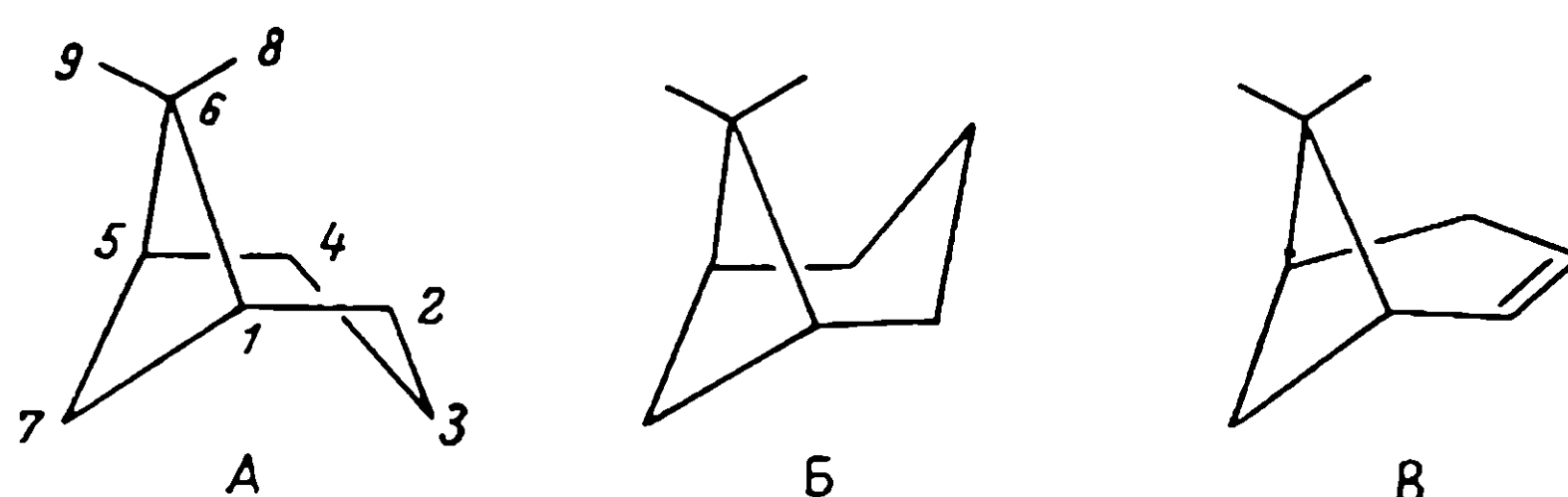


ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯДЕР ^{13}C И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 6,6-ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[3.1.1] ГЕПТАНА

В. И. Лысенков, Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа, Т. Л. Железняк

Измерены химические сдвиги ядер ^{13}C 19 производных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гептана. Найдено, что для атома C^8 цис-пинана и его производных с заместителями в положениях 2, 3 и 10 характерен химический сдвиг, равный 23.5 ± 0.3 м. д., а для атома C^8 транс-пинана и его производных с заместителями в положениях 3 и 10 — 20.1 ± 0.2 м. д. Определено влияние различных заместителей на величины экранирования ядер ^{13}C замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов, цис- и транс-пинанов. Найдено, что терпеноиды ряда цис-пинана существуют предпочтительно в конформации «связанная ванна», терпеноиды ряда транс-пинана — в конформации «связанное кресло», а производные 2,3-дидегидро-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана — в конформации с плоским фрагментом $\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C}^4-\text{C}^5$.

Углеродный скелет 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана широко распространен у природных терпеноидов [1], а также у их производных, применяющихся в промышленности [2]. Однако пространственное строение производных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана, особенно предельных углеводородов, до сих пор изучено мало. Предельными конформациями для таких производных следует считать конформацию «связанное кресло» (А), в которой атомы C^{1-6} образуют цикл в виде «кресла», а атомы $\text{C}^{1-5, 7}$ — цикл в виде «ванны» и конформацию «связанная ванна» (Б), в которой атомы C^{1-6} образуют цикл в виде «ванны», а атомы $\text{C}^{1-5, 7}$ — в виде «кресла».



Присутствие заместителей при атомах C^{2-4} 6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гептана может приводить к предпочтительному существованию его скелета в одной из конформаций — (А) или (Б) [3]. Наличие двух sp^2 -углеродных атомов в большом мостике такой системы делает ее C^1-C^5 фрагмент плоским [4], и тогда единственно возможной становится жесткая конформация (В).

Известно, что химические сдвиги ядер ^{13}C сильно зависят от их пространственного окружения [5]. Поэтому они могут быть полезными и при исследовании строения предпочтительных конформаций производных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана. Необходимым условием успешности такого исследования, основанного на анализе величин экранирования ядер ^{13}C , является надежное отнесение сигналов в их спектрах. Однако отнесения многих сигналов в спектрах одних и тех же соединений такого типа, сделанные в работах [6-10], посвященных изучению строения производных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана методом спектроскопии ЯМР ^{13}C , как правило, являются неоднозначными и несогласующимися друг с другом. Так, в работах [7, 8] не совпадают отнесения сигналов к атомам $\text{C}^{2, 3, 8, 9}$ в спектрах цис-пинана (VI), в работах [6, 7] — сигналов $\text{C}^{1-3, 6, 8, 9}$ транс-миртанол (III), в работах [8, 10] — сигналов $\text{C}^{4, 7}$ цис-пинан-2-ола (XII), в работах [7, 8] — сигналов $\text{C}^{4, 7, 9, 10}$ транс-пинан-2-ола, в работах [6, 7] — сигналов C^{8-10} α -пинена (XVII).

