

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯДЕР ^{13}C СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКАНОВ (2,3-, 2,4-, 2,8- И 2,9- ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКАНЫ)

Т. И. Песк, А. Х. Ляхт, И. А. Мусаев,
Э. Х. Курашова, П. И. Санин

В отличие от 2,5-, 2,7-, 2,10-, 3,4-, 3,8- и 3,9-диметилбицикло[4.4.0]деканов, каждый из которых имеет 6 стереоизомеров, 2,3-, 2,4-, 2,8- и 2,9-диметилбицикло[4.4.0]деканы имеют по 8 стереоизомеров в любом изомере этого ряда из-за несимметричного расположения метильных групп. Однако закономерности, выявленные в спектрах ядер ^{13}C монометилбицикло[4.4.0]деканов [1, 2] и ранее изученных диметилбицикло[4.4.0]деканов [3], позволяют по измеренным в данной работе спектрам ЯМР ^{13}C однозначно идентифицировать все выделенные изомеры и определить их преимущественные конформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение рассматриваемых в настоящей работе изомеров и изучение некоторых их свойств опубликовано в работе [4]. Спектры изомеров сняты при комнатной температуре без растворителя (внутренний стандарт тетраметилсилан) при частоте 15,09 МГц, как и в работах [2, 3]. В некоторых случаях определены химические сдвиги смесей изомеров.

Для соединений 16 и 24 (табл. 1) при комнатной температуре часть линий спектра сильно уширена из-за медленного обмена между двумя возможными конформациями. Высота барьера переходов кресло-кресло в этих соединениях примерно 14,5 ккал/моль, что несколько выше, чем в незамещенном *цис*-бицикло[4.4.0]декане (13,6 ккал/моль) [5]). Для получения усредненного спектра в условиях быстрого обмена достаточно нагревания до 45°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химические сдвиги измеренных соединений приведены в табл. 1. Основой для отнесения химических сдвигов являлись результаты измерения в спектрах монометилзамещенных [2], а также эффекты аксиальной метильной группы и дополнительные параметры для учета взаимного влияния винциальных метильных групп в производных циклогексана [6]. Аналогично предыдущей работе [3] отдельно рассмотрены изомеры с *транс*- и *цис*-соединением колец.

транс-Димеры (изомеры 1–13, табл. 1). Изучены *транс*-эпимеры с *еа*-конформацией метильных групп. Среди изомеров с двумя аксиальными метилами был выделен и изучен только *цис*-2-*транс*-3-*транс*-бициклодекан (изомер 3). Остальные изомеры в исходных смесях (получены гидрированием соответствующих диметилнафталинов) присутствовали в небольших количествах, поэтому не могли быть выделены в индивидуальном виде.

Химические сдвиги диметил-транс-бицикло[4.4.0]деканов использованы для уточнения отдельных взаимодействий в метиламещенных бициклодеканах.

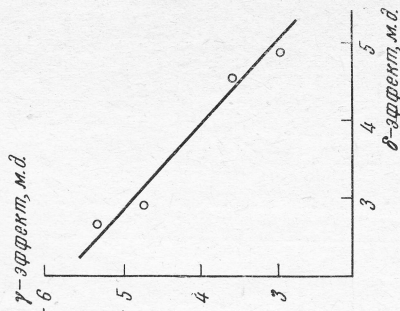
Использование эффектов метильных групп дает высокий коэффициент корреляции ($r=0,9994$) и меньшую среднюю ошибку ($s=0,31$ м.д.) для расчета химических сдвигов изомеров 1—13.

Изомер 3 имеет 2 аксиальные метильные группы у соседних атомов углерода. Химические сдвиги аксиальных метильных групп указывают на сдвиг в слабое поле в случае винциального диаксиального взаимодействия.

цис-Эпимеры. Основой для отнесения линий в цис-эпимерах служили также химические сдвиги монометилбицикло[4.4.0]деканов [2]. Из сравнения экспериментальных и расчетных химических сдвигов следует, что только в двух цис-диметилбицикло[4.4.0]деканах из 16 следует учитывать другую, менее стабильную конформацию. В изомерах 16 и 24 разница в стабильности между двумя конформерами составляет одно скошенное бутановое взаимодействие, т. е. около $0,9$ ккал/моль. На долю менее стабильного конформера приходится при комнатной температуре примерно 15%, как и в случае транс-2-метил-цис-бицикло[4.4.0]декана [2]. В остальных случаях изомеры находятся практически только в одной конформации.

