. M. // *Heteroatom Chem.* — 1995. — Vol. 6. — P. 407.
2. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* — 1974. — N 14. — P. 1690.
3. Fisher S., Houano J., Jonson I., Peterson K. // *Canad. J. Chem.* — Vol. 54. — P. 2706.
4. Tolmachev A. A., Yurchenko A. A., Kozlov E. S., Shulzhenko V. A. // *Heteroatom Chem.* — 1993. — Vol. 4. — P. 343.
5. Gossayer A. *Die Chemie der Pyrrole.* — Berlin: Springer Verlag, 1974.
6. Sundberg R. J. *The Chemistry of Indoles.* — New York: Academic Press, 1970.

А. А. Толмачев, Т. Е. Териковская, С. П. Ивинин,
А. А. Чайковская

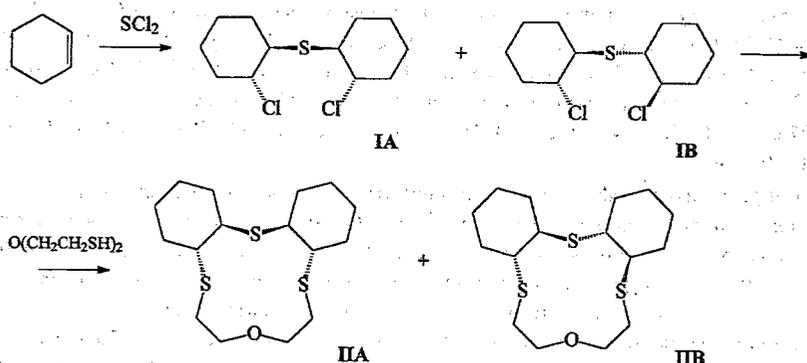
Институт органической химии
Национальной Академии наук Украины,
Киев 252660

Поступило в редакцию 12.03.96

ХГС. — 1996. — № 4. — С. 563.

ДИАКСИАЛЬНАЯ КОНФОРМАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ В ДИЦИКЛОГЕКСАНОТРИТИА-12-КРАУН-4

Тиакраун-эфиры привлекают большое внимание как селективные комплексообразователи для ионов тяжелых металлов [1, 2]. Развивая перспективные методы синтеза этих макрогетероциклов на основе присоединения дихлорида серы к алкенам [3], мы получили *транс*-5,6-*транс*-8,9-дициклогексано-1-окса-4,7,10-триацклододекан (II) в виде хроматографически неразделимой смеси диастереомеров (IIA : IIB, 1 : 1,2).

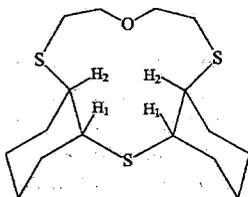


Тиакраун-эфиры IIA, B синтезировали кипячением дихлоридов IA, IB с 2,2'-димеркаптодиэтиловым эфиром в этаноле в течение 5 ч с последующей

очисткой колоночной хроматографией на силикагеле (элюент диэтиловый эфир—гексан, 3 : 2).

Образование смеси диастереомерных дихлоридов I было изучено ранее [4]. Отмечено, что получаются аддукты только *транс*-конфигурации, которая сохраняется при замещении хлора на ацетоксигруппу или гидроксил. Ацетолиз или гидролиз приводит к одинаковым смесям диастереомерных соединений исходя из дихлоридов IA, IB или их смеси. Эти наблюдения были объяснены образованием на первой стадии сольволиза эписульфониевого иона, два возможных направления раскрытия которого приводят к стереоизомерным соединениям [4]. Данные настоящей работы подтверждают эту схему. Смесь диастереоизомеров IIА и IIВ в соотношении 1 : 1,2 была получена исходя из смеси как дихлоридов IA + IB, так и диастереомера IB, выделенного кристаллизацией из смеси диэтилового эфира и петролейного эфира (1 : 1).

Неожиданный результат получен при изучении спектров ПМР соединений IIА и IIВ (Varian VXR-400; растворы в $CDCl_3$). Сигналы протонов 1-Н и 2-Н представляют собой плохо разрешенные квадруплеты с шириной на половине высоты 12...13 Гц (3,11 и 3,58 м. д.) для соединений IIА и 8,5...9,0 Гц (3,29 и 3,38 м. д.) для IIВ. Таким образом, константы спин-спинового взаимодействия с вицинальными протонами составляют около 4 Гц и 3 Гц соответственно, что означает практически полное преобладание диаксиальной конформации у циклогексановых фрагментов [4, 5].



Насколько нам известно, это первый пример включения двух последовательных трансoidных фрагментов S—C—C—S в относительно небольшой 12-членный цикл.

Авторы признательны РФФИ, INTAS и НТП «Тонкий органический синтез» за поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronkov M. G., Knutov V. I. // Sulfur Reports. — 1986. — Vol. 6. — P. 137.
2. Cooper S. R. // Acc. Chem. Res. — 1988. — Vol. 21. — P. 141.
3. Анисимов А. В., Гришкян А. А., Гайсина Х. А., Викторова Е. А. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1276.
4. Tolstikov G. A., Novitskaya N. N., Kanyukova R. G., Spirikhin L. V., Zefirov N. S., Palyulin V. A. // Tetrahedron. — 1978. — Vol. 34. — P. 2655.
5. Самошин В. В., Верещагина Я. А., Луценко А. И., Зефиров Н. С. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 1095.

А. Ю. Архипов, В. А. Чертков, В. В. Самошин,
А. В. Анисимов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

Поступило в редакцию 25.03.96

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 117571

ХГС. — 1996. — №4. — С.564.