При сопоставлении химических сдвигов атомов C^3 и C^9 цис-миртанол (VII) с соответствующими химическими сдвигами цис-пинана (VI) [7] видно, что ОН группа в спектре цис-миртанол (VII) имеет аномально большой высокопольный γ -эффект (-15.0 м. д.) на атоме C^3 и неожиданно значительный низкопольный ϵ -эффект (4.9 м. д.) на атоме

C^{10} . На наш взгляд, это делает неоднозначным отнесение сигналов атомов C^3 и C^{10} в одном из спектров этих двух соединений. Отнесения сигналов атомов C^7 в спектрах базисных соединений — 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана [8] и 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-она [9] — не согласуются друг с другом. Это видно из сопоставления химических сдвигов атомов C^7 в спектрах этих двух соединений, из которого следует, что карбонильный кислород в спектре кетона имеет аномально большой (12.7 м. д.) низкопольный δ_7 -эффект. Выводы о строении конформаций цис-(VII)- и транс-(III)-миртанолов и изопинокамфеола (IX) в работе [6] основаны на эффектах сдвигающего реагента $Eu(fod)_3$. Однако сейчас известно [11], что величины сдвиговых эффектов, наблюдаемых в спектрах ЯМР ^{13}C при использовании сдвигового реагента $Eu(fod)_3$, могут не иметь прямой зависимости от расстояния между местом комплексации и исследуемым ядром ^{13}C . Поэтому выводы [6], касающиеся строения предпочтительных конформаций вышеупомянутых соединений, нельзя считать однозначными. Нельзя полностью согласиться и с выводами [7, 10] о пространственном строении производных пинанов, основанными только на величинах химических сдвигов атомов C^6 и C^7 , так как эти величины должны зависеть не только от конформации 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанового скелета, но и от γ -эффектов заместителей при атоме C^2 .

Целью данной работы является изучение спектров ЯМР ^{13}C некоторых терпеноидных производных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана, устранение вышеупомянутых противоречий и установление строения предпочтительных конформаций этих соединений. Химические сдвиги ядер ^{13}C исследованных терпеноидов приведены в табл. 1. Отнесение линий в спектрах изученных соединений было осуществлено на основании сопоставления их спектров между собой. При этом учитывались α -, β - и γ -эффекты функциональных групп (табл. 2) и мультиплетность сигналов в спектрах с внерезонансной развязкой от протонов.

Для более надежного отнесения линии при 21.8 м. д. в спектре транс-пинана (I) один из водородных атомов при атоме C^{10} транс-пинана был замещен дейтерием (α -эффект — 0.3 м. д.). При этом наблюдалось уширение трех линий при 47.9, 29.6 и 24.2 м. д. вследствие взаимодействия ядер углеродных атомов с дейтерием. Это позволило сделать надежным и отнесение линии при 24.2 м. д. к атому C^3 , а сигналов при 47.9 и 29.6 м. д. — соответственно к атомам C^1 и C^2 . Величины слабопольных α - и β -эффектов и сильнопольных γ -эффектов OH и $O_2CC_6H_4NO_2$ - n групп в спектрах транс-миртанолола (III) и его нитробензоата (IV) (табл. 2) являются близкими к соответствующим величинам в спектрах оксиметилциклогексана [12] и n -нитробензоата ментола [5]. Это подтверждает правильность отнесения сигналов при 21.8, 29.6, 47.9 и 24.2 м. д. в спектре транс-пинана (I) соответственно к атомам C^{10} , C^2 , C^1 и C^3 , сделанного на основании рассмотренных изотопных α -, β - и γ -эффектов дейтерия. Отнесение сигнала при 39.6 м. д. к атому C^6 в спектре транс-пинана (I) сделано с учетом мультиплетности этого сигнала (синглет), наблюдаемой при использовании внерезонансной развязки от протонов. Сигнал при 24.8 м. д. в спектре транс-пинана (I) приписан атому C^4 на основании сопоставления спектра соединения (I) со спектром син-3-окси-транс-пинана [8]. Из оставшихся четырех сигналов (двух квартетных, одного дублетного и одного триплетного) сигналы при 41.2 м. д. (дублет) и 23.3 м. д. (триплет) были идентифицированы по их мультиплетности как принадлежащие атомам C^5 и C^7 соответственно, а сигналы при 20.2 и 27.0 м. д. (квартеты) — атомам C^8 и C^9 . Атом C^8 транс-пинана (I) участвует в двух гош-взаимодействиях, а атом C^9 — только в одном. В то же время известно [5], что одно гош-взаимодействие между углеродными атомами приводит к сильнопольному смещению их сигналов на 4.9—6.8 м. д. На этом основании сигнал при 20.2 м. д., как находящийся в более сильном поле (на 6.8 м. д.) по сравнению с сигналом при 27.0 м. д., отнесен к атому C^8 , а сигнал при 27.0 м. д. — к атому C^9 . Отнесение сигналов в спектрах транс-миртанолола (III), его n -нитробензоата (IV), транс-