На основе аддитивности химических сдвигов соответствующих диметил-цис-бицикло[4.4.0]деканов определены эффекты аксиальной метильной группы (табл. 2) в 2- и 3-положенных цис-метилбицикло[4.4.0]декана. Эффекты метильных групп в зависимости от их конформации наряду с эффектами экваториальной и аксиальной метильной группы в замещенных циклогексанах [6] приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что эффекты метильной группы в бициклодеканах зависят от места и конформации метильной группы и лишь приблизительно согласуются с аналогичными эффектами в производных циклогексана. Для эффектов метилов в δ -, ϵ - и ξ -положениях трудно найти какие-нибудь закономерности, хотя в нескольких случаях величина этих эффектов превышает $0,5$ м.д. С учетом эффектов табл. 2, химические сдвиги цис-эпимеров в табл. 4 также рассчитываются с высокой степенью точности ($r=0,9993$, $s=0,27$ м.д.). При этом для изомеров 16 и 24 принято во внимание, что они на 85% существуют в более стабильной конформации.

С помощью данных табл. 2 нельзя рассчитать химические сдвиги соединений 17 и 25. У них наблюдается одно пентановое взаимодействие. Однако линии этих изомеров хорошо рассчитываются на основе цис-2-метил-цис-бицикло[4.4.0]декана [2] с учетом эффектов аксиальной метильной группы с одним пентановым взаимодействием [3]. Самые большие отклонения от расчета наблюдаются у δ -углеродного атома, участвующего в пентановом взаимодействии с метильной группой, и у γ -углеродного атома, находящегося вне этого взаимодействия. Величина слабополюсного δ -эффекта изомера 17 достигает $4,8$ м.д., а изомера 25— $4,5$ м.д. γ -Эффекты этих соединений ниже нормальных: $-3,0$ м.д. и $-3,6$ м.д. соответственно. С учетом эффектов замещения в цис-3-цис-9-диметил-цис-бицикло[4.4.0]декане и в цис-3-цис-4-диметил-цис-бицикло[4.4.0]декане [3] выявляется общая закономерность: чем больше слаболольный δ -эф-



Сравнение δ -эффектов (м.д.) при пентановом взаимодействии с γ -эффектами углеродного атома, который не участвует в пентановом взаимодействии

* При обозначении конформации и конфигурации стереоизомеров использованы те же правила, что и в работе [7].

№ соединения	Стереоизомер *	Устойчивая конформация пин *	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11) **	C(12)	Число стереоцентров в рингсах	Значение угла
1	транс-2-цис-3-	еаеа	49,2	44,3	39,2	35,8	34,5	34,8	43,2	26,7	27,2	31,0	16,1	21,1	2	2
2	транс-2-транс-3-	еаеа	42,8	40,4	35,1	33,8	28,8	34,6	44,2	27,0	27,3	30,9	17,5	12,6	4	4
3	цис-2-цис-3-	еаеа	48,1	39,3	35,8	35,8	26,4	35,1	35,2	27,0	27,6	31,6	15,5	19,5	4	4
4	цис-2-цис-3-	еаеа	40,2	39,3	35,8	35,8	26,4	35,1	35,2	27,0	27,6	31,6	15,5	17,5	4	4
5	транс-2-цис-4-	еаеа	50,7	31,6	46,1	33,8	43,5	34,9	42,9	36,7	34,6	30,6	6,9	20,3	4	4
6	транс-2-транс-4-	еаеа	49,3	37,6	45,4	32,5	43,6	34,6	42,9	36,7	34,6	30,6	6,9	20,3	4	4
7	транс-2-цис-8-	еаеа	46,1	33,8	43,5	33,8	26,5	34,7	42,8	35,1	26,9	35,8	14,1	20,0	3	3
8	транс-2-транс-8-	еаеа	50,6	37,7	46,0	37,7	26,6	34,4	42,6	35,1	26,9	35,8	14,1	20,0	3	3
9	транс-2-цис-9-	еаеа	49,4	37,7	46,0	37,7	26,6	34,4	42,6	35,1	26,9	35,8	14,1	20,0	3	3
10	транс-2-транс-9-	еаеа	49,4	37,7	46,0	37,7	26,6	34,4	42,6	35,1	26,9	35,8	14,1	20,0	3	3
11	транс-2-цис-9-	еаеа	49,4	37,7	46,0	37,7	26,6	34,4	42,6	35,1	26,9	35,8	14,1	20,0	3	3
12	транс-2-транс-9-	еаеа	49,4	37,7	46,0	37,7	26,6	34,4	42,6	35,1	26,9	35,8	14,1	20,0	3	3
13	транс-2-цис-9-	еаеа	43,5	37,9	36,6	36,6	26,6	34,7	43,7	35,4	32,1	33,6	40,6	13,3	3	3
14	транс-2-цис-9-	еаеа	46,1	33,2	33,2	34,4	20,8	35,0	43,7	35,4	32,1	33,6	40,6	13,3	3	3
15	транс-2-транс-3-	еаеа	43,1	38,9	38,9	38,9	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	3	3
16	транс-2-транс-3-	еаеа	43,3	34,8	39,8	31,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	16,4	20,6	5	5
17	транс-2-транс-3-	еаеа	43,6	38,9	38,9	38,9	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	5	5
18	транс-2-транс-3-	еаеа	43,0	39,3	39,3	39,3	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	5	5
19	транс-2-транс-4-	еаеа	43,4	28,2	45,9	28,0	42,5	39,3	38,2	27,7	20,9	28,1	17,3	16,1	6	6
20	транс-2-транс-4-	еаеа	42,3	35,2	36,7	27,6	35,6	31,3	32,8	27,7	20,9	28,6	20,3	23,1	6	6
21	транс-2-цис-4-	еаеа	41,9	36,5	36,5	28,5	34,8	31,0	32,9	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	5	5
22	транс-2-цис-4-	еаеа	42,7	29,9	35,1	28,5	33,6	34,8	32,9	27,7	20,9	28,6	20,3	23,1	5	5
23	транс-2-транс-8-	еаеа	43,1	28,0	36,8	21,9	33,2	31,2	32,8	27,2	20,8	29,2	16,4	17,5	5	5
24	транс-2-транс-8-	еаеа	42,9	28,9	33,8	27,3	26,5	38,7	37,4	27,2	20,8	29,2	16,4	17,5	5	5
25	транс-2-цис-8-	еаеа	42,4	36,6	30,2	27,1	28,3	31,6	38,6	27,5	20,8	29,2	16,4	17,5	5	5
26	транс-2-транс-8-	еаеа	42,4	36,6	30,2	27,1	28,3	31,6	38,6	27,5	20,8	29,2	16,4	17,5	5	5
27	транс-2-цис-9-	еаеа	44,1	34,8	37,1	22,0	32,9	36,8	33,3	27,1	22,3	33,9	20,3	23,1	4	4
28	транс-2-транс-9-	еаеа	42,7	34,4	36,4	22,5	32,5	30,4	26,8	30,6	28,1	33,9	20,3	23,1	4	4
29	транс-2-транс-9-	еаеа	35,3	36,4	29,2	27,2	25,3	38,3	26,8	30,6	28,1	33,9	20,3	23,1	4	4
30	транс-2-транс-9-	еаеа	42,3	35,3	35,3	27,2	25,3	38,3	26,8	30,6	28,1	33,9	20,3	23,1	4	4
31	транс-2-транс-9-	еаеа	42,3	35,3	35,3	27,2	25,3	38,3	26,8	30,6	28,1	33,9	20,3	23,1	4	4
32	транс-2-транс-9-	еаеа	32,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
33	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
34	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
35	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
36	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
37	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
38	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
39	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
40	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
41	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
42	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
43	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
44	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
45	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
46	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
47	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
48	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
49	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
50	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
51	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
52	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
53	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
54	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
55	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
56	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
57	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
58	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
59	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
60	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
61	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
62	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
63	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
64	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
65	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
66	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
67	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
68	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
69	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
70	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
71	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
72	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
73	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
74	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
75	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
76	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
77	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
78	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
79	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
80	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	37,4	27,1	27,6	20,8	29,2	16,4	17,5	20,6	5	5
81	транс-2-транс-9-	еаеа	36,8	26,2	32,9	38,4	3									

Эффекты (в м. д.) метильной группы в производных бицикло[4.4.0]декана *

Тип соче- нения колец	Положение метильной группы	Конформация метильной группы		α	β CH ₂	β CH	Замещенное кольцо		γ	δ	ϵ	Незамещенное кольцо
							γ CH	γ CH ₂				
Производные циклогексана	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
Производные бициклодекана	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
Производные бициклодекана	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2
	транс	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2	транс-3	транс-2

* Расчеты на основе химических сдвигов монометилпропановых (1—3, 5, 8, 9) и диметилпропановых (4, 6, 10, 11); при β CH₂, δ и ϵ -эффектах первый указан эффект на атоме с меньшим порядковым номером; для № 7, 12 данные из [6].

факт аксиальной метильной группы, участвующей в пентановом взаимодействии, тем меньше абсолютная величина его воздействия на γ -углеродный атом, не принимающий участия в таком взаимодействии (рисунк). На основе химических сдвигов диметилбицикло[4.4.0]деканов следует изменить отнесения некоторых близколежащих линий в спектрах монометилбицикло[4.4.0]деканов [2]. В случае транс-2-метил-транс-бицикло[4.4.0]декана величина химического сдвига $C_{(4)}$ следует считать 26,6 м.д., а C_9 — 27,2 м.д.; в случае транс-3-метил-транс-бицикло[4.4.0]декана для $C_{(7)}$ — 34,4 и для $C_{(10)}$ — 34,7 м.д., и в случае транс-3-метил-цис-бицикло[4.4.0]декана для $C_{(5)}$ — 26,3 и $C_{(10)}$ — 27,3 м.д., а не наоборот. Отмеченная нами корреляция между суммарными химическими сдвигами изомеров и числом стерических взаимодействий в диметилбицикло[4.4.0]деканах [3] наблюдается также в случае измеренных в данной работе изомеров. Совместное сравнение суммарных химических сдвигов ^{13}C 56 диметилбицикло[4.4.0]деканов с числом стерических взаимодействий дает хороший коэффициент корреляции ($r=0,985$) и позволяет оп-ределить сумму бутановых и пентановых взаимодействий без подробного анализа спектров. Суммарный химический сдвиг только метильных угле-родных атомов в этих изомерах также характеризует термодинамическую стабильность изомеров.

ВЫВОДЫ

1. По спектрам ЯМР ^{13}C идентифицированы 29 изомеров 2,3-, 2,4-, 2,8- и 2,9-диметилбицикло[4.4.0]деканов.
2. Все изученные изомеры существуют при комнатной температуре практически в одной конформации. Исключение составляют транс-2-транс-3- и транс-2-транс-8-диметил-цис-бицикло[4.4.0]декан. В последних изомерах на долю менее стабильной конформации с экваториальной метильной группой у $C_{(5)}$ приходится около 15%. Барьер инверсии циклогексано-вых колец в этих соединениях несколько выше (14,5 ккал/моль), чем в незамещенном цис-бицикло[4.4.0]декане.
3. На основе аддитивности химических сдвигов определены эффекты аксиальной метильной группы в положениях 2 и 3 цис-бицикло[4.4.0]декана.
4. Повышению слабополюсного δ -эффекта скопленного пентанового взаимодействия соответствует понижение высокополюсного γ -эффекта у углеродного атома, который не участвует в пентановом взаимодействии.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. K. Dalling, D. M. Grant, E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3718, 1973.
2. Т. И. Перх, А. Х. Лахт, И. А. Мусеев, Э. Х. Курашова, П. И. Санин. Нефтехимия, 14, 544, 1974.
3. Т. И. Перх, А. Х. Лахт, И. А. Мусеев, Э. Х. Курашова, П. И. Санин. Нефтехимия, 15, 329, 1975.
4. Э. Х. Курашова, И. А. Мусеев, В. И. Попова, Б. А. Смирнов, П. И. Санин. Нефтехимия, 16, 1976.
5. D. K. Dalling, D. M. Grant, L. F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3678, 1971.
6. D. K. Dalling, D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5318, 1972.
7. Э. Х. Курашова, И. А. Мусеев, В. И. Попова, Б. А. Смирнов, П. И. Санин. Нефтехимия, 19, 3, 1973.

Получено в редакцию 24 ноября 1975 г.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР