

УДК 547.72+541.634+541.67

К ИЗУЧЕНИЮ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIX*. О СТЕРЕОНАПРАВЛЕННОСТИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
1, 6, 8-ТРИОКСИДИСПИРО[4.1.4.2]ТРИДЕЦЕНА-12

А. А. Пономарев, И. А. Маркушина

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

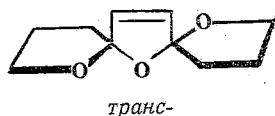
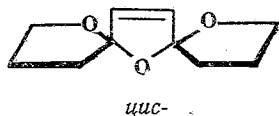
Поступило 30 XI 1963

Измерены диэлектрические проницаемости растворов 1, 6, 8-триоксидиспиро[4.1.4.2]тридецена-12 и 1, 6, 8-триоксидиспиро[4.1.4.2]тридекана и определены их дипольные моменты.

Сопоставление значений дипольных моментов, полученных экспериментально с расчетными величинами, показывает, что при электролизе раствора 2,5-фурандипропанола-3 в метаноле образуется *транс*-форма 1, 6, 8-триоксидиспиро[4.1.4.2]тридецена-12. Это свидетельствует о том, что реакция электролитического алкоксилирования α, α' -фурандиалканолов-3 отличается ясно выраженной стереонаправленностью.

В настоящем сообщении приводятся новые, уточненные данные о стереонаправленности реакции электрического алкоксилирования α, α' -фурандиалканолов-3, протекающего с образованием трициклических спиранов².

Рассмотрение модели молекулы 1, 6, 8-триоксидиспиро[4.1.4.2]тридецена-12 (I) позволяет предсказать существование его в двух стереоизомерных формах, отличающихся взаимным положением кислородных атомов в крайних циклах, расположенных в одной плоскости².



Обе указанные формы должны сохраниться при восстановлении имеющейся в молекуле двойной связи.

Представляло интерес выяснить, какая из двух возможных форм образуется при алкоксилировании α, α' -фурандиалканолов-3, т. е. имеет ли место известная стереонаправленность этого процесса.

Для выяснения этого вопроса мы воспользовались определением дипольного момента вещества, полученного в результате электролиза, так как обе формы различаются симметрией молекул. Для этого проведен расчет и измерение дипольных моментов диспирана I и полученного при его гидрировании² 1, 6, 8-триоксидиспиро[4.1.4.2]тридекана (II).

Теоретический расчет дипольных моментов проводился по векторной аддитивной схеме. При этом использованы следующие значения моментов связей $C \rightarrow O$ 1,12 D, $H \rightarrow C$ 0,4 D³; угол между векторами связей $C-O$ 110°⁴.

* Сообщение XXVIII см.¹

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1, 6, 8-Триоксациспиро[4.1.4.2]тридецен-12 получен электролизом раствора 2,5-фурандипропанола-3 в метаноле. Т. кип. 108—108,5° (6 мм), d_4^{25} 1,1385, n_D^{25} 1,4871.

1, 6, 8-Триоксациспиро[4.1.4.2]тридекан получен каталитическим гидрированием диспирана I. Т. кип. 74—75° (3 мм), d_4^{25} 1,0965, n_D^{25} 1,4673.

В качестве растворителя использован бензол «криоскопический», высушенный и дважды перегнаный над металлическим натрием. Т. кип. 80—80,2°, d_4^{25} 0,8734, n_D^{25} 1,4982, ϵ_4^{25} 2,273^{5, 6}.

Методика измерений. Измерение диэлектрической проницаемости растворов проведено методом биений на частоте $5 \cdot 10^5$ гц в герметизированном жидкостном конденсаторе с цилиндрическими электродами*. Плотность растворов определялась пикнометрически. Все измерения выполнены при 25°.

Дипольные моменты рассчитаны по формуле:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{\infty} - P_0) T}$$

Электронная поляризация P_0 принята равной молекулярной рефракции. Атомная поляризация не учитывалась.

Значения поляризации при бесконечном разбавлении P_{∞} рассчитаны по уравнению Гедестранда⁷.

Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные определения дипольных моментов

Соединение	C_1 мол. доли	$\epsilon_{1,2}^{25}$	$d_{1,2}^{25}$	α	β	P_{∞} см ³	P_0 см ³	μ, D^3
1, 6, 8-Триоксациспиро[4.1.4.2]тридекан	0,00530	2,290	0,8755	1,328	0,454	95,52	46,61	1,54
	0,00609	2,292	0,8758	1,372	0,452			
	0,00682	2,294	0,8761	1,354	0,453			
	0,00803	2,298	0,8766	1,369	0,456			
	0,01125	2,307	0,8778	1,252	0,418			
			$\alpha_{ср} = 1,335$	$\beta_{ср} = 0,447$				
1, 6, 8-Триоксациспиро[4.1.4.2]тридецен-12	0,00453	2,295	0,8752	2,137	0,455	120,31	45,87	1,92
	0,00591	2,301	0,8758	2,085	0,465			
	0,00796	2,311	0,8765	2,101	0,446			
	0,00987	2,320	0,8773	2,095	0,453			
				$\alpha_{ср} = 2,104$	$\beta_{ср} = 0,455$			

В табл. 2 сопоставлены значения дипольных моментов 1, 6, 8-триоксациспиро[4.1.4.2]тридецена-12 и 1, 6, 8-триоксациспиро[4.1.4.2]тридекана, вычисленных для *цис*- и *транс*-конфигураций и найденных экспериментально.