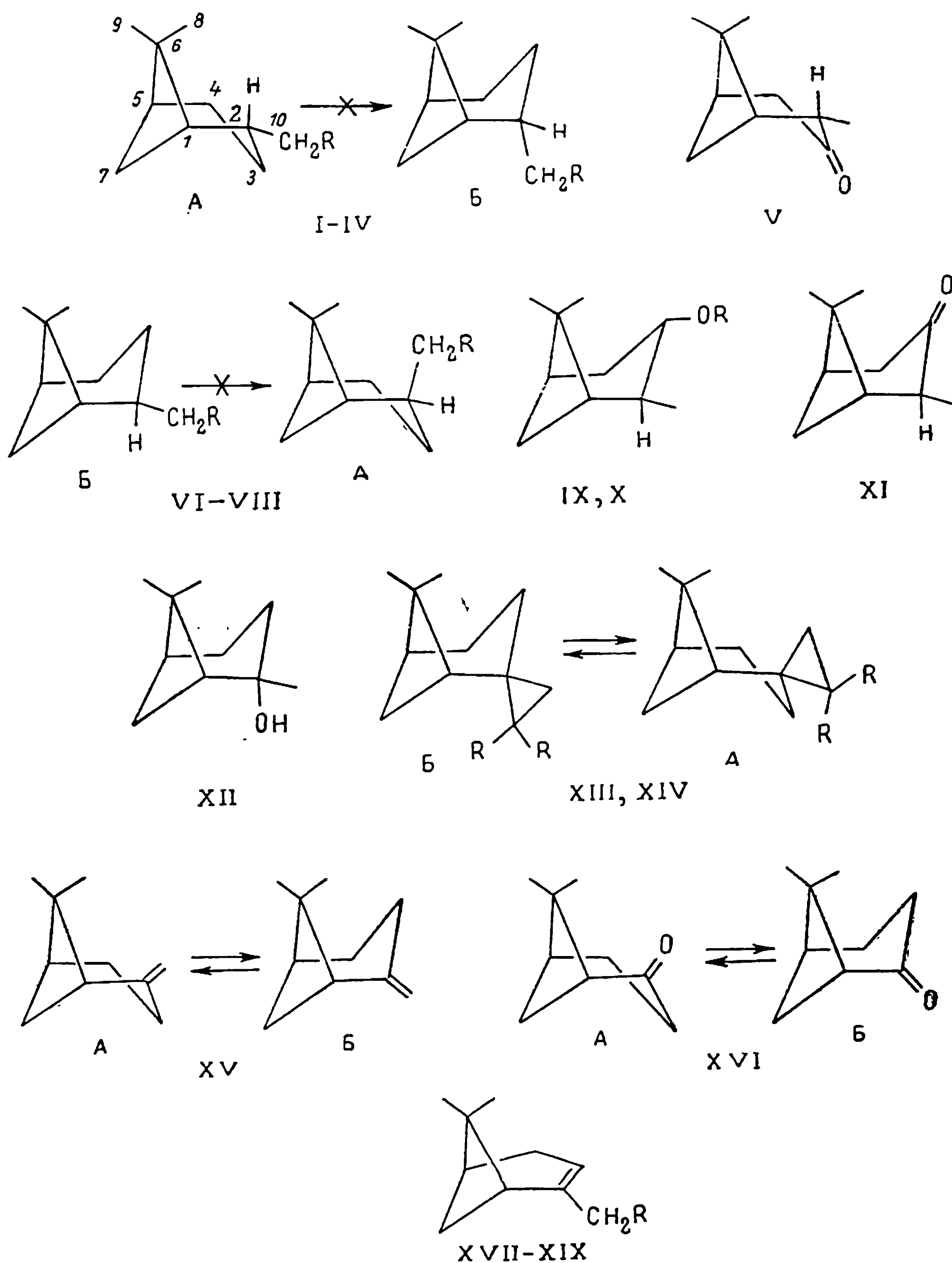
Т а б л и ц а 1
Химические сдвиги (σ , м. д.) ядер ^{13}C терпеноидов

№ соеди- нения	Название соединения	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰
I	Транс-пинан	48.0	29.6	24.2	24.9	41.2	39.6	23.3	20.2	27.0	21.8
II	10-Дейтеро-транс-пинан	48.0	29.6	24.2	24.9	41.2	39.6	23.3	20.2	27.0	21.5
III	Транс-миртанол	42.4	37.5	18.5	24.4	41.2	39.2	23.4	20.2	26.9	66.0
IV	<i>n</i> -Нитробензоат транс-миртанола ^a	42.6	34.5	18.3	23.6	40.9	39.3	24.0	20.2	26.7	69.5
V	Транс-пинан-3-он	44.7	46.6	214.8	44.5	38.5	39.6	29.2	19.9	26.5	15.1
VI	Цис-пинан	48.3	36.2	24.1	26.7	41.6	38.9	34.2	23.3	28.4	23.0
VII	Цис-миртанол	43.1	44.4	18.9	26.1	41.6	38.7	33.3	23.2	28.1	67.5
VIII	<i>n</i> -Нитробензоат цис-миртанола ^a	43.2	40.5	18.7	25.9	41.4	39.3	33.0	23.3	27.9	70.3
IX	Изопинокамфеол	47.9	47.1	70.7	38.7	41.8	38.3	34.0	23.7	27.8	20.8
X	<i>n</i> -Нитробензоат изопинокамфеола ^a	47.5	43.9	76.0	35.9	41.2	38.3	33.5	23.8	27.4	20.6
XI	Цис-пинан-3-он	45.1	51.4	214.8	44.8	39.1	39.2	34.4	21.9	27.1	16.8
XII	Цис-пинан-2-ол ^б	54.6	75.0	31.9	25.0	40.8	38.3	27.4	23.5	27.8	31.4
XIII	6,6-Диметилнорпинан-2-спиро-1'-циклопропан	51.4	19.7	26.8	24.3	40.8	41.0	27.3	21.8	26.7	11.8 (2') 16.3 (3')
XIV	6,6-Диметилнорпинан-2-спиро-1'-(2',2'-дихлорциклопропан)	47.8	34.2	23.7	24.4	40.0	40.0	26.4	21.6	26.4	66.6 (2') 34.7 (3')
XV	β -Пинен	51.9	150.8	23.7	23.8	40.6	40.6	27.0	21.9	26.2	106.5
XVI	Нопион	58.0	211.6	32.7	21.5	40.7	41.1	25.2	22.0	25.9	
XVII	α -Пинен	47.2	144.0	116.2	31.3 ^в	40.9	38.1	31.5 ^в :	20.9	26.5	23.0
XVIII	Нопол	46.0	145.3	117.8	31.4	40.9	38.0	31.7	21.2	26.4	40.3 60.3 (11)
XII	<i>n</i> -Нитробензоат нопола ^a	45.9	144.0	119.3	31.5	40.9	38.1	31.8	21.2	26.3	36.1 64.2 (11)

