

11. Литвиненко Л. М., Александрова Д. М. Кинетика реакции между анилином и пикрилхлоридом в смесях бензола с карбоновыми кислотами и *o*-нитрофенолом.— Укр. хим. журн., 1960, 26, № 5, с. 621—625.
12. Holleman M., Wilhelmy M. Sur la preparation des dinitrophenols et des dinitronisols, et sur quelques de leurs proprietes physiques.— Res. trav. chim., 1902, 21, p. 432—447.
13. Машенцев А. И. Фторангидриды карбоновых кислот. II. Методы синтеза бензоилфторида и получение бутирилфторида.— Журн. общ. химии, 1945, 15, № 11/12, с. 915—919.

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР

Поступила
28 июня 1982 г.

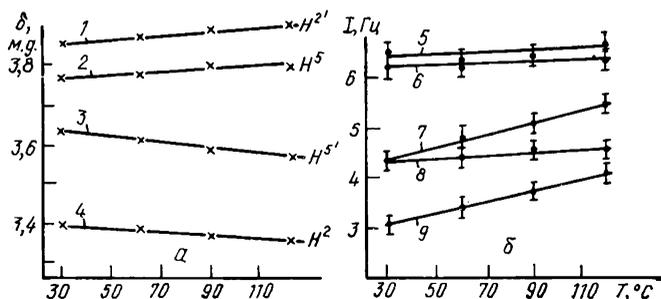
УДК 547.733.07:543.422.25

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРЕ ПМР ТРАНС-3-АЦЕТОКСИ-4-ХЛОРТИОЛАН-1,1-ДИОКСИДА

В. И. Слущкий, З. З. Рожкова, И. Е. Болдескул, Т. Э. Безменова

Известно, что 3,4-дизамещенные тиолан-1,1-диоксида существуют в виде *цис*- и *транс*изомеров. Спектры ПМР некоторых соединений этого ряда описаны в работе [1], где показано, что геминальные α -протоны у пары изомеров, отличающихся ориентацией заместителей, имеют неодинаковые химические сдвиги, а их разность $\Delta\delta$ для *транс*соединений больше, чем для *цис*изомеров. Эта величина зависит также и от заместителя [1]. Поэтому ее использование для определения ориентации заместителей только в одном изомере ограничено.

Необходимо было выяснить возможность использования для этого вицинальных констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), также зависящих от геометрии молекулы. Псевдовращение пятичленного цик-



Зависимость химических сдвигов α -протонов (а) и вицинальных констант спин-спинового взаимодействия кольцевых протонов (б) раствора I в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ от температуры: 1 — $\text{H}^{2'}$; 2 — H^5 ; 3 — $\text{H}^{5'}$; 4 — H^2 ; 5 — $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$; 6 — $^3J_{\text{H}^{2'}\text{H}^3}$; 7 — $^3J_{\text{H}^4\text{H}^{5'}}$; 8 — $^3J_{\text{H}^3\text{H}^4}$; 9 — $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$.

ла усредняет наблюдаемые КССВ [2]. Однако в ряде случаев отмечено значительное преобладание одного либо двух конформеров [3—5], что позволило определить их двугранные углы θ_{HSSH} и относительное количество в растворе. Подобную возможность нельзя было исключить и для 3,4-дизамещенных тиолан-1,1-диоксида.

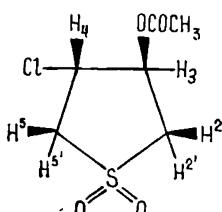
Чтобы проверить это предположение, мы определили изменение вицинальных КССВ кольцевых протонов *транс*-3-ацетокси-4-хлортиолан-1,1-диоксида (I) в различных растворителях и при различных температурах. Полученные при анализе спектров ПМР значения $^3J_{\text{HH}}$ приведены в табл. 1. На рисунке показана температурная зависимость химических сдвигов и вицинальных КССВ соединения I в растворе $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Как видно из табл. 1, $^3J_{\text{HH}}$ кольцевых протонов неодинаковы в различных растворителях. Температурная их зависимость в растворе

(CD₃)₂SO (рисунок, б) и CDCl₃ (табл. 1) показывает, что трансконстанта ³J_{H³H⁴} меняется незначительно. На этом основании можно предположить существование в растворе в основном двух альтернативных конформаций типа «конверт» с выходом атома серы из плоскости цикла. По уравнениям, предложенным в работах [3, 6], были рассчитаны для них ожидаемые значения вицинальных констант (табл. 2). Расчетная величина ³J_{H³H⁴} и характер изменения других КССВ при увеличении доли одного из конформеров в смеси не совпадают с экспериментальными данными (табл. 1, рисунок, б). Этот факт мы объясняем присутствием в растворе в сравнимых количествах более двух конформеров, то есть псевдобрашением молекулы соединения I.

Таблица 1

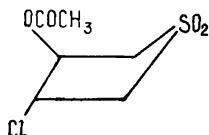
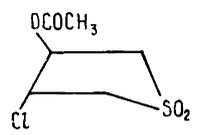
Константы спин-спинового взаимодействия кольцевых протонов транс-3-ацетокси-4-хлортиолан-1,1-диоксида, Гц

Соединение	Растворитель	T, °C	³ J _{H³H³}	³ J _{H²'H³}	³ J _{H³H⁴}	³ J _{H⁴H⁵}	³ J _{H⁴H⁵'}
	CDCl ₃	23	2,6	6,1	4,1	6,3	3,7
	CDCl ₃	60	3,4	6,4	4,4	6,5	4,5
	(CD ₃) ₂ SO	20	3,5	5,5	4,5	6,6	4,5
	(CD ₃) ₂ CO	23	3,1	6,5	4,4	6,5	4,6

Кроме ³J_{H³H⁴} от температуры заметно зависят также химические сдвиги α-протонов 1,1-диоксотиоланового цикла (табл. 1, рисунок, а). Однако в отличие от КССВ между их изменениями в CDCl₃ и (CD₃)₂SO нет соответствия. Так, химические сдвиги протонов H² и H^{2'} в растворе CDCl₃ при 23 и 60° остаются неизменными, а у протонов H⁵ и H^{5'} они составляют соответственно 3,66 и 3,38 м. д. при 23° и 3,65 и 3,40 м. д. при 60. Это расхождение мы объясняем сравнимыми по величине эффектами специфического или неспецифического взаимодействия с растворителем и изменения конформации молекулы.

Таблица 2

Расчетные значения вицинальных констант спин-спинового взаимодействия кольцевых протонов конформеров транс-3-ацетокси-4-хлортиолан-1,1-диоксида, Гц

Конформер	³ J _{H³H³}	³ J _{H²'H³}	³ J _{H³H⁴}	³ J _{H⁴H⁵}	³ J _{H⁴H⁵'}
	0,2*	4,9	1,9	9,7	8,2
	1,4**	6,0	1,7	8,7	7,9
	7,2*	9,8	1,9	5,5	0,2
	7,3**	9,0	1,7	6,5	1,6

* По уравнению [3]; ** по уравнению [6].

Таким образом, растворы I характеризуются сложным конформационным равновесием, что не позволяет делать выводы об ориентации β-заместителей в диоксотиолановом цикле на основании значений вицинальных КССВ. Показано, что разность химических сдвигов геми-

нальных α -протонов заметно зависит от температуры и от растворителя.

ПМР-спектры растворов I сняты на спектрометрах «Tesla BS-487B» (80 МГц) и «Bruker WP-200». Химические сдвиги и КССВ раствора I в CDCl_3 определены расчетом спектра на ЭВМ БЭСМ-6 по итерационной программе. Остальные спектры анализировали в приближении двух спиновых систем АВХ.

1. *Спектры ПМР и структура 3,4- и 2,5-дизамещенных сульфоланов* / Л. В. Спирихин, Р. А. Садыков, Б. В. Флехтер и др.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 5, с. 1029—1033.
2. *Самитов Ю. Ю.* Применение спектроскопии ЯМР для изучения пространственной структуры гидрированных гетероциклов. II. Конфигурация и конформации гетероциклов.—Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 11, с. 1443—1470.
3. *Stereochemistry of organophosphorus compounds, XVI. Configuration and conformation of 2-substituted 2-oxo(thio)-3-phenyl-5-methyl-1,2,3-oxazaphospholidines. Applications of ^1H NMR, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ shifts and LCAO MO EHM calculations for stereochemical study. Modified Karplus type function for $^3J_{\text{HH}}$ in heteroatomic moieties* / Yu. Yu. Samitov, A. A. Mushina, R. M. Aminova et al.—Org. Magn. Res., 1980, 13, N 3, p. 163—171.
4. *Спектры ЯМР-Н, конфигурация и конформации 2-моно и 2,4-дизамещенных 1,3-диоксоланов* / Д. Торклер, Ф. Х. Каратаева, Ю. Д. Самитов, В. Г. Кульневич.—Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 12, с. 1613—1617.
5. *Barbarella G., Garbesi A., Fava A.* Conformational analysis of the thiolane ring system. II. Proton magnetic resonance spectra and base-catalyzed H—D exchange of sulfonium cations and sulfoxides derived from 3,3-dimethylthiolane and trans-2-thiahydrindan.—J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 20, p. 5883—5889.
6. *Haasnoot C. A. G., de Leeuw F. A. A. M., Altona C.* The relationship between $^3J_{\text{HH}}$ and electronegativity of substituents. I. An empirical generalization of the Karplus equation.—Tetrahedron, 1980, 36, N 19, p. 2783—2792.

Отделение нефтехимии Института
физико-органической химии и углеродной химии АН УССР
Институт органической химии АН УССР

Поступила
17 августа 1982 г.