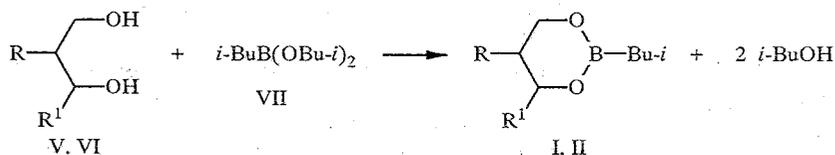


В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, А. И. Грень

### КОНФИГУРАЦИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 2,4,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Взаимодействие эфира изобутилборной кислоты с 2-метил-1-фенил-1,3-пропандиолом и 2-бензил-1,3-бутандиолом стереоспецифично приводит к 2-изобутил-5-метил-4-фенил- и 4-метил-5-бензил-1,3,2-диоксаборинанам соответственно с преобладанием *цис*-изомеров в смеси. При нагревании до 150 °С в присутствии каталитических количеств  $ZnCl_2$  *цис*-форма 2-изобутил-5-метил-4-фенил-1,3,2-диоксаборинана переходит в *транс*-форму.

Известно, что стереоизомерия в ряду 1,3,2-диоксаборинанов обусловлена различиями в конфигурации двух или трех углеродных атомов кольца и невозможна, в противоположность ближайшим неборным аналогам — 1,3-диоксанам, для 2,4- и 2,5-замещенных производных [1]. Отличительной особенностью молекул 2,4,5- и 2,4,6-замещенных шестичленных циклических эфиров борных кислот является их способность к конфигурационной изомеризации, не известной для 4,5- и 4,6-замещенных 1,3-диоксанов [2]. Ранее нами была изучена изомеризация 2-изопропил-4,6- и -4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов [3, 4]. В последнем случае наблюдалось медленное превращение *цис*-изомера в более стабильную *транс*-форму. Настоящая работа посвящена конфигурационному отнесению и исследованию изомеризации не описанных ранее 2-изобутил-5-метил-4-фенил- (I) и 4-метил-5-бензил- (II) 1,3,2-диоксаборинанов.

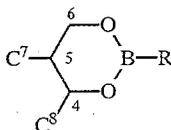


I, V R = Me, R<sup>1</sup> = Ph; II, VI R = PhCH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = Me

Данные соединения синтезированы согласно общей методике [1] взаимодействием эфира изобутилборной кислоты с соответствующими 1,3-диолами в виде смеси *цис-транс*-изомеров.

Конфигурационное отнесение проводилось на основании спектров ЯМР <sup>13</sup>C как самих эфиров I и II, так и реперных веществ: индивидуальных стереоизомеров 2-изопропил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана (III) и 4-метил-5-бензил-1,3-диоксана (IV) (смесь изомеров), а также спектров ПМР исходных 2-метил-1-фенил-1,3-пропандиола (V) и 2-бензил-1,3-бутандиола (VI). Диол V получен восстановлением α-метилбензоилуксусного эфира алюмогидридом лития в виде смеси двух изомеров в соотношении ~80 : 20 (из интегральной интенсивности сигналов протонов метильной группы в спектре ЯМР <sup>1</sup>H, δ = 0,80 и 0,66 м. д. соответственно). Согласно работе [5], преобладающей здесь является *эритро*-форма. В случае диола VI, синтезированного восстановлением бензилацетоуксусного эфира алюмогидридом лития, соотношение изомеров составляет 62 : 38 (по данным интегральной интенсивности сигналов метинового протона у атома углерода, связанного с бензильной группой в спектре <sup>1</sup>H ЯМР, δ = 2,01 и 1,73 м. д. соответственно). Поскольку восстановление замещенных ацетоуксусных эфиров контролируется циклической моделью 1,2-асимметрической индукции (правила Крама) [6,7], то в этом случае преобладающим следует считать *эритро*-изомер.

Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  2-изобутил-5-метил-4-фенил- (I),  
4-метил-5-бензил- (II), 2-изопропил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов (III)  
(индивидуальные стереоизомеры) и 4-метил-5-бензил-1,3-диоксана (IV)

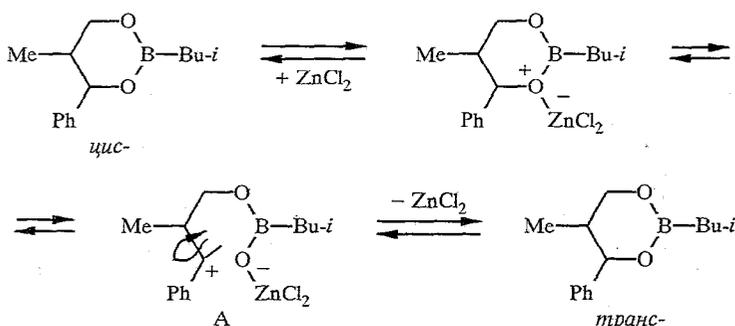


Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.					Среднее соотношение изомеров
	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	
I <i>цис-</i> <i>транс-</i>	75,44	34,96	65,84	10,54	139,90	83
	79,50	38,12	66,77	13,00	141,13	17
III <i>цис-</i> <i>транс-</i>	64,91	33,82	69,14	10,32	17,10	—
	64,72	36,73	70,71	12,90	20,41	—
II <i>цис-</i> <i>транс-</i>	69,01	32,45	62,30	41,48	17,71	66
	70,87	35,54	63,34	43,52	21,78	34
IV <i>цис-</i> <i>транс-</i>	75,05	29,93	68,46	40,57	18,16	69
	77,39	34,65	70,55	42,60	19,16	31

Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений I—IV представлены в таблице. В первую очередь обращает внимание взаимная близость сигналов атомов углерода C(7) в спектрах преобладающего и минорного изомеров соединения I, а также *цис-* и *транс-*изомеров реперного эфира III соответственно. Изомерия в последнем осуществляется за счет изменения ориентации метильной группы у атома C(5), которая в *цис-*изомере является псевдоаксиальной, а в *транс-*форме — экваториальной [1, 8]. Нетрудно видеть, что в спектре преобладающего изомера сигнал атома C(7) находится в более сильном поле по сравнению с соответствующим сигналом минорного изомера, что свидетельствует об аксиальной или псевдоаксиальной его ориентации [9]. Таким образом, преобладающим в этом случае является *цис-*, а минорным — *транс-*изомер. Данные интегральной интенсивности сигналов в спектре соединения I примерно соответствуют результатам анализа методом ГЖХ. Сравнение с исходным 1,3-дионом V указывает на взаимное соответствие стереоизомерного состава: *эритро-/трео-*формы = *цис-/транс-*изомеры = 80 : 20 (81 : 19), что дает основание считать реакцию образования борного эфира I стереоспецифичной.

В случае соединений II и IV реперным для конфигурационного отнесения может служить сигнал метиленового углерода бензильной группы — его сильнополюсное смещение указывает на аксиальную или псевдоаксиальную ориентацию всего заместителя вследствие усиления влияния пространственных деформаций [9]. При этом в спектрах как модельного 1,3-диоксана IV, так и борного эфира II сигнал большей интенсивности является высокополюсным, что указывает на преобладание в обоих случаях *цис-*изомера в смеси. По данным ГЖХ, соотношение изомеров в соединениях II и IV идентично (66 : 34) и близко к результату определения методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  (таблица). Поскольку образование стереоизомерных 4,5-замещенных 1,3-диоксанов из соответствующих 1,3-диолов строго стереоспецифично [6, 7], то взаимное соответствие стереоизомерного состава исходного 1,3-диола VI, а также соединений II и IV свидетельствует о стереоспецифичности реакции образования борного эфира II.

Изучение конфигурационной изомеризации проводили при нагревании образцов соединений I и II до 150 °С в присутствии каталитических количеств  $ZnCl_2$  и контролировали методом ГЖХ. Обнаружено, что в этих условиях стереоизомерный состав соединения II за 7 ч не претерпел существенных изменений и в пределах ошибки измерения методом ГЖХ ( $\pm 3\%$ ) оставался постоянным. В случае соединения I, напротив, соотношение изомеров заметно меняется в сторону увеличения содержания *транс*-формы в смеси. Скорость этого процесса существенно выше, чем для 4,5- и 4,6-диметилпроизводных: через 1 ч нагревания соотношение *цис*- и *транс*-изомеров составляет 66 : 34, через 5 ч — 35 : 65, а через 7 ч — 26 : 74 (исходное соотношение 81 : 19). При этом наблюдается частичное осмоление и деструкция соединения I. Сравнимые изменения изомерного состава для 2-изопропил-4,5- и 4,6-диметил-1,3,2-диоксаборинанов при той же концентрации катализатора достигаются за 12...50 ч [3, 4]. Такая динамика изомеризации подтверждает механизм этого процесса, предложенный в работах [3, 4], который, в отличие от 1,3-диоксанов [2, 10, 11], предполагает разрыв С—О связи у хирального центра  $C(4)$ , поворот вокруг С—С связи и последующее замыкание кольца.



Образующаяся биполярная структура А с фенильным заместителем у атома  $C(4)$  более стабильна, чем аналогичный ион 4-метиланалогов, что и обуславливает заметное увеличение скорости изомеризации соединения I. Одновременно становится ясным, что молекулы *транс*-изомера этого соединения термодинамически более стабильны из-за отсутствия напряжения, вносимого взаимодействием аксиальной или псевдоаксиальной метильной группы у атома  $C(5)$  с гетероатомным фрагментом кольца в канонической для данного класса гетероциклов конформации софы [8].



Очевидно, в случае 4-метил-5-бензилпроизводного II эти взаимодействия в *цис*-изомере несколько меньше, поэтому за отмеченный промежуток времени заметных изменений стереоизомерного состава рассматриваемого вещества не обнаружено.

Полученные данные открывают дополнительные возможности исследования стереохимических закономерностей в ряду замещенных 1,3,2-диоксаборинанов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ ГЖХ проводили на приборе Цвет-126 с пламенно-ионизационным детектором, колонка 3000×4 мм, стационарная фаза — 5% OV-17 на носителе Chromatop N-Super, газ-носитель — аргон. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  измерены на приборе AM-250 (250 МГц для протонов и 62,89 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ ) в растворе  $\text{CDCl}_3$  при естественном содержании изотопа  $^{13}\text{C}$  относительно ТМС (внутренний стандарт).

Исходный диизобутиловый эфир изобутилборной кислоты VII получен согласно методике [12], а 2-метил-1-фенил-1,3-пропандиол V и 2-бензил-1,3-бутандиол VI — по методике [5, 13] соответственно. Модельный 1,3-диоксан IV синтезирован согласно описанному методу [14].

2-Изобутил-5-метил-4-фенил-1,3,2-диоксаборинан I. Эквимолярные количества (0,05 моль) борного эфира VII и диола V кипятят в 70 мл бензола 2 ч, бензол отгоняют, а остаток фракционируют в вакууме. Выход 70%,  $T_{\text{кип}}$  141...143 °C (4 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4926.

2-Изобутил-4-метил-5-бензил-1,3,2-диоксаборинан (II). Синтезируют при взаимодействии 1,3-диола VI и борного эфира VII по вышеуказанной методике с выходом 84%,  $T_{\text{кип}}$  150...151 °C (4 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4876.

Конфигурационная изомеризация соединения I. В стеклянный реактор помещают 1 г эфира I и 0,1 г безводного  $\text{ZnCl}_2$ . Смесь выдерживают в термостате при 150 °C в атмосфере аргона, периодически подвергают анализу методом ГЖХ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А. И., Кузнецов В. В. Химия циклических эфиров борных кислот. — Киев: Наукова думка, 1988. — 160 с.
2. Риддел Ф. Дж. // Внутреннее вращение молекул/ Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. — М.: Мир, 1977. — С. 24.
3. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖВХО. — 1983. — Т. 28. — С. 354.
4. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ХГС. — 1983. — № 7. — С. 993.
5. Canceill J., Jacques J. // Bull. Soc. chim. France. — 1970. — N 6. — P. 2180.
6. Богатский А. В., Самитов Ю. Ю., Грень А. И., Соболева С. Г. // ХГС. — 1971. — № 7. — С. 893.
7. Bogatskij A. V., Samitov Ju. Ju., Gren A. I., Soboleva S. G. // Tetrahedron. — 1975. — Vol. 31. — P. 489.
8. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 2263.
9. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. — М.: Мир, 1975. — С. 45.
10. Eliel E., Knoeber M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 3444.
11. Грень А. И. // Вопросы стереохимии. — Киев: Киевский университет, 1973. — Сб. 3. — С. 60.
12. А. с. 1220317 СССР / Бачериков В. А., Кузнецов В. В., Грень А. И. // Б. И. — 1990. — № 36.
13. Гейлорд Н. Восстановление комплексными гидридами металлов. — М.: Иностранная литература, 1959. — 362 с.
14. Рахманкулов Д. Л., Сыркин А. М., Караханов Р. А., Кантор Е. А., Злотский С. С., Иماشев У. Б. Физико-химические свойства 1,3-диоксанов. — М.: Химия, 1980. — 237 с.

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Одесса 270080

Поступило в редакцию 12.06.95