П р и м е ч а н и е. ^a Химические сдвиги ядер ^{13}C *n*-нитробензоильной части молекулы: C=O 164.6, C¹ 136.0, C^{2,6} 130.7, C^{3,5} 123.6, C⁴ 150.6 м. д. ^б Химические сдвиги ядер ^{13}C измерены в спектре смеси соединений (IX) и (XII) (соотношение 3:1). ^в Отнесение неоднозначное.

пинан-3-она (V), β -пинена (XV) и нопинона (XVI) сделано путем сопоставления их спектров со спектром 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана [8].

Отнесение сигналов при 23.0, 36.2, 48.3 и 24.1 м. д. в спектре цис-пинана (VI) к атомам C^{10} , C^2 , C^1 и C^3 соответственно сделано на основании оценки величин α -, β - и γ -эффектов OH и $O_2CC_6H_4NO_2$ -n групп в спектрах цис-миртаноло (VII) и его нитробензоата (VIII). Величины сдвиговых эффектов OH группы в спектре цис-миртаноло (VII) оказались близкими к соответствующим величинам в спектрах оксиметилциклогексана [12] и транс-миртаноло (III), а величины сдвиговых эффектов группы $O_2CC_6H_4NO_2$ -n в спектре нитробензоата (VIII) — к величинам нитробензоатов ментола [5] и транс-миртаноло (IV). Сопоставление спектра цис-пинана (VI) со спектром изопинокамфеола (IX) позволило оценить величину β_4 -эффекта 3-OH группы на атоме C^4 цис-пинанового скелета. Величина β_4 -эффекта 3-OH группы в спектре изопинокамфеола (IX) (12 м. д.) оказалась достаточно близкой к соответствующей величине (9.2 м. д.) этой группы в спектре карвоментола [5], в молекуле которого имеется фрагмент $C^1H(Me)-C^2H(OH)-C^3H_2$, сходный по своей структуре с фрагментом $C^2H(Me)-C^3H(OH)-C^4H_2$ изопинокамфеола (IX). Сходство в строении этих фрагментов и близость величин сдвиговых β -эффектов позволили сделать надежным отнесение сигнала при 26.7 м. д. в спектре цис-пинана (VI)



I, VI, IX, XIII, XVII, R = H; II, R = D; III, VII, R = OH; IV, VIII, X, R = $O_2CC_6H_4NO_2$ -n; XIV, R = Cl; XVIII, R = CH_2OH ; XIX, R = $CH_2O_2CC_6H_4NO_2$ -n.

к атому C^4 . Отнесение сигналов при 41.6, 34.2, 38.9 м. д. в спектре цис-пинана (VI) к атомам C^5 , C^7 и C^6 соответственно сделано с учетом мультиплетности этих сигналов, наблюдаемой при использовании внерезонансной развязки от протонов, после отнесения сигналов к атомам $C^{1-4,10}$. Отнесение оставшихся сигналов при 23.3 и 28.4 м. д. к атомам C^8 и C^9 соответственно сделано на тех же основаниях, что и в случае отнесения сигналов к атомам $C^{8,9}$ в спектре транс-пинана (I).

Отнесение сигналов в спектрах цис-миртанолола (VII), *n*-нитробензоата цис-миртанолола (VIII), изопинокамфеола (IX), *n*-нитробензоата изопинокамфеола (X), цис-пинан-3-она (XI), цис-пинан-2-ола (XII), 6,6-диметилнорпинан-2-спиро-1'-циклопропана (XIII), 6,6-диметилнорпинан-2-спиро-1'-(2',2'-дихлорциклопропана) (XIV) сделано в результате сопоставления их спектров со спектрами цис-пинана (VI) и учета мультиплетности сигналов, наблюдаемой в спектрах при использовании внерезонансной развязки от протонов.

Использование внерезонансной развязки от протонов позволило сразу отнести сигналы в спектре α -пинена (XVII) при 144.0, 116.0 и 38.1 м. д. соответственно к атомам C^2 , C^3 и C^6 . Сопоставление спектра α -пинена (XVII) со спектрами нопола (XVIII) и *n*-нитробензоата нопола (XIX) с учетом мультиплетности сигналов в спектре с внерезонансной развязкой от протонов позволило отнести сигналы при 23.0, 47.2 и 40.9 м. д. в спектре α -пинена (XVII) к атомам C^{10} , C^1 и C^5 соответственно. Два сигнала в спектре α -пинена (XVII) при 20.9, 26.5 м. д. были отнесены к атомам C^8 и C^9 соответственно на тех же основаниях, которые были использованы при отнесении сигналов к атомам C^8 и C^9 в спектре транс-пинана (I). Сигналы двух оставшихся атомов — C^4 и C^7 α -пинена (XVII) находятся в его спектре очень близко друг к другу (31.3 и 31.5 м. д.). Поэтому их однозначное отнесение затруднительно. Однако это не имеет принципиального значения при интерпретации химических сдвигов ядер ^{13}C этого терпена. Таким образом, из наших исследований следует, что сделанное ранее отнесение линий в спектрах транс-миртанолола (III) к атомам $C^{1,2,4,7}$ [6] и к атомам $C^{1-4,6-9}$ [7], в спектрах цис-пинана (VI) — к атомам $C^{2,3,8,9}$ [7], в спектрах цис-пинан-2-ола (XII) — к атомам $C^{4,7}$ [10], в спектрах α -пинена (XVII) — к атомам C^{8-10} [6], $C^{9,10}$ [7] ошибочно.