Из приведенных данных следует, что при электролизе раствора 2,5-фурандипропанола-3 образуется *транс*-конфигурация 1, 6, 8-триоксациспиро[4.1.4.2]тридецена-12. Следовательно, эта реакция отличается ясно выраженной стереонаправленностью.

Можно высказать теоретические соображения, поясняющие причину этого явления. Как известно, фуран относится к числу гетероциклических систем, обладающих повышенной электронной плотностью в

* Выражаем благодарность О. А. Осипову и В. И. Минкину за предоставленную возможность выполнить измерения в лаборатории химического факультета Ростовского университета.

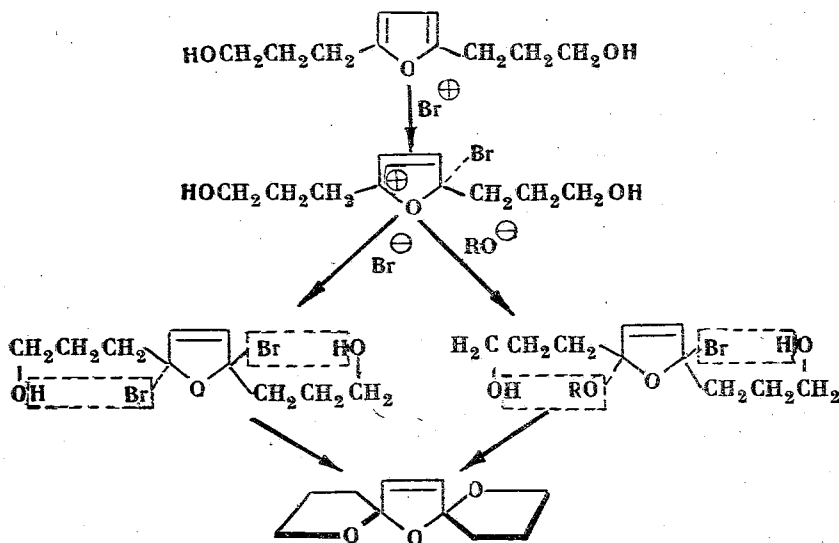
Таблица 2

Сопоставление вычисленных и найденных значений дипольных моментов

Соединение	Дипольный момент, D		
	рассчитанный		экспериментально найденный
	цис-форма	транс-форма	
1, 6, 8-Триоксадиспиро[4.1.4.2]тридецен-12	3,78	1,97	1,92
1, 6, 8-Триоксадиспиро[4.1.4.2]тридекан	3,64	1,71	1,54

α -положении за счет +E-эффекта. Электрофильное присоединение галогена к ненасыщенным системам происходит ступенчато и почти всегда представляет собой *транс*-присоединение.

Как известно⁸, механизм реакции метоксилирования фурана при действии брома в спирте основан на том, что при алкоксилировании фурана имеет место двухступенчатое электрофильное присоединение брома к фурановой системе. Принимая во внимание этот механизм и допуская, что присоединение Br^- и CH_3O^- является конкурирующим процессом, механизм реакции алкоксилирования 2,5-фурандипропанола-3, очевидно, можно представить следующим образом:



Интрамолекулярная циклизация, происходящая за счет гидроксильной группы и атомов брома или алкоксильной группы, приводит к образованию *транс*-формы 1, 6, 8-триоксадиспиро[4.1.4.2]тридецена-12. При гидрировании эта конфигурация сохраняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Пономарев, А. С. Чеголя, ЖОХ, 1964, 34, 1193.
2. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ЖОХ, 1963, 33, 3955.
3. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, 1955.
4. J. I. Beach, J. Chem. Phys., 1941, 9, 54.
5. K. A. Jensen, N. H. Bang, App., 1941, 548, 95.

6. K. E. Calderbank, R. J. LeFevre, J. Chem. Soc., 1949, 1462.
7. G. Hedestrand, Z. phys. Chem., 1929, 2, 428.
8. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, Н. В. Молодцов, Е. Д. Хомутова, ЖОХ, 1961, 31, 3909.

STUDY OF FURAN COMPOUNDS

XXIX. ON STEREODIRECTION OF THE REACTION OF FORMATION OF 1, 6, 8-TRIOXADISPIRO[4.1.4.2]TRIDECENE-12

A. A. Ponomarev, I. A. Markushina

N. G. Chernyshevski Saratov State University

Received November 30, 1963

Dielectric permeabilities of solutions have been measured and dipole moments determined for 1, 6, 8-trioxadispiro[4.1.4.2]tridecene-12 and for 1, 6, 8-trioxadispiro[4.1.4.2]tridecane.