Соединения (I—IV) и (VI—X), соответственно относящиеся к рядам транс- и цис-пинана, имеют заместители, связанные с пинановым углеродным скелетом посредством одной σ -связи в положении 3 или 10. Наиболее существенно различаются эти два ряда соединений по экранированию ядер C^7 ($\Delta\delta \geq 8.9$ м. д.). Однако это различие уменьшается, если имеется карбонильный кислород при атоме C^3 или заместитель при атоме C^2 .

Следует отметить, что экранирование ядер C^6 и C^9 всех исследованных нами замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов (I—XVI) варьирует в довольно узких пределах — соответственно 41.1—38.3 и 28.4—25.9 м. д. По этой причине химические сдвиги этих ядер мало пригодны для определения пространственного строения замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов. На основании этих данных можно предположить, что в работе [9] отнесение сигнала при 32.6 м. д. к атому C^6 в спектре 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-она сделано ошибочно. Следует ожидать, что этот атом должен давать сигнал в более слабом поле, а именно в диапазоне значений 41.1—38.3 м. д. В спектре этого соединения действительно имеется сигнал при 39.0 м. д., который мы приписываем атому C^6 .

Химические сдвиги ядер C^8 транс-пинана (I) и его производных (II—V) соответственно очень близки между собой, что указывает на одинаковое пространственное строение углеродного скелета у этих соединений. На одинаковое пространственное строение углеродного скелета у соединений (I—IV) также указывает и большая близость величин химических сдвигов их ядер C^7 . Аналогичная ситуация и в случае соединений ряда цис-пинана. Так, химические сдвиги ядер C^7 цис-пинана (VI) и его производных (VII—X) очень близки между собой, что говорит о схожести предпочтительных конформаций этих соединений. Величина химического сдвига ядра C^8 сое-

динения (XII), совпадающая с аналогичными величинами соединений (VI—X), указывает на то, что предпочтительная конформация соединения (XII) аналогична предпочтительным конформациям соединений (VI—X). Более высокопольное положение резонансного сигнала атома C^7 в спектре соединения (XII) по сравнению с положением резонансного сигнала этого атома в спектре цис-пинана (VI) ($\Delta\delta$ 6.8 м. д.) объясняется тем, что в спирте (XII) группа 2-ОН является гош-ориентированной по отношению к атому C^7 . Такое взаиморасположение атомов кислорода и углерода, как известно [13], приводит к высокопольному смещению резонансного сигнала атома углерода.

Из сопоставления химических сдвигов атомов C^8 соединений ряда транс-пинана (I—V) (19.9—20.2 м. д.) с химическими сдвигами атомов C^8 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана (20.5 м. д.) [8] и 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-она (20.3 м. д.) [9] видно, что химические сдвиги атомов C^8 у всех этих соединений практически одинаковы. На этом основании можно сделать вывод о том, что в соединениях ряда транс-пинана (I—V) отсутствуют пространственные взаимодействия как между C^8 и C^{10} , так и между C^8 и C^3 атомами.

При рассмотрении молекулярных моделей соединений ряда цис-пинана (VI—XII) видно, что заселение конформации «связанное кресло» должно приводить к сильному пространственному 1,3-диаксиальному взаимодействию между атомами C^8 и C^{10} . Это взаимодействие в случае исследованных соединений ряда цис-пинана делает маловероятным заселение их конформации «связанное кресло» (А). В конформациях «связанная ванна» (Б) соединений ряда цис-пинана и в конформациях «связанное кресло» (А) и «связанная ванна» (Б) транс-пинана метильные группы при атоме C^2 ориентированы в противоположную сторону по отношению к атому C^8 . Таким образом, различие в величинах химического сдвига атомов C^8 соединений рядов цис- и транс-пинанов может быть обусловлено только наличием или отсутствием пространственных взаимодействий между атомами C^8 и C^3 . Известно [5], что пространственное 1,5-взаимодействие приводит к существенному парамагнитному сдвигу резонансных сигналов ядер ^{13}C метильных групп, участвующих в таком взаимодействии.

Из табл. 1 видно, что для атома C^8 цис-пинана (VI) и его производных (VII—XII) величина экранирования равна 23.5 ± 0.3 м. д., а для атома C^8 транс-пинана (I) и его производных (II—V) — 20.1 ± 0.2 м. д. Парамагнитный сдвиг резонансного сигнала атома C^8 в спектрах цис-пинана (VI) и его производных (VII—XII) ($\Delta\delta=3.1$ м. д.) по отношению к положению резонансного сигнала атомов C^8 в спектрах соединений ряда транс-пинана (I—V) указывает на наличие пространственных взаимодействий между атомами C^8 и C^3 в молекулах соединений (VI—XII) ряда цис-пинана и на то, что последние предпочтительно существуют в конформации «связанная ванна» (Б), а соединения (I—V) ряда транс-пинана — в конформации «связанное кресло» (А).

Замещение в молекуле цис-пинана (VI) анти-3-Н атома ОН группой не приводит к заметному изменению экранирования атома C^7 , что указывает на конформационную гомогенность соединений (VI—XI).

Из рассмотрения молекулярных моделей транс-пинана (I) и его производных (III, IV) видно, что в конформации «связанная ванна» (Б) имеется стерическое 1,5-взаимодействие между протонами при C^3 и C^8 атомах, а также гош-взаимодействие между атомами C^7 и C^{10} , тогда как в конформации «связанное кресло» (А) эти взаимодействия отсутствуют. Отсутствие этих взаимодействий в конформации «связанное кресло» (А) у соединений ряда транс-пинана (I—IV) делает эту конформацию энергетически более выгодной, чем конформация «связанная ванна» (Б). Ослабление экранирования атома C^8 на 1.7 м. д. в цис-пинан-3-оне (XI) по сравнению с экранированием C^8 в цис-пинане (VI) является результатом ослабления в кетоне (XI) несвязанного 1,5-взаимодействия этого атома с атомом C^3 . Ослабление этого взаимодействия можно объяснить отсутствием в молекуле кетона (XI)

атома син-3-Н, посредством которого в цис-пинане (VI) это взаимодействие реализуется. Величины экранирования атомов C^8 у спиросоединений (XIII, XIV) соответственно на 1.5 и 1.7 м. д. меньше, чем величина экранирования атома C^8 цис-пинана (VI), что также можно объяснить ослаблением 1,5-взаимодействия между атомами C^8 и C^3 . Это ослабление, нужно полагать, возникает из-за существования этих соединений в виде смесей достаточно быстро взаимопревращающихся конформеров (А) и (Б). Если принять химические сдвиги атомов C^8 цис-(VI)- и транс-(I)-пинанов за эталонные для соответствующих конформаций (А) и (Б), то величинам химических сдвигов атомов C^8 соединений (XIII—XVI) соответствуют константы конформационных равновесий (А/Б), равные 1.0 ± 0.3 . 1,5-Взаимодействие между атомами C^8 и C^3 у спиросоединений (XIII, XIV) не препятствует существованию конформаций типа (А), по-видимому, вследствие его ослабления в результате искажения тетраэдричности атомов C^2 . В случае двух sp^2 -гибридизованных атомов углерода во фрагменте $C^1—C^5$ у соединений (XVII—XIX) взаимодействие между атомами C^3 и C^8 еще более ослаблено, чем у соединений (XI, XIII, XIV), и поэтому экранирование атома C^8 у первых имеет еще меньшее значение, чем у последних.

Известно [14], что информацию о пространственном строении вещества можно получить не только непосредственно из величин химических сдвигов ядер ^{13}C в его спектре, но и из величин сдвиговых эффектов заместителей. Из сдвиговых эффектов заместителей со стереохимической точки зрения особенно информативными являются γ - и δ -эффекты [5, 15].

В табл. 2 приведены данные по влиянию различных заместителей на величины экранирования ядер ^{13}C замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов [5], 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-онов, 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-3-онов, транс- и цис-пинанов. Величины сдвиговых эффектов транс-2-Ме и транс-2- CH_2OH групп на атомах C^{1-6} транс-2-замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов являются близкими к величинам сдвиговых эффектов этих групп на атомах C^{1-6} замещенных циклогексанов [12], существующих в конформации «кресло». Сдвиговые эффекты этих заместителей на атомах $C^{1-5,7}$ замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов являются довольно близкими и к величинам соответствующих сдвиговых эффектов на атомах C^{1-6} замещенных бицикло[2.2.1]гептанов [13], образующих шестичленный цикл в виде конформации «ванна». Что касается цис-2-замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов (VI, VII), то из спектров ЯМР ^{13}C видно, что величины сдвиговых эффектов цис-2-Ме и цис-2- CH_2OH групп на атомах C^7 значительно отличаются от соответствующих величин сдвиговых эффектов этих же заместителей на атомах углерода в метил- и оксиметилциклогексанах [12]. Это свидетельствует о том, что транс-2-замещенные 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептаны (I—IV) предпочтительно существуют в той же конформации, что и 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан [8], т. е. в конформации типа (А), а цис-2-замещенные 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептаны (VI, X) — в виде иной конформации.

Более высокопольный характер сдвиговых γ -эффектов транс-2-заместителей в ряду 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана, чем в ряду бицикло[2.2.1]гептана [13], свидетельствует о том, что двугранный угол $C^{10}—C^2—C^1—C^7$ у транс-2-замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов (I—III) является меньшим, чем двугранный угол $C^4—C^3—C^2—2-C_{экзо}$ у 2-экзо-замещенных бицикло[2.2.1]гептанов.

Большая близость величин сдвиговых эффектов транс-2-Ме группы на соответствующих γ - и δ -углеродных атомах в спектрах транс-пинана (I) и транс-пинан-3-она (V) свидетельствует о большой схожести пространственных параметров предпочтительных конформаций этих соединений. При рассмотрении сдвиговых эффектов карбонильного атома кислорода в спектре транс-пинан-3-она (V) видно, что δ_7 -эффект этого атома имеет неожиданно большую величину (5.9 м. д.). Это явление можно объяснить ослаблением пространственного взаимодействия между атомами C^3 и C^7 вследствие отсутствия в молекуле кетона (V) анти-2-Н атома, через который

Т а б л и ц а 2

Эффекты заместителей на ядрах ^{13}C замещенных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептанов, 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-онов, 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-енов, цис- и транс-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептанов

Заместитель	Эффект заместителя, м. д.										Соединения, спектры которых использованы при определении сдвиговых эффектов заместителя
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	
Замещенные 6,6-диметилбицикло[3.3.1]гептапы											
Транс-2-Me	6.8	4.1	10.6	—0.6	0.1	0.5	—3.4	—0.3	—0.2		(I), 6,6-диметилбицикло [3.1.1]геп- тан [8]
Me ^a	8.8	6.2	8.8	—0.1	—0.2	—0.1					Метилциклогексан, циклогексан [12]
Экзо-Me ^b	10.1	6.9	6.8	0.2	—0.7		0.9				2-Эндо-3-экзо-диметилнорборнан, 2- эндо-метилнорборнан [13]
Транс-2-CH ₂ OH	1.3	12.0	4.9	—1.1	0.1	0.1	—3.3	—0.3	0.1		(III), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]геп- тан [8]
CH ₂ OH ^a	3.3	14.1	3.3	—0.5	0.2	—0.5					Оксиметилциклогексан, циклогек- сан [12]
Экзо-CH ₂ OH ^b	4.1	14.7	1.1	0.0	—0.9		0.4				Оксиметилнорборнан, норборнан [13]
Транс-2-CH ₂ O ₂ CC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>n</i>	1.5	9.0	4.7	—1.9	—0.2	0.2	—2.7	—0.3	—0.1		(IV), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]геп- тан [8]
Цис-2-Me	7.2	10.7	10.5	1.2	0.5	—0.2	7.5	2.8	1.6		(VI), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]геп- тан [8]
Me ^a	8.8	6.2	8.8	—0.1	—0.2		—0.1				Метилциклогексан, циклогексан [12]
Цис-2-CH ₂ OH	2.0	18.9	5.3	0.6	0.5	—0.4	6.6	2.9	1.3		(VII), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]геп- тан [8]
CH ₂ OH ^a	3.3	14.1	3.3	—0.5	0.2		—0.5				Оксиметилциклогексан, циклогек- сан [12]
Гем.-цис-2-Me-анти-2-OH	13.5	49.5	18.3	—0.5	—0.3	—0.8	0.7	3.0	1.0		(XII), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]геп- тан [8]
2-Метилиден	10.8	125.3	10.1	—1.7	—0.5	1.5	0.3	1.4	—0.6		(VIII), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]геп- тан [8]
2-Кето	16.9	186.1	9.1	—4.0	—0.4	2.0	—1.5	1.5	—0.9		(XVI), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]геп- тан [8]
Спиро-2-CH ₂ CH ₂	10.3	—5.8	13.2	—1.2	—0.3	1.9	0.6	1.3	—0.1		(XIII), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]- гептан [8]
Спиро-2-CH ₂ CCl ₂	6.7	8.7	10.1	—1.1	—1.1	1.1	—0.3	1.1	—0.4		(XVI), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]- гептан [8]

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Заместитель	Эффект заместителя, м. д.										Соединения, спектры которых использованы при определении сдвиговых эффектов заместителя
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	
Замещенные 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-оны											
Транс-2-Ме	6.5	1.8	3.6	—0.3	0.3	0.6	—3.4	—0.4	0.2		(V), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гептан-2-он ^B [9]
Цис-2-Ме	7.8	6.6	3.6	0.0	0.9	0.2	1.8	1.7	0.8		(XI), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-он ^B [9]
Замещенные 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ены											
2-Ме	5.3÷5.8	8.0	—7.6	—0.5÷ —1.1	—0.5÷ —1.0	0.1	—1.1÷ —0.5	1.5	0.0		(XVII), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гепт-2-ен [7]
2-CH ₂ CH ₂ OH	4.0÷4.5	9.1	—5.9	—0.6÷ —1.2	—0.6÷ —1.1	0.0	—0.9÷ —0.3	—0.1	0.0		(XVIII), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гепт-2-ен [7]
2-CH ₂ CH ₂ O ₂ CC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>n</i>	3.9÷4.4	7.8	—4.4	—0.5÷ —1.1	—1.1÷ —0.6	0.1	—0.8÷ —0.2	—0.1	—0.1		(XIX), 6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гепт-2-ен [7]
Замещенные транс-пинаны											
10-D	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—0.3	(II), (I)
10-OH	—5.5	7.9	—5.7	—0.5	—0.0	—0.4	0.1	0.0	—0.1	44.2	(III), (I)
10-O ₂ CC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>n</i>	—5.3	4.9	—5.9	—1.3	—0.3	—0.3	0.7	0.0	—0.3	47.7	(IV), (I)
3-Кето	—3.2	17.0	190.6	19.6	—2.7	0.0	5.9	—0.3	—0.5	—6.7	(V), (I)
2,10-Метилиден	3.5	—9.9	2.6	—0.6	—0.4	1.4	4.0	1.6	—0.3	—5.5	(XIII), (I)
Замещенные цис-пинаны											
10-OH	—5.2	8.2	—5.2	—0.7	0.0	—0.2	—0.9	0.1	—0.3	44.5	(VII), (VI)
10-O ₂ CC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>n</i>	—5.1	4.3	—5.4	—3.0	0.2	0.4	—1.2	0.0	—0.5	43.3	(VIII), (VI)
Анти-3-OH	—0.4	10.9	46.6	12.0	0.2	—0.6	—0.2	0.4	—0.6	—2.2	(IX), (VI)
Анти-3-O ₂ CC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>n</i>	—0.8	7.7	51.9	9.2	—0.4	0.6	—0.7	0.5	—1.0	—2.4	(X), (VI)
Анти-2-OH	6.3	38.8	7.8	—1.7	—0.8	—0.6	—6.8	0.2	—0.6	8.4	(XII), (VI)
3-Кето	—3.1	15.2	190.7	18.1	—2.5	0.3	0.2	—1.3	—1.3	—6.2	(XI), (VI)
2,10-Метилиден	3.1	16.5	2.7	—2.4	—0.8	2.1	—6.9	—1.5	—1.7	—6.7	(XIII), (VI)
2,10-Дихлорметилиден	—0.5	—2.0	—0.4	—2.3	—1.6	1.1	—7.8	—1.7	2.0	11.7	(XIV), (VI)

П р и м е ч а н и е. ^а Эффекты заместителя на ядрах ¹³C замещенных циклогексанов. ^б Эффекты заместителя на ядрах ¹³C замещенных норборнанов. ^в Отнесение сигналов при 32.6 и 39.0 м. д. к атомам C⁶ и C⁷ соответственно в спектре 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-3-она, сделанные в работе [9], изменены нами противоположным образом (см. текст).

в транс пинане (I) это взаимодействие реализуется. Высокопольное смещение резонансного сигнала атома C^8 (на 1.3 м. д.) в спектре цис-пинан-3-она (XI) также обусловлено ослаблением пространственного 1.5-взаимодействия между атомами C^8 и C^3 . Незначительная разница ($\Delta\delta < 1.2$ м. д.) величин сдвиговых γ_6 - и γ_7 -эффектов Me, CH_2OH и $CH_2O_2CC_6H_4NO_2$ - n групп в спектрах соединений (XVII—XIX) ряда 6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гепт-2-ена свидетельствует о том, что их атомы C^6 и C^7 располагаются относительно плоскости, в которой находятся атомы $C^{1-3, 10}$, практически симметрично. Это хорошо согласуется с результатами электронографического исследования [4].

Таким образом, из всего вышеизложенного следует, что использование химических сдвигов ядер ^{13}C является весьма целесообразным при конформационном анализе производных 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C соединений (7—20% растворы в $CDCl_3$) получали на спектрометре «WH-90» (22.62 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

Соединения (I, VI) [16], (III, V, VII, IX; XI) [17], (XIII, XIV) [18], (XVIII) [19], (XII) [20], (XVI) [21] синтезировали по известным методикам. Дейтерированное соединение (II) синтезировали из соединения (XV) по методике [22], подвергнув гидролизу полученный при этом миртанилалюминий окисью дейтерия; сложные эфиры (IV, VIII, X, XIX) — из соответствующих спиртов по методике [23]. Соединения (XV, XVII) — коммерческие продукты.

Л и т е р а т у р а

- [1] D. V. Banthorpe, D. Whittaker, Chem. Rev., 66, 643 (1966).
- [2] Г. А. Рудаков. Химия и технология камфары. Лесная промышленность, 13 (1976); В. Л. Антоновский. Органические перекисные инициаторы. Химия, 64 (1972); Л. С. Авакова, Н. И. Скворцова, В. Г. Черкаев, в сб. «Синтетические продукты из канифоли и скипидара». Волго-Вятское книжное изд., 303 (1970).
- [3] E. Sen, R. A. Jones, Tetrahedron, 28, 2871 (1972).
- [4] Б. А. Арбузов, В. А. Наумов, ДАН ССР, 158, 376 (1964).
- [5] Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа, В. И. Лысенков, И. И. Бардышев, ЖОрХ, 15, 1877 (1979).
- [6] F. Bohlmann, R. Zeisberg, OMR, 7, 426 (1975).
- [7] C. M. Holden, D. Whittaker, OMR, 7, 125 (1975).
- [8] E. F. Weigand, H.-J. Schneider, OMR, 12, 637 (1979).
- [9] J. Reisse, C. Piccinni-Leopardi, J. P. Zahra, B. Waegell, J. Fournier, OMR, 9, 512 (1977).
- [10] B. J. Kane, G. Marcelin, S. G. Traynor, J. Org. Chem., 45, 895 (1980).
- [11] G. Englert. Helv. chim. acta, 58, 2367 (1975).
- [12] T. Pehk, E. Lippmaa, OMR, 3, 679 (1971).
- [13] E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova, A. Plate, OMR, 2, 581 (1970).
- [14] J. B. Stothers. Carbon-13 Spectroscopy. AP, N. Y., L., 63 (1972).
- [15] А. С. Шашков, О. С. Чужов. Биоорганическая химия, 2, 437 (1976).
- [16] H. C. Brown, G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 86, 394 (1964).
- [17] G. Zweifel, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 86, 393 (1964).
- [18] J. Graefe, Lam Quang Tranh, M. Mühlstädt, Z. Chem., 11, 304 (1971).
- [19] J. P. Bain, J. Am. Chem. Soc., 68, 638 (1946).
- [20] E. M. Kaiser, C. G. Edmonds, S. D. Grubb, J. W. Smith, D. Tramp, J. Org. Chem., 36, 330 (1971).
- [21] Н. Я. Демьянов, В. И. Нилов, В. В. Вильямс. Эфирные масла, их состав и анализ. Государственное химико-техническое издательство, 80 (1933).
- [22] Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель. Комплексные металлоорганические катализаторы. Химия, Л., 47 (1969).
- [23] М. Горяев, И. Плива. Методы исследования эфирных масел. Изд. АН КазССР, 313 (1962).

Поступило 3 XII 1980

Институт физико-органической химии
Академии наук
Белорусской ССР
Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР