

**INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"  
TIMISOARA**

**Derivați cu caracter de alcooli,  
esteri și eteri ai 1,3-dioxolanului  
și ai 1,3-dioxanului.**

**(Teză de doctorat)**

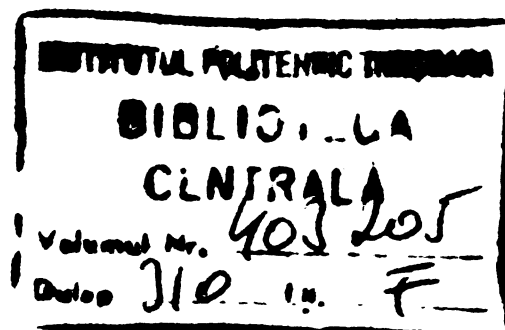
**autor: ing. Traian Chirilă**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

**conducător științific:**

**Prof. em. cons. Dr. doc. G. OSTROGOVICH  
Membru coresp. al Academiei R.S.**

**1980**



# Introducere

Istoricul compușilor heterociclici care fac obiectul acestei lucrări este legat la începuturile sale de numele lui Liebig. În 1832, marele chimist a publicat cea dintâi sinteză a cloralului<sup>1</sup>; în cursul experimentelor pe care le-a efectuat cu noul compus, a constatat că la tratarea acestuia cu acid sulfuric, ia naștere un compus asemănător cu cloralul, dar insolubil în apă, pe care îl denumește "cloral insolubil". Puțin mai târziu, Städeler a reluat cercetările și a arătat<sup>2</sup> că cloralul insolubil este un nou compus, denumindu-l "cloralidă". Cloralidele au suscitat interes<sup>3</sup>; Wallach a elucidat structura lor, arătând că sînt în realitate 1,3-dioxolan-4-one<sup>4,5</sup> și punînd bazele studiului lor. Ipoteza sa asupra formării cloralidelor din cloral și acid sulfuric nu a fost încă contrazisă<sup>6</sup>, iar studiile moderne<sup>7</sup> au confirmat structura propusă încă în 1875.

Compușii menționați sînt de fapt 4-oxo derivați ai acetalilor ciclici. Sinteza primului compus cu un ciclu "pur" acetalic a fost realizată în 1861 de către Wurtz<sup>8</sup>, care, în intenția de a obține polietilenalcooli, a efectuat reacția dintre acetaldehidă și etilen-glicol. După încălzire îndelungată, în condiții aparent necatalitice, s-a constatat formarea apei și a unui compus fără funcțiune alcoolică. Deși nu a putut preciza structura noului compus, Wurtz a intuit natura sa eterică, denumindu-l "etilen-etiliden-oxid"; în realitate, era vorba de 2-metil-1,3-dioxolan. Puțin timp mai târziu, Harnitzky și Menshutkin<sup>9</sup> au ajuns la concluzia că din alcooli polihidroxilici și compuși carbonilici se formează acetali (cetalii) ciclici și apă.

(A)cetalii ciclici penta- și hexatoxici, remarcabili prin accesibilitate și stabilitate, au fost ulterior mult studiați de către

chimiști de seamă, ca: E. Fischer, Verley, Tollens, Delépine, Böseken, Hibbert, Carothers, Newman, Salomaa, Eliel și alții. La noi în țară, profesorii D. Rădulescu și I. Tănăsescu au dedicat o parte din vasta lor operă științifică chimiei acetalilor ciclici.

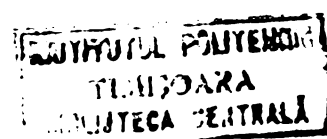
Studiul (a)cetalizării ciclice a fost impulsionat de folosirea ei ca reacție de protejare a grupelor carbonil sau hidroxil în diverse sinteze și în cercetarea structurii hidraților de carbon și a stereoizilor. De asemenea, produsele acestei reacții și-au găsit utilizări în domenii teoretice (analiza conformațională a ciclurilor) și domenii practice extrem de variate.

Deși (a)cetali ciclici penta- și hexaatomici (1,3-dioxolani și 1,3-dioxani) au fost mult investigați, s-a considerat că există numeroase aspecte ce permit încă cercetări. În lucrarea de față, s-a urmărit să se aducă contribuții în direcția sintezei și caracterizării structurale prin metode spectrometrice a unor derivați din această clasă (noi sau deja raportați), precum și în studiul utilizării unor astfel de compuși în domeniul prelucrării compuşilor macromoleculari (solvenți și plastifianți).

\*\*\*

Autorul aduce mulțumiri Profesorului emerit dr. doc. George Ostrogovich, membru corespondent al Academiei R.S.R., care a încurajat aceste cercetări și a oferit teren favorabil desfășurării lor, atât printr-o îndrumare competentă, cât și prin acordarea — în spiritul unui înalt discernământ profesional — deplină libertăți de concepție asupra tezei.

Pentru prilejul, oferit în nenumărate cazuri, de a efectua experimente în laboratoarele Catedrei de Chimie Organică, autorul își exprimă de asemenea recunoștința față de cadrele științifice care activează în aceste laboratoare.



# CUPRINS

1. ACETALI (CETALI) CICLICI PENTA- SI HEXAATOMICI.	
PREZENTARE GENERALA .....	1
1.1. Nomenclatură .....	1
1.2. Privire sistematică asupra metodelor de sinteză .....	2
1.2.1. Aditii și substituții nucleofile între alcoolii polihidroxicilici sau alți compuși și grupele carbonilice ca atare sau modificate .....	2
1.2.1.1. Sinteza din compuși carbonilici și alcooli polihidroxicilici .....	2
1.2.1.2. Sinteza din aldoxime și alcooli polihidroxicilici.	10
1.2.1.3. Sinteza din compuși carbonilici și halchidrine.	10
1.2.1.4. Sinteza din compuși carbonilici și alchilenoxizi .....	10
1.2.1.5. Sintezele din ortoesteri .....	11
1.2.1.6. Sintezele din acetali (cetalii) .....	12
1.2.2. Aditii la compușii nesaturați .....	13
1.2.2.1. Aditia la dubla legătură .....	13
1.2.2.1.1. Reacția Prins .....	13
1.2.2.1.2. Sinteza din vinileteri și glicoli .....	14
1.2.2.1.3. Sintezele din acetat de vinil .....	14
1.2.2.1.4. Sinteza din $\beta$ -clorvinilcetone .....	15
1.2.2.2. Aditia la tripla legătură .....	15
1.2.2.2.1. Aditia alcoolilor polihidroxicilici la alchîn .....	15
1.2.2.2.2. Sinteza din alcoolii $\alpha$ -acetilurici și compuși carbonilici .....	15
1.2.3. Substituții nucleofile cu grup alcoolil .....	15
1.2.3.1. Sinteza din dihalometani și alcoolii polihidroxicilici .....	15
1.2.3.2. Sinteza din dihalometani și compuși stanielici .....	16
1.2.4. Condensări ale compușilor carbonilici .....	16
1.2.4.1. Dimerizarea hidroxialdehidelor .....	16
1.2.4.2. Trimerizarea aldehidelor .....	16
1.2.5. Alte reacții în care se formează 1,2-dioxolani și/sau 1,3-dioxani .....	17

1.3.	Stereochimia heterociclurilor penta- și hexaatomice 1,3-dioxigenate saturate .....	18
1.3.1.	Stereochimia 1,3-dioxolanilor .....	18
1.3.2.	Stereochimia 1,3-dioxanilor .....	23
1.4.	Importanța 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor în chimia organică. Privire generală asupra utilizărilor .....	27
2.	CONTRIBUTII ORIGINALE LA STUDIUL SINTEZEI SI STRUCTURII UNOR DERIVATI AI 1,3-DIOXOLANULUI SI AI 1,3-DIOXANULUI..	31
2.1.	Sinteza și caracterizarea unor 1,3-dioxolani hidroxilați .....	31
2.1.1.	Aspecte ale acetalizării și cetalizării glicerinei .....	31
2.1.2.	4-Hidroxitetil-1,3-dioxolani derivați de la glicerină. Sinteza și caracterizare .....	33
2.1.3.	Analiza structurală prin spectrometria de vibrație- rotație a 1,3-dioxolanilor sintetizați..	46
2.1.4.	Analiza structurală prin spectrometria de rezonanță magnetică protonică a 1,3-dioxolanilor sintetizați .....	51
2.1.4.1.	2,3-Dimetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanul. Analiza sistemului $X_3AA'X_3'$ .....	51
2.1.4.1.1.	Acetalizarea (cetalizarea) 2,3-butandiolului ...	51
2.1.4.1.2.	Analiza spectrului RMP al 2,3-dimetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanului .....	53
2.1.4.1.3.	Rezultate și discuții. Aspecte conformaționale..	55
2.1.4.2.	2-Metil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanul. Analiza sistemului AM .....	59
2.1.4.2.1.	Considerații preliminare .....	59
2.1.4.2.2.	Analiza spectrului RMP al 2-metil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanului .....	61
2.1.4.3.	Concluzii în urma analizei RMN a spirodioxolanilor .....	65
2.1.4.4.	1,4-Dioxaspiro [4,5] decani 2-substituiți. Sisteme de cuplare de cinci spini .....	66
2.1.4.4.1.	Analiza spectrelor RMP .....	67
2.1.4.4.1.1.	2-Acetoximetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanul .....	67
2.1.4.4.1.2.	2-Clometil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanul .....	71
2.1.4.4.1.3.	2-Hidroxitetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanul .....	72
2.1.4.4.2.	Concluzii asupra conformației moleculare. Orientarea grupei $CH_2Y$ .....	73

2.1.4.4.3.	Studiul spectrelor RMP cu reactivi de deplasare chimică .....	79
2.1.4.4	4. Concluzii generale .....	82
2.1.5.	Studiul legăturilor de hidrogen intramoleculare în 4-hidroximetil-1,3-dioxolani sintetizați....	83
2.1.5.1.	Legături de hidrogen intramoleculare. Problema bifurcării legăturilor de hidrogen .....	83
2.1.5.2.	Legături de hidrogen intramoleculare în 4-hidroximetil-1,3-dioxolani și investigarea lor .....	84
2.1.5.3.	Cercetări prin spectrometria de vibrație- rotație asupra legăturilor de hidrogen intramoleculare în 2-hidroximetil-1,4-dioxaspiro[4,5]decan și 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan ....	86
2.2.	Sinteza și caracterizarea unor esteri care conțin heterociclul 1,3-dioxolanic .....	92
2.2.1.	Privire sistematică asupra posibilităților de sinteză .....	92
2.2.2.	Esterificarea 4-hidroximetil-1,3-dioxolanilor sintetizați .....	94
2.2.2.1.	Spectre de vibrație- rotație .....	96
2.2.2.2.	Investigații prin spectrometria RMP asupra unor aspecte conformaționale .....	98
2.2.3.	Sinteza și caracterizarea unor 2-carboalcoxi- metil-1,3-dioxolani .....	100
2.2.3.1.	Scurtă privire asupra ciclodehidrogenării cetoeste- rilor. Sinteza 2-carboalcoximetil-1,3-dioxola- nilor .....	100
2.2.3.2.	Investigații spectrometrice asupra structurii esterilor sintetizați .....	103
2.3.	Sinteza și caracterizarea unor 1,3-dioxani hidroxilați .....	112
2.3.1.	Aspecte ale acetalizării și cetalizării trimetilolpropanului .....	112
2.3.2.	5-Etil-5-hidroximetil-1,3-dioxani. Sint și caracterizare .....	112
2.3.2.1.	Sinteza unor 1,3-dioxani din trimetilolpropan și compuși carbonilici .....	112
2.3.2.2.	Spectre de vibrație- rotație .....	113
2.3.2.3.	Analiza prin spectrometria RMP asupra conformaționale .....	116
2.3.2.3.1.	Considerații asupra structurii problemei .....	116

2.3.2.3.2.	Analiza spectrelor RMP și concluzii asupra conformației 1,3-dioxanilor sintetizați .....	117
2.3.2.4.	Absența legăturilor de hidrogen intramoleculare în 5-hidroximetil-1,3-dioxanii sintetizați. Cercetări prin spectrometria IR .....	137
2.4.	Derivați cu caracter de ester ai 2-izopropil- 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanului .....	142
2.4.1.	Considerații asupra eterificării 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor cu substituenți hidroxilați...	142
2.4.2.	Sinteza unor eteri ai 2-izopropil-5-etil- 5-hidroximetil-1,3-dioxanului .....	142
2.4.3.	Spectre de vibrație- rotație ale esterilor sintetizați .....	144
2.4.4.	Analiza spectrelor RMP ale esterilor sintetizați.	146
3.	CERCETARI ASUPRA UNOR DIRECTII DE UTILIZARE A 1,3-DIOXOLANILOR SI 1,3-DIOXANILOR .....	151
3.1.	1,3-Dioxolani și 1,3-dioxani ca solvenți pentru compuşii macromoleculari .....	151
3.1.1.	Stadiul actual al problemei .....	151
3.1.2.	Proprietățile de solvenți ale unor 1,3-dioxolani și 1,3-dioxani obținuți din isobutiraldehidă ..	153
3.1.2.1.	Premisele cercetărilor efectuate .....	153
3.1.2.2.	Sinteză .....	155
3.1.2.3.	Proprietăți .....	156
3.1.2.4.	Încercări ca solvenți și diluanți pentru materialele peliculogene .....	156
3.1.2.5.	Folosirea 2-izopropil-1,3-dioxolanului în amestecurile dizolvante pentru compozițiile adezive pe bază de cauciuc policloroprenic și elastomeri poliuretanic .....	159
3.2.	1,3-Dioxolani ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil) .....	164
3.2.1.	Stadiul actual al problemei .....	164
3.2.2.	Încercări preliminare cu alii compuși sintetizați zați .....	166
3.2.3.	Proprietățile tehnologice ale unor 1,3-dioxolani în compoziții de PVC .....	167
3.2.4.	Studiul prin termogravimetrie a stabilității termice a PVC plastifiat cu 1,3-dioxolani .....	169

4. PARTEA EXPERIMENTALA .....	173
4.1. Materii prime, auxiliari și solvenți .....	173
4.2. Sinteze .....	175
4.3. Determinarea maselor moleculare .....	184
4.4. Determinarea volumetrică a unor grupe funcționale .....	185
4.5. Reprezentarea spectrelor NMR calculate .....	185
5. CONCLUZII .....	190

## B I B L I O G R A F I E

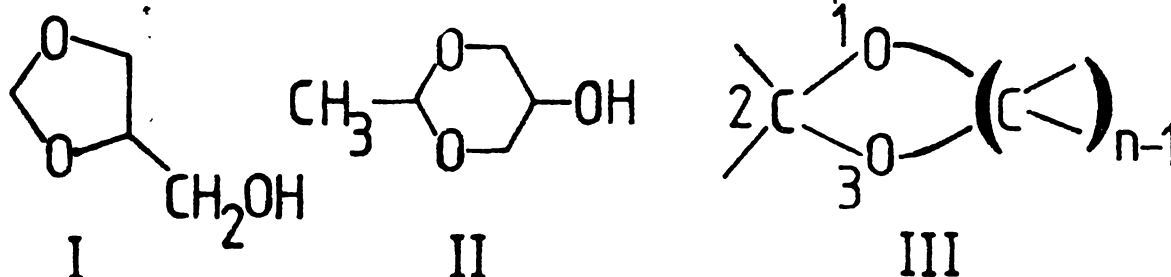


# 1. ACETALI (CETALI) CICLICI PENTA- ȘI HEXAATOMICI (1,3-DIOXOLANI ȘI 1,3-DIOXANI).

## PREZENTARE GENERALĂ.

### 1.1. Nomenclatură

Pînă la apariția regulilor IUPAC, nomenclatura (a)cetalilor ciclici era neunitară și inconsecventă. Acești compuși erau considerați deopotrivă eteri, acetali sau "dioxizi" și denumiți în consecință, ceea ce a creat multe ambiguități. De exemplu, acetalul I era denumit în manualul Beilstein în trei moduri: glicerină- $\alpha, \beta$ -metileneter,  $\alpha, \beta$ -



metilenglicerină sau  $\alpha, \beta$ -formal al glicerinei. Cu timpul, a rămas aproape exclusiv în uz procedeul de nomenclatură conform căruia se păstrează în denumire numele nealterat al compusului polihidroxic părinte iar restul provenit din compusul carbonilic se consideră radical bivalent de tip "iliden", înglobînd și atomul de carbon endociclic. Astfel, acetalul I este 1,2-O-metilen-glicerină, iar II este 1,3-O-etiliden-glicerină. Acest tip de nomenclatură a avut o mare extindere și se mai folosește încă în chimia hidroxi-carbon.

Nomenclatura actuală are la bază natura heterociclică a (a)cetalilor ciclici, care din acest punct de vedere sînt 1,3-dioxacetalcani (III). Pentru primii opt compuși din serie, IUPAC a stabilit<sup>10,11</sup>, pe baza sistemului Hantzsch-Widman<sup>12</sup> extins, denumiri uzuale care sînt exclusiv folosite în momentul de față (Tab.1).

Cu excepția chiar a ciclurilor de cinci (n=3) și șase (n=4) atomi, silabele care denotă mărimea celorlalte cicluri decît din denumirile în limba greacă ale cifrelor corespunzătoare: "tri" din tri, "tetra" din tetra, "hepta" din hepta, etc. Ciclurile cu mai mult de zece atomi se denumesc în continuare: 1,3-dioxaciclohexan, 1,3-dioxaciclo-dodecan, etc.

Conform deci nomenclaturii IUPAC, acetalul I este 4-(1,3-dioxol-2-yl)metil-

1,3-dioxolan, iar II este 2-metil-5-hidroxi-1,3-dioxan.

Incepînd cu  $n=3$ , heterociclurile (a)cetalice au corespondenți și în seria nesaturată. Cînd este necesar să se evidențieze acest aspect, 1,3-dioxolanul și 1,3-dioxanul pot fi denumiți, respectiv, 4,5-dihidro-1,3-dioxol și 4,5-dihidro-1,3-dioxin.

Tab.1. Denumirile uzuale IUPAC ale acetalilor ciclici nesubstituiți de formulă generală  $C_nH_{2n}O_2$  ( $n \geq 1$ ), cu pînă la zece atomi în ciclu (inclusiv).

n	Număr de atomi în ciclu	D e n u m i r e
1	3	1,3-dioxiran
2	4	1,3-dioxetan
3	5	<u>1,3-dioxolan</u>
4	6	<u>1,3-dioxan</u>
5	7	1,3-dioxepan
6	8	1,3-dioxocan
7	9	1,3-dioxonan
8	10	1,3-dioxecan

In sfîrșit, se mai pot menționa denumirile cu caracter particular, rar utilizate și nerecomandate, de "cetonide" pentru cetalii ciclici și de "acetonali" pentru cetalii ciclici ai acetonei.

## 1.2. Privire sistematică asupra metodelor de sinteză

Nici una dintre lucrările consacrate chimiei 1,3-dioxolanilor și/sau 1,3-dioxanilor<sup>6,13-15</sup> nu descriu toate reacțiile în care astfel de compuși pot lua naștere. În urma studiului literaturii, au fost depistate aprox. 40 de asemenea reacții. Dintre acestea, relativ puține pot fi considerate procedee de sinteză și folosite ca atare, din cauza selectivității și randamentelor scăzute, precum și a dificultăților ce apar la realizarea lor. Ca urmare, vor fi discutate mai departe numai reacțiile care cu adevărat servesc la obținerea 1,3-dioxolanilor și/sau 1,3-dioxanilor. Celelalte vor fi doar menționate.

Majoritatea reacțiilor de sinteză sînt comune ambelor cicluri. Specificitatea exclusivă a unei reacții față de unul din cicluri va fi semnalată la locul potrivit.

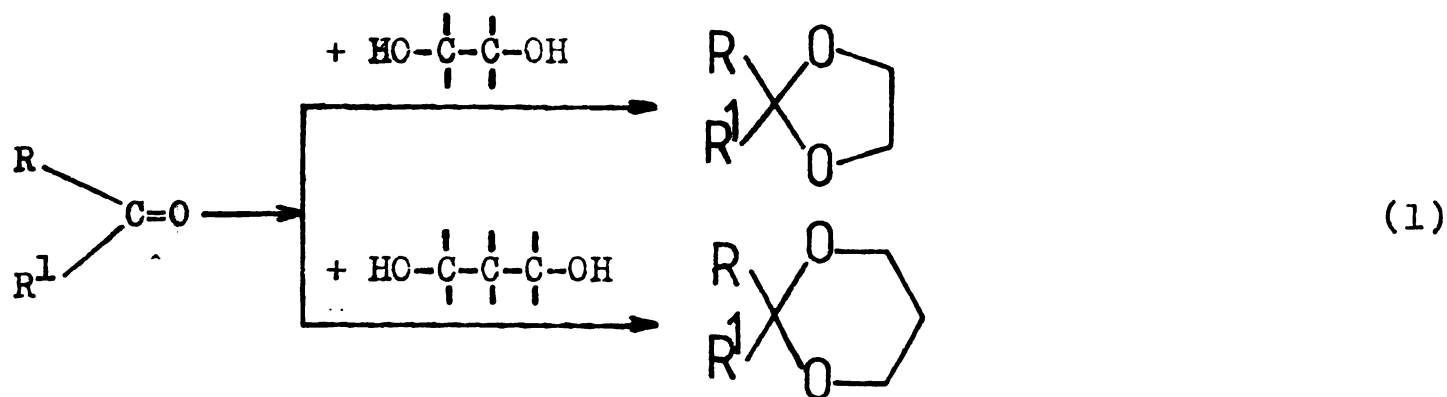
### 1.2.1. Aditii și substituții nucleofile între alcoolii polihidroxilici sau alți compuși și grupele carbonilice ca atare sau modificate

Prin numărul mare de variante sintetice pe care îl prezintă și prin posibilitățile facile de realizare a acestora, grupa de reacții denumită în titlu apare ca cea mai importantă pentru obținerea 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor.

#### 1.2.1.1. Sinteza din compuși carbonilici și alcoolii polihidroxilici

Ca în seria aciclică, această metodă este cea mai veche și

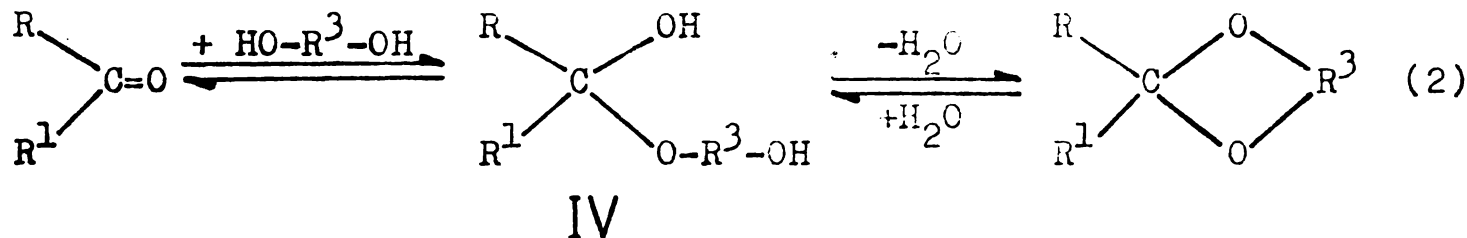
în seria cică, constând în reacția directă dintre compușii carbonilici și alcoolii polihidroxicilici. Secvențele 1,2-dihidroxicilice vor genera 1,3-dioxolani, iar cele 1,3-dihidroxicilice vor duce la 1,3-dioxani (Ec.1).



Comportarea chimică a aldehydelor și cetonelor este evident guvernată de grupa carbonil, a cărei principală funcțiune este de a furniza un centru pentru adiția nucleofilă, lucru realizabil datorită tendinței electrónegative a oxigenului comparativ cu a carbonului de care este legat. (A)cetalii sînt produsele unei asemenea adiții.

Mecanism:

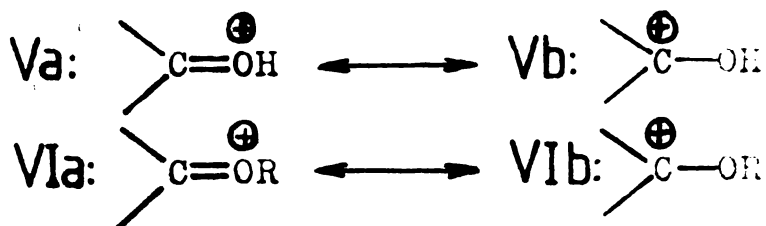
Schema generală de (a)cetalizare cică este redată prin Ec.2. În prima fază, reacția constă într-un echilibru în mediu alcoolic al



compusului carbonilic cu semi(a)cetalul IV.

Formarea semi(a)cetalilor este un exemplu tipic de cataliză generală prin acizi și baze<sup>16</sup>. Cataliza prin baze este similară cu cea implicată în hidratarea compușilor carbonilici.

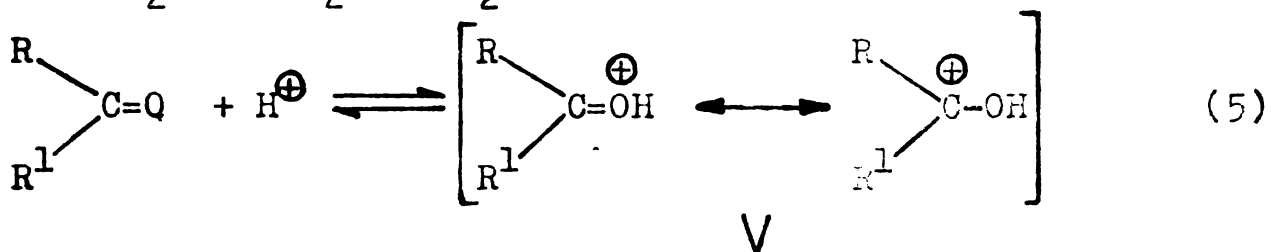
Deși, în mod surprinzător, există foarte puține studii cinetice și mecanistice asupra (a)cetalizării<sup>17-20</sup>, mecanismul este cunoscut în mare măsură, în special datorită volumului foarte mare de lucrări dedicate reacției inverse și reversibile - hidroliza<sup>21-26</sup>. Concluzia acestor investigații este că speciile intermediare esențiale în formarea și hidroliza (a)cetalilor sînt ionii de oxeniu Va și VIa,



mezomeri cu ionii de carbeniu Vb, respectiv VIb<sup>19, 27-29a, 30, 31a, 32a</sup>. Speciile V și VI fac parte din clasa carbocationilor stabilizați prin

heteroatom (stabilizare internă)<sup>32b</sup>. Intrucît formarea acestor specii constituie etapa determinantă de viteză atît în hidroliza<sup>25,26,33a,34</sup> cît și în metanoliza (a)cetalilor<sup>35</sup>, s-a extins concluzia<sup>29a</sup> și în cazul formării lor. După cum se va arăta, problema nu este însă atît de simplă.

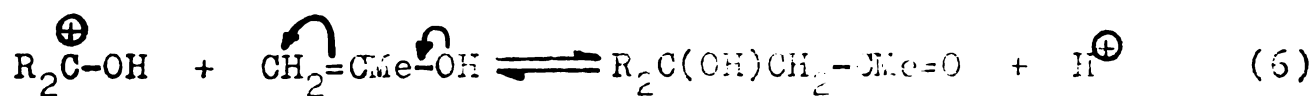
Formarea semi(a)cetalilor în cataliză acidă debutează printr-un preechilibru de protonare, care poate implica, în principiu; fie alcoolul (Ec. 3 și 4; pentru a nu incomoda înțelegerea proceselor, în această fază se ia în considerare participarea unui alcool mono-hidroxic), fie compusul carbonilic (Ec.5).



Următoarele rezultate infirmă posibilitatea ca echilibrele (3) și (4) să constituie etapa inițială:

a. Un astfel de debut presupune evident formarea semi(a)cetalului fără scindarea legăturii originale, C=O, ceea ce contravine rezultatelor lui Stasiuk și colab.<sup>36</sup>, care, din aldehide cu conținut îmbogățit în <sup>18</sup>O și alcooli, au obținut numai acetali cu conținut izotopic normal și H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

b. Specia V este foarte reactivă, mult mai aptă de a adăuga nucleofili decît carbonilul original<sup>29a,30,32a</sup>. Ingold a arătat<sup>37</sup> că în mediu protonant, prima etapă în reacțiile compușilor carbonilici trebuie să fie transformarea lor în ioni de tip V, care sînt atît de electrofili încît pot substitui hidrogenul din enoli:

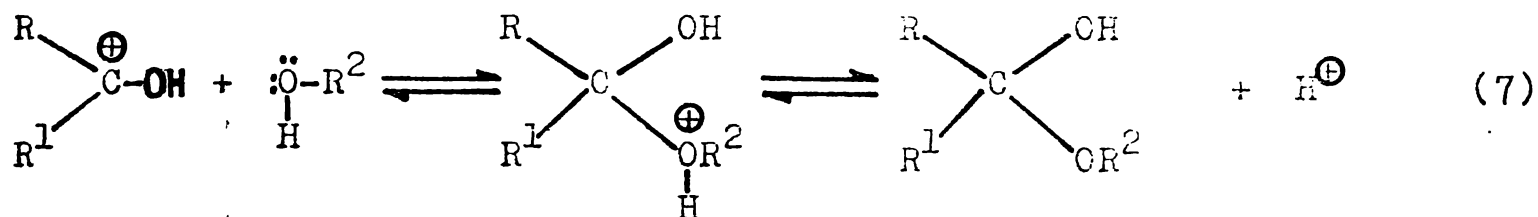


c. Pe baza unor observații ale lui Kastle și colab.<sup>38</sup> în legătură cu comportarea grupei carbonil, Lapworth și colab.<sup>39</sup> au arătat că în mediu acid, compușii care conțin grupa carbonil prezintă o mare tendință de a genera ioni de tip V și VI, proces care în cadrul reacțiilor de formare a derivaților R<sub>2</sub>C(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> facilitează enorm eliminarea unor grupe  $\oplus OH_2$  sau  $\oplus OHR$  ca molecule neutre, în comparație cu eliminarea anionilor corespunzători. Cum în reacția de (a)catalizare singurii catalizatori eficace sînt acizii, s-a conchis logic<sup>1</sup> că rolul lor este de a furniza protoni pentru formarea ionilor V, VI.

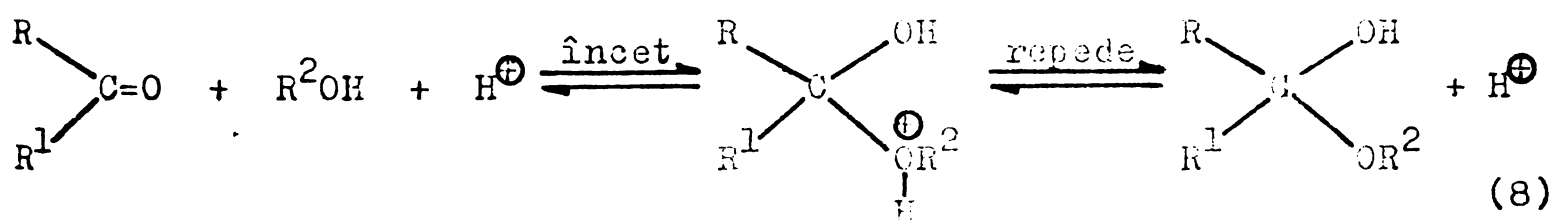
d. Lienhard și Jencks<sup>40</sup> au dovedit că la formarea semitioacetililor  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{SR})$ , prima etapă este un preechilibru de protonare a aldehidei și nu a tiolului.

Deși concentrațiile ionilor de oxoniu (carbeniu) formați prin protonare (Ec.5) sînt foarte mici, viteza cu care ei reacționează în etapa următoare poate fi foarte mare<sup>40</sup>. Concentrații mai mari ale acestor specii pot fi realizate numai la acidități foarte mari<sup>41</sup>.

Stabilindu-se astfel că etapa de debut a formării semi(a)cetalilor este echilibrul (5), procesul se va desfășura în continuare astfel:



Bender<sup>16</sup> a atras atenția asupra faptului că pentru formarea semi(a)cetalilor, procesul reversibil corespunzător - hidroliza, în care etapa determinantă de viteză este indiscutabil formarea ionului V ulterior preechilibrului mai rapid de protonare, nu este modelul cel mai adecvat pentru investigațiile mecanistice. În vreme ce hidroliza (a)cetalilor este o reacție catalizată specific prin acizi ("prin ioni de hidrogen"<sup>33a</sup>; "prin ioni de oxoniu"<sup>16</sup>), formarea semi(a)cetalilor este catalizată general prin acizi și baze. Etapa lentă în cazul din urmă este mai complicată, întrucît nu constă numai din transferul de proton singur (așa cum se întîmplă de obicei în cataliza generală prin acizi), ci în realitate este constituită din transferul de proton și aditia alcoolului concertate<sup>16</sup>(Ec.8).

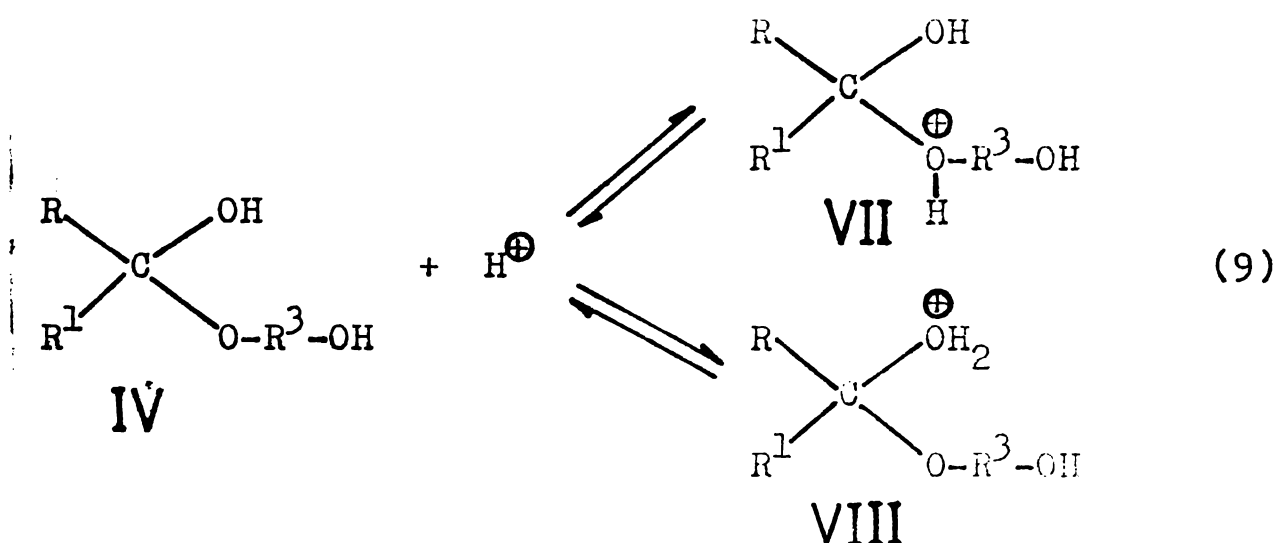


În faza a doua, semi(a)cetalul reacționează cu încă o moleculă de alcool. Reacția admite numai cataliză specifică prin acizi, întrucît intermediarul esențial al reacției se formează numai în mediu protonant iar etapa determinantă de viteză nu este - după cum se va vedea - protonarea. Spre deosebire de formarea (a)cetalilor aciclici, formarea celor ciclici nu necesită în a doua fază prezența a unei molecule de alcool, deoarece al doilea hidroxil necesar preexistă în diolul implicat.

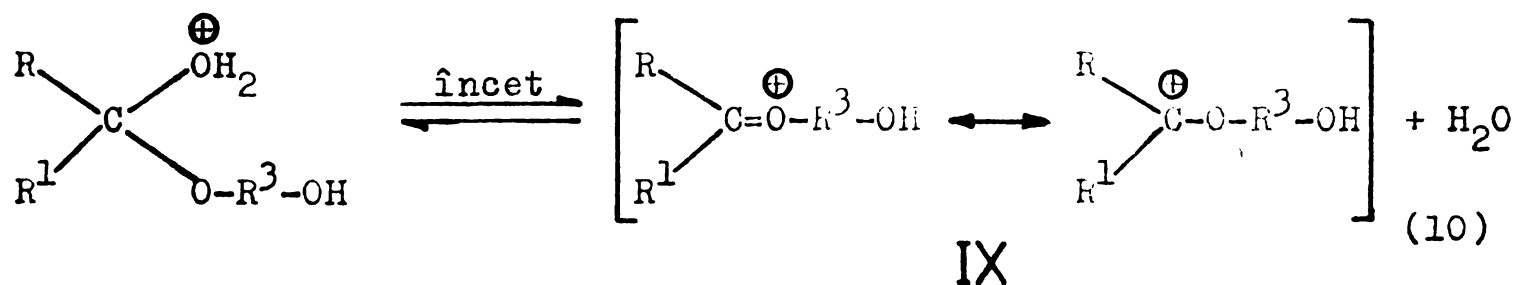
În această fază, semi(a)cetalul reacționează cu alcool (el este de fapt un eter-alcool), avînd ca partener un alt alcool. Reacția

decurge ca o substituție  $S_N1$  prin ioni de carbeniu (oxoniu), care are drept rezultat formarea unui eter - (a)cetalul<sup>29a</sup>. Procesul debutează printr-un echilibru de protonare a semi(a)cetalului. Dacă se ia în discuție nu protonarea acestuia, ci a alcoolului partener, rezultă că nu se mai generează ionul de oxoniu (carbeniu). Formarea acestei specii a fost însă clar dovedită în procesul reversibil de hidroliză, care în această fază constituie un model adecvat de studiu<sup>29a</sup>.

Protonarea poate urma două direcții<sup>28</sup>:



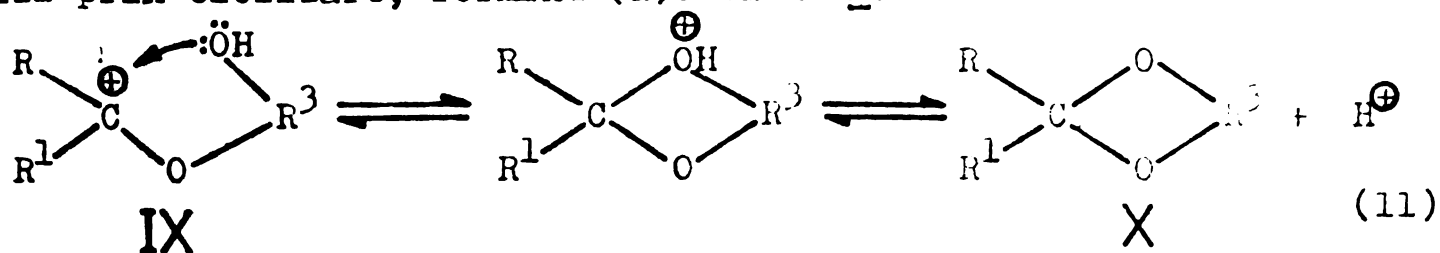
Intermediarul VII poate elimina  $\text{HO}-\text{R}^3-\text{OH}$ , ducând la ionul de oxoniu (carbeniu) V, ceea ce reprezintă reacția inversă formării semi(a)cetalului. Astfel se explică stabilitatea redusă (cu puține excepții) a acestor compuși. Celălalt intermediar posibil, VIII, se poate deshidrata cu formarea unei specii de tip VI, care este ionul de oxoniu (carbeniu) stabilizat IX; aceasta este etapa determinantă de viteză (Ec. 10).



Specia IX poate manifesta două comportări:

-în prezența excesivă a apei conduce la re-formarea lui VIII printr-o reacție de hidroliză;

-în condiții de minimă concentrație a apei în sistem, se deprotonază prin ciclizare, formând (a)cetalul X:



Mărirea randamentului în X se bazează deci pe cele mai bune

metode de a genera intermediarul IX și de a-l expune unor condiții de minimă concentrație de apă și maximă de alcool.

A existat și o altă propunere pentru mecanismul reacției de formare a (a)cetalilor prin adădire nucleofilă<sup>42</sup>, care este în mod vădit inconsistentă.

### Catalizatori:

Reacția descrisă a fost efectuată în prezența unui număr mare de catalizatori acizi. Au fost făcute puține încercări de sistematizare a acestora<sup>13-15,43</sup>.

Primele sinteze raportate<sup>8,9</sup> au fost realizate în "absența" catalizatorilor. În realitate, este sigur că au existat mici cantități de acid organic rezultat prin autoxidarea aldehydelor participante la reacție. Totuși, au fost raportate și mai recent sinteze fără catalizatori acizi<sup>44-47</sup>; mai mult, s-au descris asemenea reacții efectuate fără catalizatori în solvent cu caracter bazic (piridină)<sup>46</sup>, dar din nefericire autorii nu au explicat fenomenul și nici nu au revenit vreodată asupra cercetărilor.

Catalizatorii menționați în literatura de specialitate pot fi clasificați astfel:

a. Acizi protici minerali. Cel mai frecvent au fost folosiți: acidul clorhidric (gaz sau soluție)<sup>48-64</sup>; acidul sulfuric de diverse concentrații<sup>23,48,55,61,64-84</sup> (se menționează că acidul sulfuric este singurul agent în prezența căruia se poate acetaliza cloralul<sup>85-95</sup>, deoarece semiacetalii care iau naștere chiar și în absența catalizatorilor<sup>96</sup> sînt deosebit de stabili și ciclizarea lor în faza a doua este drastic inhibată de grupele triclorometil<sup>97</sup>); acidul fosforic<sup>98-104</sup>; acidul percloric<sup>105</sup>. Acizii minerali se pot impregna pe suporturi solide, ca: piatră ponce<sup>101</sup>, clorură de calciu<sup>104</sup>, silicagel<sup>102</sup>.

b. Acizi protici organici. Acizii arilsulfonici oferă condiții menajante pentru reactanți și sînt ușor accesibili. Acidul p-toluen-sulfonic a fost mult folosit<sup>43,45,58,61,64,79,83,84,97,102,103,106-136</sup>, în vreme ce acizii benzensulfonic<sup>75,102</sup> și camforsulfonic<sup>137</sup> s-au bucurat de o utilizare mai redusă. Acizii carboxilici s-au folosit rar; există o singură mențiune<sup>138</sup> asupra acidului oxalic.

c. Acizi Lewis. S-au folosit cu succes următorii: trifluorura de bor (eterată)<sup>119,139</sup>, clorura de aluminiu<sup>140</sup>, clorura ferică<sup>137</sup>, tetraclorura de titan<sup>140,141</sup>, tetraclorura de staniu<sup>140</sup> și clorura de zinc<sup>142</sup>, toate în stare anhidră. Studiile de pînă acum nu permit să se precizeze dacă intră în joc o cataliză specifică (așa cum a sugerat Meerwein în cazul clorurii de zinc<sup>143</sup>) sau dacă intervine descompunerea hidrolitică a acestor săruri, proces care are loc în sistem protoni<sup>19</sup>.

d. Săruri și oxizi. Sulfatii acizi alcalini sînt singurele săruri

a căror activitate catalitică este evident de tip acid și ca urmare au putut fi folosite cu succes<sup>43,144-146</sup>. Deși au fost raportate în calitate de catalizatori clorura de amoniu<sup>147</sup> și clorhidratul piridinei<sup>148</sup>, acțiunea acestora nu a fost explicată. Dintre oxizi, a fost raportată folosirea trioxidului de molibden<sup>140</sup>, dar acțiunea catalitică a acestui compus nu este clară.

e. Rășini schimbătoare de ioni (cationiți). Cationiții puternic acizi s-au dovedit a fi catalizatori foarte buni<sup>43,44,82,113,117,149-157</sup>. O perfecționare a folosirii lor constă în asocierea cu agenți deshidratanti ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , etc.)<sup>158</sup>.

f. Aluminosilicați naturali activați, ca de exemplu montmorillonitul<sup>159</sup>.

Există și o mențiune<sup>160</sup> asupra folosirii iodului în calitate de catalizator în acetalizarea acetaldehidei cu un diol. Ca și în alte cazuri menționate, acțiunea catalitică este neclară.

#### Deplasarea echilibrului:

Din discuțiile asupra mecanismului a reieșit necesitatea eliminării apei care se formează în reacție pentru deplasarea favorabilă a echilibrului în sensul formării (a)cetalului. În acest scop, se preferă eliminarea apei sub forma amestecurilor azeotrope cu unul din reactanți (introdus în exces) sau cu produsul reacției. Există foarte multe variante, determinate de presiunile de vapori ale componentelor sistemului și de posibilitățile de azeotropie. În unele cazuri, pot folosi agenți deshidratanti care captează apa de reacție; nu mai sînt necesari solvenți inerți sau excese mari ale unuia din reactanți. Agentul deshidratant se introduce în cantități mult mai mari decît catalitice. Astfel, sulfatul cupric a devenit uzual pentru sinteza cetalilor acetonei<sup>161-165</sup> și a cetonelor nesaturate<sup>159</sup>. Asocierea lui cu un acid reduce considerabil durata reacției<sup>138</sup>. Sulfatul de sodiu, asociat cu acizi, a condus de asemenea la rezultate satisfăcătoare<sup>23,166-168</sup>. O frecventă utilizare și-a găsit clorura de calciu<sup>61,97,169</sup>. Carbura de calciu, asociată cu agenți tensioactivi, a permis obținerea unor randamente mari<sup>170</sup>. Toate aceste săruri pe fol sînt sub forma lor săracă în apă și își bazează activitatea pe higroscopicitate. Faptul că uneori nu a mai fost necesar catalizatorul acid, a sugerat o acțiune catalitică specifică<sup>19</sup>; ipoteza este însă departe de a fi confirmată. O categorie aparte de agenți de captare a apei o constituie substanțele care pe lîngă higroscopicitatea lor foarte mare, la contactul cu apa reacționează formînd acizi protici. În acest caz, este evidentă posibilitatea efectuării reacției fără introducerea în circuit a unui catalizator. Astfel s-au folosit pentoxiaul de fosfor<sup>171,172</sup> și clorura de cationil<sup>173</sup>.

#### Aplicabilitate:

Metoda (a)cetalizării directe în catalizator acid a permis obținerea



unui mare număr de 1,3-dioxolani și 1,3-dioxani. Ciclurile nesubstituite au fost sintetizate (din formaldehidă și 1,2-etandiol, respectiv 1,3-propandiol) mai târziu<sup>98,174,175</sup> decât mulți derivați substituiți.

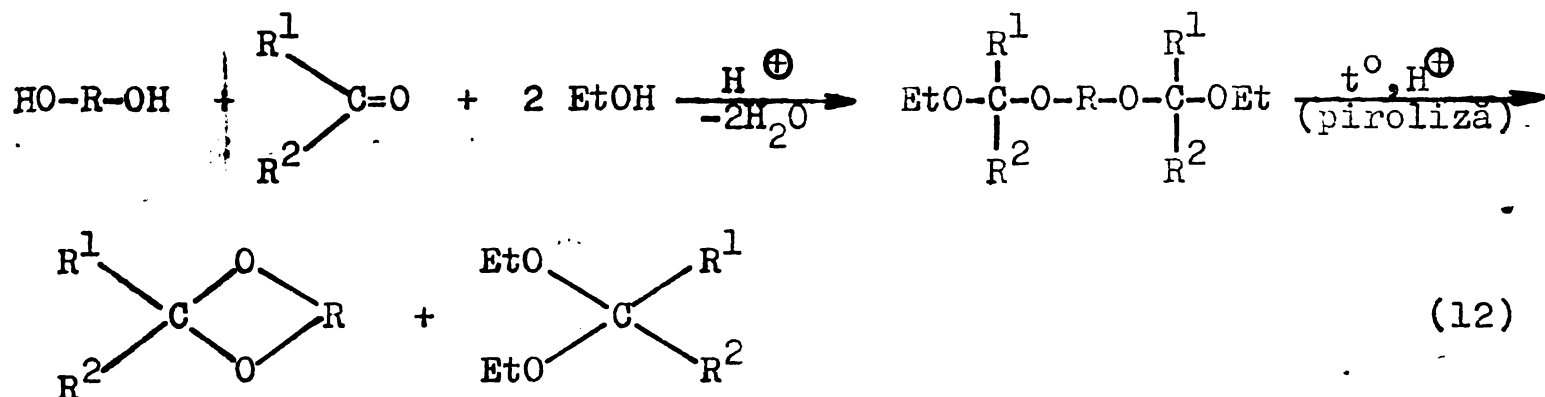
Au fost supuși (a)cetalizării 1,2- și 1,3-dioli de o foarte mare varietate: dioli halogenați<sup>77,154,176</sup>, dioli aromatici<sup>65,177</sup>, nitro-dioli<sup>126,139,178,179</sup>, dioli cu diverse funcțiuni oxigenate<sup>117,129,180</sup> sau azotate<sup>181</sup>, dioli nesaturați cu dublă legătură<sup>116,159</sup>, dioli ciclici<sup>182,183</sup>. Diolii cu triplă legătură duc în general la produse neunitare<sup>80</sup>; 1,3-dioxolanii acestora se obțin în condiții drastice ( $P_2O_5$ )<sup>184</sup> sau indirect<sup>185</sup>.

Dintre trioli, glicerina a fost frecvent (a)cetalizată. Încă în 1896, Schulz și Tollens<sup>186</sup> au sesizat că dintr-o aldehydă și glicerină se formează doi acetali ciclici. Ulterior, Hibbert și colab. au arătat<sup>73,187-189</sup> că în această situație iau naștere un 4-hidroxi-metil-1,3-dioxolan, și un 5-hidroxi-1,3-dioxan într-un raport cantitativ dependent de natura aldehydei și a catalizatorilor. La sfârșitul reacției, cei doi izomeri se află în echilibru catalizat de acizi (izomerizare)<sup>189-192</sup>. Tănăsescu și colab. au studiat<sup>52,68-71,193</sup> atât acetalizarea ciclică a glicerinei, cât și a eritritei și a pentaeritritei; acești tetrolii au fost de altfel frecvent investigați în această direcție<sup>50,51,103,113,186,194,195</sup>. Au fost sintetizați și (a)etali ciclici ai unor nitrotrioli<sup>139,196</sup>.

Din puținele cercetări efectuate asupra rolului exceselor mari ale compușilor hidroxilici, s-a dedus că acestea ajungează scopului sintezei, diminuând randamentul în (a)etali ciclici prin favorizarea formării unor compuși aciclici<sup>197</sup> sau a unor molecule mai mari prin implicarea secvențelor monohidroxilice (de exemplu în trioli) în (a)cetalizare<sup>198</sup>.

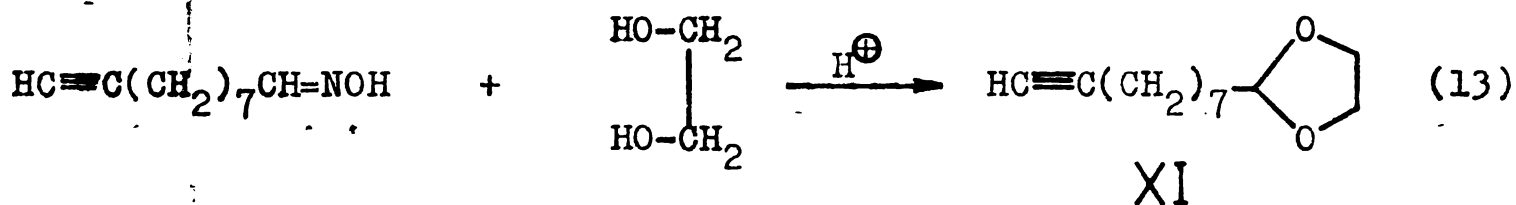
O gamă de compuși carbonilici tot atât de diversă a servit ca materie primă în (a)cetalizările ciclice. Au fost de exemplu folosite în acest scop: aldehide nesaturate<sup>57,58,63,102,112,147,156,199,200</sup>, aldehide și cetonă mai complicate<sup>75,106,109,114,115,119,139,177,201</sup> și compuși dicarbonilici<sup>127,133,202</sup>. Asupra reactivității compușilor carbonilici în aceste reacții s-au făcut puține investigații<sup>108,203</sup>. S-a constatat, cum era de așteptat, reactivitatea mai mare a aldehidelor decât a cetonelor.

Varianta "pirolitică" a metodei discutate, recent raportată<sup>204</sup>, este un proces mai complex care implică și scindări. Folosirea ei a permis obținerea unor cicluri tensionate, cu randamente mari (Ec.12).



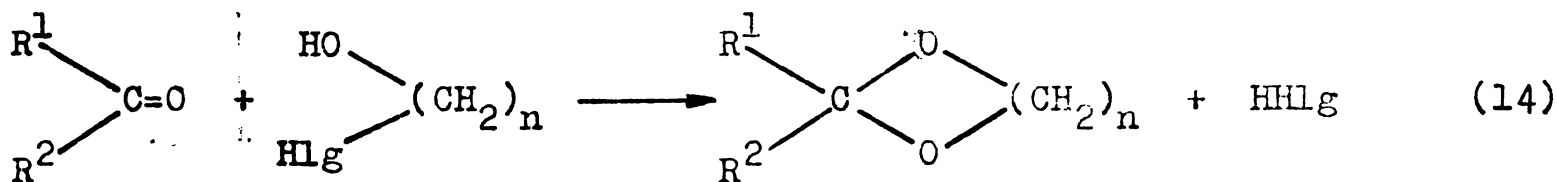
1.2.1.2. Sinteza din aldoxime și alcooli polihidroxilici

Cînd compusul cu carbonul modificat este mai disponibil decît compusul carbonilic ca atare, se pot sintetiza (a)cetali ciclici și din acest derivat. Astfel, Walborsky și colab.<sup>205</sup> au obținut 1,3-dioxolanul XI dintr-o aldoximă:



1.2.1.3. Sinteza din compuși carbonilici și halohidrine

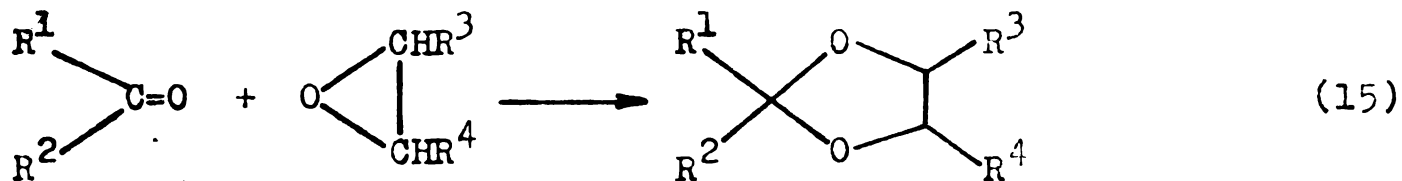
Metoda se aplică în general la cetonile care în mod direct se pot cetaliza cu dificultate:



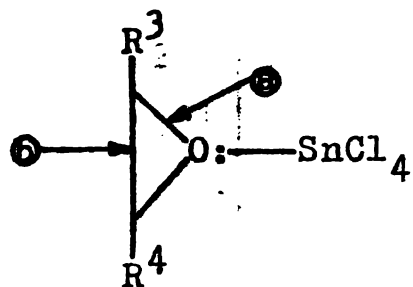
Reacția este realizabilă în solvenți inerti, în prezența unor agenți bazici (carbonați alcalini, amine terțiare)<sup>206</sup> sau a acizilor Lewis<sup>207</sup>, la temperaturi moderate.

1.2.1.4. Sinteza din compuși carbonilici și alchilenoxizi

Această sinteză este specifică pentru obținerea 1,3-dioxolanilor. Reacția de mărire a ciclului oxiranic a fost descoperită de Bogert și Roblin<sup>208</sup>, care au realizat-o în prezența tetraclorurii de staniu:



Willfang a arătat<sup>209</sup> că toți acizii Lewis pot cataliza reacția și, pe baza unor constatări anterioare<sup>210</sup>, au emis o ipoteză asupra mecanismului, în general acceptată și în prezent. Prima treaptă implică adăugarea complexului XII la compusul carbonilic, simultan cu o rupere C-O (a) la



XII

nivelul ciclului oxiranic. Recent, s-a arătat<sup>211</sup> că în cazul epoxizilor gem-disubstituiți în cu grupe electronegative (de ex. cian), reacția are loc printr-o rupere C-C (b) la nivelul ciclului oxiranic.

Reacția (15) este exotermă și se lucrează de obicei în tetraclorură de carbon, menținându-se temperaturi de 15-35°C. Dintre alchilenoxizii folosiți, s-au obținut rezultate bune cu epibromhidrina<sup>100,209,212</sup> și în cazul epoxizilor cu substituenți nesaturați<sup>213</sup>. Deși inițial s-a crezut că compușii carbonilici aromatici nu reacționează cu epoxizii, ulterior s-a dovedit contrariul<sup>100,214</sup>.

Dintre acizii Lewis, trifluorura de bor este un catalizator eficient<sup>215</sup>, dovedind o activitate catalitică stereospecifică<sup>216</sup>.

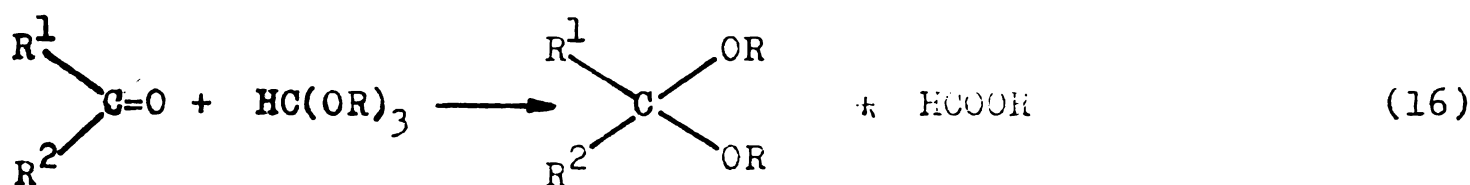
Un alt tip de cataliză aplicată la reacția (15) este prin săruri cuaternare de amoniu (halogenuri și p-toluensulfonați)<sup>217,218</sup>, când sînt necesare temperaturi mai mari (125-220°C). Intermediarul esențial al reacției este haloetoxilatul de tetraalchilamoniu  $\text{Hlg-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}^{\ominus}\text{NR}_4^{\oplus}$ <sup>219</sup> care reacționează prin atac nucleofil la carbonul carbonilic.

Dintre catalizatorii folosiți în această reacție se enumeră: acidul sulfuric<sup>215,220</sup>, acidul fosforic<sup>221</sup>, bentonitele acide<sup>222</sup>, clorura de litiu<sup>218,223</sup> și piridina<sup>224</sup>. În cazul cetonelor perhalogenate nu a fost necesară cataliza<sup>225</sup>.

Cercetări mai recente<sup>226</sup> au indicat posibilitatea ca și oxetanii (oxaciclobutani) să prezinte asemenea reacție de mărire a ciclului, cu formarea 1,3-dioxanilor. Randamentele constatate sînt surprinzător de bune.

#### 1.2.1.5. Sintezele din ortoesteri

Reacția (16) descoperită de Claisen<sup>227</sup> s-a afirmat încă de la început ca metodă utilă de obținere a (a)cetalilor aciclici, datorită

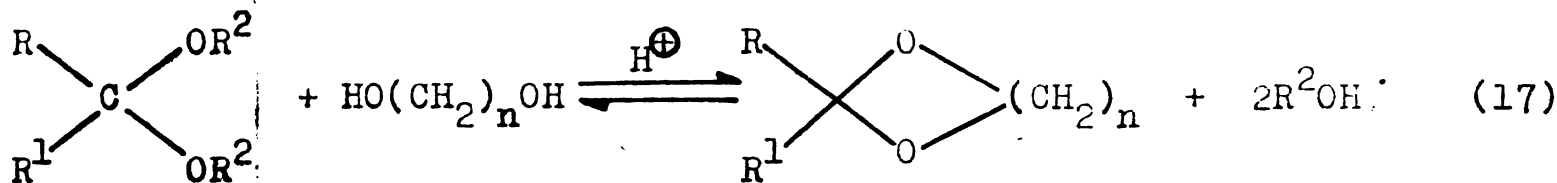


randamentelor foarte bune și a gamei largi de catalizatori<sup>228</sup>.

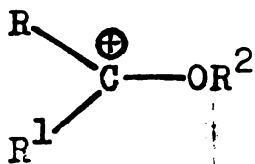
În seria ciclică, reacția are un curs deosebit, fiind aplicată pînă acum în cazul unor cetone perhalogenate (fără cataliză)<sup>229</sup> și chiar folosind ca parteneri ai ortoesterilor, dioli (cataliză acidă)<sup>230</sup>. Se obțin 4,4-dialcoxi și, respectiv, 2-alcoxi-1,3-dioxolani (1,3-dioxani), care de fapt nu sînt (a)cetali, ci ortoesteri ciclici.

1.2.1.6. Sintezele din acetali (cetali)

a. Reacția de trans(a)cetalizare constă în schimbul grupelor alcoxi dintr-un (a)cetal aciclic cu grupa alchilendioxi, cu alte cuvinte înlocuirea alcoolilor monohidroxicilici cu alcooli polihidroxicilici. Este de fapt o alcooliză, similară cu alcooliza ortoesterilor:



Reacția a fost aplicată pentru prima dată la obținerea acetalilor ciclici de către Delépine<sup>231</sup>. Echilibrul redat prin Ec. 17, care are loc prin intermediul ionului de carbeniu XIII, se stabilește mai ușor decât în cazul (a)cetalizării directe (când este implicată grupa carbonil nemodificată), deoarece nici reactanții și nici produsele nu sînt stabilizate prin conjugare<sup>31a</sup>. Și în cazul acestei reacții se face uz de diverse metode pentru a deplasa favorabil echilibrul.

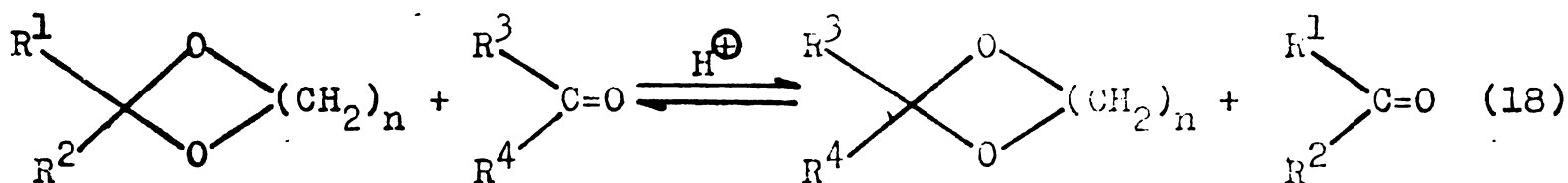


XIII

Trans(a)cetalizarea constituie procedeul la care se face apel atunci cînd (a)cetalizarea directă prezintă dificultăți. Catalizatorii acizi uzuali sînt: acidul clorhidric<sup>181,231-234</sup>, acidul sulfuric<sup>234</sup>, acidul benzensulfonic<sup>233</sup>, acidul p-toluensulfonic<sup>234,235</sup>, acidul sulfoșalicilic<sup>236,237</sup>, clorura de benzoil (deshidratant și catalizator)<sup>14,61</sup>, trifluorura de bor<sup>233,234,238</sup>, clorura de aluminiu<sup>233</sup>, sulfatul acid de potasiu<sup>239,240</sup>, cationiții<sup>234,241</sup> și alții<sup>15</sup>.

Ca parteneri de reacție ai glicolilor, s-au folosit cu succes (a)cetali aciclici ai aldehydelor halogenate<sup>231,238,242</sup>, nesaturate<sup>235</sup> și ai acetonei<sup>233</sup>.

b. O reacție asemănătoare cu precedenta constă în schimbul restului carbonilic din (a)cetalul ciclic cu un alt compus carbonilic:



Elderfield<sup>6</sup> a denumit reacția transdioxolanare. Catalizatorii folosiți sînt acizi protici<sup>165,243,244</sup> sau acizi Lewis<sup>245</sup>. Gelas a constatat<sup>123</sup> că cetali ciclici ai glicerinei, prin transdioxolanare cu cetone dau exclusiv 1,3-dioxolani, în vreme ce cu aldehyde se formează amestecuri de 1,3-dioxolan și 1,3-dioxan.

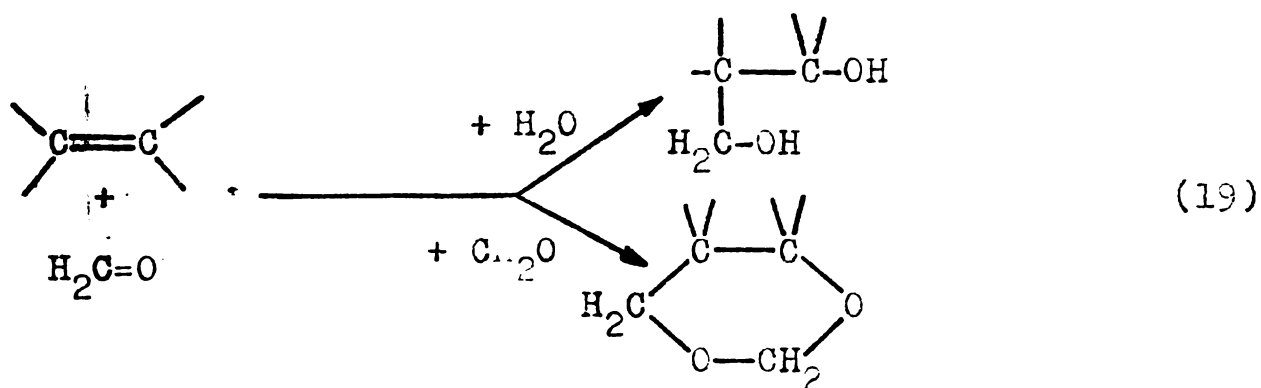
1.2.2. Adiții la compuşii nesaturați

1.2.2.1. Adiția la dubla legătură

1.2.2.1.1. Reacția Prins

Reacția de adiție a aldehidelor (în special a formaldehidei) la dubla legătură din alchene, cunoscută sub numele din titlu, conduce la 1,3-dioxani, alături de alte produse.

Prima semnalare asupra reacției datează din 1899, când Kriewitz studiază reacția dintre formaldehidă și terpene<sup>246</sup>. Mai târziu, Prins reia investigațiile și ajunge la valoroasele rezultate<sup>247</sup> ce îndreptățesc ca reacția să-i poarte numele. El sesizează formarea 1,3-dioxanilor (Ec. 19), emite prima ipoteză asupra mecanismului și stabilește

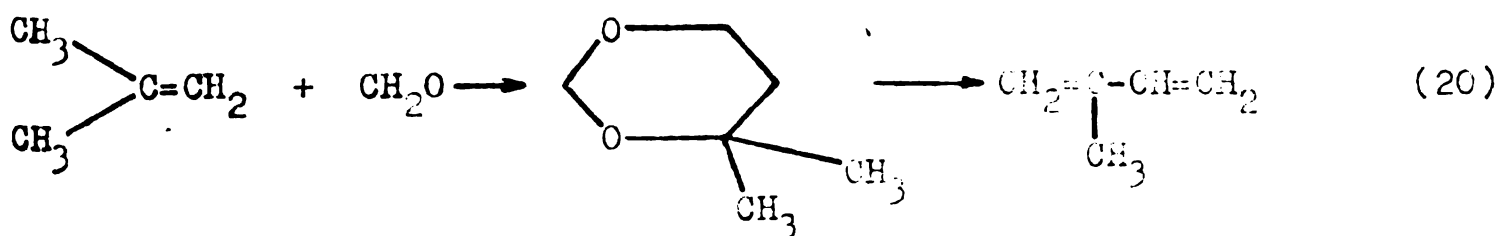


metoda de lucru devenită clasică: soluție apoasă sau acetică, la 40-100°C, în prezența acidului sulfuric.

Literatura dedicată reacției Prins este extrem de vastă. Arundale și Mikeska<sup>248</sup> au acoperit literatura pînă în 1952; un alt review este consacrat<sup>249</sup> perioadei 1953-1965. Literatura ulterioară cuprinde încă sute de titluri.

a. Reacția Prins în mediu acid:

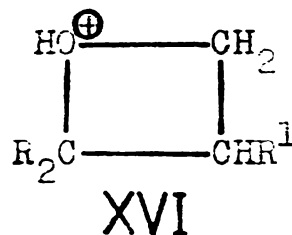
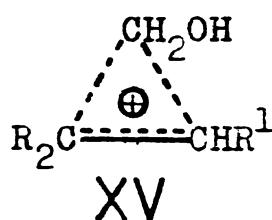
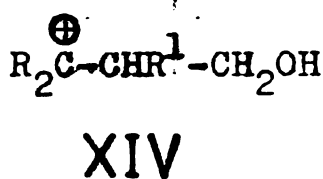
Prin scindarea catalitică a 1,3-dioxanilor formați în reacție, se obțin alcadiene, materii prime esențiale în industria polimerilor sintetici. Pentru necesitățile industriale, ruta: alchenă + formaldehidă → alcadienă este foarte atractivă. Obținerea izoprenului devine de exemplu facilă:



Scindarea 1,3-dioxanilor a fost mult studiată; se folosesc sisteme catalitice foarte diverse, bazate în general pe ionul fosfat sau forma unei combinații oarecare<sup>250,251</sup> sau pe alți compuși<sup>252</sup>.

Asupra mecanismului reacției Prins în mediu acid există în prezent un punct de vedere aproape comun<sup>13,14,249</sup>. Intermediul principal se par

că este ionul de carbeniu XIV, dar au fost propuși în acest sens și ionul cu punte XV<sup>253</sup> sau ionul de oxoniu ciclic XVI<sup>254</sup>.



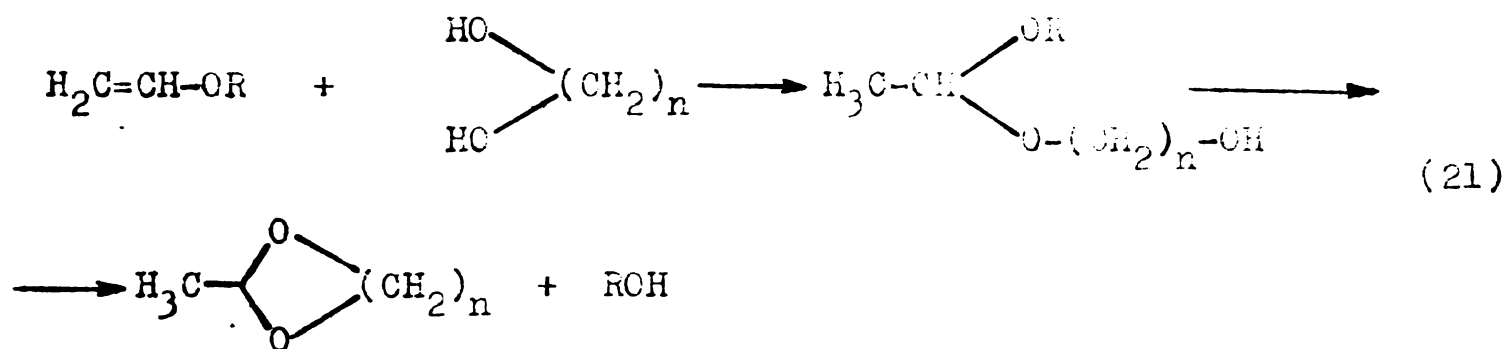
Cinetica<sup>255</sup>, stereoselectivitatea<sup>256</sup> și reacțiile secundare<sup>257</sup> implicate în reacția Prins au fost relativ puțin studiate în raport cu extinderea metodei. Reacția cunoaște un număr mare de variante, în funcție de felul alchenei, catalizator, solvent, etc. Halogenurile de alchenil sînt foarte active în această sinteză<sup>258</sup>; rezultate bune au fost obținute folosind alcooli ramificați în locul alchenelor<sup>259</sup>.

**b. Reacția Prins în mediu bazic:**

În 1966, Ley și colab.<sup>260</sup> au obținut 1,3-dioxani prin reacția dintre aldehide (formaldehidă, cloral) cu alchenilamine, în soluție metanolică de hidroxid de sodiu. Griengl și colab.<sup>261</sup> au elucidat mecanismul reacției și au extins domeniul de aplicabilitate.

**1.2.2.1.2. Sinteza din vinileteri și glicoli**

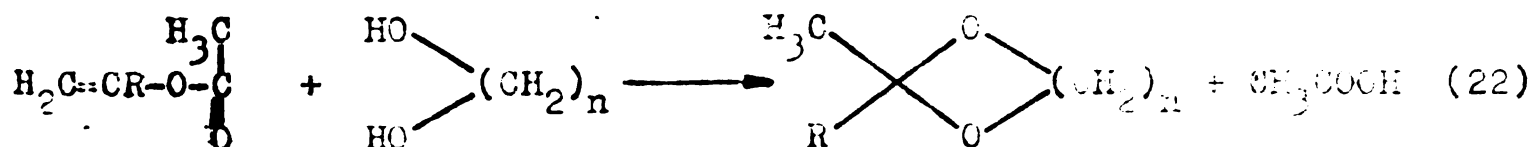
Seib a obținut<sup>262</sup> acetali ciclici din eteri vinilici și glicoli în prezența acidului fosforic, la 140-180°C. Reacția este o adăiere urmată de transacetalizare intramoleculară:



Folosirea cationiților<sup>263</sup> a oferit randamente mai mici.

**1.2.2.1.3. Sintezele din acetat de vinil**

Acetatul de vinil reacționează cu glicolii în prezența monoclorurii de iod sau a sistemului HgO-BF<sub>3</sub>, ducînd la 1,3-dioxolani sau 1,3-dioxani 2-metilați<sup>6,31a</sup>:

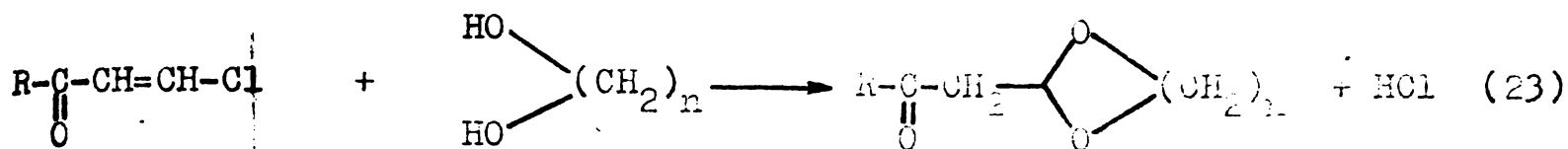


Este cunoscută și o reacție mai deosebită a acetatului de vinil cu acetaldehida în prezența sodiului, cînd se formează un 1,3-dioxan<sup>264</sup>. Același compus a mai fost obținut recent<sup>265</sup> printr-o intramoleculară ciclizare a acetatului de vinil în soluție alcalină, la rece.

#### 1.2.2.1.4. Sinteza din $\beta$ -clorvinilcetone

$\beta$ -Clorvinilcetonele (sintetizabile din cloruri de acil și alchine) reacționează în mediu bazic cu alcoolii, producând acetali<sup>266</sup>.

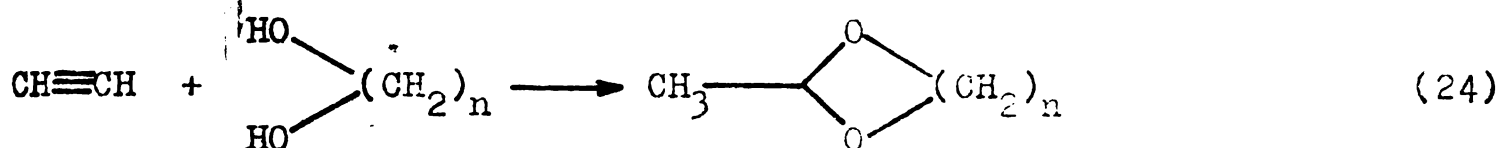
Acetali ciclici se formează ușor, în prezența carbonatului sau hidroxidului de potasiu<sup>267</sup>:



#### 1.2.2.2. Adiția la tripla legătură

##### 1.2.2.2.1. Adiția alcoolilor polihidroxilici la alchine

În prezența sărurilor de mercur (cu sau fără adaosuri acide), acetilena reacționează cu alcoolii polihidroxilici formând acetali ciclici (2-metil-1,3-dioxolani sau 2-metil-1,3-dioxani)<sup>268</sup>:



Se folosesc diverși catalizatori pe bază de oxid mercuric<sup>269</sup> sau trifluorură de bor<sup>270</sup>. Acetalizarea glicerinei în aceste condiții a fost mult investigată<sup>271</sup>.

Asupra mecanismului în mediu acid nu există încă o părere comună. Se presupune fie o hidratare a acetilenei la aldehida corespunzătoare, fie formarea monovinileterului glicolului. Acești intermediari se ciclizează apoi în modul cunoscut. Ambele ipoteze sînt argumentate<sup>272, 273</sup>.

Reacția poate avea loc și în mediu bazic (hidroxizi și alcoxizi alcalini). Procesul a fost studiat de Shostakovskii și colab.<sup>274</sup>. Reacția este neselectivă, formîndu-se trei produse principale: monovinileterul, divinileterul și acetalul ciclic. Prin modificarea parametrilor sintezei, se poate mări ponderea unuia din produse<sup>274</sup>. Reacția în mediu bazic s-a aplicat la diverși compuși polihidroxilici<sup>275</sup>.

##### 1.2.2.2.2. Sinteza din alcooli $\alpha$ -acetilenici și compuși carbonilici

Alcoolul propargilic reacționează cu cetonile în prezența oxidului mercuric la 35°C, formînd 4-metilen-1,3-dioxolani<sup>266</sup>. Alți agenți utilizabili în reacție sînt sărurile mercurice și hidroxidul de potasiu<sup>276</sup>.

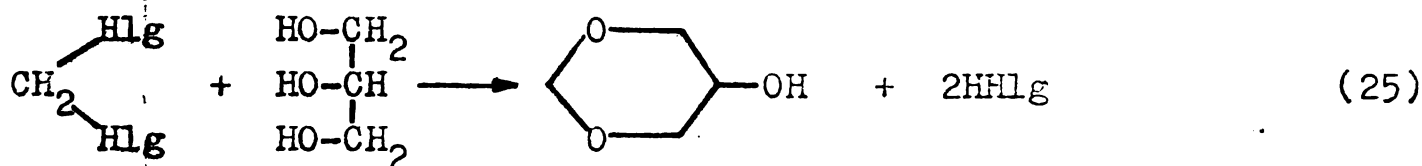
#### 1.2.3. Substituții nucleofile cu grupa alcoxil

##### 1.2.3.1. Sinteza din dihalometani și alcooli polihidroxilici

Ciclizarea unei secvențe dihidroxilice cu oxirani în mediu bazic a fost realizată pentru prima dată de Allen și colab.<sup>277</sup> la un steroid. Reacția a fost efectuată în prezența tert-butanolului de potasiu în tert-butanol. O perfecționare a metodei a dus la prima omobutanol și colab.<sup>278</sup> prin folosirea hidrușilor de potasiu (în loc de alcoxizii) și

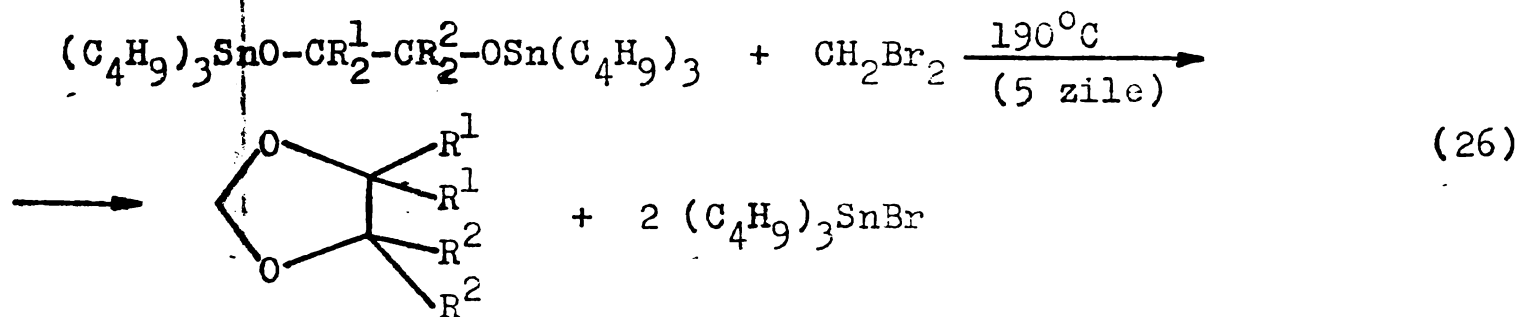
a dimetilformamidei ca solvent. Halogenurile aromatice sînt foarte active în această reacție, necesitînd doar simpla încălzire<sup>279</sup>.

S-a constatat<sup>280</sup> că în această reacție, glicerina formează numai 1,3-dioxani:



1.2.3.2. Sinteza din dihalometani și compuși staniuorganici

În cadrul unor studii asupra stanoxanilor, a fost sesizată<sup>281</sup> o reacție între halogenurile de metilen și 1,2-di(tributilstanoxi)alcani, cu formare de 1,3-dioxolani (rd. 40-62%):



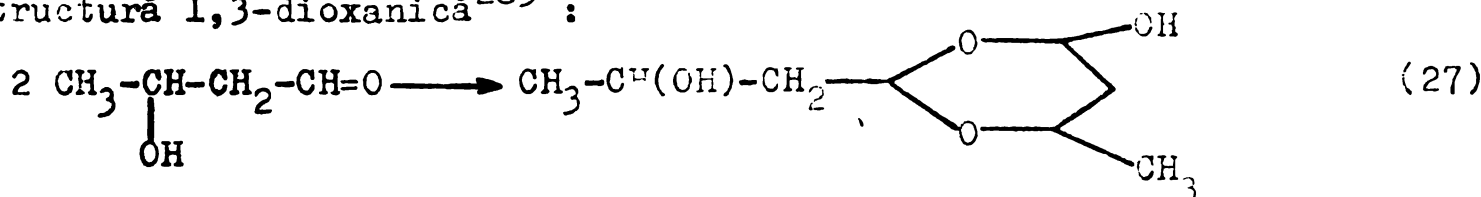
Reacția este o substituție nucleofilă ce decurge prin aditie-eliminare<sup>282</sup>.

1.2.4. Condensări ale compușilor carbonilici

Prin condensarea unor aldehide se pot forma 1,3-dioxolani sau 1,3-dioxani. Admițînd că polimerizarea aldehidelor are semnificația creerii de noi legături C-O, aceste reacții apar deci ca polimerizări în care gradul de polimerizare este mic (2-4).

1.2.4.1. Dimerizarea hidroxialdehidelor

3-Hidroxibutanalul (așa numitul "aldol" rezultat prin condensarea aldolică a două molecule de acetaldehidă) se transformă prin simplă distilare în "paraldol", care s-a dovedit a fi un dimer cu structură 1,3-dioxanică<sup>283</sup>:



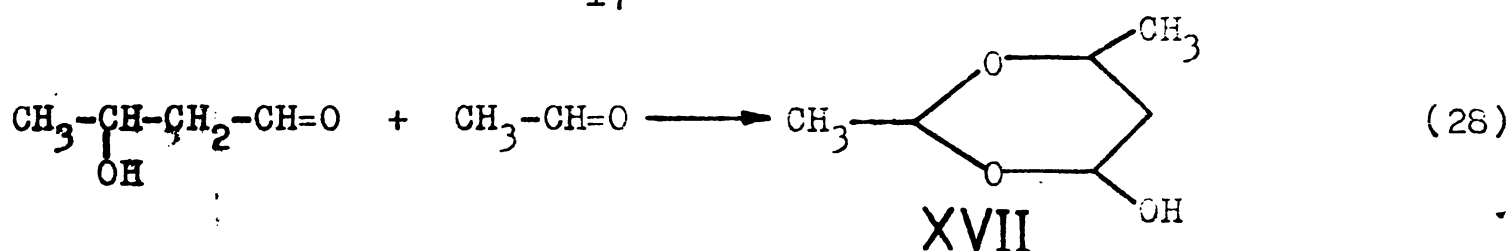
Asemenea dimerizări spontane au mai fost sesizate și în cazul altor hidroxialdehide<sup>284</sup>.

1.2.4.2. Trimerizarea aldehidelor

Shilov<sup>285</sup> a constatat că la aldolizarea acetaldehidei în mediu alcalin se formează 1,3-dioxanul XVII, rezultat din aldol și acetaldehidă, deci printr-o trimerizare a acesteia:

403205  
310 F





Ulterior această ipoteză a fost confirmată<sup>286</sup>.

Izobutiraldehida<sup>287</sup> și fenilacetaldehida<sup>288</sup> se comportă în același mod, formînd prin trimerizare 1,3-dioxani.

Dimerizarea și trimerizarea glioxalului a fost realizată<sup>289</sup> în mediu apos-metanolic, obținîndu-se amestecuri de dimeri și trimeri cu structură 1,3-dioxolanică.

#### 1.2.5. Alte reacții în care se formează 1,3-dioxolani și/sau 1,3-dioxani

Există multe reacții în care se formează 1,3-dioxolani și/sau 1,3-dioxani, de obicei în amestecuri de produse mai mult sau mai puțin definite. După cum s-a arătat (pag.2) aceste reacții nu prezintă importanță sintetică. Cu titlu informativ, se vor menționa totuși câteva:

- reacția dintre diazo-derivați și compuși carbonilici<sup>14,290</sup> ;
- adițiile unor compuși carbonilici la compuși nesaturați cu dublă legătură<sup>13,263,291</sup> ;
- oxidarea cu oxigen a etilenglicolului în prezența catalizatorilor pe bază de Pd-Cu<sup>292</sup> ;
- oxidarea hidroxieterilor cu tetraacetat de plumb<sup>293</sup> ;
- oxidarea fotochimică a dihidromircenului<sup>294</sup> ;
- ciclizarea glicolilor prin deshidratare termocatalitică<sup>295</sup> sau în prezența unor agenți<sup>238,296</sup> ;
- izomerizarea 2-metilaliloxi-2-etanolului<sup>297</sup> ;
- debromurarea catalitică a  $\alpha, \alpha'$ -dibromacetanilor în prezența amidelor<sup>298</sup> ;
- reacția radicalică dintre eteri clorurați și compuși carbonilici sau glicoli în prezența Zn<sup>299</sup> ;
- hidroformilarea catalitică a unor epoxizi<sup>300</sup>.

### 1.3. Stereochimia heterociclorilor penta- și hexaatomice 1,3- dioxigenate saturate

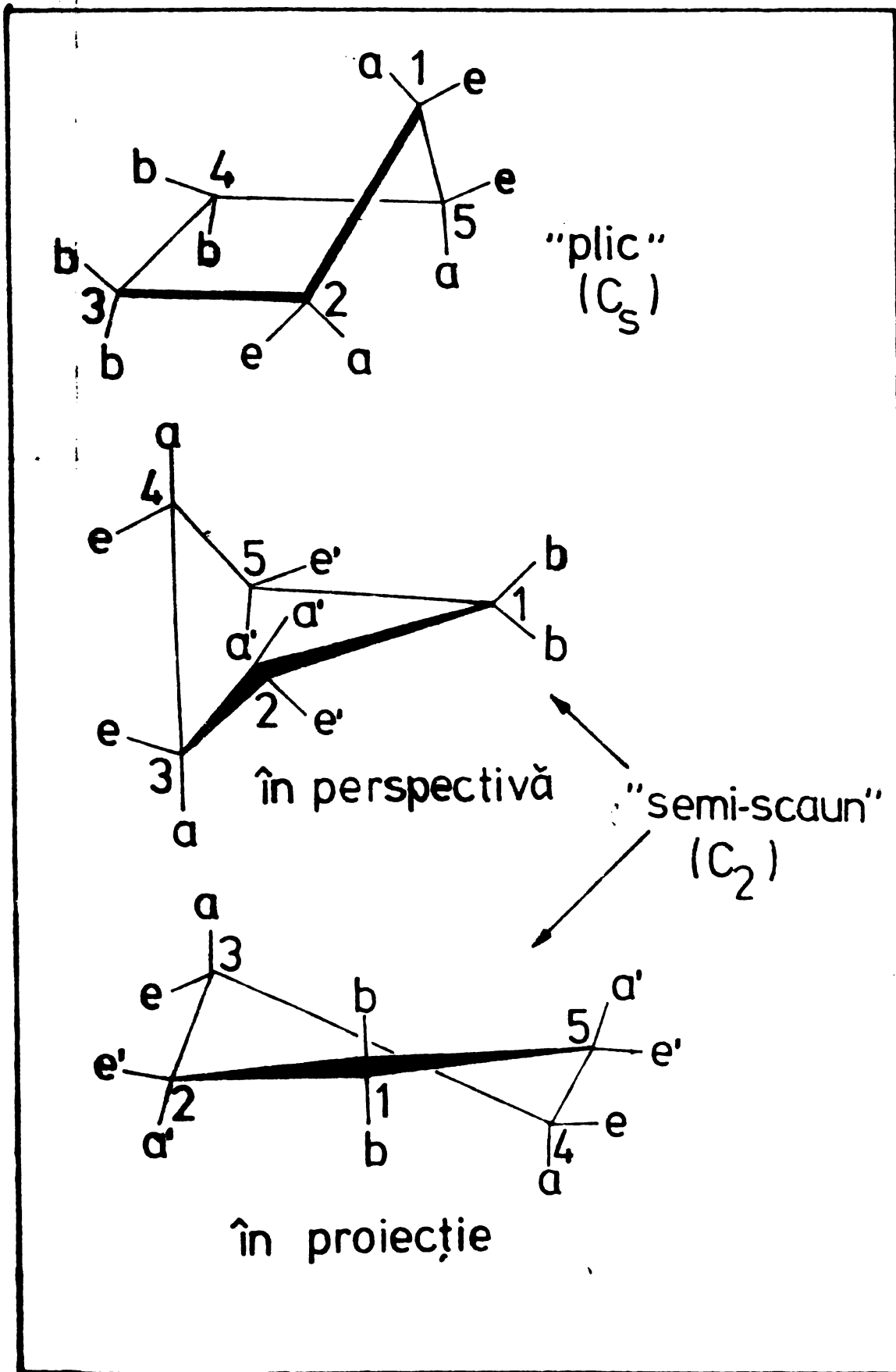
Abordarea stereochemică a sistemelor heterociclice, de importanță esențială în cadrul studiului structurii lor, se bazează pe stereochemia sistemelor homociclice analoge. Concepțiile moderne asupra conformației ciclurilor își au originea în teoria Sachse-Mohr<sup>301</sup> și în cercetările ulterioare ale lui Böeseken și colab. ("școala din Delft")<sup>66,302</sup>. În baza acestor rezultate, s-a ajuns în prezent la înțelegerea majorității aspectelor stereochemiei heterociclorilor saturate.

Verificarea principalelor ipoteze prin calcule mecano-cuantice, atât în cazul 1,3-dioxolanilor<sup>303</sup>, cât și în cazul 1,3-dioxanilor<sup>304</sup>, a oferit o concludentă confirmare a stadiului de cunoaștere a stereochemiei acestor heterocicluri.

#### 1.3.1. Stereochimia 1,3-dioxolanilor

Teoria clasică a tensiunii în cicluri prevedea planaritatea ciclopentanului (simetrie  $D_{5h}$ ), deci omogenitatea sa conformațională. Această ipoteză a fost susținută<sup>305</sup> chiar și după ce, în 1941, Aston și colab.<sup>306</sup> au arătat pe baza unor date de entropie că ciclopentanul trebuie să fie neplanar pentru a poseda stabilitate maximă. Neplanaritatea ciclului se datorează interacțiunilor de eclipsare care măresc tensiunea din ciclu. Pitzer și colab.<sup>307</sup> au indicat valoarea de 4 kcal/mol în favoarea ciclului neplanar.

Deformarea ciclopentanului trebuie concepută ca o încrețire sau pliere ("puckering"), constând în aceea că unul din atomii din ciclu iese în afara planului, lucru pe care îl face și atomul următor în momentul succesiv, într-un mod ușor și continuu, și așa mai departe. Astfel, fenomenul apare ca o rotație a deformării (a pliurilor succesive) de-a lungul ciclului, din atom în atom, fenomen denumit pseudo-rotație<sup>307</sup>. Pseudorotația este responsabilă pentru existența seriei continue de conformații adoptate de către molecula ciclică și se poate caracteriza prin unghiul de fază  $\Delta$ . Fiecărei valori a acestui unghi corespunde o conformație<sup>308</sup>. În cursul pseudorotației, energia internă a moleculei de ciclopentan se modifică într-o mică măsură (aprox. 0,6 kcal/mol), astfel că — spre deosebire de ciclul plan — nu se pot pune în evidență minime energetice corespunzătoare unor conformații foarte stabile<sup>309a</sup>. Totuși, se iau în considerare<sup>310</sup> conformații de bază, posedând o oarecare simetrie mai avansată; acestea sunt conformațiile "plic" (simetrie  $C_2$ ) și "semi-scaun" (simetrie  $C_{2v}$ ), arătate în Fig.1. Conformația "plic" are un atom din ciclu în afara planului format de



**Fig. 1.** Conformații de bază ciclopentanoide.

ceilalți patru; conformația "semi-scaun" are trei atomi adiacenți într-un plan, în vreme ce ceilalți doi sînt astfel orientați încît unul este situat deasupra și altul dedesubtul planului primilor trei. În Fig.1, a' = pseudoaxial, e' = pseudoeuatorial și b = bisecțional.

În cazul ciclopentanului nesubstituit, s-a arătat<sup>311</sup> că diferențierea energetică a formelor  $C_5$  și  $C_2$  este nesemnificativă. Nici chiar în ciclurile substituite, cele două tipuri conformaționale nu sînt caracterizate prin minime energetice pe parcursul unui circuit complet de pseudorotație. În aceste cazuri, există într-adevăr forme favorizate energetic (stabile), dar nu se poate afirma că au o geometrie "plic" sau "semi-scaun"; geometria adoptată în realitate este intermediară între cele două forme de bază ("in-between").

În cadrul aceluiași minim energetic, unghiul de fază  $\Delta$  poate varia între limite destul de largi; acest fenomen a fost denumit "pseudolibrație"<sup>308</sup>. Dacă se ia în considerare<sup>312</sup> de exemplu forma "semi-scaun" din Fig. 2a, în care unghiul de torsiune (diedru)  $\varphi_{12}$

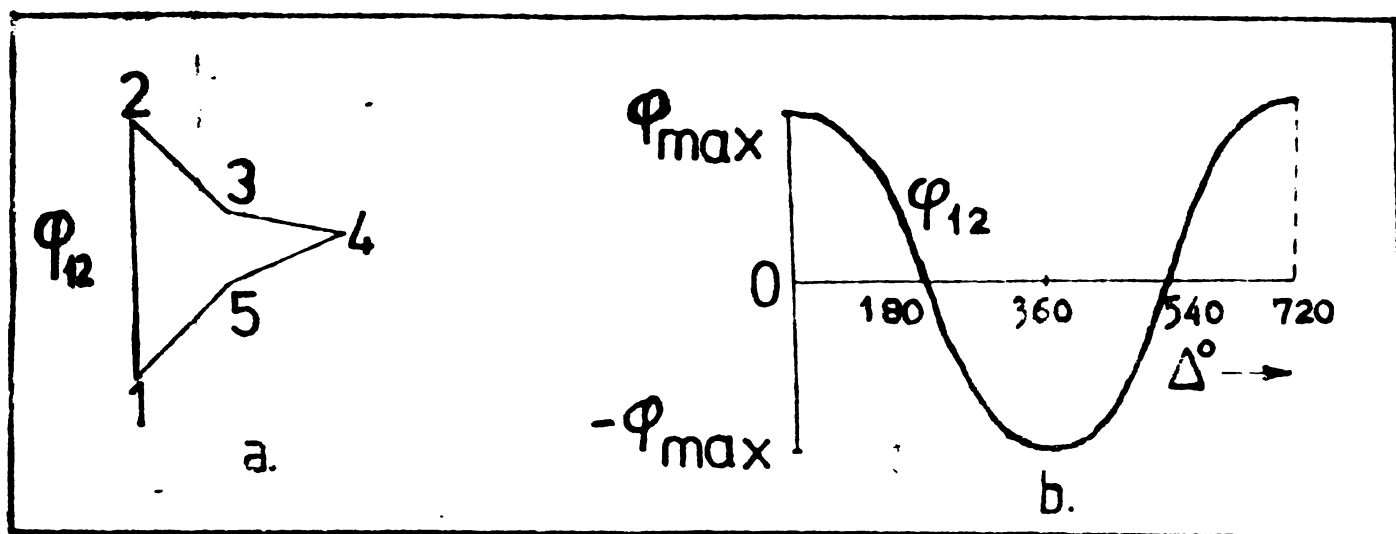


Fig. 2, a și b. Variația unghiului de torsiune în raport cu unghiul de fază în sistemele ciclice pentacatene.

se consideră egal cu  $\varphi_{max}$  (cu semn pozitiv), graficul  $\varphi_{12} = f(\Delta)$  din Fig. 2b ne arată că pe itinerariul pseudorotațional,  $\varphi_{12}$  descrește pînă la  $\varphi_{12} = -\varphi_{max}$  pentru  $\Delta = 360^\circ$ , cînd forma respectivă reprezintă imaginea în oglindă a formei originale (aranșate). O pseudorotație cu  $\Delta = 720^\circ$  ne readuce la forma inițială. Fiecare unghi al dieului urmează aceeași comportare, dar cu un anumit defazaj datorat faptului că atomii se pliază pe rînd, adică unghiurile  $\varphi$  obțin succesiv valoarea maximă. A fost dedusă<sup>308,312</sup> o relație converabilă exprimare matematică a acestei dependențe.

Dacă se consideră  $\Delta = 0^\circ$  pentru o formă a bicatenei  $C_5$ , aceste forme vor apare la  $\Delta = 0^\circ, 72^\circ, 144^\circ$ , etc., iar formele  $C_2$  la

$\Delta = 36^\circ, 108^\circ, 180^\circ$ , etc., adică pentru un  $\Delta$  care se schimbă în mod periodic de  $36^\circ$ , ciclul poate adopta șase forme  $C_2$  și cinci forme  $C_5$ .

Metodele de analiză conformațională folosite în studiul ciclurilor pentacatene sînt aplicabile la heterociclurile pentacatene. În acest caz, în afară de lungimile legăturilor endociclice și constanta de torsiune, trebuie să se

gouvernează modificarea unghiurilor de valență nu sînt afectate de deosebiri sensibile în raport cu cele caracteristice homociclului analog. Sistemele heterociclice pentaatomice saturate care conțin legături endociclice C-O prezintă unul din cazurile fericite al îndeplinirii aproximative a condiției enunțate, avînd lungimile legăturilor în intervalul 1,4-1,5 Å și unghiurile de valență în jurul valorii 105°.

Încă în 1937, ca rezultat al unor determinări de dipolmoment, Otto<sup>313</sup> a manifestat o oarecare îndoială în ceea ce privește planaritatea perfectă a 1,3-dioxolanilor. Mai târziu, Mills a sugerat<sup>314</sup> și alții au susținut<sup>315,316</sup>, pe baza naturii difuze a spectrelor Raman și IR, neplanaritatea ciclului 1,3-dioxolanic.

Pe baza unor determinări de dipolmomente, Arbuzov<sup>317</sup> atribuie conformația "plic" unor halometil-1,3-dioxolani și "semi-scaun", unor alcoxi-1,3-dioxolani. În lucrările apărute ulterior<sup>23,79,318,319</sup> s-a considerat aprioric că una sau alta din cele două forme de bază, C<sub>s</sub> sau C<sub>2</sub>, sînt favorizate termodinamic, după caz la caz. Eliel și colab.<sup>320</sup> au adus critici justificate acestei simplificări, arătînd că 1,3-dioxolanii prezintă un mare număr de conformații stabile energetice, care de multe ori au geometrii intermediare între cele două forme de simetrie maximă. Mobilitatea mare a ciclurilor 1,3-dioxolanice, surprinzătoare la prima vedere întrucît substituția internă cu cei doi heteroatomi implică totuși mici bariere energetice<sup>307,311,320</sup>, se datorază nu numai

dispariției tensiunii torționale corespunzătoare la două perechi de eclipsări H-H, dar și dimensiunilor mai mici ale acestor cicluri<sup>321</sup> ( $l_{C-C}=1,54 \text{ \AA}$ ,  $l_{C-O}=1,41 \text{ \AA}$ ), ceea ce duce la devierea atomilor din sfera ipotetică plană a mediului ipotețic al moleculei și mai mică decît în ciclopentan și decît în ciclura 1,3-diheterociclopentan saturată. Probabil că acest factor are o importanță mai mare decît s-ar părea, deoarece dispariția eclipsării H-H este compensată într-o oarecare măsură de anumite repulsii

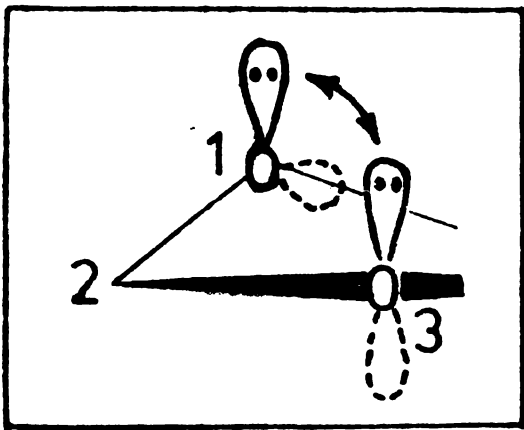


Fig.3. Efectul "urechi de iepure" în 1,3-dioxolani.

1,3-sin-diaxiale între perechile de electroni neparticipanți ale atomilor de oxigen, prin așa-numitul efect "urechi de iepure"<sup>322</sup> (Fig.3).

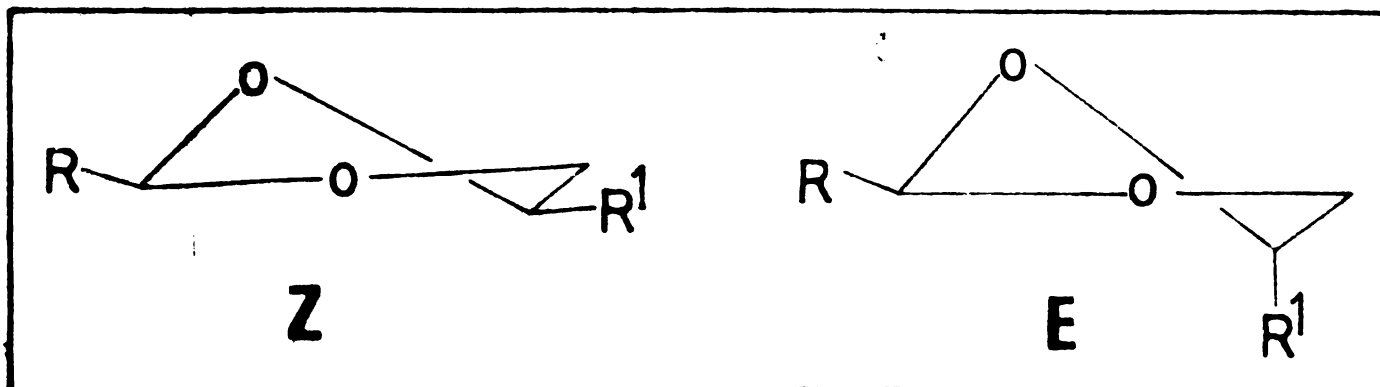
Compensarea tuturor acestor efecte are ca rezultat înaltă mobilitate a 1,3-dioxolanului, comparabilă cu a ciclopentanului, ceea ce se observă și analizînd datele din Tab.2<sup>323-325</sup>.

Introducerea metodelor de analiză structurală prin spectroscopie RMN a avut o contribuție esențială în elucidarea multor aspecte ale stereochemiei 1,3-dioxolanilor.<sup>73,84,115,121,122,123,124,125-129</sup>

**Tab.2.** Tensiunile în ciclu aparente la sisteme ciclice analoge<sup>323-325</sup>.

Ciclul	$\Delta H_f^0(g)$ , kcal/mol		Tensiune în ciclu aparentă, kcal/mol
	expérim.	calc.	
Ciclopentan	18,45	24,91	6,46
1,3-Dioxolan	72,10	79,04	6,94
Ciclohexan	29,43	29,89	0,46
1,3-Dioxan	83,42	84,12	0,70

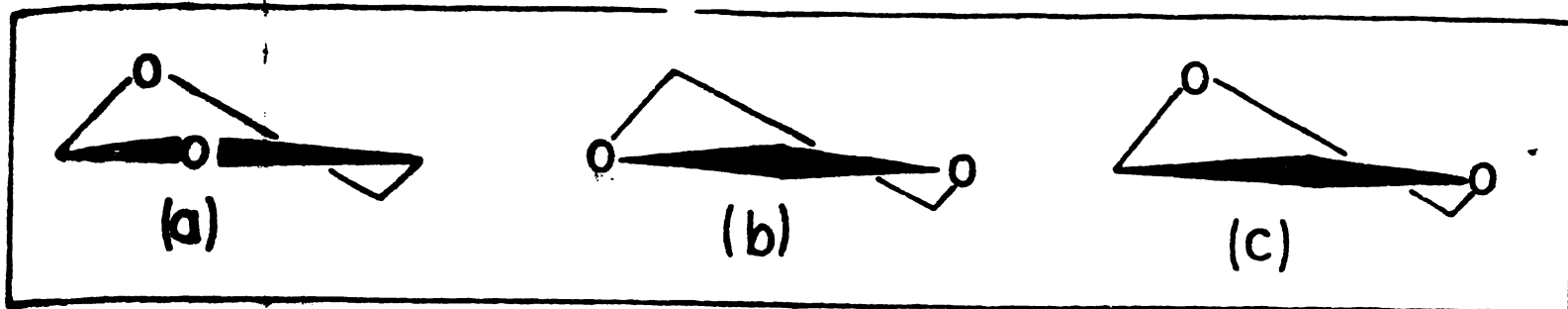
Pentru clarificarea mai detaliată a problemelor ridicate de diastereoizomeria 1,3-dioxolanilor substituiți, Salomaa și Kankaanperä<sup>23,78,340</sup> au aplicat o metodă cinetică prin care, pe baza determinării vitezelor de hidroliză și a unor date de echilibru privind interconversia diastereoizomerilor, au dedus configurațiile cele mai probabile pentru un mare număr de 1,3-dioxolani. În cazul 1,3-dioxolanilor 2,4-disubstituiți, se arată că ciclul adoptă o conformație "semi-scaun" cu substituenții orientați *ee'* în izomerul Z și *ee'* în izomerul E (Fig.4). Se asumă deci că substituentul de la C(2) preferă întotdeauna



**Fig. 4.** Diastereoizomeria Z-E în 1,3-dioxolanii 2,4-disubstituiți.

orientare pseudoecuatorială. S-a dovedit că izomerii Z sînt mai favorizați cu 0,1-0,4 kcal/mol decît izomerii E și la echilibru la temperaturi ambiante, ei predomină (55-65%). Acest fapt reprezintă de altfel încă o dovadă a neplanarității ciclului: dacă ar fi planar, se constată ușor că izomerii E ar trebui să fie cei favorizați întrucît prezintă eclipsări mai puține decît izomerii Z.

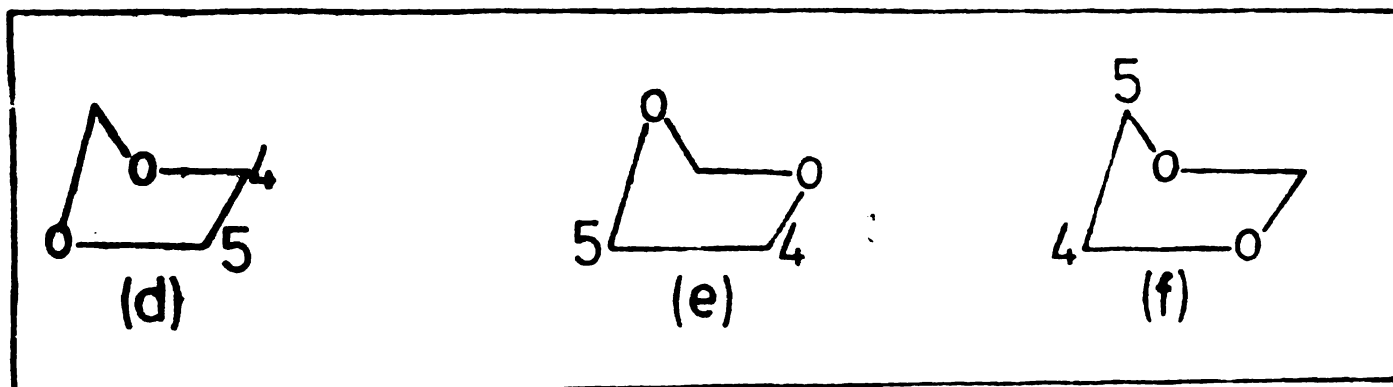
Deși diferența energetică dintre formele "pic" și "semi-scaun" este mai mică decît în cazul tetrahidrofuranului (1,3-dioxolan), se consideră<sup>23</sup> că la 1,3-dioxolani forma "semi-scaun" este în general preferată. Există trei posibilități alternative în funcție de poziția celor doi heteroatomi în ciclu, ca substituenți interni (în locul grupelor



**Fig. 5.** Posibilitățile de situare în ciclul a atomilor de oxigen în cazul conformației "semi-scaun".

metilen din ciclopentanul părinte), arătate în Fig.5. Dacă ciclul ar adopta conformația (b), atunci E-2,4-diacetil-1,3-dioxolanii ar trebui să fie favorizați față de izomerii Z, lucru infirmat<sup>23,321</sup>. Conformația (c) implică, față de (a) și (b), o eclipsare de tip 1,3-diaxial în plus. Rămîne ca cea mai plauzibilă conformația (a).

Luînd în considerare forma "plic" (este discutabil dacă poate fi exclusă), se pot imagina de asemenea trei situații (Fig.6). In confor-



**Fig. 6.** Posibilitățile de situare în ciclul a atomilor de oxigen în cazul conformației "plic".

mația (d) (cu precădere) și (e) intervin. În (d) atomii C(4) și C(5). Cea mai stabilă este conformația (f) în care substituenții la C(4) și C(5) pot ocupa poziții ecuatoriale, în timp ce C(2) nu se eclipsează cu alții.

### 1.3.2. Stereochimia 1,3-dioxanilor

Analiza conformațională a sistemelor ciclice pentatomice este mai complicată decât a celor hexatomice, dar poate fi în general o conformație "scaun". Această conformație fiind relativ rigidă, poate fi ușor caracterizată prin orientările axiale ecuatoriale ale substituenților și printr-o geometrie mult mai bine definită.

Ciclohexanul este compusul ciclului cel mai simplu și cel mai stabil din punct de vedere stereochimic<sup>29b,341-344</sup>. În conformația "scaun" conformația de bază, neplanară: forma rigidă "scaun" este cea mai stabilă forma

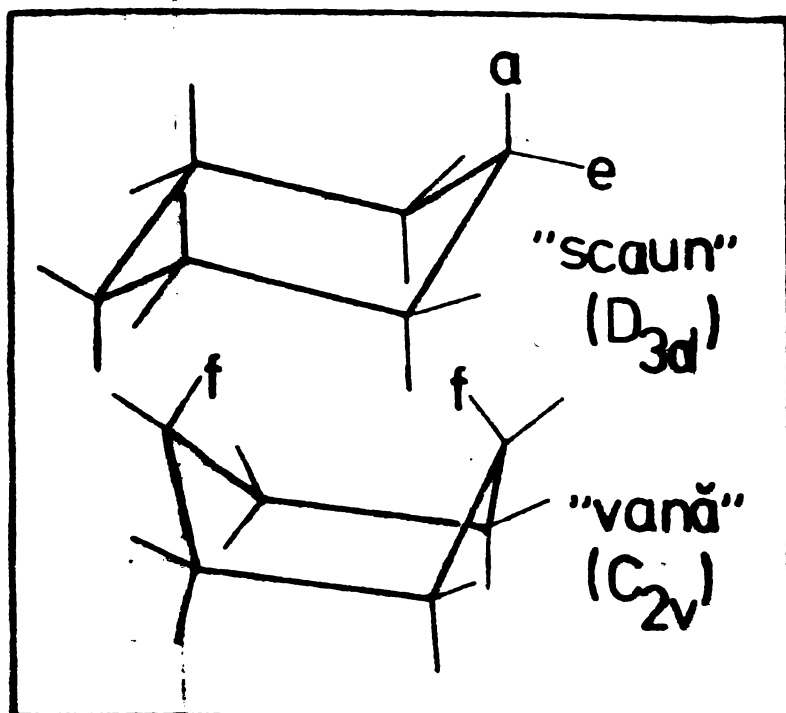


Fig. 7. Conformații de bază ciclohexanoide.

flexibilă "vană" ("barcă") de simetrie  $C_{2v}$  (Fig.7). În forma "scaun" nu există tensiune torsională sau de altă natură și practic este conformația unică în care există ciclohexanul. Cele șase interacțiuni gauche existente reprezintă o energie de 4,8 kcal/mol. Forma "vană" posedă tensiune torsională corespunzătoare la două molecule de etan și încă o interacțiune specifică între atomii existenți la C(1) și C(4) cu orientarea  $f$  ("flagpole"), care se află la numai 1,83 Å unul de altul. Forma "vană"

este cu 6,9 kcal/mol mai puțin stabilă decât "scaun", deci nu este un conformer propriu-zis. Printr-o deformare a acestei forme rezultă o formă mai stabilă cu 1,3 kcal/mol decât forma "vană", denumită "vană răsucită" ("skew-boat", "twist-boat"). În general, conformațiile "scaun" și "vană răsucită" sînt singurele ce pot fi luate în considerare pentru conformerii stabili ai derivaților ciclohexanici.

Conformația de bază a 1,3-dioxanului este de asemenea "scaun". Acest lucru a fost sugerat de Otto<sup>313</sup> și susținut de Walker și Davidson<sup>344</sup> și de Arbuzov<sup>317,345</sup> în urma unor determinări caloricometrice. Friebolin și colab.<sup>346</sup> și Anderson și Brand<sup>347</sup> au arătat, pe baza datelor RMP, energia liberă de activare pentru inversia "scaun-scaun" (Fig.8), dovedind că fenomenul are loc în timpul rotației la

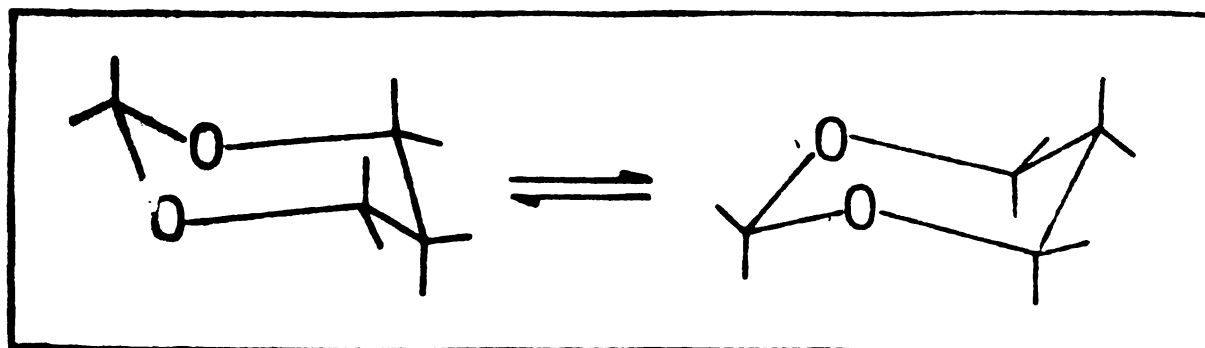


Fig. 8. Inversia "scaun-scaun" la 1,3-dioxan.

ciclohexan (Tab.3). Din aceste date, se vede că introducerea unei grupe alchil la C(2) mărește mobilitatea ciclului, iar introducerea unei grupe alchil la C(5) o micșorează. Anderson și colab.<sup>348</sup> au arătat că substituția cu ciclopropil în 1,3-dioxan reduce energia de activare



Tab. 3. Energiile libere de activare a inversiei "scam-scaun" în cazul unor sisteme ciclice hexatomice.

Compusul	$\Delta G^\ddagger$ (Friebolin <sup>346</sup> ) kcal/mol	$\Delta G^\ddagger$ (Anderson <sup>347</sup> ) kcal/mol
Ciclohexan	10,1	-
1,3-Ditian	9,4 ± 0,3	-
1,3-Dioxan	9,7 ± 0,2	9,0
2,2-Dimetil-1,3-dioxan	8,0	7,8
5,5-Dimetil-1,3-dioxan	11,2 ± 0,25	10,5
2,2,5,5-Tetrametil-1,3-dioxan	-	8,2

energetică a inversiei.

Metodele moderne de cercetare au contribuit la elucidarea majorității aspectelor stereochemiei 1,3-dioxanilor. O trecere în revistă, foarte exhaustivă, a rezultatelor a fost făcută recent de Anteunis și colab.<sup>349</sup>. Cele mai importante cercetări, cu concluzii de valoare, se datorează grupului lui Pihlaja<sup>324,325,350-367</sup>, care s-au folosit în investigațiile lor de metode cinetice, termochimice și spectrometrice.

În afara metodelor termodinamice și termochimice<sup>368,369</sup>, în analiza conformațională a 1,3-dioxanilor s-a făcut apel și la alte metode, ca: fenomene de relaxare acustică<sup>370</sup>, spectrometria de microanale<sup>371</sup>, spectrometria de masă<sup>372</sup> și altele<sup>349</sup>, dar instrumentul cel mai eficient s-a dovedit a fi spectrometria de rezonanță magnetică protonică, folosită în afară de Pihlaja și colab., și de către alte grupuri de cercetare: Eliel și colab.<sup>373-387</sup>, Anteunis și colab.<sup>388,389,390-404</sup>, Pihlaja și colab.<sup>405-410</sup>, precum și de către alții<sup>34,329,333,334,346,347,411-429</sup>. Spectrometria <sup>13</sup>C-RMN a dus de asemenea la rezultate valoroase<sup>430-432</sup>.

Concluzia esențială, deja enunțată, a acestui volum mare de cercetări este că 1,3-dioxanii există în general în conformația de bază "scaun". Spre deosebire de ciclohexan, unde toate pozițiile axiale sînt eclipsate, la 1,3-dioxan există trei poziții axiale diferențiate

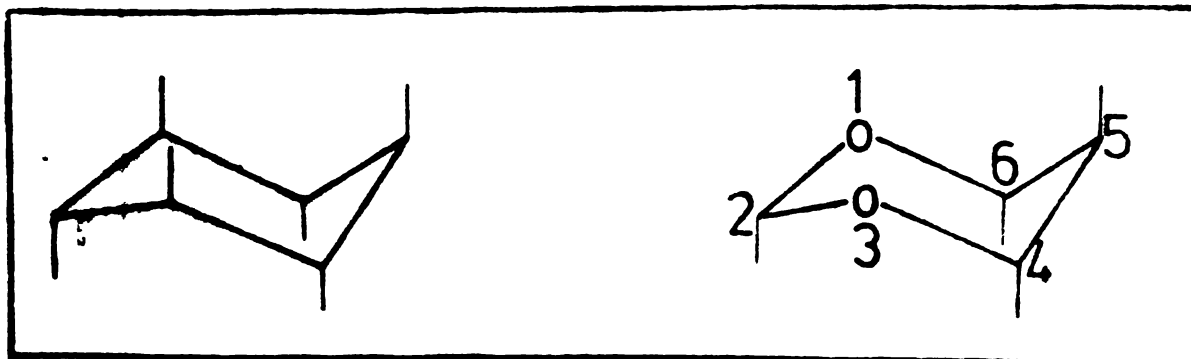


Fig. 9. Pozițiile axiale în ciclohexan și 1,3-

energetic: C(2), C(4)≡C(6) și C(5) (Fig. 9). Partea 2 este în

ciclul 1,3-dioxanic C(4)-C(5)-C(6) este aproximativ la fel de aplatizat ca în ciclohexan, în vreme ce partea "acetalică" O(1)-O(2)-O(3) este pronunțat mai încrețită din cauza diferenței între lungimile celor două tipuri de legături implicate. Aceasta face ca substituenții alchil de la C(2) să fie supuși unor interacțiuni 2,4- și 2,6-sîn-axiale apreciabile. De aceea, energiile conformaționale ale grupelor 4a- și 6a-alchil sînt mai mari la 1,3-dioxani decît la ciclohexani sau 1,3-ditiani.

Se cunosc energiile conformaționale pentru un mare număr de substituenți, precum și conformațiile diastereoizomerilor stabili ale multor 1,3-dioxani substituiți<sup>321,349,350</sup>.

Conformația "scaun" nu este totuși singura posibilă în cazul 1,3-dioxanilor. Au mai fost luate în discuție și așa-numitele conformații "non-chair", care sînt de tipul "vanei răsucite". Sînt două conformații de bază de acest tip: 2,5-TB și 1,4-TB (Fig.10). Existența

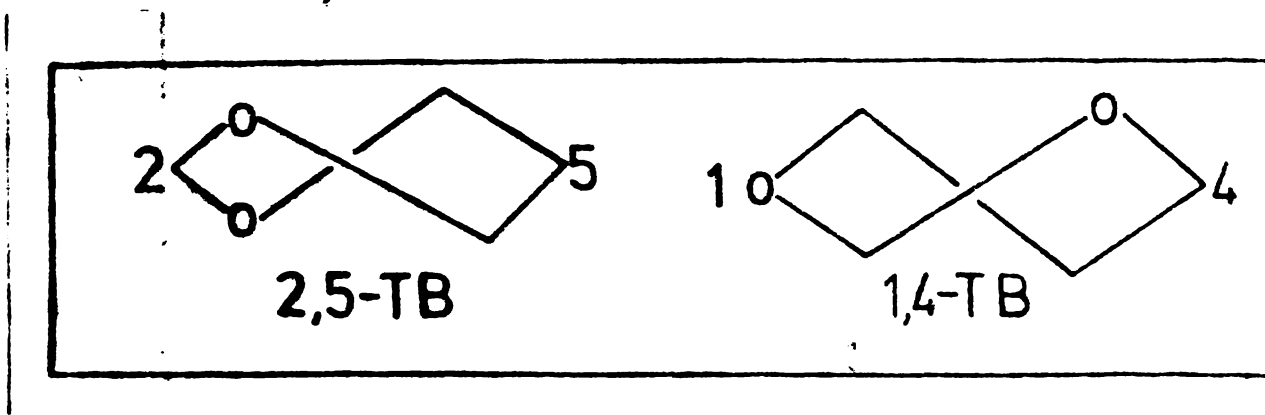


Fig. 10. Conformațiile "non-chair" posibile ale 1,3-dioxanilor.

unor derivați cu substituenți voluminoși sau cu un grup de substituție în astfel de conformații (în special 2,5-TB) a fost recent admisă. S-a arătat<sup>433</sup> că 1,3-dioxanii care conțin un atom de carbon  $sp^2$  prezintă o tendință accentuată de a adopta conformația "non-chair"; o astfel de comportare a fost dovedită la 4-oxo-1,3-dioxani.

În general, diverșii compuși ce conțin ciclul 1,3-dioxani adoptă conformații "scaun" neideale, deviate mai mult sau mai puțin de la conformația de bază, în funcție de numărul, locul, natura și volumul substituenților. Pentru detectarea și evaluarea acestor conformații, se poate apela la câteva criterii, dintre care cel al Lambert-Buys ("R-value")<sup>308,39,434</sup> și criteriul constantelor de cuplaj geminale  $\rho(OCH_2O)$ <sup>400</sup> se remarcă prin opozitivitate.

#### 1.4. Importanța 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor în chimia organică. Privire generală asupra utilizărilor

1,3-Dioxolanii și 1,3-dioxanii sînt intermediari frecvenți în nenumărate sinteze organice. Acest lucru se datorează necesității de a proteja selectiv grupele hidroxil sau carbonil, păstrînd nemodificate celelalte funcțiuni ce urmează a participa la suita de reacții. Protejarea secvențelor 1,2- sau 1,3-dihidroxilice prin (a)cetalizare ciclică cu compuși carbonilici este frecvent întîlnită, dovădindu-se a fi una dintre cele mai preferate metode de protejare, întrucît oferă următoarele avantaje:

-(a)cetalizarea decurge ușor, în condiții preparative nepretențioase și cu randamente ridicate;

-(a)cetalizarea permite ca alte grupe din substrat să nu fie afectate, deoarece necesită condiții de reacție blînde comparativ cu alte metode de protejare chimică (eterificare, esterificare, etc.);

-(a)cetalii ciclici formați pot fi ulterior foarte ușor hidrolizați, regenerîndu-se cu randamente ridicate secvențele hidroxilice inițiale;

-cu excepția mediului acid, (a)cetalii sînt stabili în condiții de o mare diversitate.

Există foarte multe exemple de protejare a funcțiunii hidroxil prin (a)cetalizare ciclică; problema a fost tratată sistematic<sup>435</sup>. Din marele număr de sinteze menționate în §1.2., în reacțiile de protejare s-a făcut uz numai de (a)cetalizarea directă, transacetalizarea și, mai rar, de reacția cu dihalometani. Compușii carbonilici cel mai mult folosiți în acest scop sînt: formaldehida, acetaldehida și acetona.

Mai rar, a fost folosită (a)cetalizarea cu lici pentru protejarea grupei carbonil<sup>243,436</sup>.

În unele sinteze, 1,3-dioxolanii sau 1,3-dioxanii pot constitui materii prime. Astfel, a devenit clasică metoda de obținere a acilcarbinolilor (2-oxo-3-hidroxicarbi) din 1,3-dioxolani<sup>6,437</sup>. Sinteza totală a acidului lisergic realizată de Woodward și colab.<sup>438</sup> pornește de asemenea de la un 1,3-dioxolan. Bayer și colab.<sup>439</sup> au brevetat o metodă de obținere a esterilor acizilor nesaturați folosind ca materie primă 1,3-dioxani. Recent, s-a brevetat o metodă de obținere a derivaților cromanului, pornind de la 2,2,4-trimetil-4-carboxi-1,3-dioxolan<sup>440</sup>.

Unii 1,3-dioxolani au început să fie utilizați ca forma complecșilor cu rhodiu în calitate de catalizatori pentru reacțiile

stereoselective (asimetrice)<sup>441</sup>.

Dintre cele dintâi aplicații de importanță practică a reacției de (a)cetalizare ciclică, se menționează izolarea 2,3-butanediolului din apele reziduale provenite din procesele fermentative, prin acetalizare cu o aldehidă și separare ulterioară a fazei organice<sup>442</sup>, și separarea glicerinelor din amestecuri prin cetalizare cu acetona și distilare fracționată<sup>443</sup>.

Utilizările actuale ale 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor sînt extrem de diverse. Se va încerca o succintă trecere în revistă.

Domeniul compușilor macromoleculari:

În folosirea ca monomeri a 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor se deosebesc două direcții principial diferite: polimerizarea acestor compuși cînd posedă substituenți nesaturați și polimerizarea lor prin deschidere de ciclu (caracteristică 1,3-dioxaciocloalkanilor). Polimerizarea prin dublele legături din substituenți a fost folosită în vederea obținerii unor rășini destinate peliculogenelor<sup>221,444-446</sup> și la obținerea unor copolimeri<sup>447</sup>. Epoxidarea dublelor legături din substituenți a condus la materii prime adecvate pentru obținerea unor rășini epoxidice cu bune proprietăți<sup>110,448</sup>. Polimerizarea prin deschiderea ciclului prezintă probleme teoretice interesante și, în ciuda numărului mare de lucrări dedicate<sup>242,449-451</sup>, nu s-a ajuns la un punct de vedere comun asupra mecanismului. 1,3-dioxolanii au fost polimerizați și copolimerizați (cu trioxan, formaldehidă, etc.) în diverse sisteme<sup>245,450-452</sup>; multe din aceste produse sînt utilizate<sup>453</sup>. 1,3-Dioxanul prezintă o tendință mult mai puțin pronunțată în acest mod și multă vreme s-a crezut că nici nu poate fi polimerizat<sup>454</sup>, lucru infirmat ulterior<sup>15</sup>.

Acetalizarea ciclică aplicată la modificarea proprietăților alcoolului a îmbunătățit anumite proprietăți<sup>455</sup>.

În domeniul poliuretanelor, 1,3-dioxolanii și 1,3-dioxanii au servit pentru obținerea unor componente polimerice<sup>456</sup>, sau pentru tratarea prepolimerilor<sup>457</sup>.

Rășinile poliesterice destinate fibrelor sintactice se afinitează față de coloranți, fie prin modificarea lor cu 1,3-dioxani hidroxilați<sup>458</sup>, fie prin simpla tratare a fibrelor cu 1,3-dioxolani<sup>459</sup>. Îmbunătățirea proprietăților izolante ale rășinilor sintactice se poate realiza prin adăugarea de 1,3-dioxolani sau 1,3-dioxani<sup>460</sup>. Prin 4-fenil-1,3-dioxan s-au obținut un tip de rășini sintactice cu proprietăți de turnare și acoperire<sup>460</sup>.

Unii 1,3-dioxolani sau 1,3-dioxani au fost utilizați în complicații (de obicei conținînd siliciu) servesc ca aditivi pentru rășini și peliculogene<sup>462</sup> speciale.

În procesele de polimerizare a diverșilor monomeri, 4-benzoil-4-fenil-1,3-dioxolani sînt folosiți cu succes ca fotoinițiatori de polimerizare (iradiere UV)<sup>463</sup>. În polimerizarea clorurii de vinil, unii 1,3-dioxolani și 1,3-dioxani s-au folosit ca regulatori de lanț<sup>464</sup>. Anumiți 1,3-dioxolani se pot folosi ca agenți reticulanti pentru rășinile fenolformaldehidice<sup>465</sup> și pentru poliesterii nesaturați<sup>466</sup>.

Au existat încă de multă vreme preocupări în legătură cu folosirea (a)cetalilor ca plastifianți; s-a constatat chiar de la începuturile acestor cercetări că nu numai (a)cetalii aciclici<sup>467</sup> pot fi plastifianți, dar și cei ciclici. Astfel, 1,3-dioxolani și 1,3-dioxanii au proprietăți de plastifiere pentru următoarele materiale polimerice: celuloze<sup>90,468-479</sup>, policlorură de vinil<sup>150,240,478-485</sup> și alți polimeri halogenați<sup>475</sup>, polivinilbutiral<sup>480</sup>, cauciucuri<sup>486,487</sup> și poliamide<sup>488,489</sup>. Mulți dintre acești plastifianți prezintă remarcabile efecte de stabilizare<sup>481,490-493</sup>.

1,3-Dioxolani și 1,3-dioxanii sînt de asemenea solvenți buni pentru polimeri. Există o bogată literatură în acest sens, din care reiese că ei pot solvi<sup>138,145,146,470,473,488,494-501</sup>: rășini alchidice, epoxidice, ureo- și melaminoformaldehidice, poli(clorură de vinil), perclorvinil, polivinilbutiral, celuloze, polistiren, poliamide, poliacrilați, etc. Pot funcționa și ca agenți de dispersie pentru următoarele produse<sup>138,488,496</sup>: pigmenți, pulberi metalice, insecticide și latexuri.

#### Medicină și farmacologie:

1,3-Dioxolani și 1,3-dioxanii cu o mare diversitate de substituenți au fost testați în direcții medicale, dovăduindu-se că posedă diverse proprietăți terapeutice<sup>85,89,100,181,411,502-504</sup>: antihistaminice, antispastice, anesteziante, analgezice, dilatante, stimulante cardiace, antiulceroase, antitumorale, relaxant, etc. Unii derivați pot fi folosiți ca agenți de dezinfectare<sup>505</sup>, ca solvenți speciali pentru extracții din plante medicinale<sup>506</sup> sau pentru dozările toxicologice<sup>151,495,507</sup> și ca adaosuri în unele preparate farmaceutice<sup>508</sup>.

#### Antidăunători:

Mulți 1,3-dioxolani și 1,3-dioxanii sînt recomandați ca fungicide<sup>229,509</sup>, ierbicide<sup>510</sup>, raticide<sup>105,511</sup> și insecticide<sup>512</sup>.

#### Alte utilizări:

Sînt menționate următoarele utilizări ale 1,3-dioxolanilor și/sau 1,3-dioxanilor:

- ca antidetonanți pentru combustibili<sup>513</sup>;
- ca adaosuri pentru atenuarea toxicității unor produse organice<sup>514</sup>;

- ca detergenți<sup>515</sup>;
- la obținerea unor uleiuri sicative speciale<sup>516</sup>;
- ca solvenți de extracție selectivă<sup>517</sup>;
- ca agenți colectori și de spumare în flotația cărbunelui<sup>518</sup>;
- ca agenți de deparafinare a uleiurilor minerale<sup>519</sup>;
- ca aditivi pentru uleiurile lubrefiante<sup>520</sup>;
- ca ingrediente cu miros plăcut (arome)<sup>118,135,265,521</sup>;
- ca stabilizatori (antioxidanți) pentru conservarea unor produse organice<sup>522</sup>;
- ca lichide în celulele electrolitice<sup>523</sup>;
- ca lichide de stingere a incendiilor (ingrediente speciale pentru anumite cazuri)<sup>524</sup>.



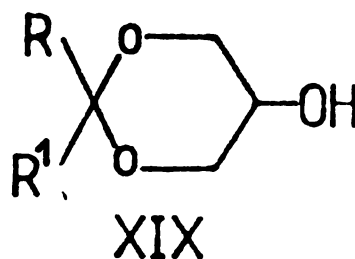
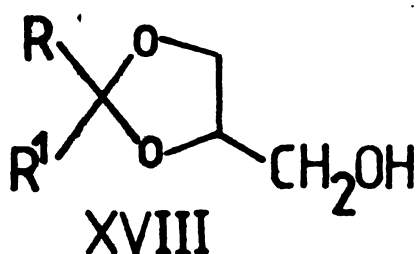
## 2. CONTRIBUȚII ORIGINALE LA STUDIUL SINTEZEI ȘI STRUCTURII UNOR DERIVAȚI AI 1,3-DIOXOLANULUI ȘI AI 1,3-DIOXANULUI.

### 2.1. Sinteza și caracterizarea unor 1,3-dioxolani hidroxi- lați

Pentru obținerea derivaților de tip eter și ester ai 1,3-dioxolanului, o bază de pornire adecvată e constituită de derivații de tip alcool. Una dintre cele mai comode rute de obținere a acestora este acetalizarea sau cetalizarea glicerinei.

#### 2.1.1. Aspecte ale acetalizării și cetalizării glicerinei

Problemele legate de acetalizarea glicerinei au avut interes încă de la primele cercetări în acest domeniu. Dacă el reacției dintre glicerină și aldehide au fost considerate la început compuși unitari<sup>9</sup>, dar ulterior s-a înțeles că aceste produse constau din amestecuri de doi izomeri<sup>48,185</sup>. În 1919, Irwin și colab.<sup>525</sup> au dovedit că din acetonă și glicerină rezulta schimbul heterociclicul pentaatomic XVIII ( $R=R^1=CH_3$ ), dar nu au reușit să explice motivul



pentru care heterociclicul hexaatomic posibil XIX nu se formează. Fenomenul a mai fost observat ulterior<sup>163,166,302,526</sup>; compușii de tipul XIX au putut fi obținuți numai prin metode indirecte<sup>247</sup>. Într-o serie de lucrări, Hibbert și colab.<sup>72-74,163,187-189,192</sup> au arătat că în urma reacției dintre glicerină și aldehide se formează numai două amestecuri ale compușilor XVIII ( $R=Alk, R^1=H$ ) și XIX ( $R=Alk, R^1=H$ ), în pofida unor păreri contrare din acea vreme<sup>52,193</sup>. Studiul amestecului preferențial 1,3-dioxolani<sup>88,89</sup>; s-a susținut teoria că reacția are loc și

în cazul alchidelor superioare<sup>528</sup>, dar lucrări ulterioare<sup>46</sup> au infirmat aceasta.

În amestecurile celor doi acetali predomină în general 1,3-dioxolanii<sup>73,74</sup>, lucru ce apare normal din punct de vedere al entropiei<sup>343a</sup>. La homociclurile analoge, proporția mai mare de izomer pentaatomic în echilibrele catalitice<sup>529</sup> se explică de asemenea prin entropia mai mare a acestuia. Pe de altă parte, se știe că ciclurile hexaatomice sînt mai stabile energetic decît cele pentaatomice<sup>530</sup> (v. Tab. 2, pag.22). Din acest motiv plauzibil, 1,3-dioxanii se formează totuși în proporție mai mare cînd aceeași aldehydă reacționează cu un amestec echimolecular de 1,2-diol și 1,3-diol<sup>72</sup>. S-a dovedit recent<sup>428</sup> că în produsul reacției dintre glicerină și formaldehydă predomină 1,3-dioxanul (57%).

A fost propus<sup>190</sup> un echilibru de izomerizare  $\text{XVIII} \rightleftharpoons \text{XIX}$ , care se pare că are loc și cînd  $R=R^1=\text{Alk}$ <sup>191</sup>. Această izomerizare este o transacetalizare intramoleculară catalizată de acizi și este influențată de temperatură și solvent<sup>192</sup>.

Spre deosebire de aldehide, tendința cetonelor în reacția cu glicerina este de a forma exclusiv 1,3-dioxolani. Jozwick și Herrmann<sup>531</sup> au fost primii care au înțeles natura sterică a acestei tendințe, căutînd să explice fenomenul pe baza efectului steric Ingold și a unor date cinetice de hidroliză<sup>532</sup>.

Cauza reală și principală a fenomenului constă în instabilitatea energetică pronunțată ce caracterizează substituția axială la atomul C(2) din 1,3-dioxani. Această instabilitate, datorită în ultimă instanță repulsiilor 1,3-sin-diaxiale, apare ca o regulă în sistemele ciclohexanoide<sup>342</sup> și a fost riguros investigată și în 1,3-dioxani<sup>374</sup>.

Există cîteva observații ce vin în sprijinul acestei afirmații:

-2,2-dialchil-1,3-dioxanii sînt hidrolizați mai repede decît 1,3-dioxolanii corespunzători, în vreme ce 1,3-dioxanii care nu prezintă disubstituție geminală la C(2), deci fără substituent axial, sînt hidrolizați mai greu<sup>533</sup>;

-deși s-a constatat că 1,3-dioxolanii suferă în general de scindare hidrogenolitică mai ușor decît 1,3-dioxanii<sup>534</sup>, 2,2,4-trimetil-1,3-dioxanul este scindat neobișnuit de ușor<sup>535</sup>;

-energia liberă de activare a inversiei "seam-conv" pentru 2,2-dimetil-1,3-dioxan este mult mai joasă decît cea corespunzătoare 1,3-dioxanilor nesubstituiți la C(2) (v. Tab. 3, pag.29). Această observație se poate interpreta prin creșterea mobilității ciclului datorită deformării conformației "seam" prin două interacțiuni repulsive de tip 1,3-sin-diaxial, cauzate de existența



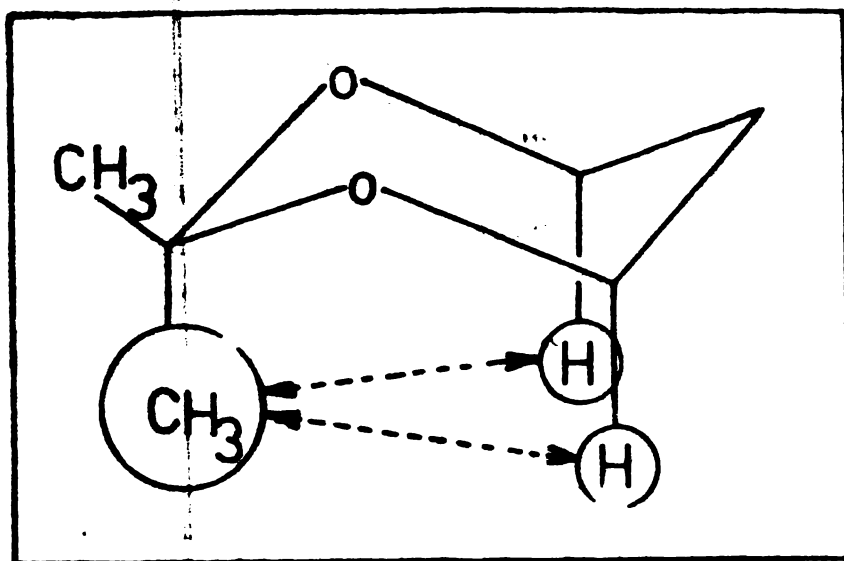


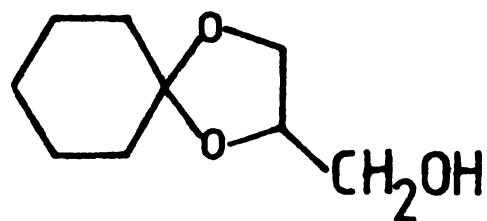
Fig. 11. Repulsii 1,3-sin-diaxiale în 2,2-dimetil-1,3-dioxan.

se formează ambele cicluri, întrucât aceste repulsii sînt absente chiar și în 1,3-dioxani, poziția 2a fiind ocupată în general de către atomul de hidrogen;

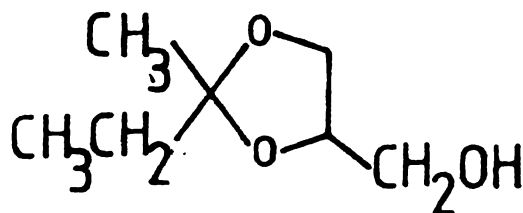
-Anteunis și colab.<sup>536</sup> au calculat parametrii termodinamici pentru formarea cetalilor ciclici ai acetonei. Rezultatele au indicat că - din motive de entropie - formarea 1,3-dioxolanilor este favorizată față de a 1,3-dioxanilor.

#### 2.1.2. 4-Hidroximetil-1,3-dioxolani derivați de la glicerină. Sinteză și caracterizare

Concluzia celor expuse în §2.1.1. este clară în sensul formării exclusive a 1,3-dioxolanilor în urma reacției dintre glicerină și cetone. În scopul obținerii unor astfel de 1,3-dioxolani cu funcțiune alcoolică, au fost folosite ca parteneri de reacție ai glicerinii două cetone: ciclohexanona și 2-butanona (metiletiletona). Compușii la care conduc sînt 2-hidroximetil-1,4-dioxaspiru [4,5] cesanul **1** și



**1**



**2**

2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolanul **2**.

Sinteza compușilor **1** și **2** s-a realizat prin catalizarea directă în cataliză acidă a cetonelor respective cu glicerina, pe baza unor procedee cunoscute<sup>53,75,121,528,531</sup>. S-a lucrat cu rapoartele molare glicerină/ciclohexanonă=1,1 și, respectiv, glicerină/2-butanonă=0,7-0,75, folosind în calitate de catalizator acidul p-toluen-sulf-

fonic monohidrat (0,1-0,5% greut. față de reatanți). Apa formată în reacție a fost eliminată continuu din sistem ca azeotrop binar cu benzen (sau alt solvent aromatic) prin intermediul unui separator tip Dean-Stark<sup>537</sup>. În cazul compusului **2**, nu s-a considerat oportuna folosirea cetonei ca partener azeotropic pentru apă, întrucât formează un azeotrop omogen.

Proprietățile compușilor astfel sintetizați se găsesc în Tab.4 (pag.34/35).

Este de așteptat formarea exclusivă a ciclurilor pentaatomice. În cele ce urmează se va demonstra realitatea acestui fenomen.

2.1.2.1. Analiza produselor brute (după neutralizare cu agenți alcalini) efectuate prin cromatografie gaz-lichid a indicat că în reacțiile de sinteză s-a format câte un singur produs.

Astfel, cromatogramele produsului brut al reacției dintre ciclohexanonă și glicerină, efectuate cu un aparat Chromatron GCHF 18.3, în următoarele condiții:

-coloană 2m x  $\phi$  4mm umplută cu 3% Igepal CO-880 pe Chromosorb P silanizat 60-80 mesh, regim izoterm, temperatură în coloană 195°C, detector de conductivitate termică, gaz purtător: hidrogen (60 ml/min);

-coloană 2m x  $\phi$  4mm umplută cu 15% Carbowax 20M pe Chromosorb W silanizat 60-80 mesh, cu programare de temperatură (160-210°C), detector de conductivitate termică, gaz purtător: hidrogen (45 ml/min);

au indicat, în afară de benzen și de o mică cantitate de ciclohexanonă, un maxim majoritar ce apare după 270 sec în prima coloană și după 500 sec în cea de-a doua. În produsele distilate, s-a constatat dispariția produselor volatile și s-a regăsit același maxim.

Cromatograma produsului brut al reacției dintre 2-butanonă și glicerină, efectuată pe o coloană 2m x  $\phi$  4mm umplută cu 15% Carbowax 20M pe Chromosorb W silanizat 60-80 mesh, în regim izoterm cu temperatura în coloană 160°C, cu detector de conductivitate termică și hidrogen (45 ml/min) ca gaz purtător, a prezentat pe lângă benzen și 2-butanonă, un maxim majoritar după 273 sec, care s-a dovedit a fi identic cu unicul maxim dat de produsul distilat.

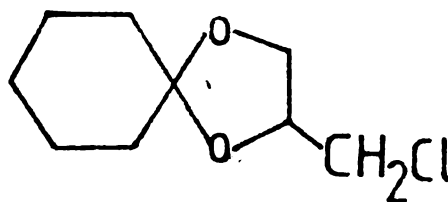
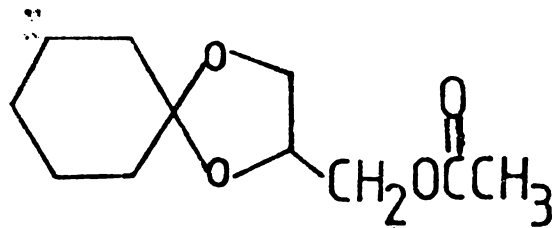
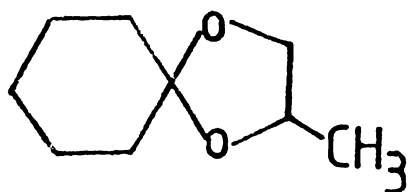
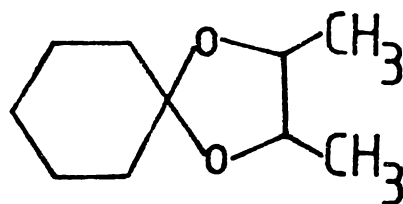
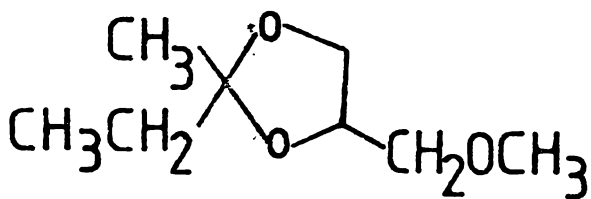
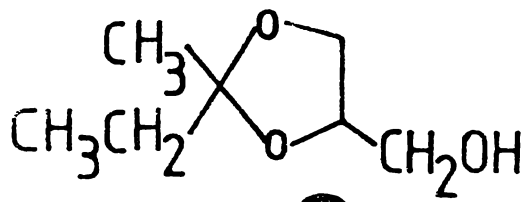
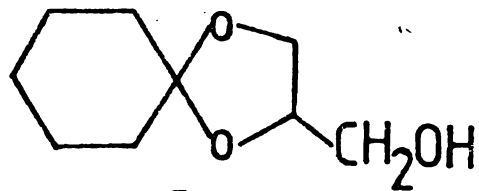
Compusul **2** trebuie să existe sub forma unui amestec al celor doi diastereoizomeri posibili Z și E, situație evident exclusivă în cazul compusului **1**. Atribuind grupei hidroximetil o orientare axială în ambii izomeri (se va explica această preferință), izomerul Z va avea grupa mai voluminoasă (etil) de aceeași parte cu grupa hidroximetil, deci pseudoaxială (Fig.12).

Există date în legătură cu posibilitatea separării gsc-cromatografice<sup>83,120,538-540</sup> sau chiar prin distilare<sup>299,541</sup> a

**Tab. 4. Caracterizarea unor derivați ai 1,3-dioxolanului. Proprietăți și analize.**

m- l(a)	Ran- da- ment %(b)	P.f. °C/mmHg	n <sub>D</sub> <sup>25(c)</sup>	d <sub>4</sub> <sup>25</sup> /cc(d)	Analiză elementară		Masă moleculară		Alte determinări		
					găsit %C	(e) %H	calculat %C	(f) %H		experim.	calculată
(g)	93,0	105,5-107/5,5	1,4762	1,1055	61,97	9,76	62,76	9,36	171,5±3,4	172,226	Indice de hidroxil experim. (h): 328,3; teoretic: 325,79 mgKOH/g
(i)	86,5	87-9/8-9 65-6/3-4	1,4401	1,0435	57,01	10,11	57,51	9,65	150,2±3,1	146,187	Indice de hidroxil experim. (h): 381,6; teoretic: 383,82 mgKOH/g
(j)	28,3	57-60/7-8	1,4250	0,9609	61,63	10,43	59,97	10,06	155,0±3,5	160,214	
(k)	84,8	63-4/6	1,4443	0,9553	70,76	10,89	70,54	10,66	173,1±3,5	170,253	
5	82,5	43-4/4 48/5,5	1,4509	0,9833	69,43	10,60	69,19	10,32	158,0±3,2	156,227	
6	73,6	118-9/5 120-22/6-7	1,4505	1,1006	61,32	8,76	61,66	8,47	211,0±4,2	214,265	Indice de saponificare experim. (l): 263,6; teoretic: 261,87 mgKOH/g
7	76,2	60-62/5-6	1,4775	1,1233	57,19	7,50	56,19	7,99	193,0±4,0	190,661	

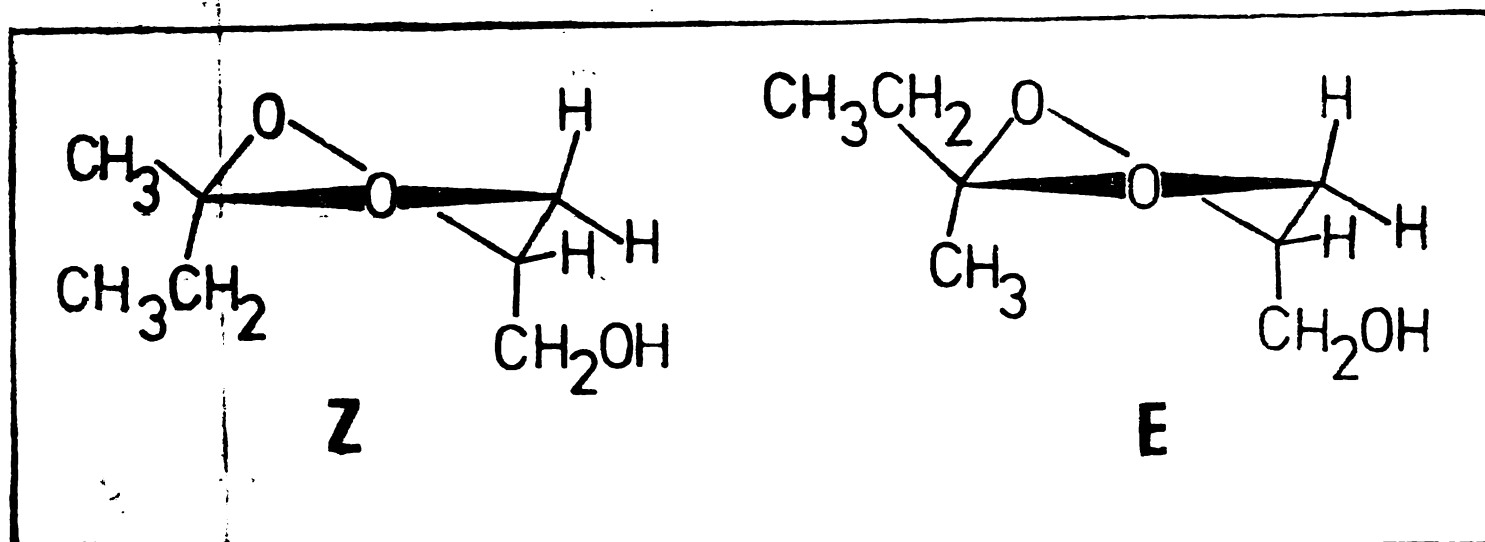
# Anexa la Tab.4



Tab.4. (Continuare: observații la tabel).

- (a) Formulele compuşilor sînt date la paginile: 33, 50, 51 și 66.
- (b) Sînt calculate după toate operațiile de purificare și reprezentă valorile maxime obținute în fiecare serie de sinteză. Pentru compusul **3**, randamentul s-a calculat luînd în considerare cantitatea de sodiu intrată în reacție.
- (c) Refractometru Abbe (VEB Zeiss Jena), la  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .
- (d) Picnometru (10 cc) cu termometru; media a 2 determinări la  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .
- (e) Aparat Perkin-Elmer Model 240B cu calculator programabil Tektronix Model 31.
- (f) v. "Partea experimentală".
- (g) Se raportează: ref.<sup>53</sup>: p.f. 145/22;  $n_D^{15} = 1,4792$ ;  $d^{15} = 1,121$ ; ref.<sup>75</sup>: p.f. 133-5/15;  $d^{13} = 1,1237$ ; ref.<sup>121</sup>: p.f. 126/20.
- (h) Media a 4 determinări; v. "Partea experimentală".
- (i) Se raportează<sup>531</sup>: p.f. 89/11.
- (j) Nu s-a putut realiza o purificare mai avansată a acestui compus.
- (k) Produsul conține min. 90% izomer "trans". Pentru izomerul "cis" se raportează (Backer<sup>295</sup>): p.f. 79-81/13;  $n_D^{25} = 1,4516$ ;  $d^{25} = 0,9717$ .
- (l) Media a 4 determinări; v. "Partea experimentală".

diastereoizomerilor unor 1,3-dioxolani. Pentru cazul compusului **2** nu au fost găsite asemenea indicații. În condițiile de analiză



**Fig. 12.** Diastereoizomerii Z și E ai 2-metil-2-etil-4-hidroxi-metil-1,3-dioxolanului.

descrise anterior, nu s-a reușit separarea izomerilor Z și E. S-a încercat separarea cromatografică preparativă a unei probe din care componentele volatile au fost în prealabil eliminate (prin distilare). S-au folosit următoarele condiții de analiză: coloană  $2m \times \phi 5mm$  umplută cu 10% DC 710 pe Celite C22 80-100 mesh, cu programul de temperatură:  $180^{\circ}C/6$  min,  $180-220^{\circ}C$  ( $40^{\circ}/min$ ) și  $220^{\circ}C/3$  min, cu detector cu ionizare în flacără, azot ( $120$  ml/min) ca gaz purtător, debit de hidrogen:  $25$  ml/min și debit de aer:  $100$  ml/min. Componenta corespunzătoare singurului maxim care apare, a fost izolată.

Pentru a investiga existența celor doi izomeri ai compusului **2**, s-a apelat la analiza prin rezonanță magnetică protonică <sup>542</sup>. În acest scop, au fost efectuate spectrele RMF pentru un produs **2** neutralizat din care au fost eliminate componentele volatile (proba **2**<sub>1</sub>) și pentru componenta separată prin gaz-cromatografie preparativă în condițiile descrise (proba **2**<sub>2</sub>). Ambele spectre, înregistrate în condițiile din Tab.5 (pag.35/36) cu un aparat Tesla BS 4870 (60 MHz), au o structură identică, fiind constituite din cinci regiuni distincte (Fig.13), care se pot atribui astfel:

Ⓐ  $\delta = 0,76-1,06$  ppm. Cuprinde semnalele protonilor de etilici din substituентul etil de la C(2). Se disting două triplete, suprapuse într-o mare măsură, situate la  $\delta = 0,90$  ppm și, respectiv,  $\delta = 0,91$  ppm, avînd  $^3J = 7,5$  Hz. Pentru aceiași protoni din compusul asemănător, 2-metil-2-etil-1,3-dioxolan, s-a găsit un singur triplet la  $\delta = 0,94$  ppm.

Ⓑ  $\delta = 1,19-1,36$  ppm. Cuprinde semnalele protonilor din grupa metil de la C(2). Se disting două singlete bine diferențiate ( $\delta = 1,24$  ppm și  $\delta = 1,29$  ppm). Corespunzător, în compusul neutralizat la C(4),

**Tab.5.** Condițiile de efectuare a spectrelor RMN ale 1,3-dioxolanilor sintetizați și studiați în lucrare. (a)

Proba (b,c)	Solvent	Concentrație		Temperatură, °C	Viteză de înregistrare, Hz/s
		% vol.	mol/l		
<b>1<sub>1</sub></b> .....	CS <sub>2</sub>	4	0,26	22	2
<b>1<sub>2</sub></b> .....	CDCl <sub>3</sub>	4	0,26	0	1
<b>1<sub>3</sub></b> .....	CCl <sub>4</sub>	2	0,13	23	1
<b>2<sub>1</sub></b> .....	CCl <sub>4</sub>	5	0,35	22	1
<b>2<sub>2</sub></b> .....	CCl <sub>4</sub>	1	0,07	25	1
<b>2<sub>3</sub></b> .....	CDCl <sub>3</sub>	1	0,07	diverse	1
<b>4</b> .....	CCl <sub>4</sub>	3	0,17	25	1 ; 2
<b>5</b> .....	CCl <sub>4</sub>	3	0,19	25	1
<b>6</b> .....	CDCl <sub>3</sub>	4,5	0,23	25	1
<b>7</b> .....	CCl <sub>4</sub>	2	0,12	25	1
<b>8</b> .....	CDCl <sub>3</sub>	7	0,29	25	1
<b>13</b> .....	CCl <sub>4</sub>	2	0,10	23	1
<b>14<sub>1</sub></b> .....	CCl <sub>4</sub>	5	0,23	23	1
<b>14<sub>2</sub></b> .....	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	1,15	25	diverse
<b>15</b> .....	CCl <sub>4</sub>	3	0,13	26	1
<b>16<sub>1</sub></b> .....	CDCl <sub>3</sub>	2	0,11	25	1
<b>16<sub>2</sub></b> (d) .....	CCl <sub>4</sub>	3	0,17	22	2
<b>16<sub>3</sub></b> (e) .....	D <sub>2</sub> O	5	0,23	25	1
<b>XX</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	50	2,57	23	1

(a) Aparat Tesla ES 487 C (80 MHz).

(b) Toate spectrele, cu excepția celor anotate cu (c) și (e), au fost efectuate cu tetrametilsilan (TMS) ca standard intern.

(c) Formulele compuşilor sînt date în capitolele 1 și 2 ale lucrării.

(d) Standard intern: hexametilsilan (HMS).

(e) Standard extern: HMS.

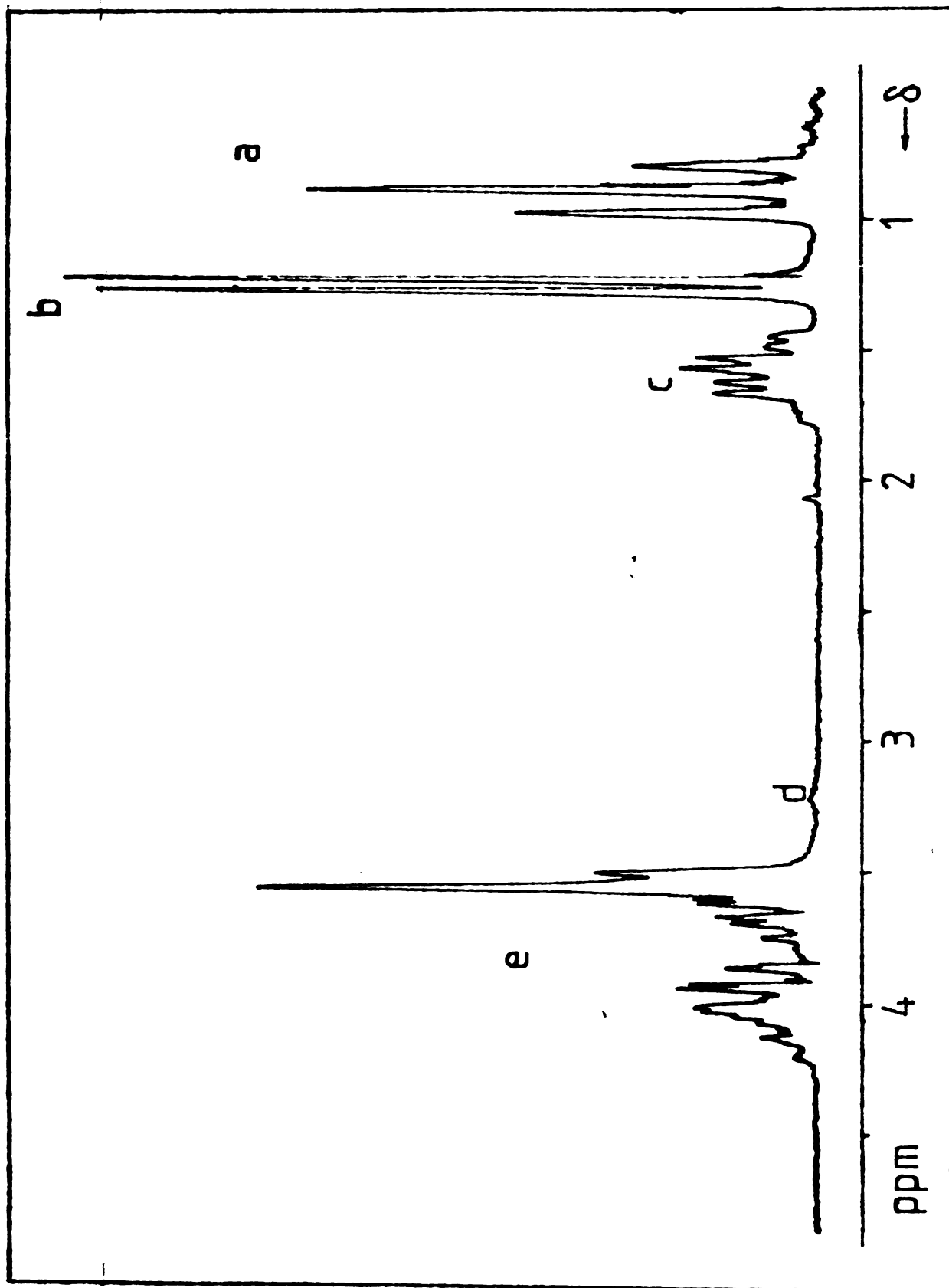


Fig. 13. Spectrul RMF al 2-metil-2-etil-4-hidroxiometil-1,3-dioxolanului (amestec de diastereoizomeri).



s-a găsit<sup>329</sup> un singlet la  $\delta = 1,30$  ppm.

ⓐ  $\delta = 1,40-1,84$  ppm. Cuprinde semnalele protonilor metilenici  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ ; sub forma a două cuartete situate la  $\delta = 1,60$  ppm și  $\delta = 1,64$  ppm ( $^3J = 7,5$  Hz). În compusul fără substituenți la C(4) s-a găsit<sup>329</sup> un singur semnal asemănător la  $\delta = 1,62$  ppm.

ⓑ. Semnalul corespunzător protonului hidroxilic se prezintă ca un singlet lărgit, a cărui deplasare chimică depinde de concentrația probei; de exemplu, la o concentrație de 0,36 M, semnalul apare la  $\delta = 3,36$  ppm.

ⓒ  $\delta = 3,45-4,32$  ppm reprezintă un multiplet foarte complex, corespunzător protonilor  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Rezolvarea unui astfel de sistem de spini, nereușită încă în lucrările dedicate unor 1,3-dioxolani asemănători<sup>83,428,543</sup>, va constitui obiectul capitolelor care urmează. Anticipat, se dau atribuiriile făcute:

$\delta = 3,53$  ppm :  $-\text{C}(4)-\text{CH}_2-\text{OH}$  ;

$\delta = 3,70$  și  $3,95$  ppm : protonii metilenici neechivalenți  $-\text{C}(5)\text{H}_2$  ;

$\delta = 4,12$  ppm :  $-\text{C}(4)\text{H}$ .

Aspectul spectrului sugerează clar și în această regiune o dublare a semnalelor.

Apare destul de surprinzător faptul că pentru 2-metil-2-etil-1,3-dioxolan s-a găsit în această regiune un singlet<sup>329</sup>. Chiar foarte recent<sup>544</sup>, s-a găsit de asemenea numai un singlet corespunzător protonilor metilenici  $-\text{C}(4)\text{H}_2-\text{C}(5)\text{H}_2$ . Se pare că această constatare derivă din performanțele mai slabe ale aparatelor utilizate, întrucât pentru acești protoni s-a demonstrat clar un sistem de cuplaj de tip  $A_2B_2$  sau  $AA'BB'$  <sup>79,218,330,334</sup>.

Intensitățile integrate ale semnalelor confirmă, în limita erorilor experimentale, atribuiriile de mai sus în cele cinci regiuni spectrale.

Din studiul aspectului spectrelor RMP efectuate și din compararea acestora cu spectrul 2-metil-2-etil-1,3-dioxolanului<sup>329</sup>, se poate deduce fără echivoc că semnalele protonilor din molecula compusului **2** sînt dublate. Acest aspect, corelat cu rezultatele analizelor cromatografice care au indicat sistematic existența unui singur compus în diversele probe, duce la concluzia că produsul reacției dintre 2-butanonă și glicerină constă într-un amestec al celor doi diastereoizomeri Z și E. Existența a două cicluri diferite (1,3-dioxolan și 1,3-dioxan) ar implica nu numai apariția a două maxime în cromatograme, dar și modificări importante ale aspectului spectrelor RMP, mult mai mult decît o simplă dublare a semnalelor.

Din intensitățile integrate a două semnale de aceeași natură.

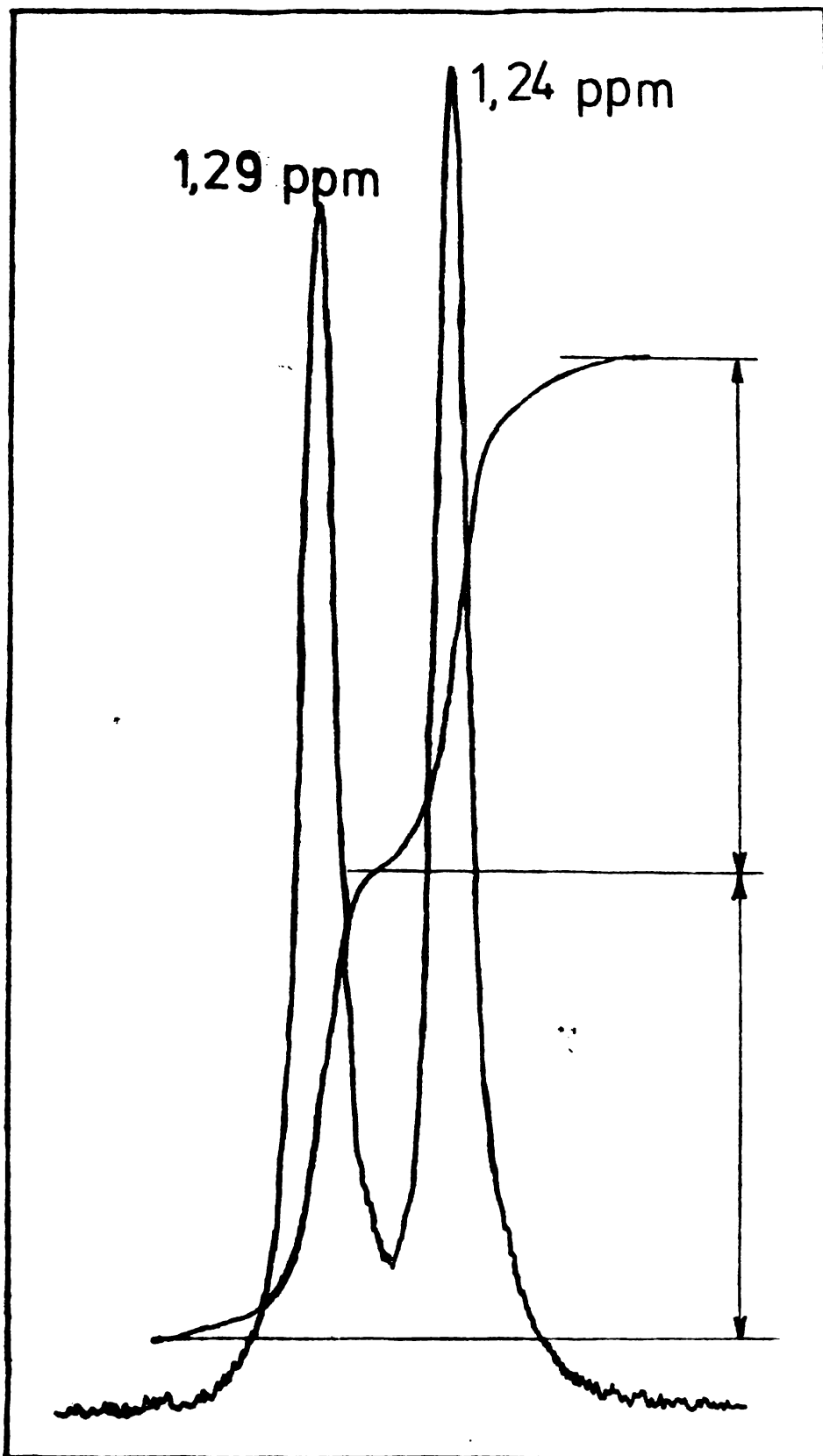


Fig. 14. Calculul raportului dintre diastereoizomerii Z și E al 2-metil-2-etil-4-hidroxi-1,3-dioxolanului la 25°C cu ajutorul semnalelor RMP ale protonilor C(2)-metilici.

dublate clar și bine diferențiate, cum sînt de exemplu cele două singlete corespunzătoare protonilor C(2)-CH<sub>3</sub> (Fig.14), s-a calculat un raport de 1,1 (medie a trei înregistrări) între înălțimile pe care le posedă protonii respectivi la  $\delta = 1,24$  ppm și cel care îi posedă cel cu  $\delta = 1,29$  ppm. Acest lucru înseamnă că în amestecul în echilibru, rezultat în urma unui singur tip de sinteză, izomerul cu grupa metil rezonantă la cîmpuri mai joase, deci mai dezorientată ( $\delta$  mai mare) și celălalt, care posedă grupa metil cu comportare magnetică opozițională ( $\delta$  mai

mic) se află în cantități aproape egale, constatându-se o ușoară preponderență a celui din urmă (cca 52%) în condiții de temperatură ambiantă.

S-a arătat<sup>23,320,538</sup> că în cazul 1,3-dioxolanilor 2,4-disubstituiți care au la atomul C(4) grupe alchil, haloalchil sau alcoximetil, izomerii Z cu orientarea substituenților C(2)<sub>e'</sub>/C(4)<sub>e</sub> sînt favorizați energetic și predomină cantitativ în amestecurile la echilibru în condiții normale. În cazul compusului **2** (formula la pag.33), din motive ce vor fi pe larg discutate mai târziu, substituentul hidroximetil are o orientare C(4)<sub>a</sub> în ambii izomeri. Convenția adoptată în Fig.12 este deci justificată și va sta la baza celor discutate mai departe.

Din studiul incipient al izomerilor Z și E în acest caz, reiese că nu se poate preciza care este cel favorizat energetic, întrucît - dacă ne bazăm pe mult folosită analogie între ciclurile pentaatomice și hexaatomice - grupele metil și etil prezintă energii conformaționale aproximativ egale atît în derivații ciclohexanului<sup>343a</sup> cît și în ai 1,3-dioxanului<sup>349</sup>. Datele spectrale obținute arată însă că izomerul favorizat (într-o foarte mică măsură) este cel care are grupa metil mai ecranată din punct de vedere magnetic ( $\delta = 1,24$  ppm), adică această grupă nu este situată de aceeași parte cu atomul de oxigen hidroxic, prin raportare la planul ipotetic al heterociclului. Această situație se găsește în izomerul Z, cu grupa C(2)-CH<sub>3</sub> pseudoecuatorială. Dacă izomerul E ar fi preponderent, ar trebui ca intensitatea semnalului  $\delta = 1,29$  ppm să fie mai mare, ceea ce nu s-a constatat.

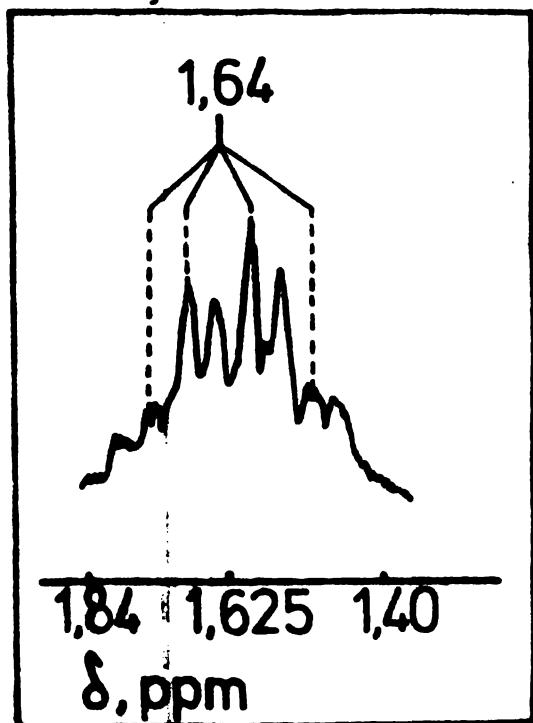


Fig. 15. Semnalele metilenice din grupa C(2)-etil în cei doi diastereoizomeri ai 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolanului.

Se mai poate aduce încă un argument similar în favoarea faptului că izomerul Z este preponderent în amestec. Protonii metilenici din grupa etil de la C(2) se află în izomerul E de aceeași parte cu atomul de oxigen hidroxic, sînt dezecrași și trebuie deci să prezinte o deplasare chimică mai mare. Întrucît, pe de altă parte, aparțin izomerului desemnat ca preponderent, trebuie să se caracterizeze printr-o intensitate mai mare a semnalelor. Într-adevăr, cuartetul -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> cu  $\delta = 1,64$  ppm este mai intens decît cel cu  $\delta = 1,60$  ppm (Fig.15).

Argumentația anterioară s-a bazat exclusiv pe efectul dezecranant al atomului de oxigen din substituentul hidroximetil și necesită completare. În acest sens, s-a făcut apel la folosirea unui reactiv de deplasare chimică. S-a înregistrat spectrul RMN al probei  $2_2$  ca soluție în deuterochloroform, în care s-au dizolvat diverse cantități de tris-(2,2,6,6-tetrametilheptan-3,5-dionato)europiu, cunoscut ca  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  sau  $\text{Eu}(\text{thd})_3$ . Se poate aplica următorul raționament în legătură cu protonii din substituenții de la C(2), notați ca în Fig. 16:

-în izomerul Z protonii I vor fi deplasați prin complexare mai slab decât protonii I din izomerul E:

$$\Delta\delta_{\text{I}}^{\text{Z}} < \Delta\delta_{\text{I}}^{\text{E}} \quad (2-1)$$

-în izomerul Z protonii II și III vor fi deplasați mai intens prin complexare decât aceiași protoni din izomerul E:

$$\Delta\delta_{\text{II}}^{\text{Z}} > \Delta\delta_{\text{II}}^{\text{E}} \quad (2-2)$$

$$\Delta\delta_{\text{III}}^{\text{Z}} > \Delta\delta_{\text{III}}^{\text{E}} \quad (2-3)$$

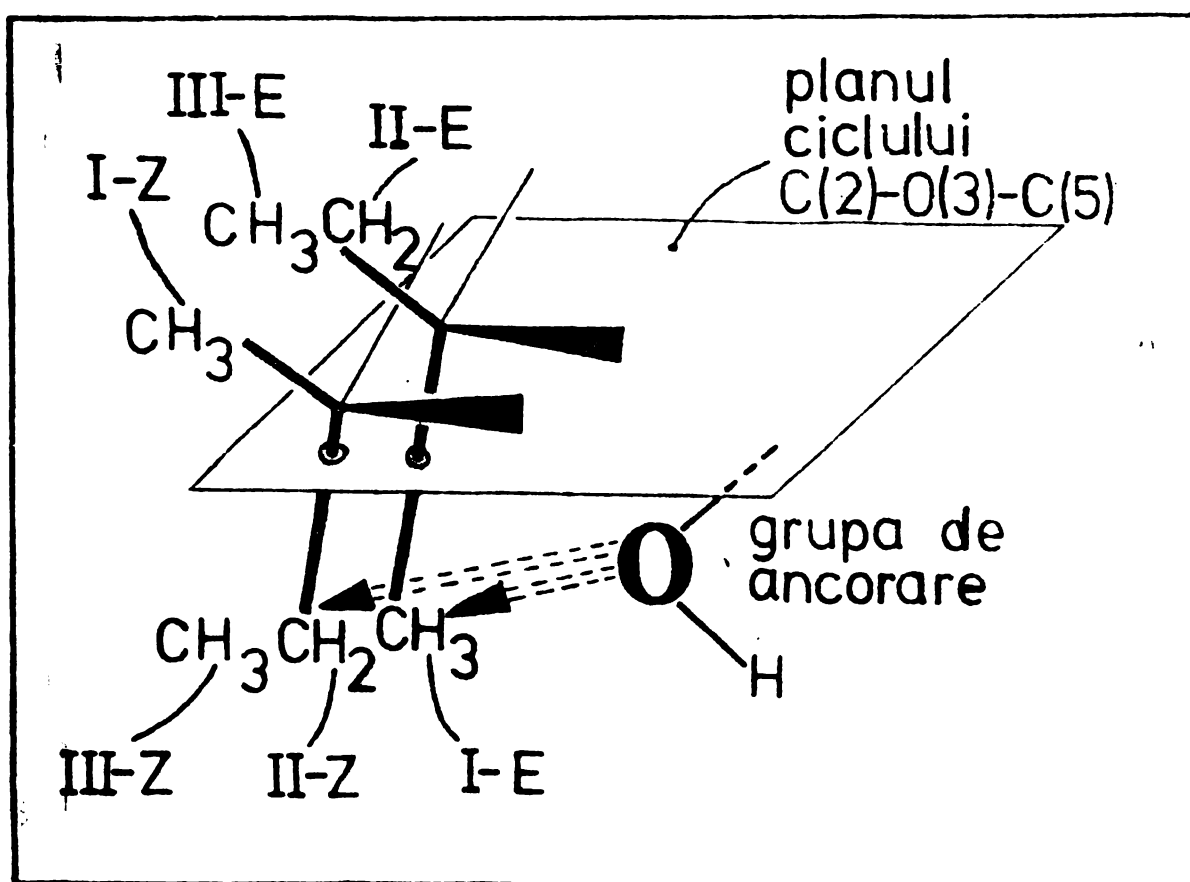


Fig. 16. Diferențierea și notarea corespunzătoare a protonilor din substituenții de la atomul C(2) în 2-metil-2-etil-4-hidroxi-metil-1,3-dioxolan, în raport cu grupa de ancorare a ionului complexant din reactivul de deplasare.

Aceste relații își au justificarea în distanțele diferite, în cei doi izomeri, între grupele de la C(2) și grupa ancoră la care se fixează prin complexare ionul paramagnetic de europiu. Această grupă nu poate fi decât grupa hidroxil, întrucât în calitate de substrat prezintă o aptitudine mai mare de a forma complecși decât grupa eterică<sup>545</sup>.

O exprimare mai sugestivă a rezultatelor obținute prin folosirea reactivului de deplasare, se poate da reprezentând grafic dependențele liniare ale deplasărilor chimice de concentrația reactivului de deplasare adăugat în probe. Pentru simplificare, se consideră valorile frecvențelor, reprezentându-se  $\nu = f([C_0]/[S_0])$ , în care  $[C_0]$  este

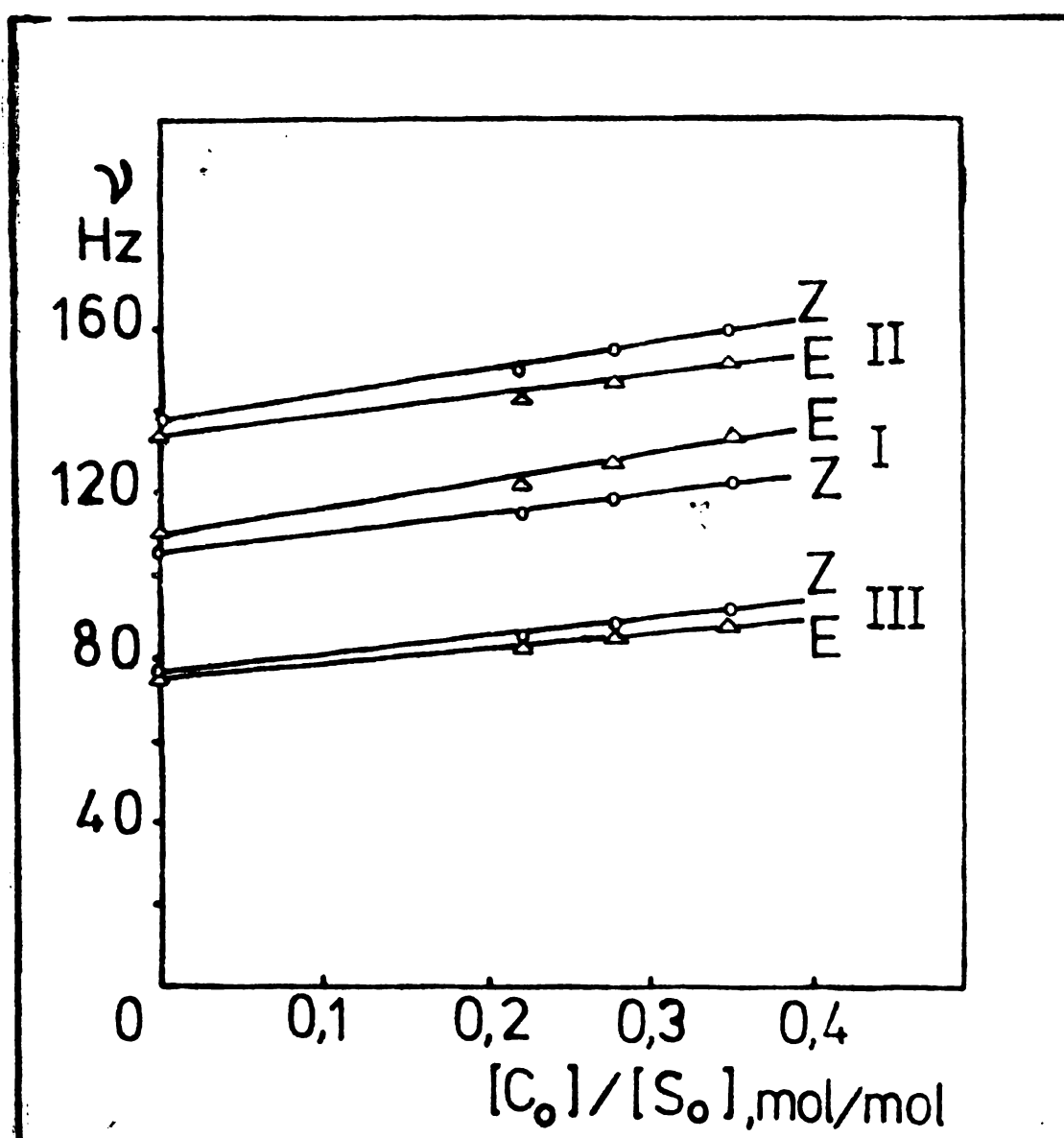


Fig. 17. Influența concentrației reactivului de deplasare chimică  $\text{Eu}(\text{thd})_3$  asupra comportării magnetice a protonilor din substituenții de la C(2) în 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan.

concentrația în moli de  $\text{Eu}(\text{thd})_3$  (complexant), iar  $[S_0]$  este concentrația în moli de substrat **2** (Fig.17). Cu cât panta acestor drepte (în domeniul de concentrații în care s-a lucrat aceste dependențe sînt liniare) este mai mare, cu atît protonul respectiv este mai puternic deplasat, deci mai apropiat de grupa hidroxil. În acest caz concluziile

anterioare, semnalului mai intens al grupei C(2)-CH<sub>2</sub> i se atribuie  $\delta_I^Z$ , iar celui mai puțin intens,  $\delta_I^E$ . Din Tab.6, se poate deduce că atribuirea este corectă, întrucît protonii desemnați ca I(Z) sînt

Tab. 6. Valorile pantelor în Hz.mol/mol pentru dreptele  $\nu = f([C_0]/[S_0])$ .

Protoni	Izomer Z	Izomer E
I	50	70
II	65	50
III	48	37,5

într-adevăr mai puțin afectați după complexare decît cei desemnați ca I(E), deci relația (2-1) se verifică. Luînd în considerare protonii II și III, în cazul cărora s-au atribuit semnalelor

mai intense  $\delta_{II}^Z, \delta_{III}^Z$ , iar celor mai puțin intense  $\delta_{II}^E, \delta_{III}^E$ , se constată că și relațiile (2-2) și, respectiv, (2-3) se verifică. Este firesc ca diferența dintre  $\delta_{III}^Z$  și  $\delta_{III}^E$  să fie mai mică decît celelalte, întrucît protonii C(2)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> sînt chiar și în izomerul Z destul de depărtați de grupa hidroxil.

S-a mai constatat că protonul hidroxilic este cel mai puternic

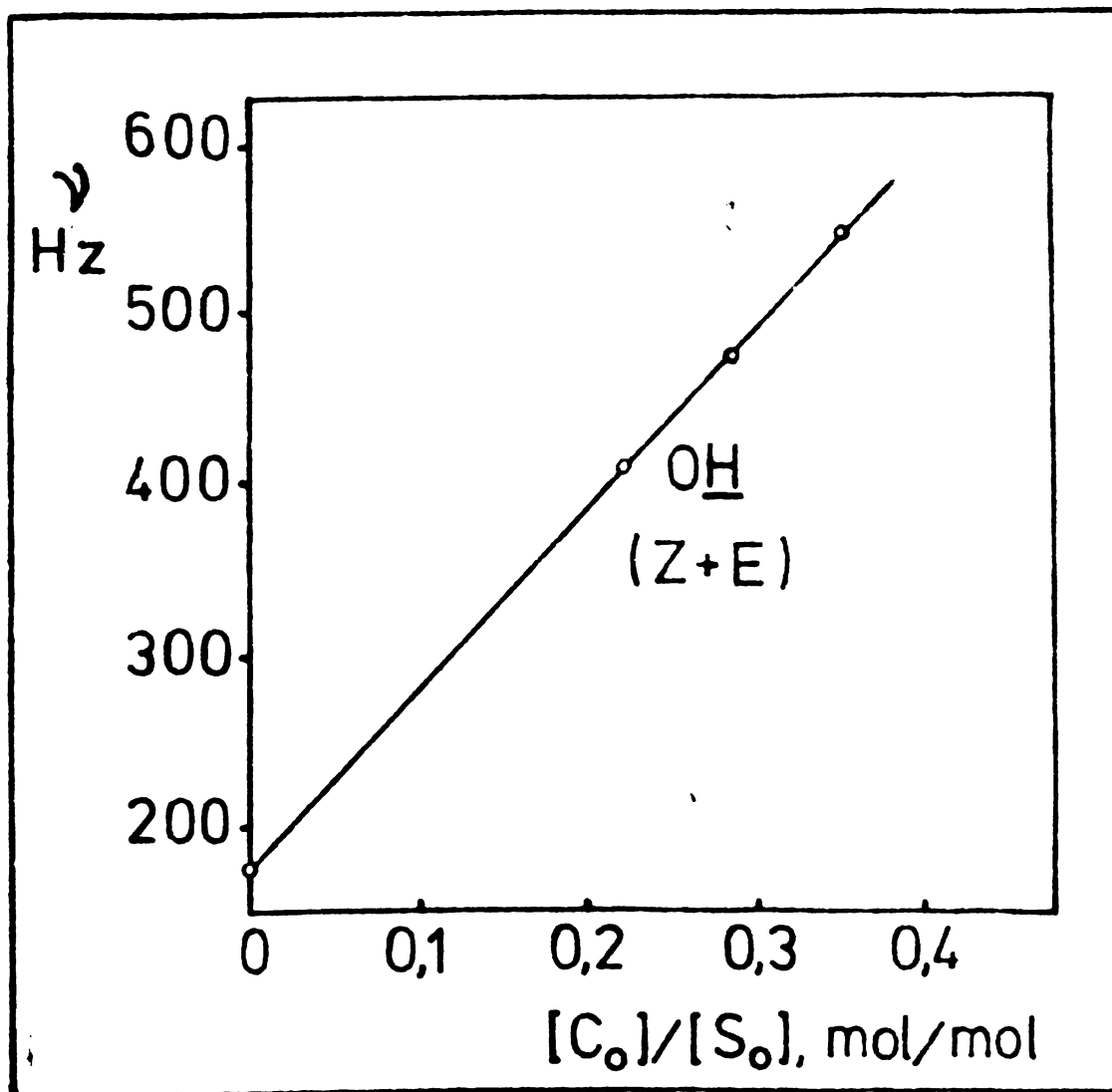


Fig. 18. Influența concentrației reactivului de complexare chimică Eu(thd)<sub>3</sub> asupra protonului hidroxilic în 2-metil-2-(4-hidroxi)metil-1,3-dioxolan.

afectat de către reactivul de complexare, luarea de apă și altele.

pantei în cazul reprezentării grafice a dependenței respective (Fig.18) este de 1093 Hz.mol/mol.

Verificarea relațiilor (2-1)...(2-3) confirmă atribuirile făcute și faptul că izomerul Z predomină într-o mică măsură în produsele analizate.

Ar fi fost mai tentantă o ipoteză conform căreia izomerul E (cu grupa etil pseudoecuatorială) să fie mai favorizat și deci într-o proporție mai mare. Avînd însă în vedere următorii factori:

-energiile conformaționale ale grupelor etil și metil sînt în general aproape egale;

-în sistemele ciclopentanoide, orientările valențelor atomului C(2) sînt totuși diferite de cele caracteristice unui atom de carbon din sistemele ciclohexanoide și o orientare pseudoaxială din 1,3-dioxolani se pare că implică repulsii sterice mai puțin importante decît o orientare axială propriu-zisă;

-există o conformație pentru izomerul Z al 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolanului (Fig.19) în care grupa metil din

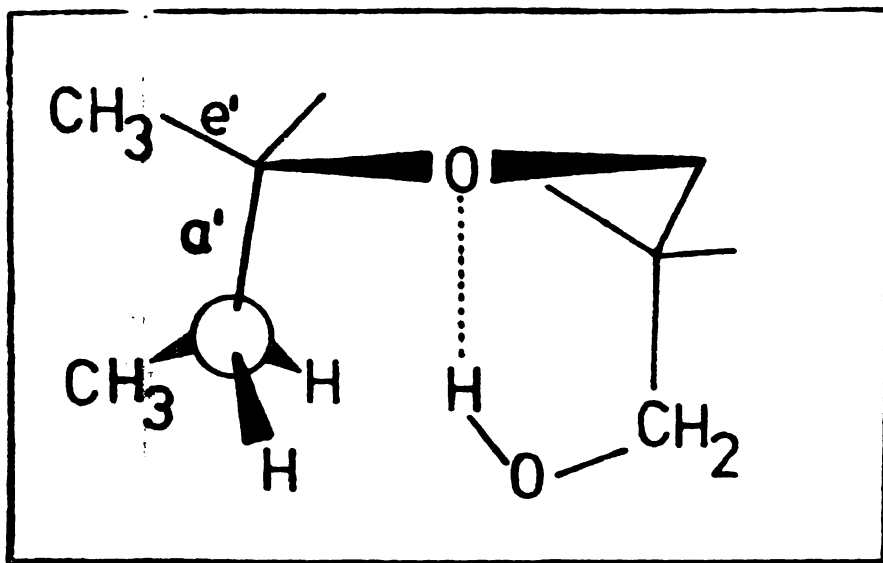


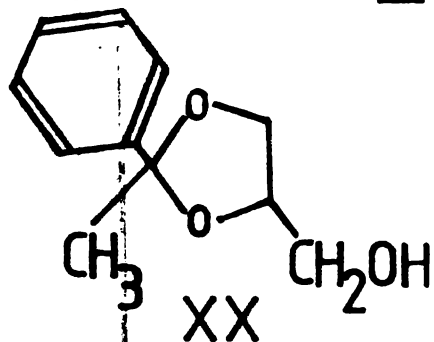
Fig. 19. Dispunerea posibilă a grupelor etil în orientare pseudoaxială.

substituențial etil nu interfează steric cu grupa hidroximetil. Acesta este și motivul pentru care diferența dintre etil și metil - ilustrată prin raportul cantitativ aproape unitar între cei doi izomeri - este atât de mică din punct de vedere conformațional,

situația adusă nu mai apare surprinzătoare. O conformație ca în Fig.19, cu așezarea metilului înspre exteriorul ciclului ("out-of-cycle") este încurajată și de diferența mică între deplasările chimice ale protonilor metilici din etil (0,90 și 0,91 ppm), fenomen care se poate interpreta prin atenuarea deosebirilor magnetice dintre aceste grupe terminale. Această foarte probabilă atenuare se datorază distanței mari la care se află situată grupa metil (din etil) în izomerul Z, față de atomul de oxigen dezecranant. Studiul efectuat pe modele moleculare aproximative a confirmat această ipoteză, constatându-se că distanța între protonii metilici (din etil) și atomul de oxigen hidroxilic este în izomerul Z doar de 4,25 ori mai mică decât în același

distanță în izomerul E, în care grupa metil a fost presupusă de asemenea orientată înspre exteriorul ciclului (în cazul unei orientări opuse, distanța ar fi de 1,43 ori mai mică, ceea ce ar trebui să implice probabil o diferență mai importantă între deplasările chimice).

Pentru verificarea raționamentului care a condus la concluziile din acest capitol, a fost sintetizat 2-metil-2-fenil-4-hidroximetil-1,3-dioxolanul XX din acetofenonă și glicerină. S-a înregistrat



spectrul RMP al produsului brut de sinteză, neutralizat și uscat (soluție în toluen) (Tab.5, pag.35/36). Luându-se în studiu semnalele protonilor C(2)-CH<sub>3</sub>, se constată o situație a intensităților opusă celei din 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-

dioxolan, ceea ce se vede comparând Fig.14 cu Fig.20. Aceasta conduce

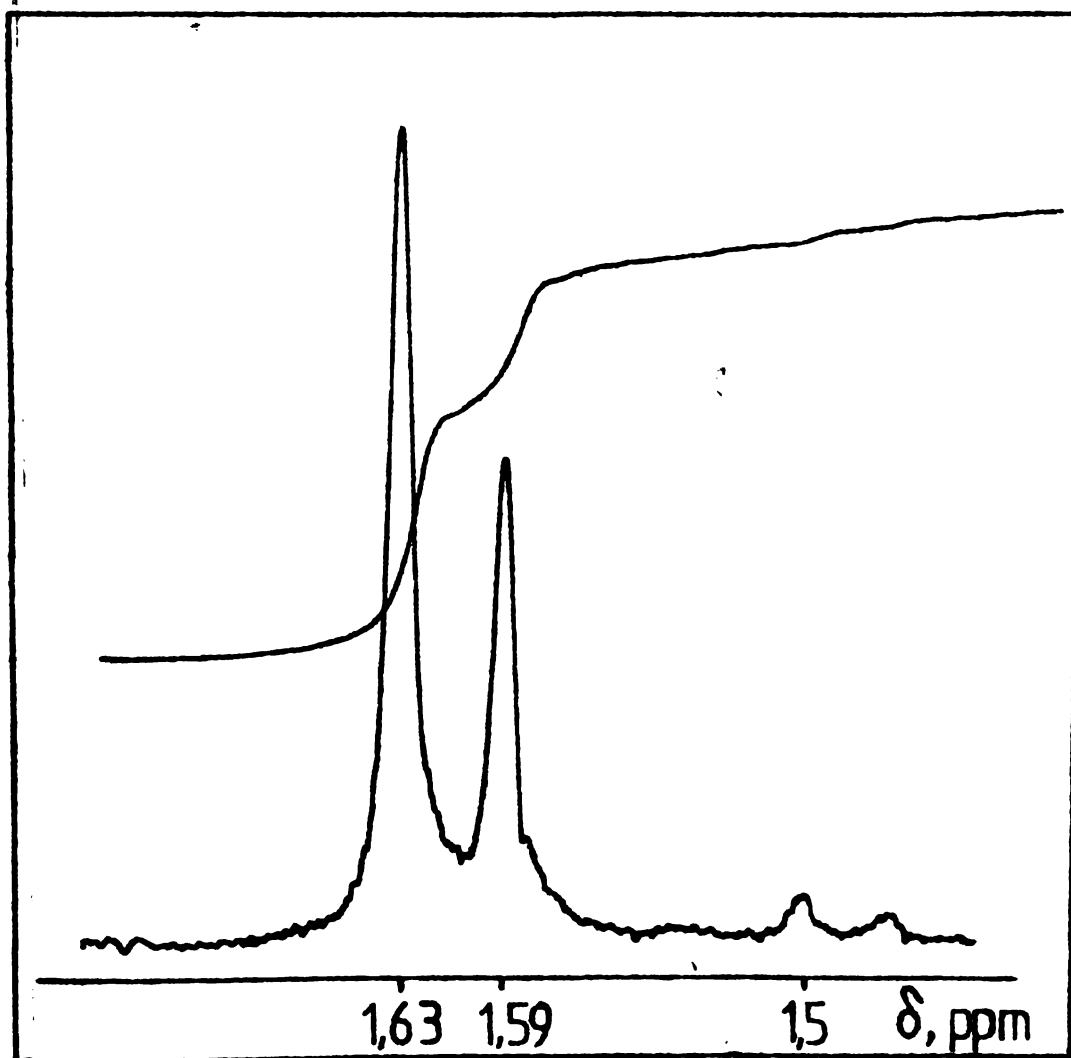


Fig. 20. Calculul raportului dintre diastereozomerii Z și E ai 2-metil-2-fenil-4-hidroximetil-1,3-dioxolanului la 23°C cu ajutorul semnalelor RMP ale protonilor C(2)-metilici.

la următoarea serie de raționamente: izomerul majoritar are protonii metilici mai dezecranati (avînd  $\delta = 1,63 \text{ ppm} > \delta = 1,59 \text{ ppm}$  în raportul protonilor respectivi din celălalt izomer), deci are grupa metil de aceeași parte cu grupa hidroxil, adică pseudoequatorială. Concluzia imediată este că izomerul E, cu fenilul pseudoequatorial, este



preponderent în amestecul obținut în condițiile date de sinteză. Raportul intensităților integrate ale celor două semnale metilice dă valoarea 1,76 (media a patru determinări), ceea ce indică 63,5% izomer E (fig.21) în amestec. Având în vedere volumul mai mare al substituentului

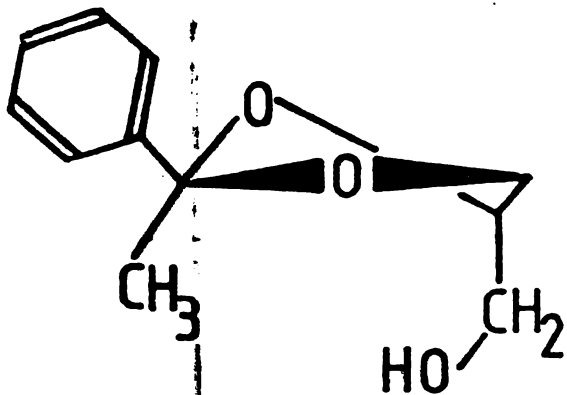


Fig. 21. Diastereoizomerul E al 2-metil-2-fenil-4-hidroxi-metil-1,3-dioxolanului.

lui fenil decât al substituentului metil, concluzia apare foarte plauzibilă și, în același timp, constituie o verificare a modului de a raționa care a fost aplicat în cazul 2-metil-2-etil-4-hidroxi-metil-1,3-dioxolanului (2).

În cele expuse pînă acum, s-a furnizat dovada faptului că în cazul compusului 1 există un singur component format în urma reacției de sinteză, iar în cazul compusului 2, cele două componente (sesizate prin spectrometrie RMP) nu pot fi decât diastereoizomerii Z și E ai compusului.

2.1.2.2. Studiul semnalelor protonilor hidroxilici din spectrele RMP furnizează un alt argument în favoarea formării exclusive a heterocicului pentaatomic. Dacă s-ar fi format heterocicul hexaatomic, în moleculă ar fi trebuit să existe secvența C(5)-OH; în acest caz, este de așteptat pentru protonul hidroxilic un dublet în spectru. Prin formarea heterocicului pentaatomic, grupa hidroxil face parte dintr-o secvență exociclică  $-CH_2OH$ , caz în care protonul hidroxilic aparține unui sistem de trei spini de tip  $AX_2$ . S-a arătat<sup>33b,326,546</sup> că acest sistem prezintă, în funcție de valoarea raportului  $\Delta\nu/J$ , un număr de 5-9 semnale, protonului hidroxilic corespunzându-i un triplet ( $\Delta\nu/J > 6$ ) sau un cuartet ( $\Delta\nu/J \approx 5$ ). Acest criteriu, deși remarcabil prin operativitate, a fost rareori folosit pentru dovedirea formării exclusive a 1,3-dioxolanilor în reacțiile glicerinei cu cetonele<sup>536,547</sup>.

În ceea ce privește compusul 1 (formula la pag.33), se atribuie protonului hidroxilic un semnal ce manifestă următoarele proprietăți:

-se deplasează intens spre cîmpuri joase, cu mărirea concentrației de substanță în probă; astfel, la concentrația de 0,19 M  $\delta = 1,64$  ppm, iar la 0,96 M,  $\delta = 3,23$  ppm. Acest lucru se datorează apariției și intensificării asociațiilor intermoleculare;

-corespunde unui singur proton;

-dispare din spectru cînd în probă se introduce mici cantități de apă grea sau acid trifluoracetic.

Protonul hidroxilic astfel identificat, poate fi supus unui

studiu de cuplaj spin-spin, cu condiția ca probele să fie lipsite de urme de apă sau acizi. În acest scop, înainte de analiză, au fost tratate timp de 10-15 zile cu site moleculare și anioniți anhidri (sau hidroxizi alcalini gran.). În spectrul probei **1**<sub>1</sub> (Tab.5, pag. 35/36), semnalul protonului hidroxilic se află la  $\delta = 2,23$  ppm și constă într-un triplet. Aplicând un experiment de dublă rezonanță ce are ca obiect protonii metilenici vecini (la  $\delta = 3,44$  ppm), are loc o decuplare de spin al cărui rezultat îl constituie transformarea triple-  
 tului în singlet (Fig.22).

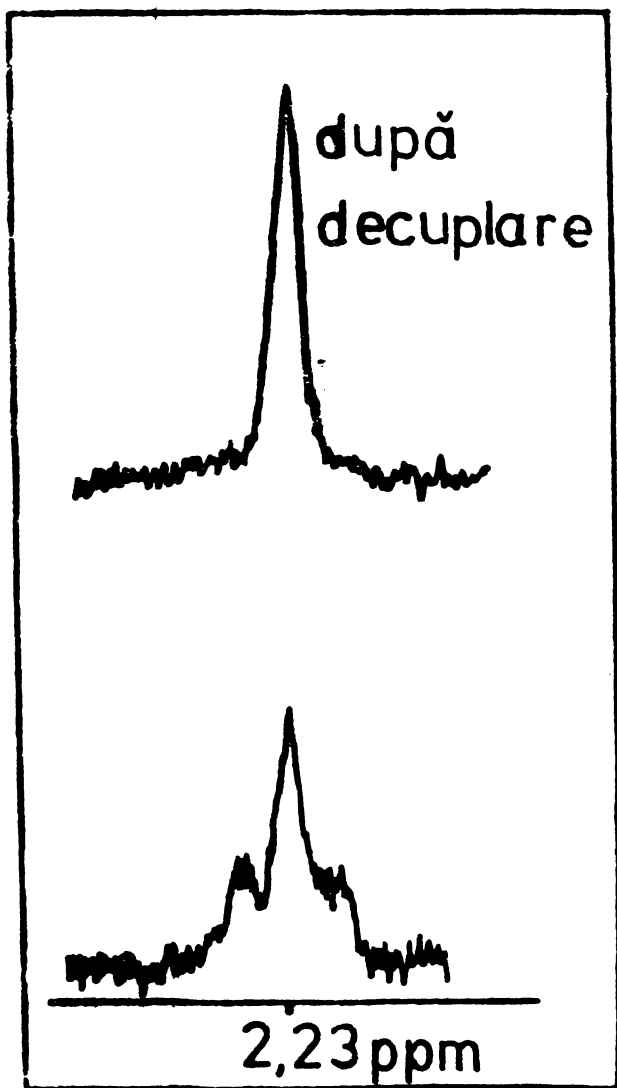


Fig. 22. Transformarea semnalului protonului hidroxilic în 2-hidroximetil-1,4-dioxaspiro [4,5]decan (proba **1**<sub>1</sub>) după decuplarea de spin aplicată asupra protonilor metilenici vecini.

Tripletul hidroxilic apare și mai bine rezolvat când se efectuează spectrul la temperaturi coborâte. Astfel, proba **1**<sub>2</sub> prezentă la 0°C un triplet foarte bine rezolvat (Fig.23). Acest lucru se datorează reducerii vitezei schimbului protonic și înghețării rotației libere în jurul legăturii C(4)-C<sub>exo</sub>.

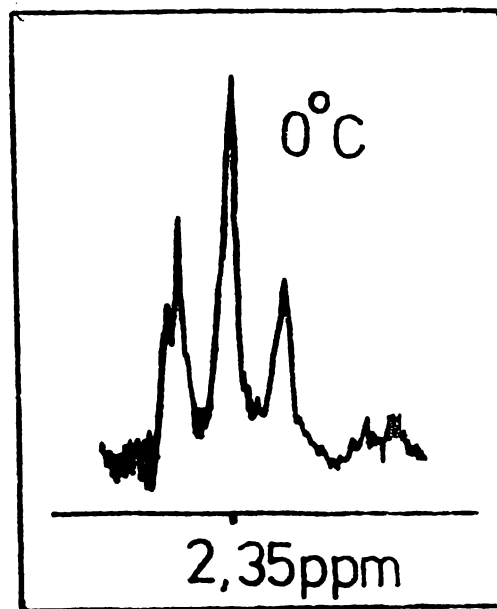


Fig. 23. Semnalul protonului hidroxilic în compusul **1**, înregistrat la 0°C.

După cum s-a arătat, din cauza existenței celor doi izomeri în compusul **2** (formula la pag.33), semnalul protonului hidroxilic este dublat ca toate celelalte. În consecință, tripletul caracteristic este cu atât mai greu de pus în evidență. Proba **2**<sub>3</sub> (Tab.5, pag.35/36) uscată în modul descris și tratată cu agenți anhidri prezintă în spectru un singlet lărgit, care totuși la temperaturi coborâte apare mai

bine rezolvat (Fig.24).

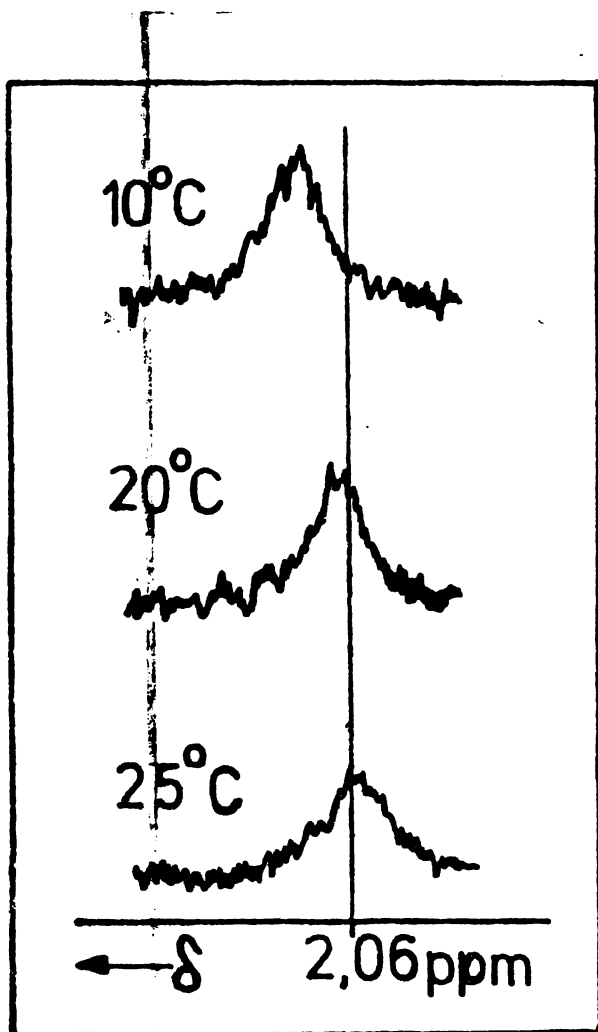


Fig. 24. Semnalul protonului hidroxic în 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan (proba 2<sub>3</sub>), la diverse temperaturi.

### 2.1.3. Analiza structurală prin spectrometria de vibrație-rotatie a 1,3-dioxolanilor sintetizati

Spectrometria de infraroșu nu s-a impus ca instrument uzual în investigarea structurii 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor și, ca urmare, literatura referitoare la această problemă este redusă ca extindere. Se pare că acest lucru se datorează în principal volumului prea mic de informații structurale (în special stereochemice) pe care le oferă analiza IR<sup>548</sup>. Pe de altă parte, după cum se va arăta, vibrațiile de valență ale ciclului (de inel și de "respirație") și de deformare ("ring bending in-plane") - care sunt cele mai caracteristice și constituie așa numitul "fingerprint" - sînt situate în regiuni identice în ambele tipuri de heterocicluri.

Primele studii asupra domeniului spectral caracteristic 1,3-dioxolanilor au arătat<sup>528</sup> că în intervalul 750-1300 cm<sup>-1</sup> există 5-8 benzi de absorbție, cele mai semnificative fiind cuprinse în regiunile: 860-880, 940-950, 1040-1100, 1110-1120 și 1225-1250 cm<sup>-1</sup>. În 1952, Bergmann și colab.<sup>549</sup> au studiat vibrațiile caracteristice unor 1,3-dioxolani 2-substituiți, găsind 4 benzi în regiunile: 1038-1056, 1063-1098, 1124-1143 și 1158-1190 cm<sup>-1</sup>, care aparțin în

acetali cît și în cetali, și încă o regiune (1105-1116  $\text{cm}^{-1}$ ), care este caracteristică numai acetalilor. Același colectiv a constatat ulterior<sup>550</sup> că și 1,3-dioxanii prezintă 3-5 benzi în aceeași regiune (1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Aceste rezultate au fost confirmate<sup>551</sup>. Această regiune se datorează în principal vibrațiilor scheletului -C-O-C-O-C.

Analizîndu-se spectrele unor perechi de 1,3-dioxolani diastereoizomeri, s-a constatat<sup>59</sup> că regiunea 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  este caracteristică, aici găsindu-se 4-12 benzi, nu toate datorate vibrațiilor -C-O-C-O-C-, și că deosebirile dintre spectrele a doi diastereoizomeri sînt insuficiente spre a putea fi folosite pentru desemnarea acestora.

Barker și colab.<sup>315</sup> au studiat exhaustiv ciclul 1,3-dioxolanic, arătînd că sînt de așteptat 27 vibrații normale, dintre care un număr de 25 vibrații au putut fi atribuite în IR și Raman (Tab.7).

Tab. 7: Vibrații normale în 1,3-dioxolan.

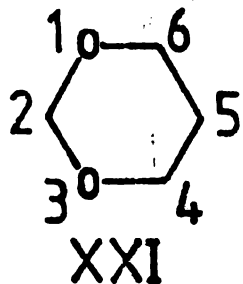
Mod de vibrație	$\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$
Deformarea ciclului în plan	630 m <sup>(a)</sup>
Intinderea ciclului sim.    asim.	909 fi <sup>(b)</sup>
	951 i,u
	1030 fi
	1087 fi
	1153 fi
C(2)H <sub>2</sub> { legănare în plan (r)	723 m
{ torsionare (t)	1251 s,l
{ legănare în afara planului (w)	1397 i
{ forfecare (s)	1509 i
C(2)H { întindere sim.	2057 i
{ întindere asim.	2698 m
C(4,5)H <sub>2</sub> { legănare în plan sim.	911 fi
{ torsionare asim.	1301 s,l
{ torsionare sim.	1385 s,u
{ legănare în afara planului asim.	1397 s
{ legănare în afara planului sim.	1561 i,u
{ forfecare sim. și asim.	1569 i
C(4,5)H { întindere sim.	2839 i
{ întindere asim.	3054 i

(a) Prescurtările folosite desemnează: i-intens, m-mădă, s-slab, f-foarte, u-umăr, l-lărgit.

(b) Bandă de "respirație".

Introducerea de substituenți în heterociclu implică modificări importante ale spectrului. Astfel, cercetându-se<sup>316</sup> nouă 1,3-dioxolani substituiți la C(2) și/sau C(4), s-a constatat că frecvența corespunzătoare vibrației de deformare în plan a ciclului se schimbă într-o măsură însemnată sau devine neidentificabilă. Creșterea numărului substituenților complică spectrul și în celelalte regiuni atât prin deplasarea frecvențelor, cât și prin apariția unor benzi noi, dintre care unele sînt greu sau chiar imposibil de atribuit. Singura regiune care rămîne totuși caracteristică, fiind afectată de modificări nu prea importante, este cea menționată (900-1200  $\text{cm}^{-1}$ ). În Tab.8 (pag.48/49) sînt date benzile din acest interval în cîțiva 1,3-dioxolani substituiți, așa cum au fost atribuite de Barker și colab.<sup>316</sup>. Se poate observa și aici că diferențele spectrale dintre doi diastereoizomeri sînt neesențiale și neconcludente.

Primele rezultate referitoare exclusiv la analiza IR a 1,3-dioxanilor au fost furnizate de Ledwoch<sup>552</sup>, care a constatat existența a patru regiuni caracteristice, constituind dovada aproape sigură pentru ciclul 1,3-dioxanic: 1025-1035, 1070-1110, 1160-1175 și 2745-2795  $\text{cm}^{-1}$  (aceasta din urmă a putut fi pusă în evidență mai rar). Benzile din intervalul 920-940  $\text{cm}^{-1}$ , neexplicate de către Ledwoch, se datorează probabil vibrațiilor de "respirație", după cum a indicat Barker și colab.<sup>315</sup>. Continuînd investigațiile în seria 1,3-dioxanică, Wunderlich<sup>553</sup> a stabilit că pentru cești compuși sînt caracteristice regiunile stabilite de Bergmann<sup>549,550</sup>, asimilabile de altfel cu cele stabilite de Ledwoch<sup>552</sup>. În urma unui



studiu mai detaliat, concluziile lui Wunderlich sînt următoarele (formula XXI indică notarea atomilor în 1,3-dioxan):

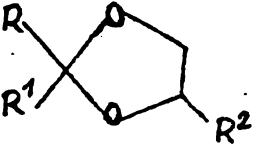
-introducerea unei grupe alchil la C(2) face ca în intervalul 1158-1190  $\text{cm}^{-1}$  benzile să se deplaseze spre frecvențe mai mari, iar în intervalul 1038-1056  $\text{cm}^{-1}$ , spre frecvențe mai mici. Dimpotrivă, substituenții aromatici la C(2) duc la deplasarea benzilor 1158-1190  $\text{cm}^{-1}$  spre frecvențe mai mici, ceea ce s-a interpretat printr-o posibilă slăbire a legăturilor C(2)-O(1) și C(2)-O(3) ;

-substituenții introduși la C(4,6) provoacă deplasarea benzilor 1038-1056  $\text{cm}^{-1}$  spre frecvențe mai mari și a benzilor 1158-1190  $\text{cm}^{-1}$  spre frecvențe mai mici ;

-5,5-dimetil-1,3-dioxanii prezintă benzile 1038-1056  $\text{cm}^{-1}$  deplasate spre frecvențe mai mari și, uneori, benzile 1158-1190  $\text{cm}^{-1}$  spre frecvențe mai mici, posedînd în plus o bandă în regiunea 2745-2790  $\text{cm}^{-1}$

-benzile din regiunea 1063-1098  $\text{cm}^{-1}$  apar de obicei în cazul substituirilor asimetrice ;

**Tab. 8.** *Vibrațiile caracteristice ciclului în configurația*  
*1,3-dioxolani*,  $\bar{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$

	Vibrația de "respirație"	Vibrația de întindere sim. a ciclului	Vibrația de întindere asim. a ciclului
$R=R^1=CH_3$ $R^2=H$	947 f1	1087 f1 1024 f1	1150 f1
$R=R^1=H$ $R^2=CH_3$	939 f1	1092 f1 1008 f1	1162 f1
$R=R^2=CH_3$ $R^1=H$	935 f1 (Z) 926 f1 (E)	1083 f1 (Z) 1084 f1 (E) 1022 f1 (Z) 1036 f1 (E)	1162 f1 (Z) 1153 f1 (E) 1141 f1 (Z) 947 f1 (Z) (?) 943 f1 (E) (?)
$R=R^1=CH_3$ $R^2=H$	947 f1	1061 f1 1034 i	1148 f1
$R=R^1=R^2=CH_3$	945 i	1096 f1 1052 f1	1169 f1 977 f1 (?)
$R=R^1=CH_3$ $R^2=CH_2OH$	971 m	1050 f1 1025 u	1158 f1 987 f1 (?)
$R=R^1=CH_3$ $R^2=CH_2OCH_3$	953 m 933 s	1052 f1 1032 i,u	1157 f1 1141 f1 973 i (?)
$R=R^1=CH_3$ $R^2=CH_2OD$	972 m	1052 f1 1023 i,u	1159 f1 990 i (?)

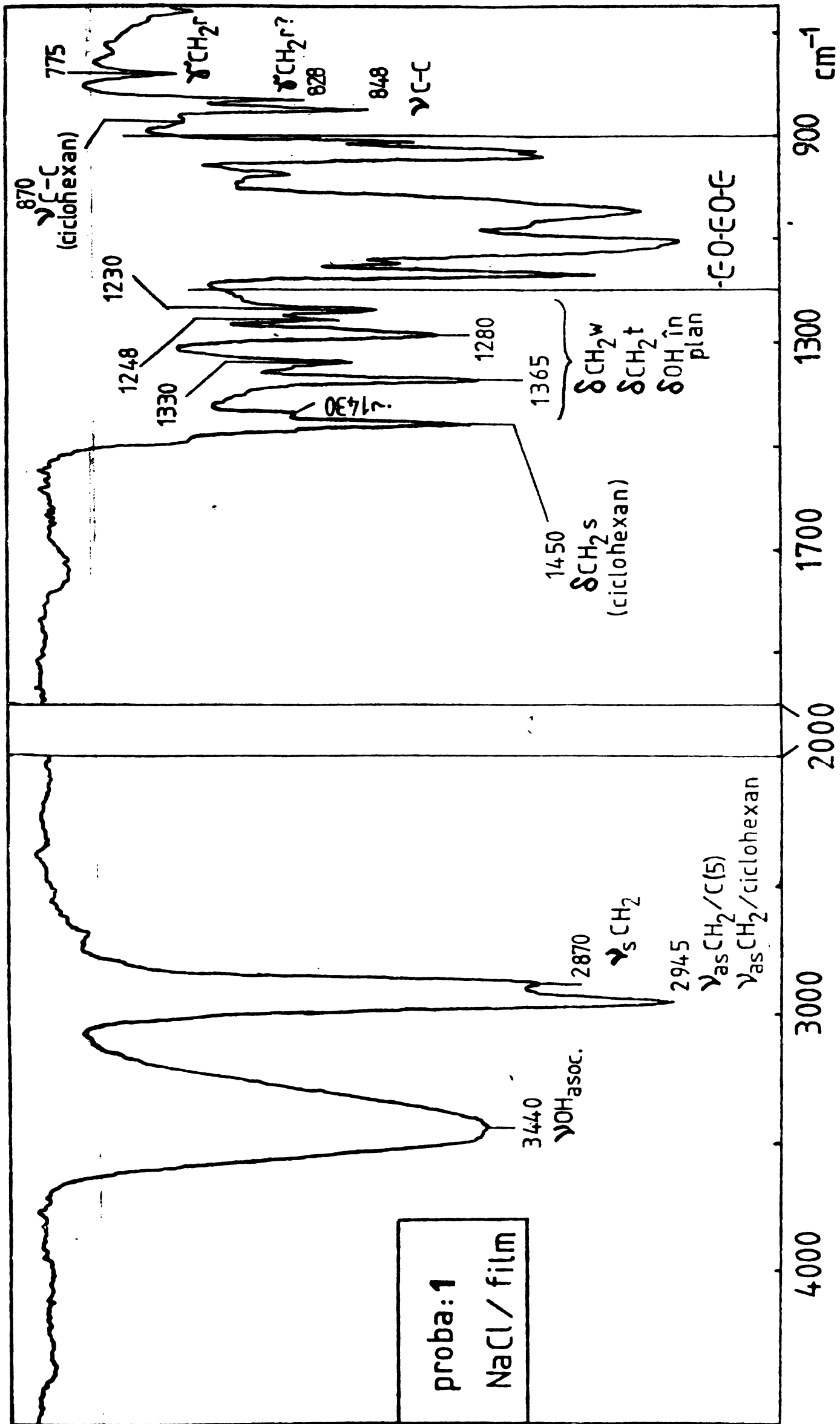


Fig.25. Spectrul IR al 2-hidroximetil-1,4-dioxaspiro[4,5]decanului.

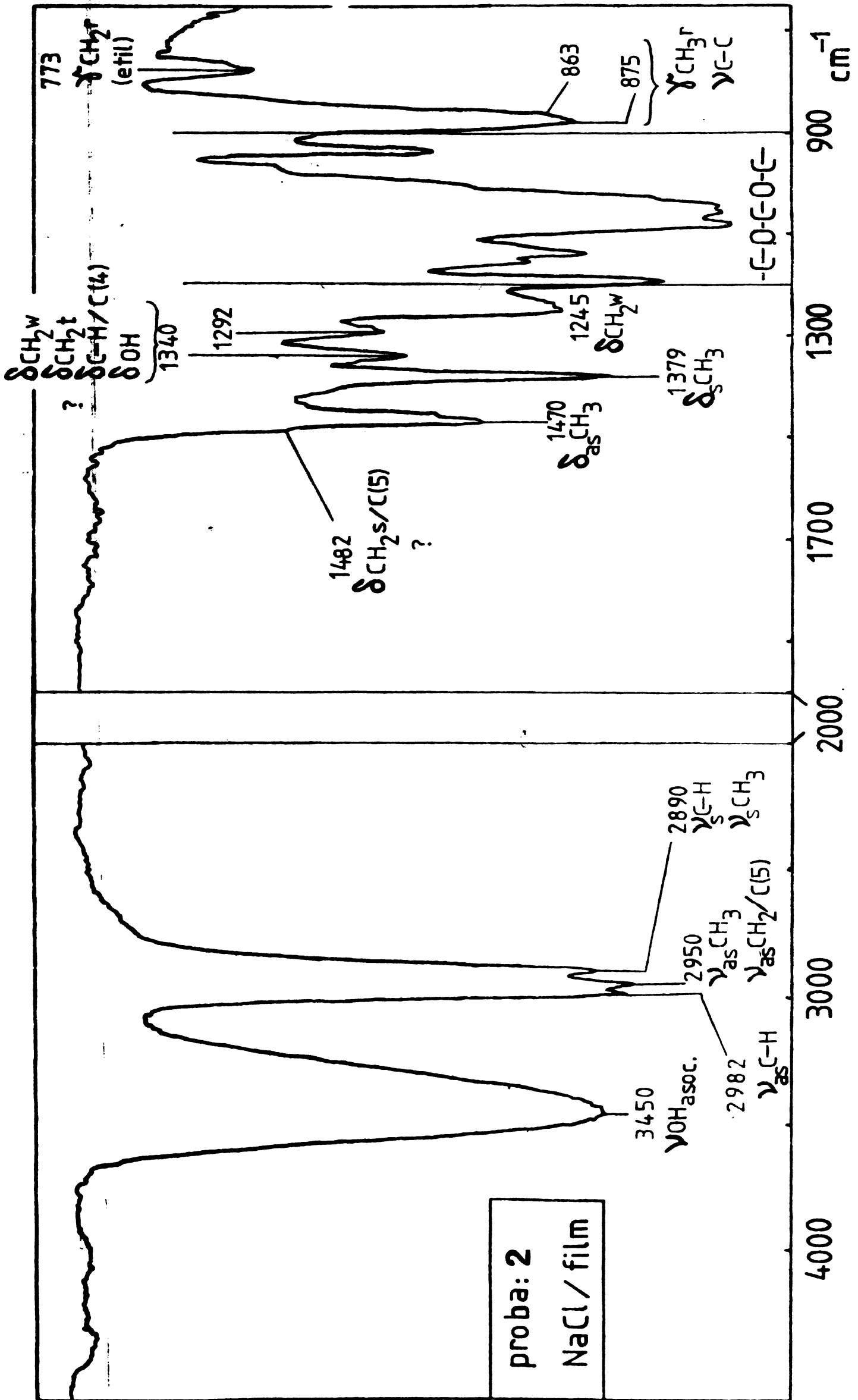


Fig. 26. Spectrul IR al 2-metil-2-etil-4-hidroxiimetil-1,3-dioxolanului.



-benzil) din intervalele  $1038-1056\text{ cm}^{-1}$  și  $1158-1190\text{ cm}^{-1}$  se deplasează în general în opoziție una față de alta.

Concluzia evidentă a acestei incursiuni în literatura consacrată este aceea că pentru identifierea și caracterizarea 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor prezintă importanță specială regiunea  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ , datorată vibrațiilor grupei eter-acetalice  $-C-O-C-O-C-$ .

Cercetările mai recente de spectrometrie IR și Raman au vizat unele efecte izotopice destinate evaluării influenței atomilor  $O(1)$  și  $O(3)$  asupra vibrațiilor grupei  $C(2)H_2$ <sup>554</sup>, precum și încercări de diferențiere spectrală a diastereoizomerilor<sup>555</sup>.

În cele ce urmează, pe baza datelor experimentale, a datelor de literatură menționate și a unor lucrări clasice de spectrometrie<sup>556</sup>, se analizează spectrele compuşilor **1** și **2** (v. formulele la pag.33), făcându-se atribuiriile cele mai plauzibile în domeniul  $700-4600\text{ cm}^{-1}$ . Spectrele au fost înregistrate cu un aparat Specord 71 IR (Carl Zeiss Jena).

În spectrul compuşului **1** (Fig.25), banda de la  $1450\text{ cm}^{-1}$  este specifică pentru vibrația de deformare (forfecare) a grupei metilenice din ciclohexan. Cele cinci benzi din intervalul  $1200-1400\text{ cm}^{-1}$  sînt greu de atribuit, putîndu-se datora vibrațiilor indicate în Fig.25. Benzile de la  $848$  și  $828\text{ cm}^{-1}$  sînt datorate probabil vibrațiilor cuplate ale grupelor metilen  $\gamma CH_2$  cu vibrațiile de schelet  $H_2-C(2)$ , iar banda de la  $775\text{ cm}^{-1}$  este caracteristică vibrațiilor de legătură în plan ale grupelor metilenice.

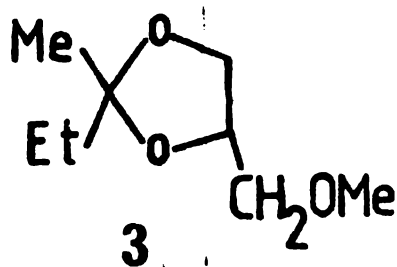
Spectrul compuşului **2** (Fig.26) manifestă deosebit de mult de importante față de precedentul. Banda de la  $2990\text{ cm}^{-1}$  rezultă din suprapunerea vibrațiilor de valență asimetrică ale grupei metil din substituent și ale grupei metilenice endociclice, fenomen caracteristic de altfel și pentru alchil-ciclopentan. Tot aici, este posibilă și prima armonică superioară a vibrației de deformare asimetrică a grupei metil ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ). Umărul de la  $1430\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuit vibrației de deformare a grupei metilenice endociclice. Mai departe, se pare că banda de la  $1340\text{ cm}^{-1}$  se datorează vibrației de deformare în plan a legăturii O-H, iar cea de la  $1292\text{ cm}^{-1}$ , vibrației de deformare a legăturii C(4)-H, deși pot fi admise și posibilitățile indicate în Fig.26. Banda de la  $1245\text{ cm}^{-1}$  se datorează vibrației de deformare în afara planului a grupei metilenice endociclice, fiind caracteristică și ciclopentanului. Banda de la  $875\text{ cm}^{-1}$  și umărul de la  $848\text{ cm}^{-1}$  pot fi rezultatul unor cuplări între vibrațiile de legătură în plan a grupei metil și vibrațiile legăturilor C(2)-CH<sub>2</sub> și CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Banda de la  $773\text{ cm}^{-1}$  este caracteristică pentru substituenții etil.

Atribuirile benzilor componente ale regiunii  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ , pe baza datelor de literatură menționate, sînt date în Tab.9. În această regiune, spectrele au fost înregistrate cu extinderea scării de patru ori. Se poate constata, cum era de așteptat, că nu toate benzile se datorează vibrațiilor ciclului.

Tab. 9. Frecvențele vibrațiilor caracteristice ale compuşilor **1** și **2** în regiunea specifică  $900-1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ).

Mod de vibrație	Compus 1	Compus 2
Vibrație de legănare în plan $\delta\text{CH}_2$ (ciclohexan)	910 m	—
Vibrație de "respirație" a ciclului	930 m 941 i	938 m
Vibrație de întindere asimetrică a ciclului (?)	970 s	971 s,u
N e a t r i b u i t	—	1003 m,u
Vibrație de întindere simetrică a ciclului	1025 i,u 1045 fi 1071 i,u	1027,5 i,u 1047 fi 1058 fi
Vibrație de valență $\nu\text{C-OH}$	1104,5 fi	1088 fi
Vibrație de întindere asimetrică a ciclului	1145 m 1167,5 fi	1142 i 1150 m,u
Vibrații cuplate în etil ( $\delta\text{CH}_2 + \nu\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , "methyl-rocking")	—	1156 fi

S-a studiat în completare și spectrul unui derivat al compusului **2**, 2-metil-2-etil-4-metoximetil-1,3-dioxolanul **3** (Fig.4, pag. 34/35). Față de compusul părinte, s-au constatat în regiunea caracteristică deplasări ale frecvențelor cu  $2-12\text{ cm}^{-1}$ ,



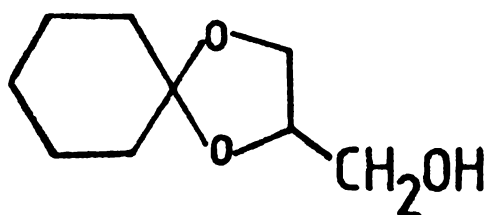
precum și apariția a unei benzi de "respirație", fenomene constatate deja<sup>316</sup> și în cazul 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolanului și a eterului său metilic (v. Tab.8). A mai fost sesizată apariția în plus a două benzi: una la  $1115\text{ cm}^{-1}$  (fi) datorată vibrației de valență  $\nu\text{O-CH}_3$  și alta la  $1046\text{ cm}^{-1}$  (s), care poate fi atribuită vibrației simetrice de valență  $\nu\text{C-O-C}$ . Apare destul de surprinzător faptul că aceste benzi nu au fost observate în cadrul cercetărilor menționate<sup>316</sup>. Vibrația de valență  $\nu\text{C-OCH}_3$  apare ca bandă foarte intensă la  $1088\text{ cm}^{-1}$ , foarte puțin

deplasată față de banda părinte  $\nu_{C-OH}$  ( $1082 \text{ cm}^{-1}$ ).

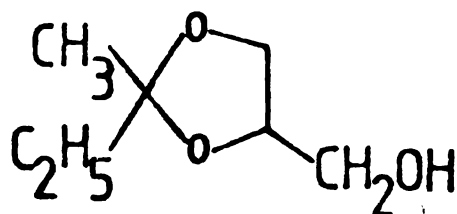
În concluzie, prin analiza IR expusă se confirmă structura 1,3-dioxolanică a compușilor **1** și **2**. S-a mai constatat că modificările structurale implică totuși modificări spectrale destul de importante în regiunea caracteristică  $900-1200 \text{ cm}^{-1}$ . Din păcate, analiza spectrelor IR nu oferă posibilitatea de a diferenția 1,3-dioxolanii de 1,3-dioxani, și nici diastereocizomerii acestor compuși. Sîntem astfel lipsiți de metoda probabil cea mai operativă de cercetare a produselor care constituie amestecuri ale acestor două heterocicluri. Minorele eforturi depuse în acest sens<sup>83,528</sup> nu au condus la nici un rezultat concludent.

2.1.4. Analiza structurală prin spectrometria de rezonanță magnetică protonică a 1,3-dioxolanilor sintetizați

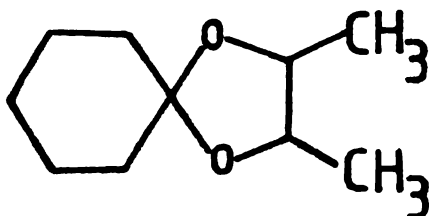
Analiza spectrelor RMP ale compușilor **1** și **2** ne pun în fața unor cuplaje de cinci spini. Aceste sisteme, remarcabile prin complexitatea lor, nu au fost încă rezolvate în cazul unor astfel de compuși (v. pag.36). Importanța rezolvării lor constă în elucidarea unor aspecte conformaționale. Pentru desăvîșirea unui astfel de analize, este necesară precizarea orientării protonilor etilenici de la atomul C(5) și a celui metinic de la atomul C(4). Pentru lucru a impus sinteza și analiza RMP completă a 1,3-dioxolanilor cu structură asemănătoare **4** și **5**.



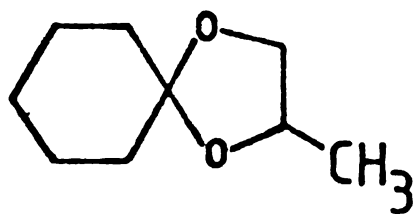
**1**



**2**



**4**



**5**

2.1.4.1. 2,3-Dimetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanul. Analiza sistemului  $X_3AA'X'_3$

2.1.4.1.1. Acetalizarea (cetalizarea) 1,3-butanediolului

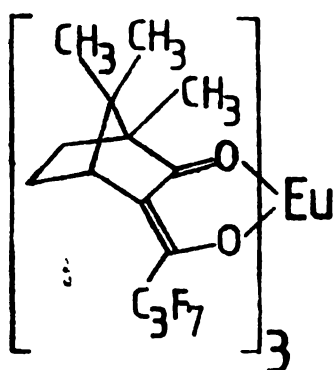
4,5-Dimetil-1,3-dioxolanii sînt produsele de (a) acetalizare

ciclică a 2,3-butandiolului cu compuși carbonilici. 2,3-Butandiolul poate exista sub forma enantiomerilor săi (R,R) sau (S,S), a amestecului lor (racemic, dl) și a stereoisomerului mezo care nu prezintă activitate optică. Schema din Fig.27 (pag. 52/53) prezintă, în funcție de diolul care participă la reacție, izomerii ce pot lua naștere prin (a)cetalizare ciclică. Se poate constata că 2,3-butandiolul racemic conduce la doi 1,3-dioxolani conformari, indiferent dacă substituenții  $R^1$  și  $R^2$  sînt sau nu sînt identici. În același timp, cei doi conformeri sînt enantiomeri de echilibru. Unul dintre ei prezintă pentru grupa metil orientarea  $C(4)a/C(5)a'$ , iar celălalt  $C(4)e/C(5)e'$ ; dacă substituenții la  $C(2)$  nu sînt identici,  $R^1$  fiind stereochimic prioritar<sup>343b</sup> față de  $R^2$ , cei doi conformeri se denumesc ca în Fig.27; însă, în general, se ia în considerare situația sterică reciprocă a celor două grupe metil și ca urmare, acești doi conformeri se denumesc izomeri "trans". Mezo-2,3-butandiolul duce la un singur 1,3-dioxolan avînd orientarea  $C(4)e/C(5)a'$ , numit în mod uzual izomer "cis". Dacă  $R^1$  și  $R^2$  nu sînt identici, se pot desemna doi izomeri denumiți de obicei "sin" și "anti". Indiferent de substituenții de la  $C(2)$ , izomerul "cis" poate prezenta enantiomerie de echilibru.

Backer a arătat pentru prima dată<sup>55</sup> că mezo-2,3-butandiolul formează 1,3-dioxolani diferiți de cei obținuți din diolul racemic, lucru verificat ulterior<sup>55</sup>. Formarea izomerilor diferiți ca urma a acestei reacții a fost dovedită și în cazul altor dioli vicinali existenți în formele racemic și mezo<sup>20,59,597</sup>

Produsele de (a)cetalizare a 2,3-butandiolului au constituit obiectul unor relativ puține cercetări<sup>135,144,340,558</sup>.

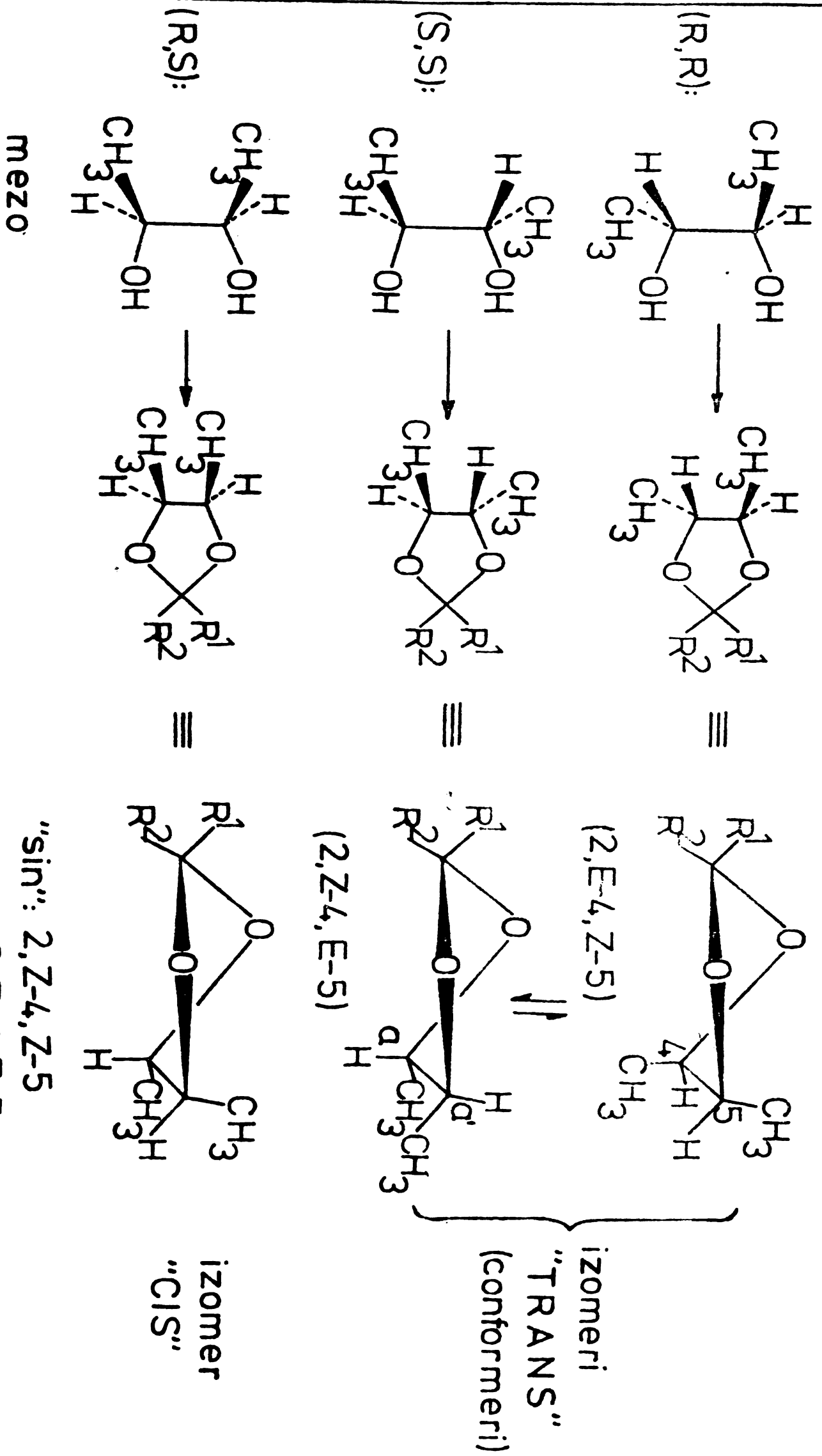
În cadrul experimentelor din prezenta lucrare, s-a folosit un 2,3-butandiol livrat ca amestec neprecizat de izomeri dl și mezo. Pentru elucidarea proporției de izomeri, s-a înregistrat spectrul NMR a unei probe în care s-a adăugat ca reactiv de deplasare optică compu-



## XXII

sul XXII, tris[2-(heptafluoropropil)proximetilen]-d-camforate] europia,  $Eu(HFC)_3$ . Folosirea reactivilor chirali de deplasare cu substituenți fluorurați, în scopul de a distinge stereoisomerii mezo de dl, este cunoscută din câteva lucrări mai recente<sup>559-561</sup>. În spectrul 2,3-butandiolului disponibil, s-a constatat că are linii de intensitate de tip rotinic deosebit de pronunțate, fenomen caracteristic amestecului de enantiomeri. S-a mai putut observa prezența unor linii de intensitate mică, dar mai puternic deplasate, în vecinătatea liniilor de intensitate

**Fig. 27.** 1,3-Dioxolanii care pot rezulta din izomerii 2,3-butandiolului.



se pot atribui evident protonilor metinici din racemic, celelalte, mult mai slabe, aparțin tot atât de evident aceluși protoni din izomerul mezo. Deplasarea lor mai accentuată nu este surprinzătoare, întrucât acest fenomen a fost observat și în cazul mezo-2,3-butilenoxidului<sup>560</sup> și se datorează probabil posibilității unui atac mai puțin împiedicat steric al reactivului de deplasare, din cauza neintervenției grupelor metil orientate în direcție opusă locului de complexare. Pondere principală (80-90%) în 2,3-butandiolul folosit trebuie deci să o constituie racemicul. Pe de altă parte, produsul cetalizării cu ciclohexanonă a 2,3-butandiolului disponibil s-a dovedit a fi unitar după prelucrările uzuale (compusul **4** în Tab.4, pag.34/35), ceea ce sugerează clar că una din componentele 2,3-butandiolului folosit (conform celor anterioare este vorba de izomerul mezo) se află într-o pondere atât de mică încât cetalul corespunzător s-a pierdut în timpul operațiilor de purificare. Un ultim argument va fi furnizat chiar de către analiza RMP a 1,3-dioxolanului obținut, care va dovedi că este indubitabil un izomer "trans".

#### 2.1.4.1.2. Analiza spectrului RMP al compusului **4**

Prin ciclizarea 2,3-butandiolului s-a urmărit obținerea unui 1,3-dioxolan al cărui protoni metinici și metilici de la C(4) și C(5) să prezinte un sistem de cuplare rezolvabil pe baza unei tratări algebrice disponibile. Într-adevăr, este de așteptat ca 1,3-dioxolanul spiranic **4** să conțină un sistem  $X_3AA'X'_3$  corespunzător fragmentului  $CH_3-C(4)H-C(5)H-CH_3$ . Acest sistem este frecvent întâlnit în derivații aciclici și ciclici ai 2,3-butandiolului, mai general spus, în derivații 2,3-disubstituiți ai n-butanolului<sup>115,327,562</sup>. Scopul final al analizei ce urmează constă în determinarea constantei de cuplaj vicinale  $J_{45}$ , în vederea utilizării ei în stabilirea unghiului diedru (de torsionare)  $\varphi_{45}$ .

În baza celor expuse anterior, produsul supus analizei trebuie să fie izomerul "trans" al compusului **4**, care există într-un amestec cu echilibrare rapidă al celor doi conformeri posibili (Fig.28). Alura spectrului compusului **4** (Fig.29) sugerează clar un sistem  $X_3AA'X'_3$ . Prin natura sa (protonii A și A', respectiv X și X' sînt magnetic echivalenți), spectral corespunzător unui asemenea sistem este format din două porțiuni simetrice și în consecință deplasările chimice ale acestor protoni pot fi extrase direct din spectrul experimental, fără a mai necesita calcule algebrice. S-au determinat astfel următoarele deplasări chimice:

$$\delta_A = \delta_{A'} = 3,56 \text{ ppm}$$

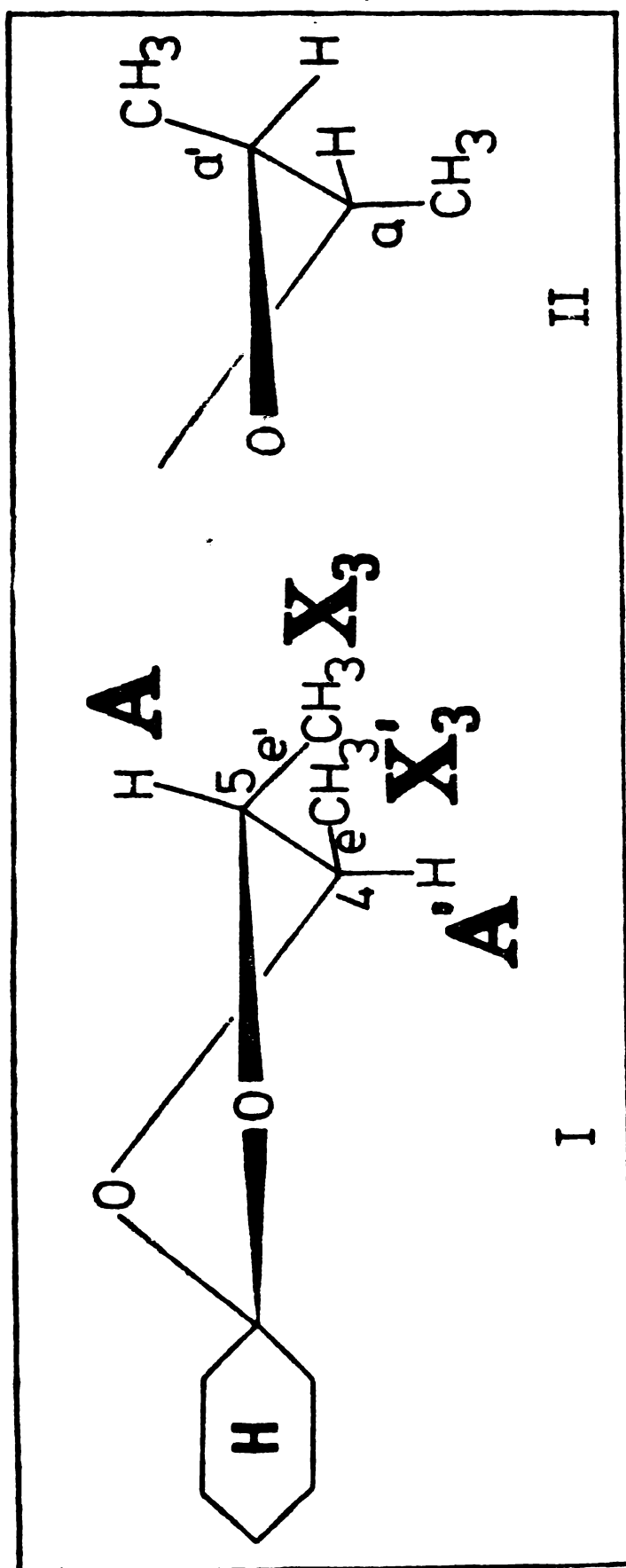
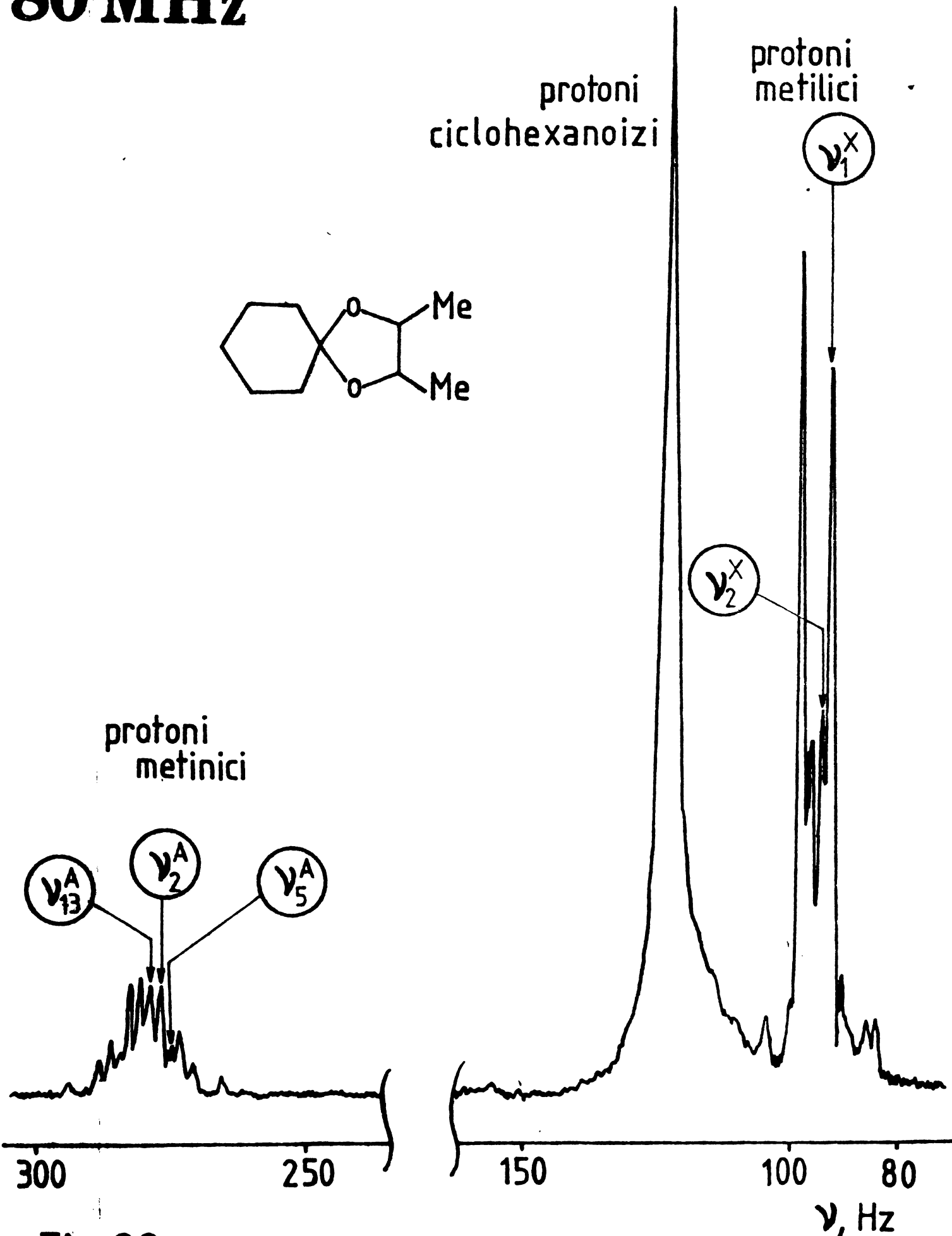


Fig. 28.

Conformarea tip "trans"  
 al 2,3-dimetil-1,4-dioxa-  
 spiro [4,5]decanului. În  
 conformarea I este  
 indicat site-ul de cuplare  
 protonică.

# 80 MHz



**Fig. 29.** Spectrul RMP al 2,3-dimetil-1,4-dioxaspiro[4,5]decanului (4). Se indică frecvențele a cinci semnale identificate, utilizate în calcul.



$$\delta_X = \delta_{X'} = 1,21 \text{ ppm}$$

La cîmpuri ceva mai joase decît cele la care apar semnalele metilice, se observă un singlet foarte intens, puțin lărgit, corespunzător celor zece protoni ciclohexanoizi ( $\delta = 1,54 \text{ ppm}$ ). Atribuiri-  
le făcute corespund intensităților integrate.

Studiul atent al spectrului, la amplificări mai mari, a permis sesizarea unui semnal de tip metinic situat la  $\delta = 4,11 \text{ ppm}$  într-o proporție de cca 10 ori mai mică decît protonii de la  $\delta = 3,56 \text{ ppm}$ . Acești protoni nu pot să aparțină decît unui izomer "cis" al compusului **4**; la compusul analog 2,2-dimetil substituit, în izomerul "cis" s-a găsit pentru protonii metinici deplasarea  $\delta = 4,15 \text{ ppm}$ <sup>327</sup>, ceea ce confirmă presupunerea făcută. Constatarea este încă un argument în sprijinul ipotezei inițiale în legătură cu proporția de izomer mezo din 2,3-butandiolul supus cetalizării (v. pag.53).

Confirmarea sistemului  $X_3AA'X'_3$  și determinarea valorii constantelor de cuplaj caracteristice  $J_{AX}$ ,  $J_{AX'}$ ,  $J_{AA'}$  ( $J_{XX'} = 0$ ) a fost realizat prin compararea spectrului experimental (Fig.29) efectuat în condițiile din Tab.5 (v. pag.35/36) cu un spectru calculat. Calcularea spectrului s-a făcut urmînd procedeul folosit de Botina-Björnar-Colin<sup>562</sup> și de Anet<sup>327</sup>, bazat pe metoda stabilită de Poppe, Schneider și Bernstein<sup>563a</sup> și sistematizată de Corio<sup>564</sup>. Expresiile algebrice ale celor 21 de tranziții posibile (Tab.10, v. pag.54/55) și frecvențele determinate experimental din spectru pentru liniile în care au putut fi identificate cu precizie (Fig.29), au fost traduse în limbaj de calculator în cadrul unui program. Printr-un algoritm iterativ bazat pe metoda celor mai mici pătrate, s-a obținut ambele spectre calculate, împreună cu valorile constantelor de cuplaj, în așa fel încît condiția ca eroarea medie pătratică a frecvențelor calculate să fie minimă.

Spectrul calculat a fost reprezentat grafic folosind ecuațiile lui Bloch, care descriu forma semnalelor<sup>565b</sup>, cînd s-a luat pentru timpul de relaxare  $T_2$  o valoare de 0,5 Hz, extrinsă cu aproximație din spectrul experimental. Reprezentarea grafică a fost realizată programată în limbaj de calculator<sup>565</sup>. Fig.30 (v. pag.54/55) reprezintă spectrul experimental și calculat. Obs. În "Partea 3-a" se vor da amănunte asupra metodei folosite.

Pentru rularea ambelor programe menționate, s-a utilizat un calculator Hewlett-Packard Model 9810, viteza de procesare: 1000000 pe secundă, pe casetă, ploter și imprimantă.

**Fig. 30.** Spectrul RMN al secvenței CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> din compusul **4**, constituind un sistem  $X_3AA'X'_3$ : (a) spectrul experimental; (b) spectrul calculat.

**Tab. 10.** Relațiile frecvențelor și intensităților relative corespunzătoare în spectrul de tip  $X_3AA'A'_3$  ( $J_{AA'} = 0$ ), după Bothner-By și Naar-Colin<sup>562</sup>.

Numărul tranziției	Frecvența	Intensitatea relativă	Frecvențe identificate în spectru
$\nu^X$			
1	$1/2(J_{AX} + J_{AX'})$	192	$\nu_{11}^X$
2	$R_1 - R_0$	120 $\mu_{01}$	$\nu_{22}^X$
3	$R_1 + R_0$	120 $\phi_{01}$	
4	$R_2 - R_1$	60 $\mu_{12}$	
5	$R_2 + R_1$	60 $\phi_{12}$	
6	$R_3 - R_2$	12 $\mu_{23}$	
7	$R_3 + R_2$	12 $\phi_{23}$	
$\nu^A$			
1	$3/2(J_{AX} + J_{AX'})$	4	
2	$1/2(J_{AX} + J_{AX'})$	36	$\nu_{22}^A$
3	$J_{AX} + J_{AX'} + R_1 - R_0$	12 $\mu_{01}$	
4	$J_{AX} + J_{AX'} + R_1 + R_0$	12 $\phi_{01}$	
5	$J_{AX} + J_{AX'} - R_1 + R_0$	12 $\mu_{01}$	$\nu_{55}^A$
6	$J_{AX} + J_{AX'} - R_1 - R_0$	12 $\phi_{01}$	
7	$1/2(J_{AX} + J_{AX'}) + R_2 - R_0$	12 $\mu_{02}$	
8	$1/2(J_{AX} + J_{AX'}) + R_2 + R_0$	12 $\phi_{02}$	
9	$1/2(J_{AX} + J_{AX'}) - R_2 + R_0$	12 $\mu_{02}$	
10	$1/2(J_{AX} + J_{AX'}) - R_2 - R_0$	12 $\phi_{02}$	
11	$R_3 - R_0$	4 $\mu_{03}$	
12	$R_3 + R_0$	4 $\phi_{03}$	
13	$R_1 - R_0$	36 $\mu_{01}$	$\nu_{11}^A$
14	$R_1 + R_0$	36 $\phi_{01}$	

**Obs.** În acest tabel, simbolurile  $\mu$  și  $\phi$  reprezintă:

$$R_i = 1/2 \sqrt{(J_{AA'})^2 + i^2 (J_{AX} - J_{AX'})^2}$$

$$M_{jk} = 1/2 R_j R_k \left[ R_j R_k + jk \left( \frac{J_{AX} - J_{AX'}}{2} \right)^2 + \left( \frac{J_{AA'}}{2} \right)^2 \right]$$

$$\phi_{jk} = 1 - M_{jk}$$

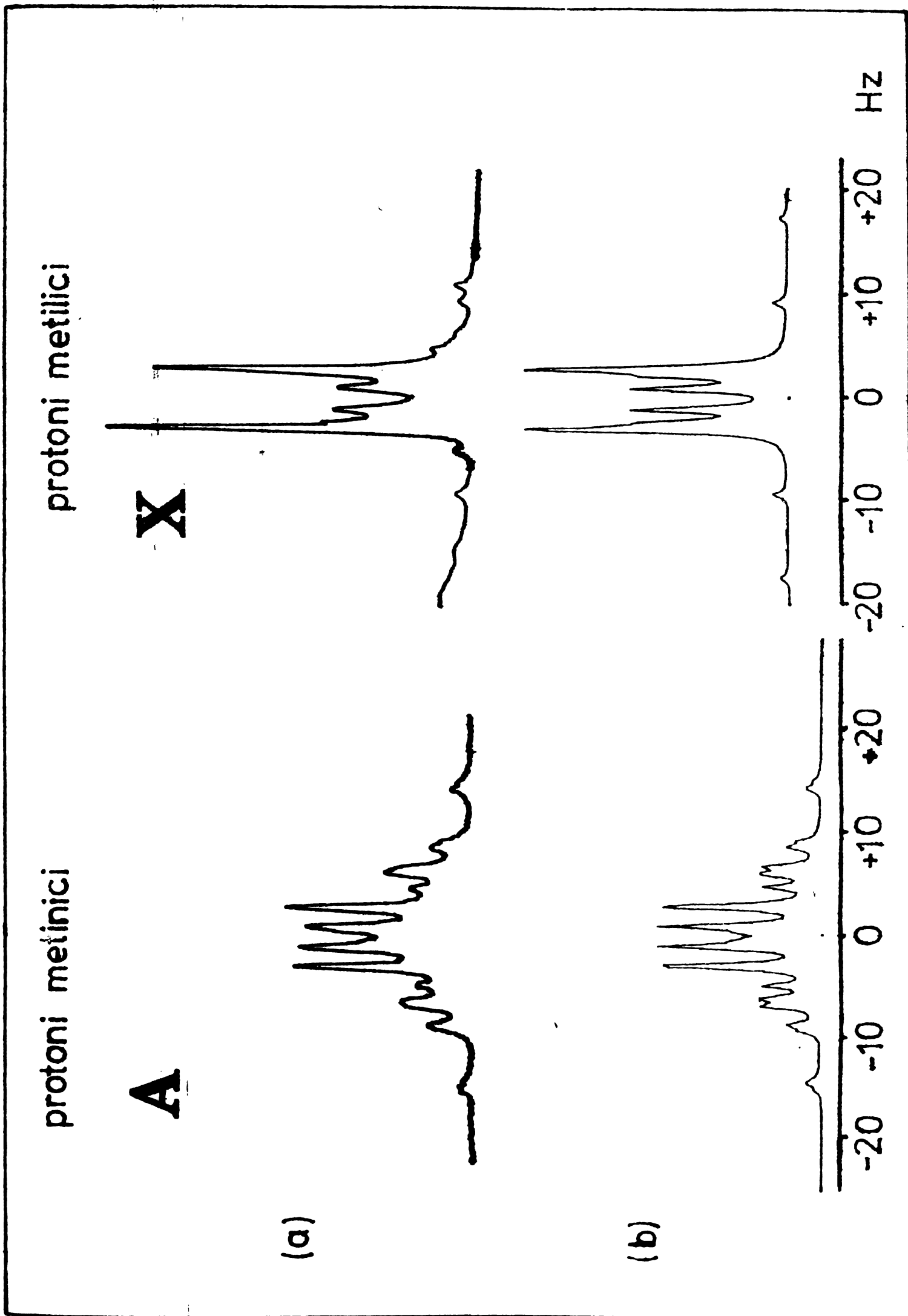


Fig. 30 (legenda la pag.54).

2.1.4.1.3. Rezultate și discuții. Aspecte conformaționale

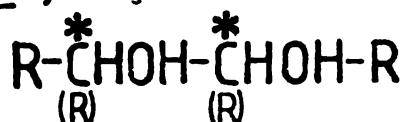
Aspectul spectrului calculat confirmă cu prisosință ipoteza inițială a unui sistem  $X_3AA'X_3'$  și problema nu mai impune comentarii.

În urma calculării spectrului, s-au obținut următoarele valori pentru constantele de cuplaj:

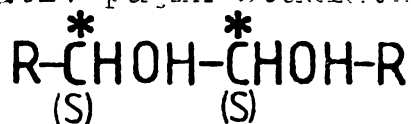
$$\begin{aligned} J_{AA'} &= 8,21 \text{ Hz} \\ J_{AX} &= 5,92 \text{ Hz} \\ J_{AX'} &= -0,147 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Existența unei valori diferite de zero pentru  $^5J_{XX'}$ , este puțin probabilă. De altfel, cuplaje la distanță mare în 1,3-dioxolani nu au fost constatate decât în cazul unor compuși biciclici de flexibilitate redusă sau când există condiții excepționale de favorabile unor aranjamente de tip "W" <sup>566</sup>. Luarea în considerare a unei valori  $J_{XX'} \neq 0$  complică mult și în mod inutil analiza.

Problema 1,3-dioxolanilor rezultați din diolii vicinali "bise-cundari" racemici, posesori a secvențelor dihidroxilice XXIIIa și XXIIIb, deși interesantă, a fost relativ puțin studiată prin spectro-



XXIIIa



XXIIIb

metrie RMP <sup>20,64,115,159,327,57,567,568</sup>. Pentru a putea compara rezultatele obținute în prezenta lucrare, în Tab.11 (v. pag.55/56) au fost centralizate datele RMP existente în legătură cu izomerii "trans" care rezultă prin (a)cetalizarea ciclică a unor asemenea dioli.

S-a arătat că izomerul "trans" luat în studiu nu este o specie unică, ci constă dintr-un amestec a două forme (I) și (II) rapid interconvertibile (conformeri), aparținând unei așa numite sistem flexibile <sup>326</sup>. În aceste sisteme, dintre care cele mai importante sînt echilibrele conformaționale, valorile constantelor de cuplaj vicinale și ale deplasărilor chimice sînt valori mediate, care reprezintă în realitate media aritmetică a parametrilor ( $J, \delta$ ) corespunzătorii fiecărui component din amestec. Este necesar a sublinia faptul că parametrii determinabili în aceste sisteme reprezintă medii între două sau mai multe valori și nu sînt valori corespunzătoare unei conformații intermediare unice, care ar prezenta un unghi de torsiune intermediar. Relațiile (2-4), în care  $J_i$  și  $\delta_i$  sînt parametrii corespunzătorii unui conformer "i" și  $p_i$  este fracțiunea de protoni aflați într-o conformație de tip "i", exprimă afirmația anterioară:

$$\begin{aligned} J_{\text{obs}} &= \sum J_i p_i \\ \delta_{\text{obs}} &= \sum \delta_i p_i \end{aligned} \quad (2-4)$$

**Tab. 11.** Date de analiză RMN (literatură) a izomerilor "trans" ai 2-R,R<sup>1</sup>-4-R<sup>2</sup>-5-R<sup>3</sup>-1,3-dioxolanilor. Sisteme X<sub>3</sub>AA'X<sub>3</sub> sau variante.

Substituenți	Deplasări chimice, ppm		Constante de cuplaj, Hz			Referințe Observații		
	$\delta_A$	$\delta_{A'}$	$\delta_X$	$\delta_{X'}$	$J_{AA'}$		$J_{AX}$	$J_{AX'}$
R=fenil R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	3,67 3,35		1,23 1,11		8,30	5,95	0	[115] Se consideră un sistem X <sub>3</sub> ABY <sub>3</sub>
R,R <sup>1</sup> ,R <sup>2</sup> ,R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub>	3,38		1,15		8,35	5,90	-0,15	[327]
R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =vinil	3,98		-		-	-	-	[557] Se consideră sisteme AA'XX'
R=R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,45		-		7,10	5,22	-0,...	[20] Se consideră AA'XX'
R=H, R <sup>1</sup> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,42		-		-	-	-	[64] Se consideră AA'XX'
R=H R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	3,28-3,77 (multiplet)		-		-	-	-	[64] Nerezolvat
R=fenil, R <sup>1</sup> =H R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =(CH <sub>3</sub> )C=CH <sub>2</sub>	4,58		-		-	-	-	[338] Nerezolvat
R=R <sup>1</sup> =H R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =COOCH <sub>3</sub>	4,77		-		-	-	-	[336] Se consideră AA'
R=fenil, R <sup>1</sup> =H R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =COOCH <sub>3</sub>	4,84 4,98		-		4,00	-	-	[336] Se consideră AB

(a) Cuplajul vicinal  $H_A - H_{A'}$  :

Principala dificultate în abordarea prin spectrometria RMP a sistemelor flexibile constă în determinarea  $J_{vic}$  în conformerii puri. Există două procedee de care se face uz în mod frecvent: studiul spectrelor "înghețate" și studiul modelelor "fixe" (deuterări, substituenți blocați, etc.). S-ar părea ca și cazul în discuție  $4-I \rightleftharpoons 4-II$  să creeze astfel de dificultăți, ceea ce ar face laborioasă sau chiar imposibilă obținerea unor concluzii asupra unghiului de torsiune  $\varphi_{45}^{HH}$ . Din Fig.28 (v. pag.53/54) se constată însă că conformerul (II) posedă două grupe metil cu orientare axială, ceea ce trebuie să determine o importantă defavorizare energetică a acestuia față de (I)<sup>23</sup>. În ipoteza deci plauzibilă că ponderea lui (I) este majoră, valoarea rezultată prin calcul pentru  $J_{AA'} = {}^3J_{45}$  va furniza informații concludente asupra unghiului  $\varphi_{45}^{HH}$ .

La baza tratării care urmează stă ecuația lui Karplus<sup>569</sup>, una dintre cele mai importante relații stereochimice din chimia organică, prin care se stabilește o legătură între constanta de cuplaj vicinală și unghiul de torsiune, avînd forma uzuală (2-5):

$$\begin{aligned} J_{vic} &= J^0 \cos^2 \varphi - C \quad (0 \leq \varphi \leq 90^\circ) \\ J_{vic} &= J^{180} \cos^2 \varphi - C \quad (90 \leq \varphi \leq 180^\circ) \end{aligned} \quad (2-5)$$

Constanta de cuplaj vicinală depinde de următorii factori:<sup>326</sup>

- electronegativitatea substituenților;
- orientarea substituenților;
- starea de hibridizare a atomilor de carbon;
- unghiurile și lungimile legăturilor chimice.

Toți acești factori acționează perturbant asupra ecuației lui Karplus, ceea ce reprezintă unul din motivele principale pentru care ecuația trebuie folosită cu mult discernămint<sup>326,328</sup>. O pondere importantă o au primii doi factori menționați. Se știe<sup>325</sup> că electronegativitatea substituenților influențează constanta de cuplaj vicinală după o relație de tipul (2-6), în care A și B sînt constante (în funcție) pentru

$$J_{vic} = A - BE \quad (2-6)$$

un sistem dat, iar E este electronegativitatea. Anomaliile găsite ulterior în sistemele ciclice au sugerat că și orientarea substituenților de diverse electronegativități influențează  $J_{vic}$ . Rezultatele lui Williams și Bhacca<sup>570</sup>, generalizate de Booth<sup>571</sup>, au arătat că substituentul electronegativ exercită un efect scutitor (când  $J_{vic}$  minim) cînd există o relație conformațională antiplanară între o parte din secvența de cuplare și legătura chimică prin care este atașat substituentul.

În cazul conformerilor 4-I și 4-II, din Fig.31 reiese că

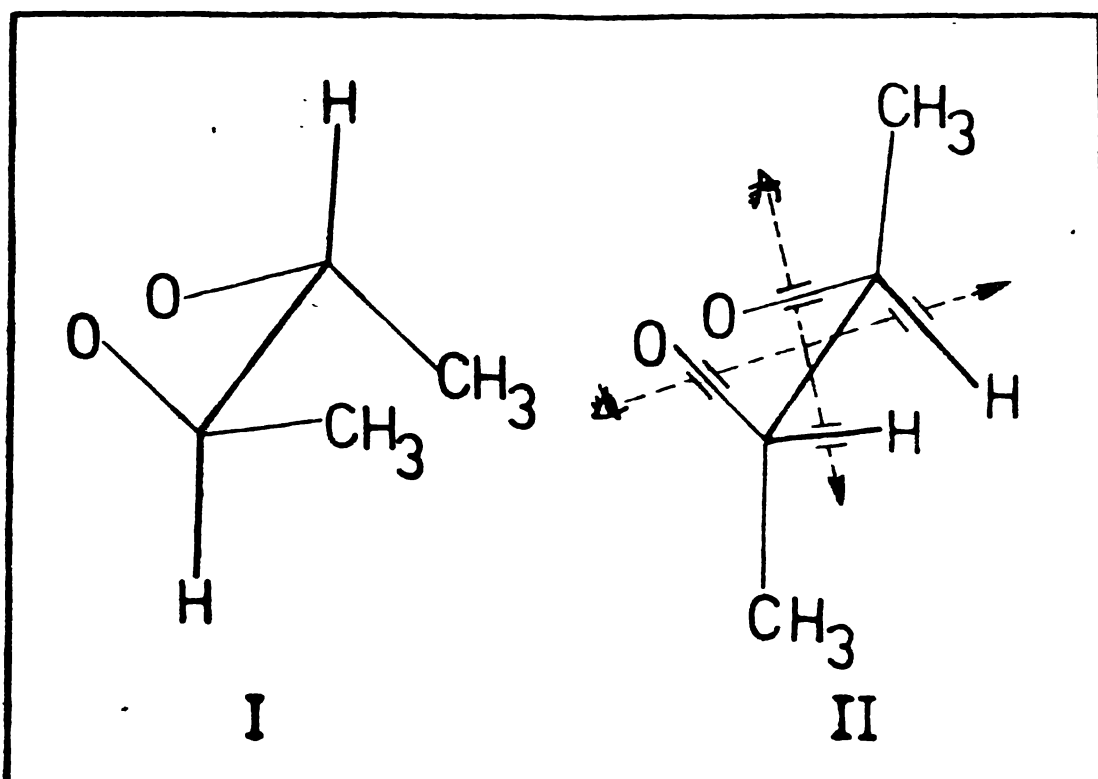


Fig. 31. Explicarea efectului atomilor de oxigen endociclici asupra constantei de cuplaj vicinale  $J_{AA'}$ , în cei doi conformeri ai compusului 4 ("trans").

această situație apare în conformerul (II), și nu în (I) în care efectul atomilor de oxigen endociclici (considerați substituenți) este deci minim și, ca urmare,  $J_{vic}$  maximă<sup>568</sup>. Valorile găsite de Anet<sup>327</sup> pentru izomerii formați din acetonă și 2,3-butandiol confirmă valabilitatea acestui mod de a raționa: în "cis",  $J_{AA'} = 5,55$  Hz și în "trans",  $J_{AA'} = 8,35$  Hz.

S-a arătat (pag.55) că în urma calculării spectrului, a rezultat pentru  $J_{AA'}$  o valoare de 8,21 Hz. Acum, în intenția de a aplica ecuația lui Karplus (pentru operativitate se folosește forma grafică), chiar dacă se consideră în continuare existența într-o pondere importantă a conformerului (II) (cu efect maxim al electronegativității), nu se poate alege pentru  $J^0(J^{180})$  o valoare mai mică decât cea reală (8,21 Hz). Considerând, prin analogie cu alte sisteme saturate fără substituenți electronegativi, limita maximă  $J^0(J^{180}) = 15$  Hz, prin aplicarea ecuației (2-5) se obține:

$$J^{180} = 8,21 \text{ Hz} \longrightarrow \varphi_{45}^{HH} = 130^\circ ;$$

$$J^{180} = 15 \text{ Hz} \longrightarrow \varphi_{45}^{HH} = 135^\circ .$$

Folosindu-se o valoare rezonabilă pentru  $J^{180}$  de 15 Hz (în funcție de efectul electronegativității), rezultă unghiul de torsiune de  $135^\circ$  pentru unghiul de torsiune  $\varphi_{45}^{HH}$ .



Valoarea găsită  $\varphi_{45}^{HH} = 138...165^\circ$  este în foarte bună concordanță cu valorile tipice din ciclurile saturate pentatomice<sup>337</sup>,  $\varphi_{trans}^{HH} = 135...170^\circ$ . În Fig.32 se reprezintă în proiecție Newman situația

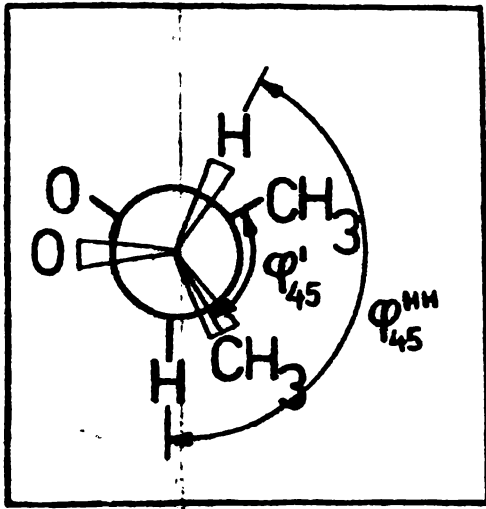


Fig. 32. Unghiurile de torsiune în conformerul preponderent al compusului 4 ("trans").

conformațională dedusă, care indică fără echivoc ponderea majoră a conformerului (I). Conformerul (II) prezintă valori ale unghiului  $\varphi_{45}^{HH}$  mai mici de  $60^\circ$ .

Rezultă deci că echilibrul conformațional (I)  $\rightleftharpoons$  (II) este deplasat în favoarea lui (I).

Intrucât nu se poate aprecia exact  $J^{180}$  și influența electronegativității, nu este posibilă evaluarea precisă a populațiilor celor doi conformeri la echilibru.

Folosind relația (2-7), se poate calcula unghiul de torsiune  $\varphi_{45}'$ :

$$\varphi_{45}^{HH} = 120^\circ + \varphi_{45}' \quad (2-7)$$

Rezultă că între cele două grupe metil există un unghi ciclu cu valoarea situată în intervalul  $18...45^\circ$ .

(b) Cuplajul vicinal  $H_A - H_X$  :

Cuplajele  $\underline{CH}-\underline{CH}_3$  sînt uzuale și nu necesită un comentariu. Valoarea găsită  $J_{AX} = 5,92$  Hz este o valoare normală pentru cuplajele între substituenții metil și protonii metinici aflați la un ciclu saturat<sup>326,327</sup>. Există totuși date referitoare la unele diferențe găsite între aceste constante când substituentul are orientări diferite în conformeri diferiți. În sistemele flexibile studiate la temperatura ambiantă, aceste diferențieri sînt imposibil de sesizat.

(c) Cuplajul la distanță mare  $H_A - H_{X'}$  :

Cum era de așteptat, pentru constanta  $J_{AX'}$  s-a găsit o valoare mică. Stereochimic,  $J_{AX'}$  caracterizează o interacțiune metil-proton de tip gauche. Se știe de multă vreme că acest tip de constante prezintă valori mici<sup>572</sup>; Freeman și Pachler au arătat<sup>573</sup> că sînt întotdeauna negative. Printr-o abordare mecano-cuantică a problemei, au fost sugerate că în cazul acestor cuplaje, mecanismul de cuplare este deosebit într-o oarecare măsură de cel corespunzător altor cuplaje la distanță mare și acest fenomen determină semnul negativ. Pinnerby și Naar-Colin<sup>562</sup> au arătat că în secvențele  $\underline{CH}_2-\underline{CH}-\underline{CH}_2$  această constantă este negativă și valoarea ei absolută crește semnificativ față de  $J_{AX}$ , dar nu peste 0,5 Hz; constanta depinde de unghiul de torsiune, fiind

zero pentru  $\varphi = 180^\circ$  și cca  $-0,5$  Hz pentru  $\varphi = 60^\circ$ . Valoarea găsită în cazul discutat  $J_{AX}' = -0,147$  Hz se corelează bine cu aceste constatări.

2.1.4.2. 2-Metil-1,4-dioxaspiro [4,5] heptanul. Analiza sistemului ABMX<sub>3</sub>

2.1.4.2.1. Considerații preliminare

În capitolul precedent s-a clarificat comportarea magnetică a protonului pseudoaxial (a') de la C(5). Acest lucru permite rezolvare aspectelor RMP care intervin când la acest atom există doi protoni geminali (ca în compușii **1** și **2**). În acest scop, a fost sintetizat și analizat compusul **5** (v. formulele la pag. 51).

Compusul **5** a rezultat în urma catalizării ciclohexanonei cu 1,2-propandiol racemic (R + S). Examinînd stereochimic posibilitățile de ciclizare a acestui diol, rezultă schema din Fig. 33, în care se

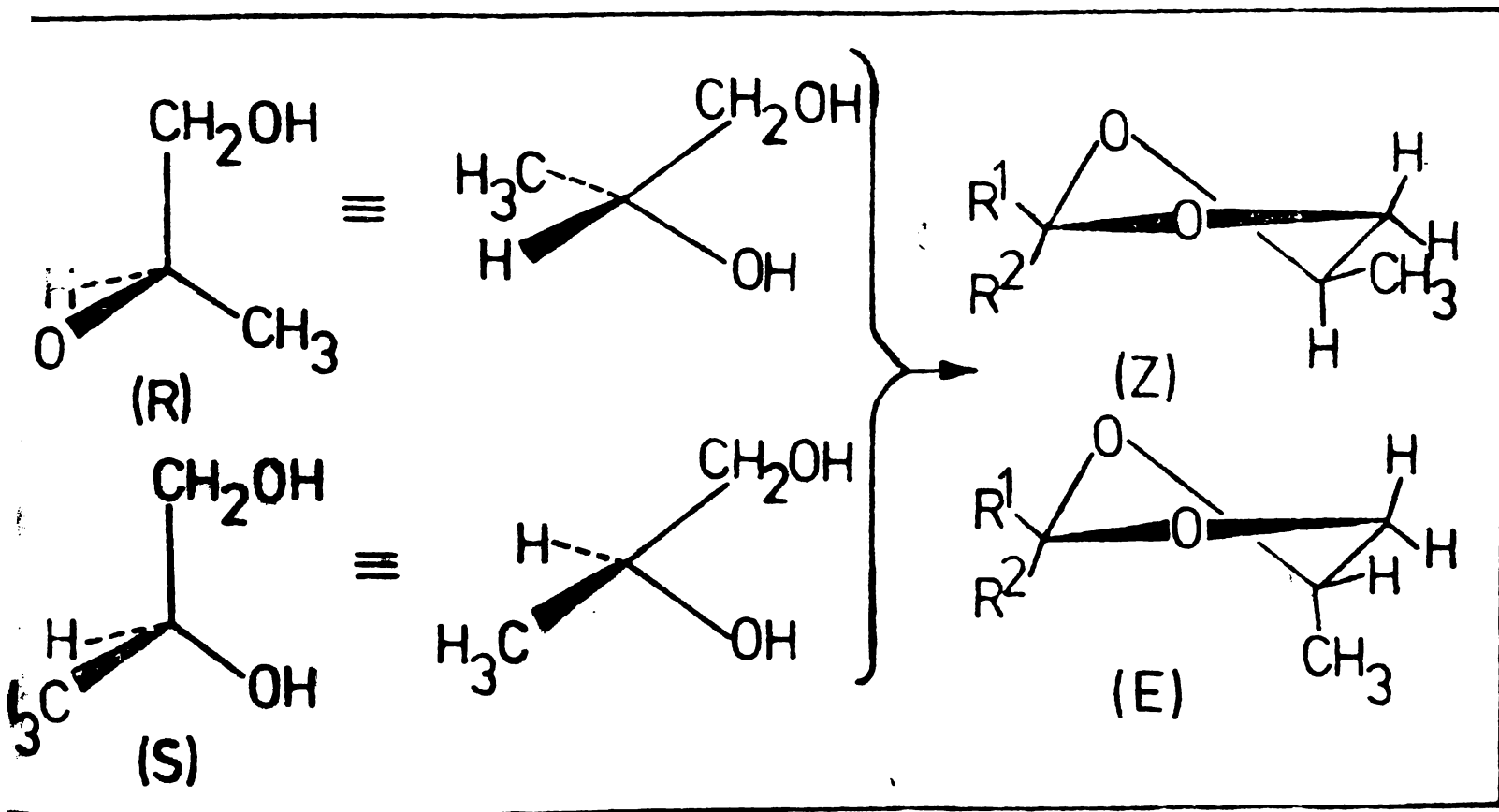
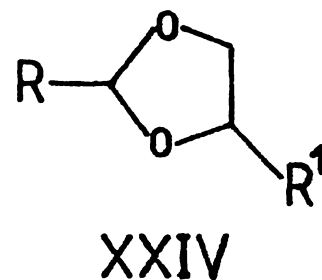


Fig. 33. 1,3-Dioxolanii care pot rezulta din 1,2-propandiol.

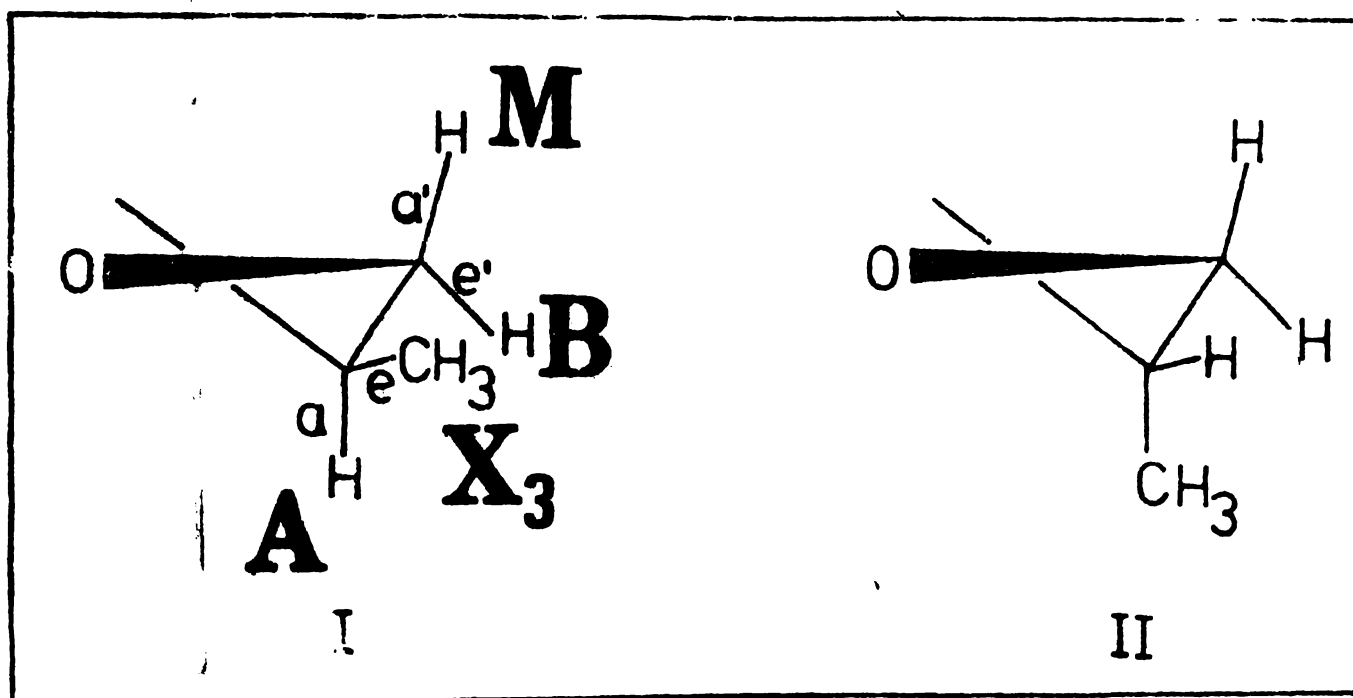
poate constata că din racemic rezultă un amestec de doi 1,3-dioxolani izomeri Z și E, primul fiind evident favorizat energetic<sup>36</sup>, când R<sup>1</sup> și R<sup>2</sup> sînt identici, amestecul constă într-un echilibru conformațional rapid interconvertibil. Cei doi conformeri în discuție au grupurile metil orientate C(4)<sub>e</sub> și, respectiv, C(4)<sub>a</sub>.

1,2-Propandiolul a constituit sursă de 1,3-dioxolani (catalizări ciclice<sup>15,99,103,106,140,157,241,250,251,513,371,514</sup>, dar probleme-

ma stereoisomerilor rezultați a fost studiată<sup>23,320,538,558,577,578</sup> la multă vreme după ce Lucas și Guthrie<sup>579</sup> au reușit separarea celor doi diastereoizomeri ai 2,4-dimetil-1,3-dioxolanului (XXIV,  $R=R^1=CH_3$ ). Orientarea substituenților în 1,3-dioxolanii proveniți de la 1,2-propanediol este în general clarificată. Astfel, s-a demonstrat că E-2,4-dimetil-1,3-dioxolanul prezintă orientările  $O(2)CH_3_e'/C(4)CH_3_a$ <sup>320</sup>. În general, cum este de așteptat, izomerii Z sînt mai stabili; totuși, Inch și Williams<sup>578</sup> au ajuns la concluzia că în cazul 2-metil-4-carbometoxi-1,3-dioxolanului (XXIV,  $R=CH_3$ ,  $R^1=COOCH_3$ ), izomerul E este cel favorizat. Probabil că acest fenomen se datorează unei conformații deosebite, întrucît în general situația reală este cea opusă. Astfel, în 2,4-dimetil-1,3-dioxolan, izomerul Z este favorizat cu 0,27-0,36 kcal/mol față de E<sup>23,320</sup>. De altfel, stabilitatea mai mare conferită de orientările ecuatoriale a fost observată de multă vreme și în sistemele ciclice pentaatomice<sup>580</sup>.



Compusul **5**, care este deci un amestec rapid interconvertibil de doi conformeri, este de așteptat să prezinte un spectru RMN destul de complicat, desemnabil ca fiind de tip ABX<sub>3</sub> (Fig.34, în care au



**Fig. 34.** Conformerii compusului **5**. În conformerul stabil (I) se prezintă sistemul de cuplare a protonilor în RMN.

fost prezentate numai secvențele care interesau). În acord cu cele menționate anterior, echilibrul conformațional (I)  $\rightleftharpoons$  (II) trebuie să fie deplasat în favoarea conformerului (I).

2.1.4.2.2. Analiza spectrului RMP al compusului 5

Spectrul experimental înregistrat în condițiile date în Tab.5 (v. pag.35/36) este format din patru regiuni (Fig.35, pag.61/62), ale căror atribuirii, date mai jos, au fost confirmate prin intensitățile integrate:

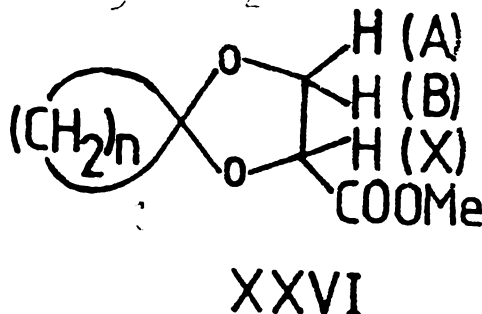
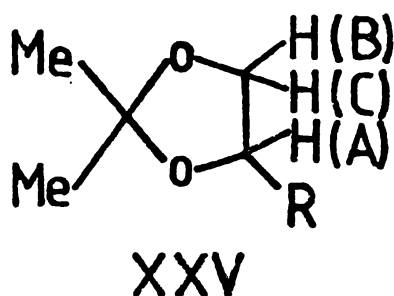
(a)  $\delta = 1,24$  ppm. Dublet corespunzător protonilor metilici C(4)CH<sub>3</sub> ;

(b)  $\delta = 1,53$  ppm. Singlet (puțin lărgit) corespunzător protonilor ciclohexanoizi ;

(c)  $\delta = 3,32$  ppm. Triplet corespunzător unuia din protonii metilenici legați la C(5) ;

(d)  $\delta = 3,81-4,35$  ppm. Multiplet corespunzător unuia din protonii metilenici de la C(5) și protonului metinic de la C(4).

Regiunile (a) , (c) și (d) compun un sistem ABX<sub>3</sub>. Sisteme similare de cuplaj de spini au fost decelate și în alți 1,3-dioxolani. Astfel, în compușii XXV (R= COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>, COOCH<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>OH, Ph, etc.) a fost



demonstrat<sup>328</sup> un sistem ABC , iar în XXVI (n = 4...8, 12) - un sistem ABX<sup>121</sup>. În izomerii Z și E ai 1,3-dioxolanilor 2,4-disubstituiți XXIV (R=R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> ; R=t-Bu, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>), Eliel și colab.<sup>340</sup> tratează cuplajele protonilor de la C(4) și C(5) ca sisteme ABC.

Analiza spectrului compusului 5 a fost abordată în prezenta lucrare în două etape. Pentru analiza componentei AB, care interesează cu precădere și este abordabilă fără prea mari dificultăți, s-a procedat la o decuplare de spin prin iradiere cu frecvența 2110 Hz a grupeii CH<sub>3</sub> (componenta X<sub>3</sub>), folosind ancoraj intern pe semnalul cloroformului (2590,3 Hz) și exprimând în continuare deplasările în raport cu TMS. Acest experiment transformă regiunea  $\delta = 3,32-4,35$  ppm într-un sistem ABM (Fig.36, pag.61/62).

Fig. 36. Spectrul RMP al secvenței C(4)HCH<sub>3</sub>-C(5)H din 1-metil-1,4-dioxaspiro[4,5]decan (5): (a) spectrul necuplat (ABX<sub>3</sub>); (b) spectrul decuplat (ABM); (c) spectrul calculat ABM.

80 MHz

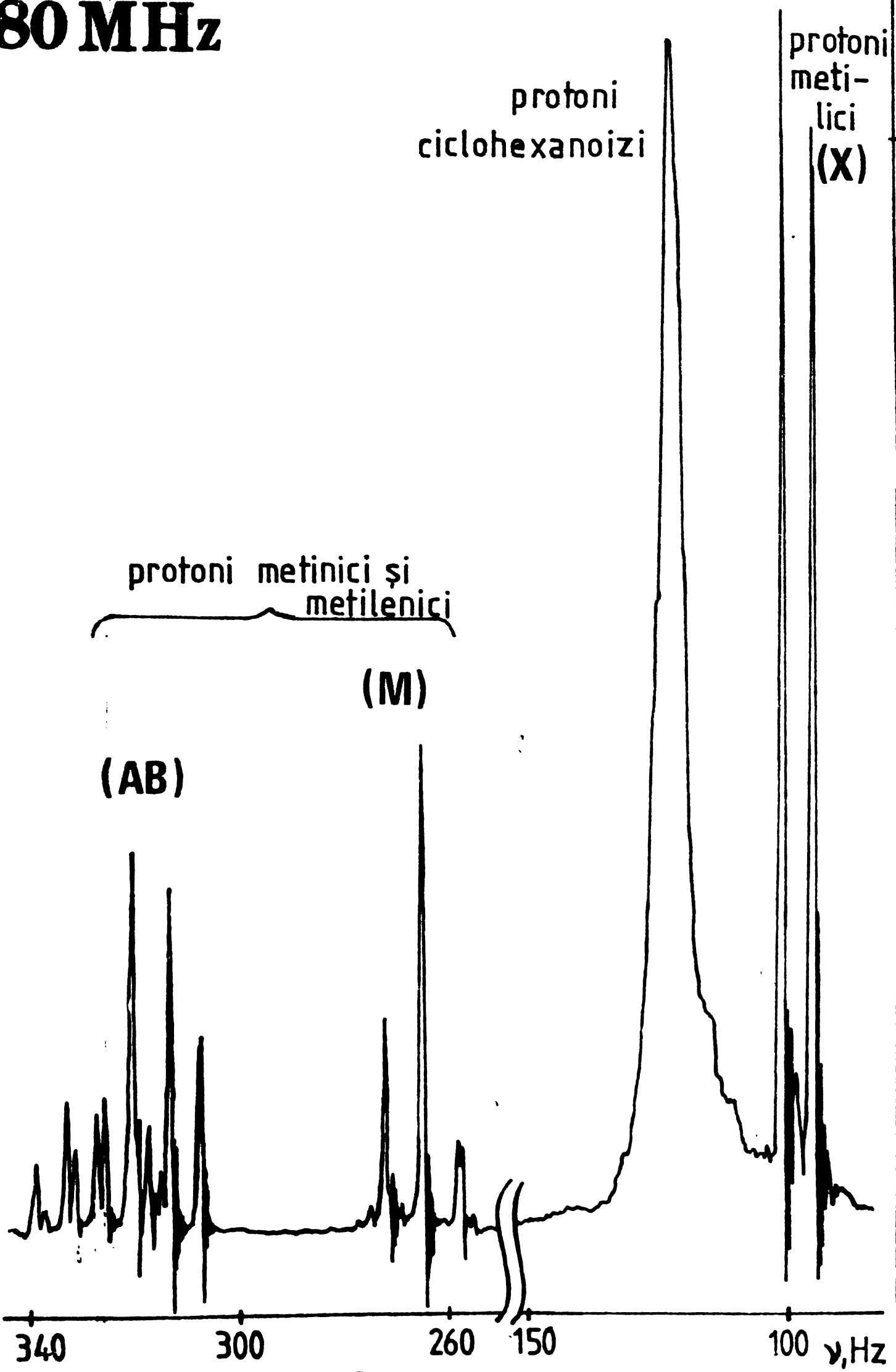


Fig.35. Spectrul RMP al 2-metil-1,4-dioxaspiro[4,5]decanului (5).

(legenda la pag. 61)

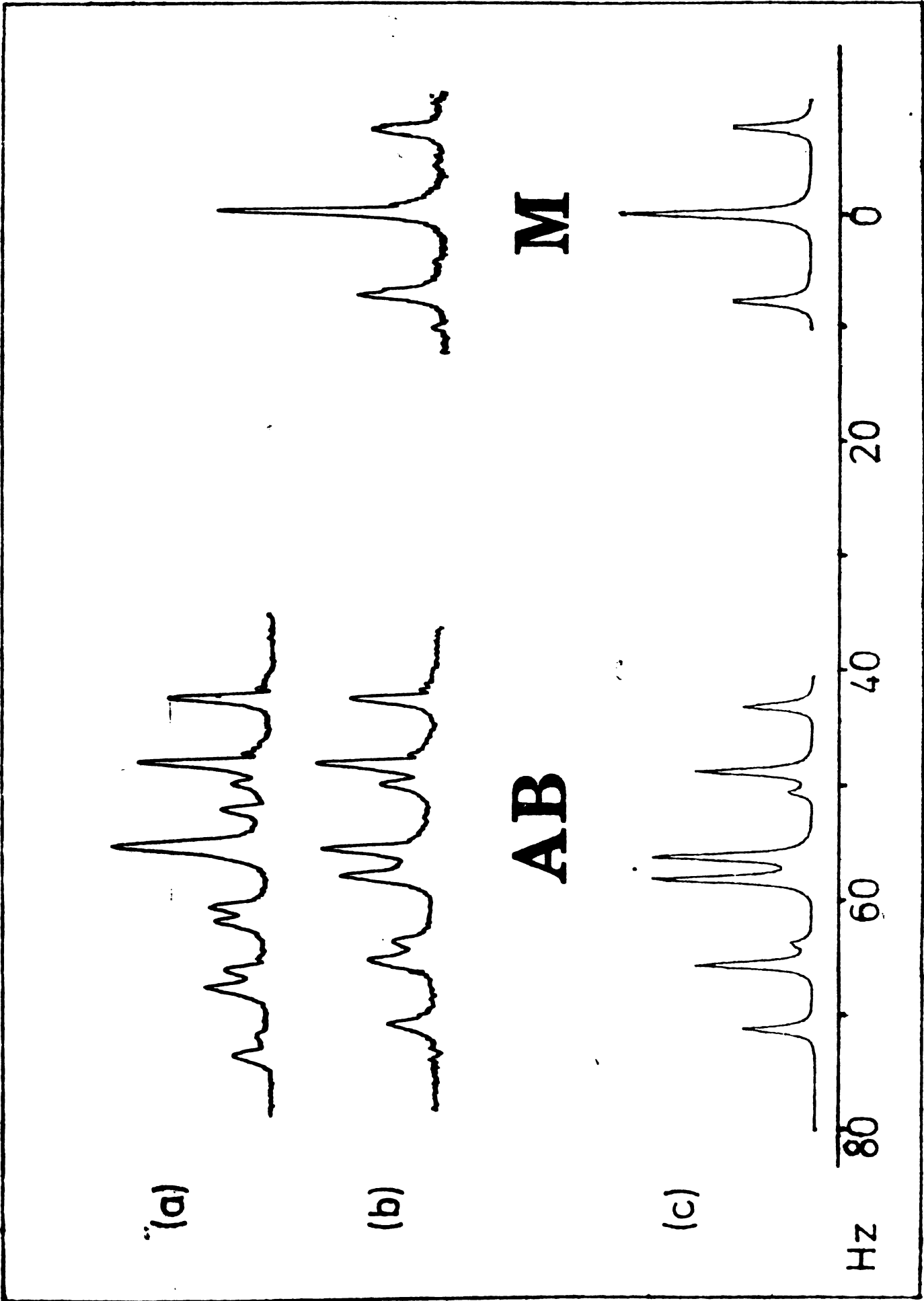


Fig. 36.

S-a arătat<sup>564</sup> că metoda de analiză pentru sistemele de tip ABX se poate folosi cu succes și în rezolvarea unor sisteme similare (uneori chiar și ABC). Ca urmare, sistemul ABM a fost tratat în cele ce urmează prin procedura consacrată sistemelor ABX<sup>563a, 561</sup>.

Sistemul ABX, intermediar în ceea ce privește complexitatea între sistemul AMX (abordabil printr-o analiză de ordinul întâi) și sistemul ABC (care necesită analiză cu ajutorul unui program de calculator), este relativ ușor abordabil printr-un procedeu algebric. Acest lucru este posibil datorită faptului că existența unui nucleu mai slab cuplat (X) cu ceilalți (A,B) permite factorizarea ecuației seculare, astfel încât devin posibile soluțiile algebrice. În consecință, calculul elementelor matriceale, soluția factorilor ecuației seculare și calculul frecvențelor și intensităților tranzițiilor sînt ușor realizabile pe baza regulilor de calcul tipice analizei spectrelor de rezonanță magnetică nucleară. Au putut fi astfel stabilite relațiile de calcul corespunzătoare, care asociate cu divizarea spectrului ABX în două quartete (subspectre) desemnate ca  $(ab)_+$  și  $(ab)_-$ , conduc la un procedeu bine definit și general aplicabil în analiza acestor sisteme. Scopul și rezultatul final îl constituie determinarea a nouă parametri:  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_X$ ,  $|J_{AB}|$ ,  $|J_{AX}|$ ,  $|J_{BX}|$  și semnele constantelor de cuplaj.

În cadrul analizei efectuate în cele ce urmează, s-a făcut uz de procedura ABX, considerîndu-se în locul protonului X, un proton M. Aspectul general al spectrului experimental (Fig.35, pag.61/62) este argumentul necesar și suficient pentru acest mod de abordare.

După identificarea regiunilor "AB" și "M" din spectru și a celor două quartete  $(ab)_+$  și  $(ab)_-$ , implicit cu atribuirea completă a liniilor spectrale, calculul efectuat după procedeul menționat a condus la următoarele valori pentru deplasările chimice:

$$\begin{aligned} \delta_A &= 4,11 \text{ ppm} ; \\ \delta_B &= 3,95 \text{ ppm} ; \\ \delta_M &= 3,32 \text{ ppm} . \end{aligned}$$

Valoarea de 4,11 ppm i se atribuie protonului metinic de la C(4), din două motive:

-valorile de la cîmpuri mai joase sînt specifice protonilor metinici;

-după decuplarea  $C(4)H\{CH_3\}$ , aspectul semnalelor acestui proton suferă o schimbare pronunțată (v. Fig.35, pag.61/62).

Pentru a atribui care din cele două valori de deplasare chimică aparține unuia și celuilalt proton metilenic de la C(3), se utilizează rezultatele obținute în urma analizei spectrului compusului 4

(v. pag.53 ș. u.), în care pentru protonul metinic pseudoaxial de la C(5) s-a găsit  $\delta = 3,56$  ppm. Rezultă că protonului metilenic pseudoaxial de la C(5) în compusul **5** i se poate atribui deplasarea  $\delta = 3,32$  ppm, aceasta fiind mai apropiată de  $3,56$  ppm decât  $\delta = 3,98$  ppm, valoare care se va atribui în consecință deplasării chimice a protonului metilenic pseudoecuatorial. În acest mod, protonul C(5)He' este desemnat "B", prezentînd o deplasare chimică mai apropiată de a protonului metinic "A" decât protonul C(5)Ha', care va fi deci în mod logic desemnat "M". Aceste atribuiri sînt prezentate în Fig.34 (pag.60).

Spectrul calculat în modul descris a fost reprezentat grafic introducînd datele în programul de calcul<sup>565</sup> bazat pe ecuațiile lui Bloch (v. pag.54 și "Partea experimentală"). În Fig.36 (pag.61/62) se poate constata asemănarea într-o măsură avansată a aspectelor spectrului experimental (b) și calculat (c).

#### Cuplaje în sistemul ABM

Valorile constantelor de cuplaj rezultate în urma calculului sînt:

$$J_{AB} = 5,65 \text{ Hz ;}$$

$$J_{AM} = 8,40 \text{ Hz ;}$$

$$J_{BM} = - 8,40 \text{ Hz.}$$

O primă constatare este că  $J_{AB} \neq J_{AM}$ , ceea ce constituie o dovadă în favoarea preponderenței conformerului (I) (Fig.34), care la atomul C(4) are un proton axial și o grupă metil ecuatorială. Dacă protonul ar fi ecuatorial, în virtutea valorii adoptate de unghiul diedru corespunzător, cele două constante de cuplaj ar trebui să fie ambele mai mici și mult mai apropiate între ele.

În sprijinul aceleiași ipoteze intervine și valoarea  $J_{AM} = 8,40$  Hz, foarte apropiată de cea a constantei vicinale corespondente din compusul **4** ( $J_{AA'} = 8,21$  Hz) în care protonul  $H_A$  este axial (v. pag. 56 ș. u.). Protonul  $H_A$  din compusul **5** aflîndu-se într-o situație conformațională identică cu a acestui proton, trebuie deci să fie și el axial (ca în conformerul (I) presupus ca fiind favorizat).

Aplicarea ecuației lui Karplus (forma grafică<sup>320</sup>) asupra valorii constantei vicinale  $J_{AB} = 5,65$  Hz, duce în cazul lui în considerare a unor valori limitative  $J^0 = 7$  Hz și  $J^0 = 10$  Hz, la valori ale unghiului de torsiune  $\varphi_{45}^{AB}$  cuprinsă în intervalul  $25...45^\circ$ , ceea ce confirmă orientarea pseudoecuatorială a protonului  $H_B$ .

Din calculul efectuat a rezultat și situația  $J_{AM} > 0$ ,  $J_{BM} < 0$ . Spectrul ca atare nu sprijină această situație în nici un mod, întrucît aspectul său nu se modifică nici dacă  $J_{AM} < 0$ ,  $J_{BM} > 0$ . S-a arătat<sup>581</sup> că atribuirea semnului și mărimea constantelor  $J_{AM}$  și



$J_{BM}$  depinde în mod pronunțat de valoarea raportului  $(\nu_A - \nu_B) / J_{AB}$  și că valori ale acestui raport mai mici decât aproximativ 2 nu duc la dificultăți în determinarea semnului constantelor. În cazul discutat, acest raport are valoarea  $12,48/5,65 = 2,2 > 2$ , însă cu toate acestea, aspectul spectrului în regiunea componentei AB poate conduce la unele concluzii asupra semnului constantelor. În spectrul compusului **5**, în regiunea menționată (Fig.37) se constată existența unui fenomen tipic de "eclipsare totală" a quartetelor  $(ab)_+$  și  $(ab)_-$ ,

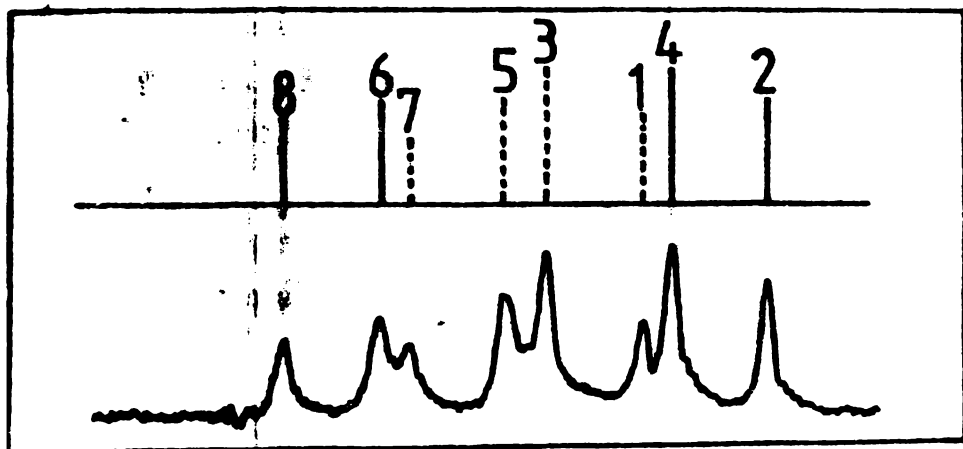


Fig. 37. Structura subspectrală a regiunii AB din spectrul RMP decuplat al compusului **5** (sistem ABM). Caz de eclipsare totală a quartetelor  $(ab)_+$  și  $(ab)_-$ .

adică liniile 1, 3, 5 și 7 ale subspectrului  $(ab)_-$  sînt situate în interiorul subspectrului  $(ab)_+$ , mai precis între cele două linii centrale 4 și 6. Este dovedit<sup>581</sup> că în asemenea cazuri constantele în discuție au întotdeauna semne opuse. Această premisă se corelează cu următoarele constatări:

-  $J_{AM}$  este o constantă

tă ce caracterizează un cuplaj vicinal și este foarte puțin probabil să fie negativă. Astfel de constante cu semn negativ au fost pînă acum semnalate numai în cazul unor orientări gauche în amoniți compuși halogenați<sup>326</sup>;

- constanta  $J_{BM}$  caracterizează un cuplaj geminal. În cazul cuplajelor geminale prin intermediul unui atom de carbon  $sp^3$ , se consideră deja ca o legitate semnul negativ al constantelor corespunzătoare, singurele excepții fiind întîlnite în unii oxizani și etilenimine<sup>326</sup>. În cazul 1,3-dioxolanilor, semnul negativ al constantelor de acest tip, cu implicarea atomilor endociclici C(4) sau C(5), a fost demonstrat de Fraser și colab.<sup>328</sup> și confirmat de Abraham<sup>334</sup> și Eliel<sup>320</sup>.

Din cele expuse rezultă evidența situației  $J_{AM} > 0$ ,  $J_{BM} < 0$ , demonstrată și prin calculul efectuat. Faptul că aceste constante sînt egale în valoare absolută face ca în regiunea "B" spectrul să apară simplificat ca triplet (Fig.36, pag.61/62).

#### Cuplaje în sistemul ABM<sub>3</sub>

Intr-o a doua etapă, a fost abordată analiza sistemului nede-cuplat al compusului **5**, deci a unui sistem AB<sub>3</sub>.

Constanta vicinală  $J_{AX}$  a putut fi extrinsă din spectru,

găsindu-se o valoare normală de 5,50 Hz, apropiată de cea găsită în compusul **4** și, ca aceasta, cu ceva mai mică decât constantele care definesc cuplajul  $\text{CH}-\text{CH}_3$  în sistemele aciclice. Se pare deci că aceste valori mai mici sînt specifice 4-metil-1,3-dioxolanilor.

Valoarea constantei  $J_{MX}$ , care caracterizează un cuplaj la distanță mare, a putut fi de asemenea extrasă direct din spectru, găsindu-se valoarea absolută de 0,30 Hz. Intrucît asupra semnului acestei constante sînt evident valabile comentariile făcute asupra constantei similare  $J_{AX}$ , din compusul **4** (v. pag.58), i se poate atribui semnul negativ. Valoarea absolută mai mare a constantei  $J_{MX}$  din compusul **5** decît a constantei  $J_{AX}$ , din compusul **4** este în concordanță cu ipoteza lui Bothner-By și Naar-Colin<sup>562</sup> conform căreia valoarea acestei constante crește odată cu creșterea valorii constantei ce caracterizează cuplajul vicinal existent între protonii din aceeași secvență a moleculei; într-adevăr, există situația evidentă în cazul celor doi 1,3-dioxolani:  $J_{AM}(\mathbf{5}) > J_{AA}(\mathbf{4})$ .

Apare ca importantă însăși existența unei constante  $J_{MX}$  diferită de zero; Anteunis a arătat<sup>577</sup> că acest cuplaj apare numai în izomerul Z al compusului XXIV ( $R=R^1=\text{CH}_3$ , v. pag.60), cu orientarea ecuatorială a grupeii metil la C(4), situație care apare numai în conformerul **5-I**. Se aduce astfel încă un argument în favoarea poziției majore a acestui conformer în amestecul la echilibru care apare în compusul studiat.

Pentru verificarea valorilor caracteristice făcute prin calcul ( $\delta_A, \delta_B, \delta_M, J_{AB}, J_{AM}, J_{RM}$ ) și experimental ( $\delta_Z, J_{AX}, J_{MX}$ ) s-a întreprins simularea unui spectru de tip  $A_2B_2$ . În acest scop, s-a considerat pentru  $J_{BX}$  o valoare rezonabilă de -0,30 Hz, și toate aceste date au fost introduse într-un program AL-LAPOL-6, care a putut și pus la dispoziție de Musso<sup>582</sup>, bazat pe teoria generală a analizei spectrelor RMN prin metoda celor mai mici pătrate<sup>583</sup> și pe determinarea echivalenței magnetice<sup>584</sup>. Programul a fost rulat în varianta neiterativă cu ajutorul unui calculator FOLIX 4-250, obținându-se un spectru calculat care apoi a fost reprezentat grafic cu ajutorul programului menționat<sup>565</sup> (v. pag.54, 63 și "Partea experimentală"). În Fig.38 (pag.65/66) se poate constata concordanța bună între aspectele spectrelor experimental și calculat, ceea ce conferă încredința necesară în stabilirea parametrilor RMP prin analiza intrinsecă.

#### 2.1.4.3. Concluzii în urma analizei RMN a compusilor **4** și **5**

1. Luarea în considerare a unui conformer în "stare pură" pentru 1,3-dioxolani substituiți justifică din punctul de vedere al metodei ale analizei spectrelor RMP (în special pe baza relațiilor de simplitate).

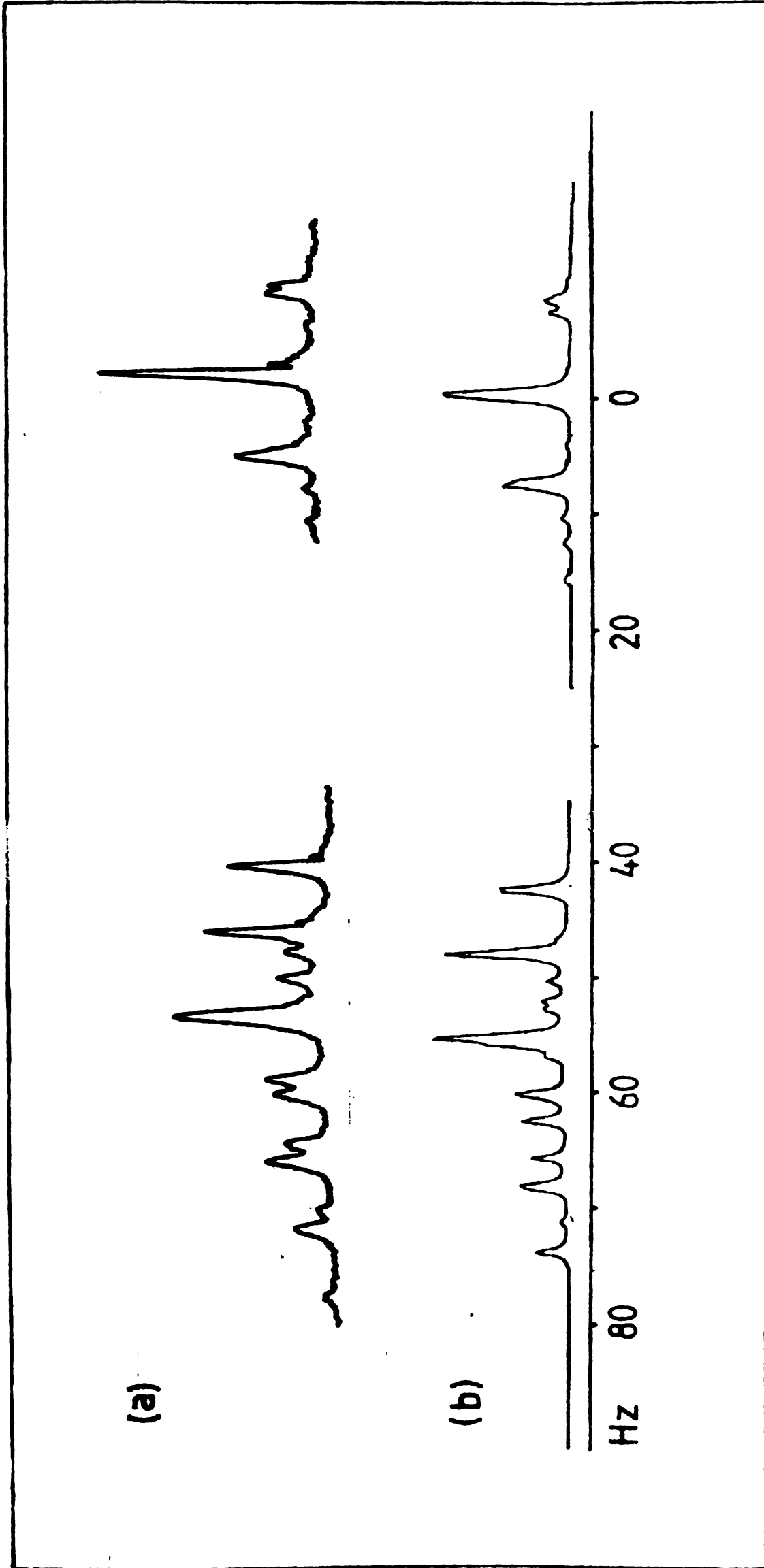
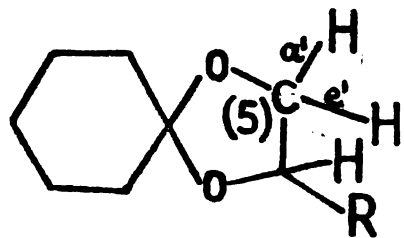
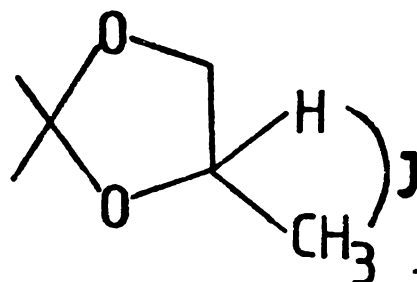


Fig. 28. (a) experimental spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ; (b) calculated spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ; (c) experimental spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ; (d) calculated spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

2. In spirodioxolanii XXVII, protonii geminali de la atomul



XXVII



XXVIII

endociclic nesubstituit C(5) prezintă următoarea comportare magnetică: protonul cu orientare pseudoecuatorială are întotdeauna o deplasare chimică mai mare decât a celui cu orientare pseudoaxială. Excepțiile nu sînt excluse.

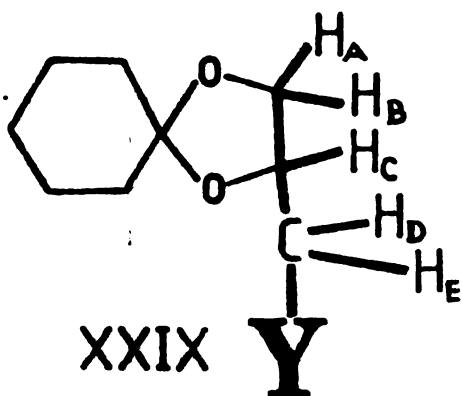
3. In cazul 4-metil-1,3-dioxolanilor apare ca specifică valoarea mai mică a constantei de cuplaj vicinale  $J_{H,CH_3}$  (XXVIII) față de aceeași constantă în sistemele aciclice.

4. Din analiza spectrelor RMP, corelată cu datele de literatură, se conchide preferința indubitabilă a substituenților în 1,3-dioxolani de a se situa în orientări de tip ecuatorial.

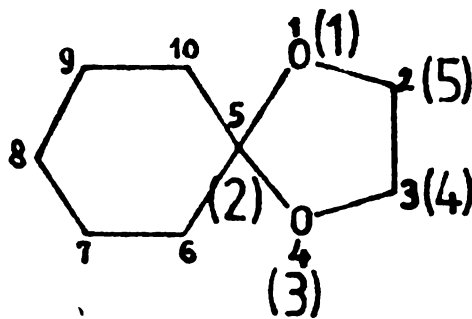
5. Aparent, există motive evidente să se extindă concluziile precedente asupra tuturor 1,3-dioxolanilor cu substituenți la C(2) și C(4).

2.1.4.4. 1,4-Dioxaspiro [4,5] decani 2-substituiți. Sisteme de cuplare de cinci spini

După cum se va constata în cele ce urmează, 1,3-dioxolanii XXIX prezintă cuplaje complicate în care sînt implicate cinci nuclee



XXIX



XXX

(protonii  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$ ,  $H_D$  și  $H_E$ ). Pentru o analiză sînt mai completă, precum și în scopul obținerii unor date concludente asupra orientării grupei  $CH_2Y$ , pe lîngă compusul **1** ( $Y=OH$ ) și **1-d<sub>1</sub>** ( $Y=OD$ ), au fost sintetizați și investigați compuşii **6** ( $Y=OOC(CH_3)$ ) și **7** ( $Y=Cl$ ) (caracteristicile sînt date în Tab.4, pag.34/35).

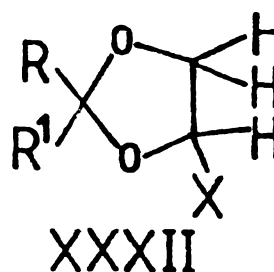
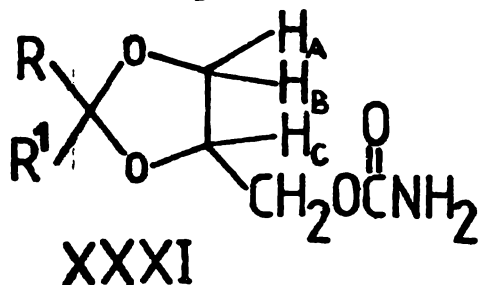
Obs. Pentru a evita confuziile, în formula XXIX se indică nume-rotarea atomilor de carbon și de oxigen endociclici în același mod cu nomenclatura lor ca spirodioxolani. Cifrele sîntre paranteze:

reprezintă numerotarea atomilor avându-se în vedere numai faptul că acești compuși sînt 1,3-dioxolani 2,4-substituiți. În cele ce urmează, referirile se fac la această din urmă numerotare.

2.1.4.4.1. Analiza spectrelor RMN

După cum s-a menționat (v. pag.36), rezolvarea spectrelor 4-hidroximetil-1,3-dioxolanilor a creat dificultăți pentru a putea fi efectuată<sup>46,83,428,543</sup>.

În cercetările mai recente ale lui Böhm și Hanig<sup>505</sup> se reușește atribuirea deplasărilor chimice ale protonilor din 4-carbamiloxi-



metil-1,3-dioxolanii XXXI, fără a se face vreo referire la cuplajele implicate. Concluziile conformaționale sînt destul de ambigue, neprecizîndu-se conformația adoptată de heterociclu și convenția de desemnare a izomerilor Z, E. În Tab.12 sînt cuprinse aceste date.

Tab. 12. Deplasări chimice ( $\delta$ , ppm) în cei doi izomeri ai 1,3-dioxolanilor XXXI.

Substituenți	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>4</sub>
R= H R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,18 4,15	3,71 3,99	4,4 4,3	Deplasare H <sub>A</sub> "
R= CH <sub>3</sub> R <sup>1</sup> = p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,72 3,91	3,72 3,45	4,09 4,35	Deplasare H <sub>B</sub> 4,07
R= CH <sub>3</sub> R <sup>1</sup> = p-iPr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,73 3,91	3,73 3,48	4,1 4,3	Deplasare H <sub>B</sub> 4,2

Într-o lucrare foarte recentă, van der Vliet și colaboratorii<sup>506</sup> reușesc de asemenea la rezolvarea cuplajelor în compusul XXXII (R=H, R<sup>1</sup>=pentadecil sau cis-8-heptadecenil; X=CH<sub>2</sub>OH sau CH<sub>2</sub>CO(O)CH<sub>3</sub>), arătînd numai că cei cinci protoni (de la C(1), C(2) și metilul grupului acid) prezintă semnale complexe în regiunea  $\delta = 3,5-4,5$  ppm. Acest lucru devine mult mai clar și ușor interpretabil cînd se lucrează cu X=CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>.

Analiza unor astfel de cuplaje va fi prezentată în capitolele ce urmează.

2.1.4.4.1.1. 2-Acetoximetil-1,3-dioxolanii [1,3] și anal (6)

Spectrul compusului **6** (XXXI, X=CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, v. pag.36) a fost efectuat în condițiile date în Tab.5 (pag.36/37). Semnalele distincte

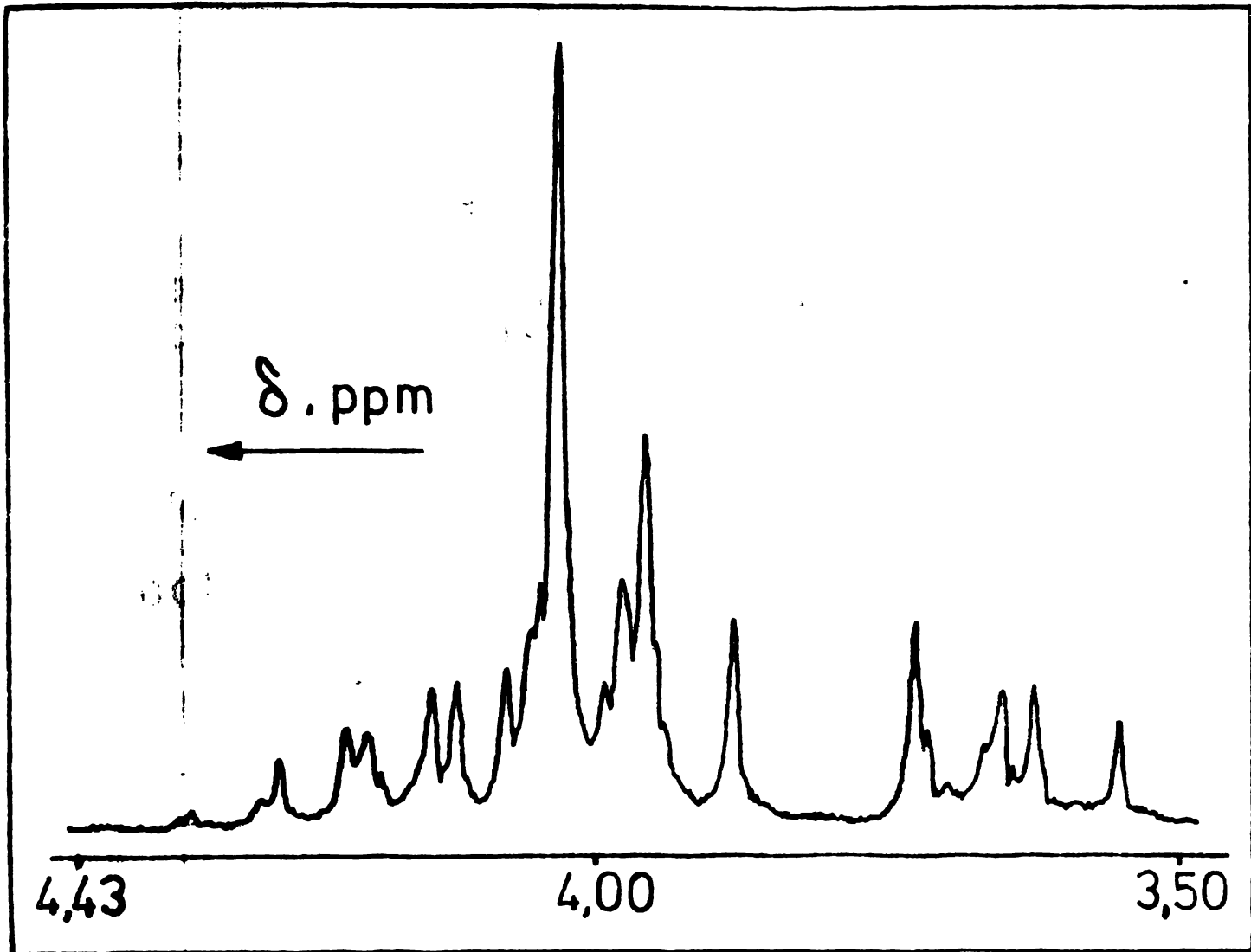


Fig. 39. Regiunea corespunzătoare supraajului de tip AB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> în spectrul 2-acetoximetil-1,4-dioxan-5-ol [4,5] înracinat (6).

din spectru au fost atribuite astfel:

- Ⓐ  $\delta = 1,31-1,79$  ppm. Multiplet datorat protinilor ciclohexanoizi;
- Ⓑ  $\delta = 2,06$  ppm. Singlet corespunzător protonilor metilici din grupa acetoxil,  $\text{CH}_3\text{-COO-}$ ;
- Ⓒ  $\delta = 3,57-4,43$  ppm. Multiplet (Fig. 39) datorat supraajului celor cinci protoni  $\text{C}(5)\underline{\text{H}}_2\text{-C}(4)\underline{\text{H}}\text{-C}\underline{\text{H}}_2\text{-O-}$ , care reprezintă un sistem AB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. Intensitățile integrate confirmă atribuirea făcută.

Se constată că cei doi protoni metilenici vecinilor  $\text{CH}_2\text{-OC(=O)CH}_3$  sînt neechivalenți din punct de vedere al coplanarității chimice, prezentînd deci un fenomen tipic de anizocronie generală. Faptul că fenomenul este sesizabil într-un mediu achiral (deuteriocloroform) nu are ca o indicație clară a faptului că cei doi protoni sînt diastereotopi<sup>307</sup>.

Intr-adevăr, în accepția terminologiei propusă de Hansen<sup>308</sup>, atomul de carbon exociclic este prochiral (Fig. 40, termen "prochiral"), iar prin aplicarea testelor de verificare<sup>307,309</sup> se poate demonstra că există relația de diastereotopie între cei doi protoni atașați acestui carbon. Această situație, întîlnită - după cum se va vedea - și în compusul **1**, **1**-d<sub>1</sub>

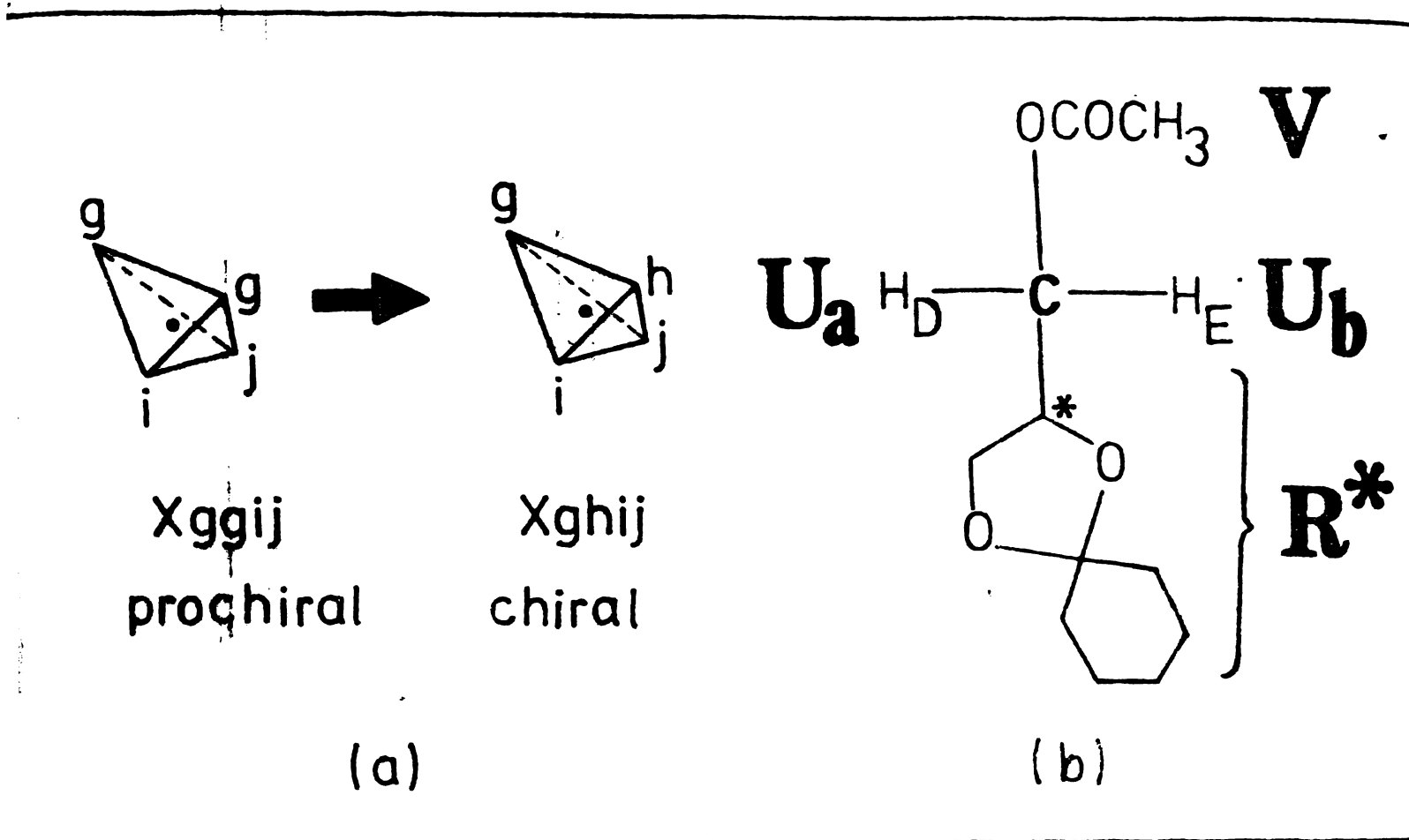


Fig. 40. Prochiralitatea atomului de carbon necentral în compusul **6**: (a) cazul general "Xgij" al unui carbon prochiral; (b) diastereotopia protonilor  $H_D(U_a)$  și  $H_E(U_b)$ .

și **7**, reprezintă cazul cel mai general de anisocronie, simbolizat de Mislow și colab.<sup>590</sup> ca  $[R^*]CU_2V$  (Fig.40b); diferența dintre deplasările chimice ale nucleelor  $U_a$  și  $U_b$  persistă chiar și în situația în jurul legăturii C- $R^*$  este liberă. Necesitatea unei definiții anisocronă a nucleelor diastereotopice, observată încă în 1957<sup>591</sup>, a fost ulterior semnalată și în cazul unor 1,2-diclorani<sup>415</sup>.

Valorile deplasărilor chimice și ale constantelor de cuplaj au fost obținute prin calcule neiterative, încercându-se mai multe seturi de valori inițiale. Calculele au fost efectuate cu ajutorul unui program NMR-LACCN-4A (v. pag.65) și au condus la simularea unor spectre (reprezentate grafic cu ajutorul programului scris pe comanda lui Bloch<sup>565</sup>).

În cazul compusului **6**, valorile inițiale au rezultat prin analiza spectrului experimental după procedura suspensionată și prin folosirea reactivilor de deplasare chimică. Valorile inițiale au fost modificate apoi pînă cînd spectrul calculat corespunde cel mai bine cu spectrul experimental. În Fig.41 (v. pag.70) sunt prezentate două spectre.

Regiunea  $\delta = 3,57-4,09$  ppm cuprinde septupletul ABX și cuprinde, corespunzătoare părții "AB" din diagrama de niveluri, un triplet ca ABX. Această regiune se atribuie celor doi protoni g, h și

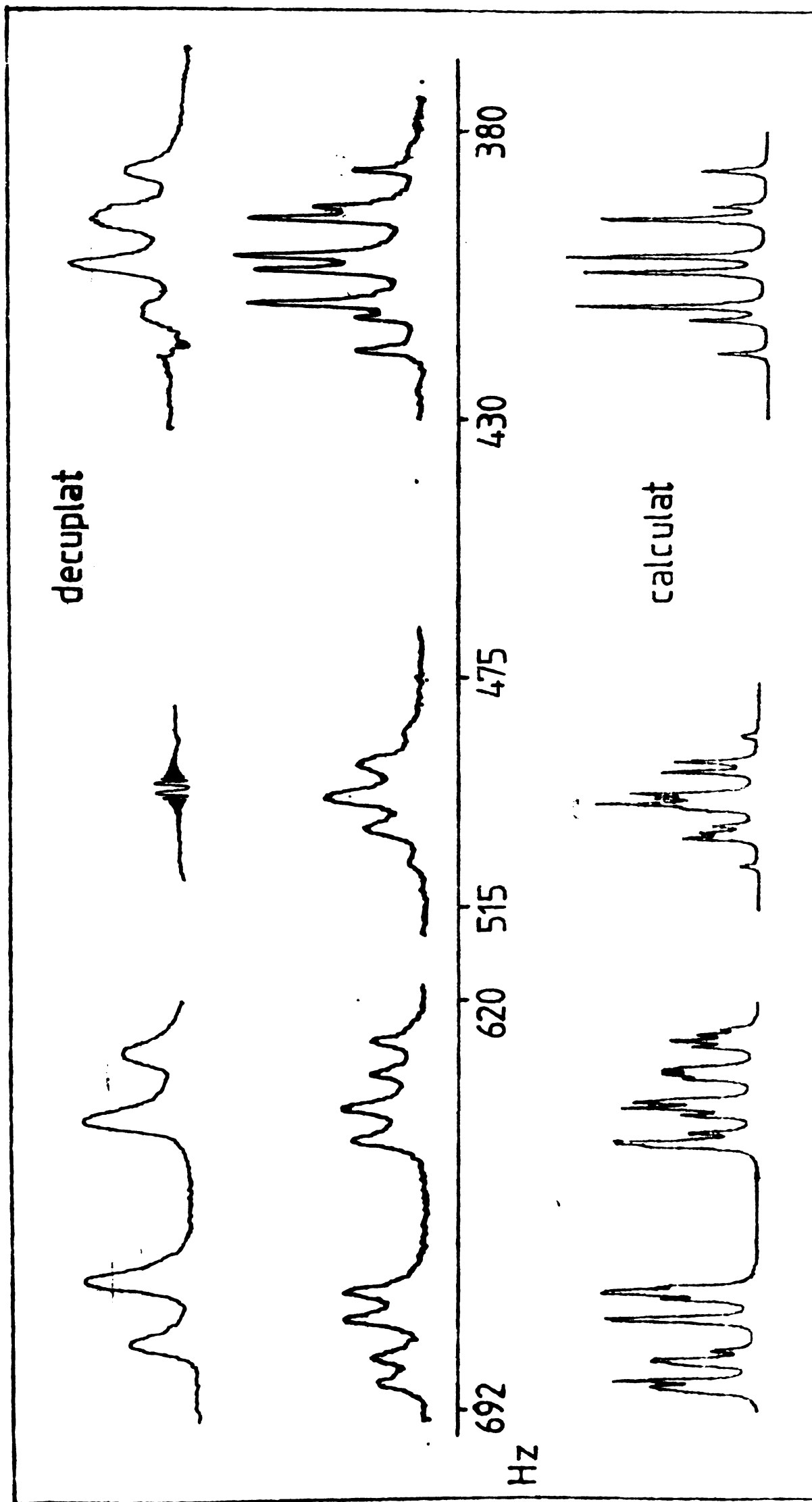
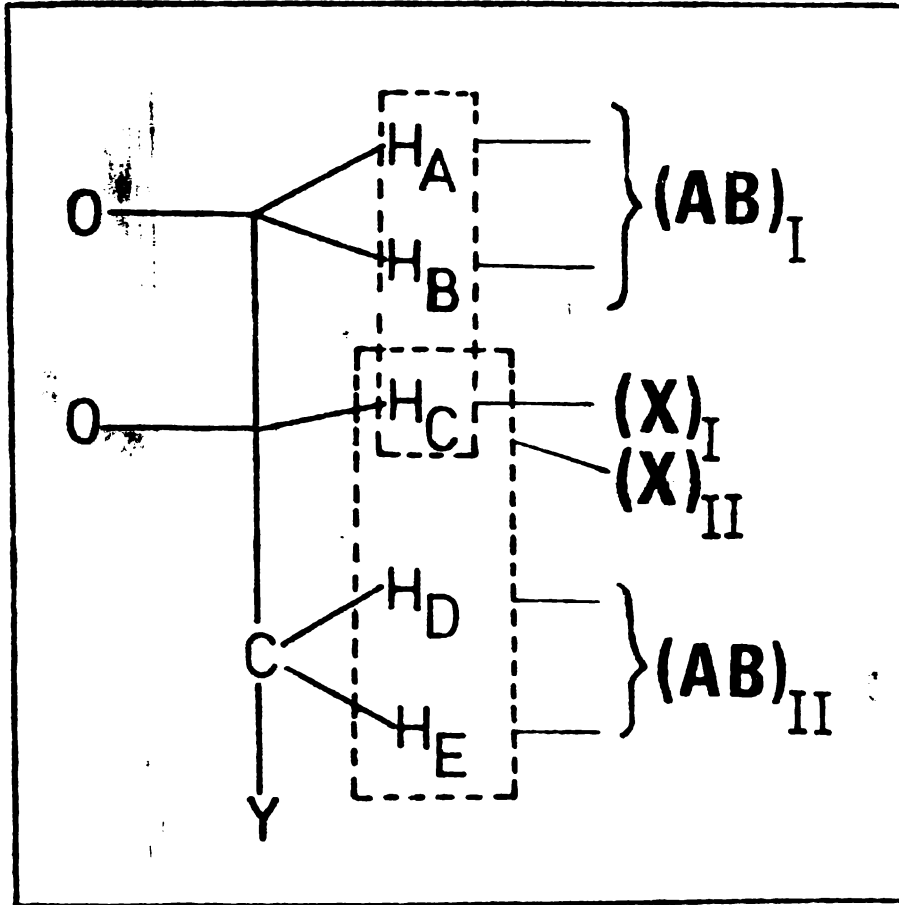


Fig. 61. Spectrul RMN al compusului 6 în regiunea protonilor ABCDE, cu  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .



$H_B$  de la C(5), care sînt cuplați nu numai vicinal cu protonul metinic  $H_C$  de la C(4), dar și la distanță mare cu cei doi protoni metilenici exociclici ( $H_D$ ,  $H_E$ ). Partea "X" a sistemului corespunde protonului  $H_C$  și apare ca un grup de semnale cuprins între 4,10-4,43 ppm. Protonii  $H_D$  și  $H_E$  apar în spectru sub forma a două semnale aproape contopite într-un singlet (în jurul valorii  $\delta = 4,13$  ppm). În prezența reactivului de deplasare chimică tris-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octandionato)europiu, cunoscut ca  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , acest singlet se desfacează în două



grupe a câte patru semnale, care constituie partea "AB" a unui alt sistem ABX format de protonii  $H_D$ ,  $H_E$  și  $H_C$ . În Fig.42 se redă schema după care s-au imaginat sistemele virtuale de cuplare necesare în analiza subspectrală. Acest mod de abordare a conștientizat că valorii suficiente au fost omise pentru deplasările chimice.

Determinarea constantelor de cuplaj cu o precizie cât mai mare a impus folosirea

Fig. 42. Sisteme de tip ABX necesare analizei subspectrale a sistemului AECDE.

al concentrațiilor molare între reactiv și substratul **6** de circa 0,7, spectrul devine de ordinul întâi, adică se transformă în două sisteme AMX provenind, respectiv, din părțile "ABC" și "CDE" ale cuplajului original (Fig.43, pag.70/71). În acest fel, devine posibilă măsurarea precisă a constantelor de cuplaj caracteristice.

În Tab. 13 și Tab. 14 (pag.70/71) sînt cuprinse rezultatele NMR pentru compușii **1-d<sub>1</sub>**, **6** și **7**, deduși în urma analizei.

Din Tab.13 se constată că neechivalența anisotropă ca o consecință a relației de diastereotopie între protonii  $H_D$  și  $H_E$  este cea mai mică în cazul compusului **6** ( $\Delta\delta = 0,012$  ppm); în compușii **1-d<sub>1</sub>** și **7** este mult mai accentuată, probabil datorită unor efecte de structură, explicate parțial în capitolele următoare.

Din Tab.14 se constată că valorile constantelor de cuplaj care caracterizează cuplaje prin patru legături chimice ( $J_{AD}$ ,  $J_{AE}$ ,  $J_{BD}$ ,  $J_{BE}$ ) au fost considerate în mod rezonabil, ca fiind mici și negative.

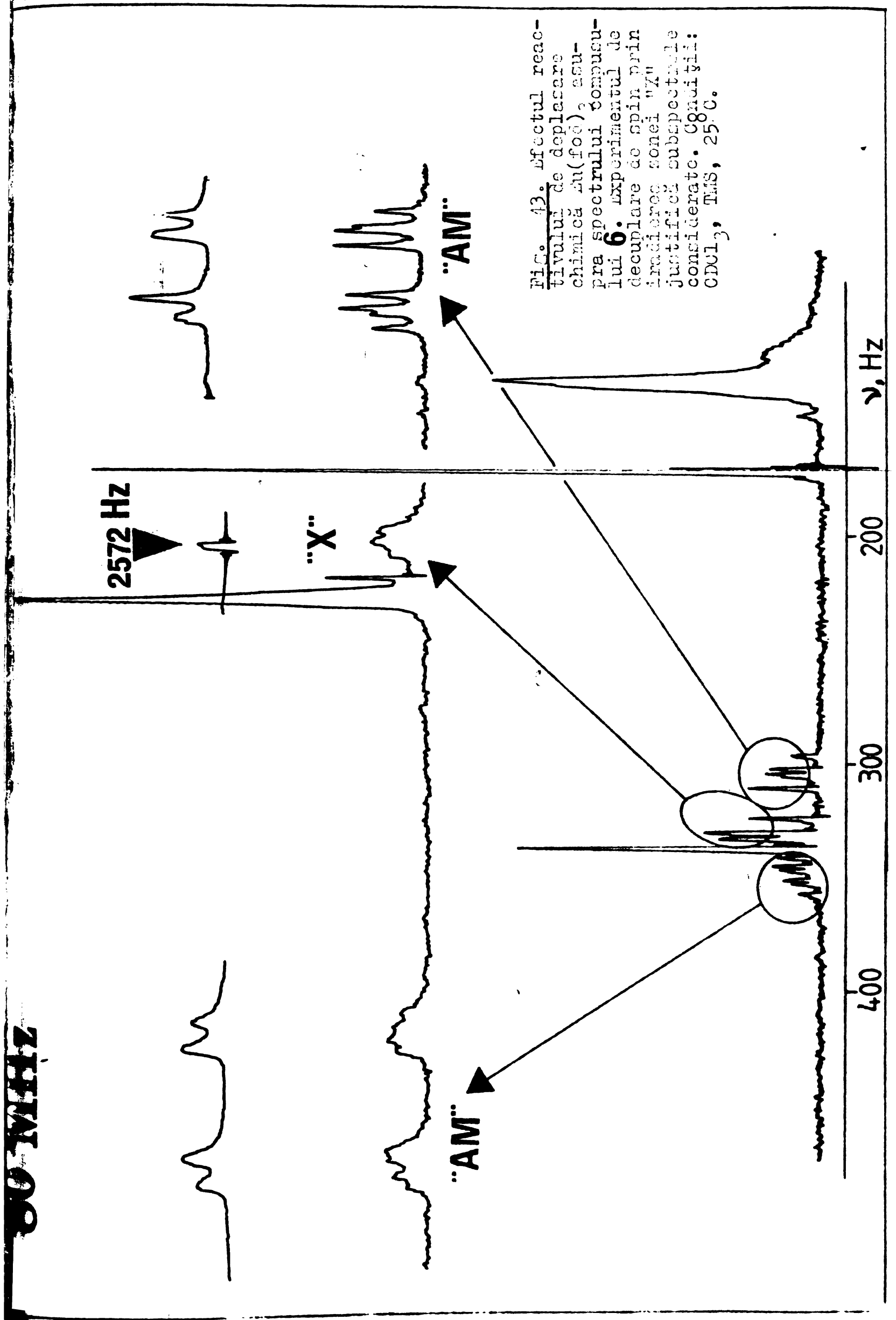


Fig. 43. Efectul reac-  
 tivului de deplasare  
 chimică  $\Delta\nu(\text{foc})$ , esu-  
 pra spectrului compusu-  
 lui **6**. Experimentul de  
 decuplare de spin prin  
 iradierea zonei  $\nu_{\text{H}}$   
 justifică subsecvențele  
 considerate. Condiții:  
 $\text{CDCl}_3$ , TMS, 25°C.

Tab. 13. Deplasări chimice (în ppm) în compușii 1-4, 6 și 7.

Substituent Y	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_C$	$\delta_D$	$\delta_E$	$\Delta\delta_{D,E}$
OD	3,996	3,753	4,212	3,680	3,547	0,133
OC(O)CH <sub>3</sub>	4,075	3,730	4,275	4,137	4,125	0,012
Cl	4,007	3,806	4,187	3,510	3,312	0,198

Tab. 14. Constante de cuplaj (în Hz) în compușii 1-4, 6 și 7.

Substi- tuent Y	$J_{AB}$	$J_{AC}$	$J_{AD}$	$J_{AE}$	$J_{BC}$	$J_{BF}$	$J_{BE}$	$J_{CF}$	$J_{CE}$	$J_{DE}$
OD	-7,8	6,2	-0,2	-0,2	6,3	-0,2	-0,2	1,0	1,8	-11,5
OCCH <sub>3</sub>    O	-8,5	5,8	-0,6	-0,2	6,8	-0,4	-0,2	1,4	1,9	-11,7
Cl	-8,4	5,4	-0,7	-0,1	4,2	-0,1	-1,0	1,2	1,5	-10,5

(v. și pag.58). Extragerea acestor valori direct din spectrele experimentale s-a dovedit a fi în general hazardată și greu de realizat.

2.1.4.4.1.2. 2-Clormetil-1,4-dioxaspiro [4,5]decanul (7)

Spectrul efectuat în condițiile din Tab.5 (pag.35/36) prezintă următoarele regiuni, atribuite corespunzător:

Ⓐ  $\delta = 1,26-1,82$  ppm. Singlet lărgit datorat protonilor ciclohexanoizi;

Ⓑ  $\delta = 3,19-3,68$  ppm. Multiplet datorat protonilor metilenici din grupa clormetil exociclică;

Ⓒ  $\delta = 3,71-4,40$  ppm. Multiplet datorat protonilor endociclici  $C(5)H_A H_B - C(4)H_C$ .

În Fig.44 (pag.71/72) sînt redată regiunile Ⓑ și Ⓒ înregistrate experimental.

Motivele pentru atribuirea regiunii Ⓑ sînt:

- intensitatea integrată corespunde la doi protoni;
- protonii în discuție nu pot fi  $H_A$  și  $H_B$  de la  $C(5)$ , deoarece aceștia trebuie să aibă deplasări chimice mai mari, ceea ce rezultă și din situația protonilor similari în compusul 5 (v. pag.6.).

Cum era de așteptat, și în cazul compusului 7 apar un cuplaj de tip ABCDE. Regiunea Ⓑ, corespunzătoare protonilor  $H_D$  și  $H_E$ , poate fi considerată ca parte "AB" a unui subspectru ABX; ea conține opt semnale parțial suprapuse. Partea "X" a acestui subspectru corespunde protonului  $H_C$  și constă într-un multiplet. Semnalele spectrale ai acestor trei protoni au fost obținute prin experimente de decuplare de spin, după cum urmează:

-a fost iradiată zona corespunzătoare părții presupuse "X". Ca urmare, regiunea atribuită protonilor  $CH_2H_2Cl$  se transformă într-un quartet AB, din care au fost calculate deplasările chimice ale protonilor  $H_D$  și  $H_E$ , precum și constanta de cuplaj  $J_{DE}$ . Constantele  $J_{CD}$  și  $J_{CE}$  au fost obținute apoi prin analiză suspectată.

-deplasarea chimică a protonului  $H_C$  a fost albată prin iradierea regiunii 4,03-4,31 ppm, succesiv, pînă în momentul cel mai propice transformării cît mai evidente a multipletului DE într-un quartet.

Cele două grupe de cîte patru semnale situate în regiunea 3,71-4,15 ppm, care corespund în mod evident protonilor  $H_A$  și  $H_B$ , au fost considerate ca formînd partea "AB" a unui alt subspectru de tip ABX, în care partea "X" este constituită de semnalele protonului  $H_C$ . Printr-o analiză algebrică de tip ABX (v. și pag.62), au fost calculate deplasările chimice ale protonilor  $H_A$  și  $H_B$ , precum și constantele de cuplaj  $J_{AB}$ ,  $J_{AC}$  și  $J_{BC}$ .

Spectrul simulat pe baza valorilor inițiale date în modelul descris, este dat în Fig.44 (pag.71/72).

# SOMIIZ

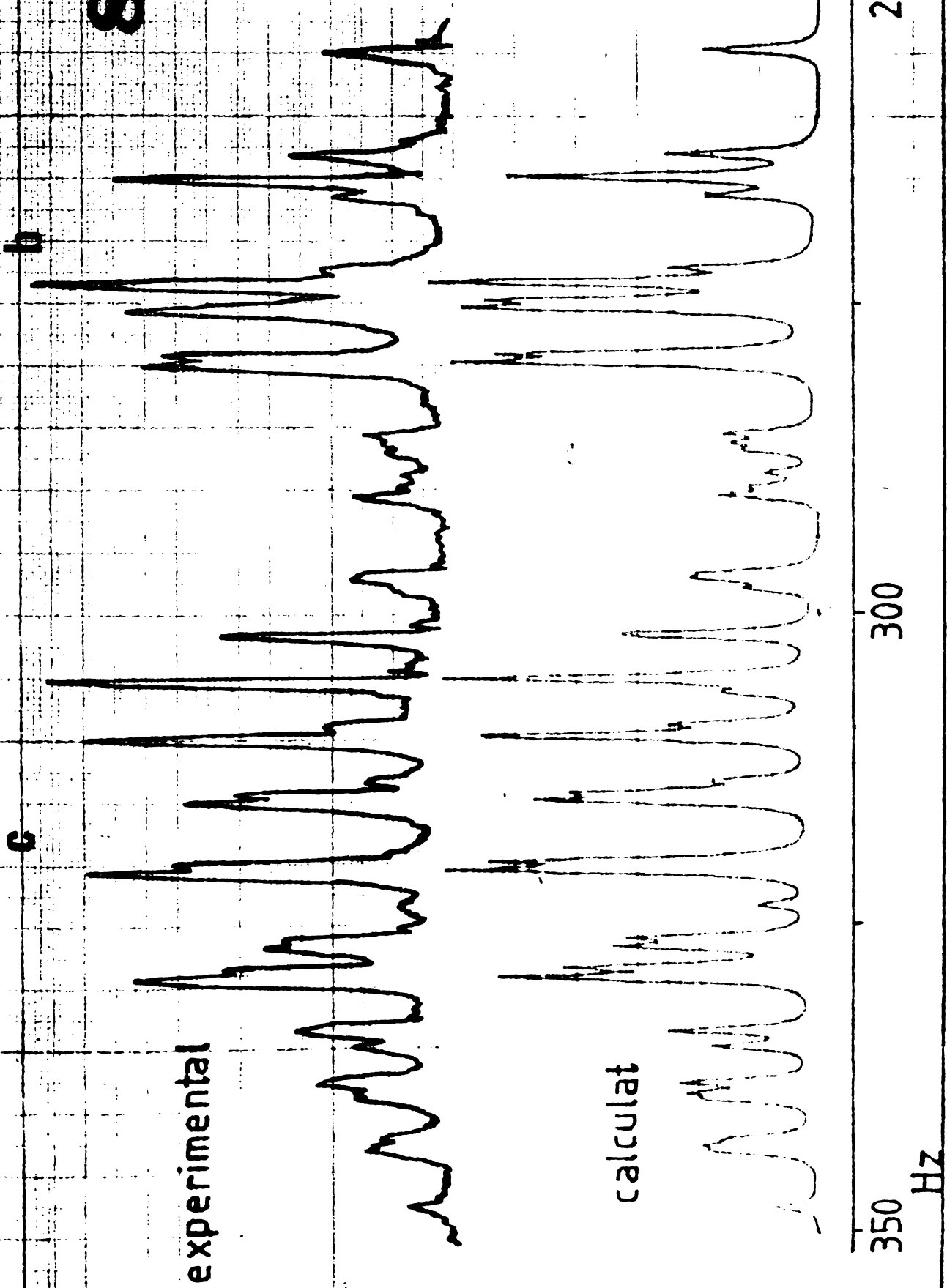


Fig. 41a. Spectrul NMR  
în regiunea ABODS,  
experimental și calculat,  
al compusului 7.

Intrucât atomii de oxigen eterici intramoleculari (singurii disponibili în acest sens) nu prezintă practic aptitudinea de a complexa cu ioni lantanizi paramagnetici din reactivii de deplasare chimică<sup>592</sup>, nu s-a putut face uz de acest procedeu pentru elucidarea spectrului, deplasările induse fiind ne semnificative.

2.1.4.4.1.3. 2-Hidroximetil-1,4-dioxaspiro [4,5]decanul (1)

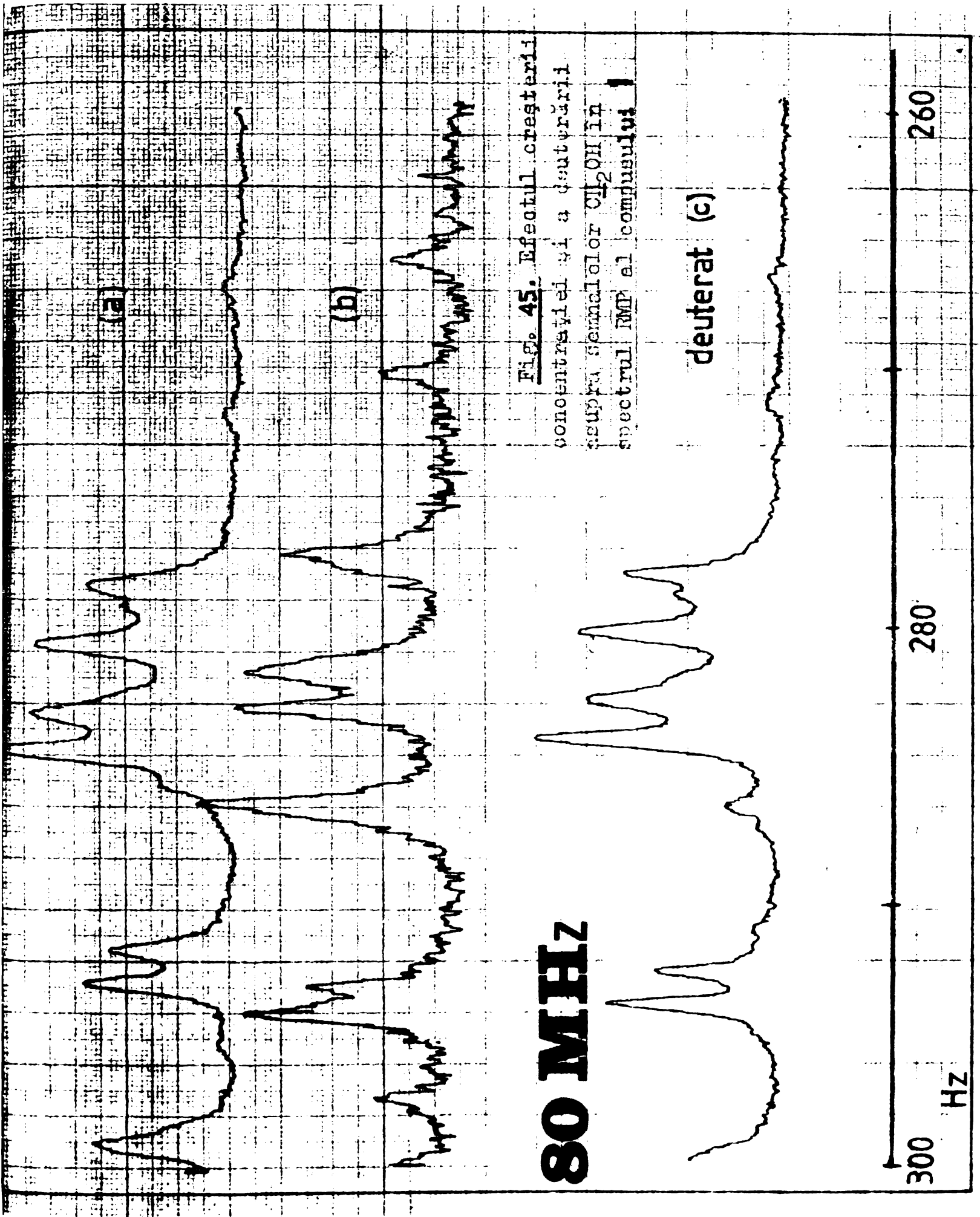
În compusul **1** (v. formula la pag.51), semnalul protonului hidroxic prezintă o poziție în spectru dependentă de concentrația probei examinate, ceea ce s-a arătat anterior (pag.44). Deplasările chimice ale celorlalți protoni din moleculă nu manifestă modificări observabile în raport cu concentrația. Un spectru efectuat de exemplu în condițiile date în Tab.5 (pag.35/36, proba **1**<sub>3</sub>) a prezentat tripletul specific protonului OH la  $\delta = 1,90$  ppm, precum și un singlet lărgit datorat protonilor ciclohexanici la  $\delta = 1,54$  ppm. Regiunea  $\delta = 3,37-4,37$  ppm conține semnalele unui cuplaj complicat. Aceste semnale nu alcătuiesc un sistem riguros ABCDE, deoarece în condițiile de concentrații relativ mici și în absența agenților capabili să promoveze și să catalizeze schimbul interprotonic, există asociere intramoleculară prin legături de hidrogen (v. §2.1.5). Acest lucru se face ca protonul hidroxic să se "fixeze" într-un cuplaj împreună cu ceilalți cinci protoni (de la C(5), C(4) și din metilenul enolitic), dând naștere la un sistem de șase spini de tip ABCX.

Prin creșterea concentrației, intervin cu mare probabilitate următoarele fenomene concurente:

- semnalul protonului hidroxic se deplasează spre valori mai joase, deci înspre semnalele protonilor  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$ ,  $H_D$ ,  $H_E$ ;
- apar asociații intermoleculare în numărul de intramoleculare, ceea ce poate iniția schimbul rapid al protonului hidroxic, chiar și la temperatura camerei. În consecință, o parte din protonii hidroxic nu mai vor fi cuplați cu ceilalți cinci protoni și în numărare, în spectru apar suprapuse și semnalele corespunzătoare unui sistem ABCDE "pur"; acest lucru determină lărgirea semnelor protonului hidroxic și ale protonilor metilenici  $CH_2$ . În Fig.45 (pag.72/73), spectrul (a) a fost efectuat la o concentrație de aprox. 0,4M iar spectrul (b), la aprox. 0,07M; din compararea celor doi rezultă efectul descris.

Pe de altă parte, nici la concentrații atât de mici nu se obține un spectru bine rezolvat, probabil din cauza existenței în continuare a asocierii intramoleculare. Chiar în cazul unei bune rezolvări, ar trebui analizat un cuplaj de șase spini, ceea ce depășește capacitatea programului disponibil.

Din aceste motive, protonul hidroxic a fost înlocuit cu deuteriu, prin simpla tratare a probei cu  $D_2O$  în exces. În,



**Fig. 45.** Efectul creșterii  
concentrației și a deuterării  
asupra semnalilor  $\text{Cl}_2\text{OH}$  în  
spectrul RMP al compusului

deuterat (c)

spectrul compusului **1**-d<sub>1</sub> prezintă un sistem ABCDE "pur". Deoarece grupa CH<sub>2</sub>OD manifestă aceeași comportare stereochemică ca și grupa CH<sub>2</sub>OH, concluziile conformaționale trase în urma analizei compusului **1**-d<sub>1</sub> își mențin validitatea și pentru compusul **1**. În Fig.45c se poate constata simplificarea spectrului după deuterare.

În analiza spectrului MP al compusului **1**-d<sub>1</sub> s-a folosit procedura identică cu cea din cazul compusului **6**. Valorile parametrilor spectrali obținuți sînt date în Tab.13 și Tab.14. Obs. Nu s-a mai dat reprezentarea spectrului după adăugarea reactivului de deplasare chimică din cauza lărgirii considerabile a regiunilor spectrale, provocată de tendința foarte puternică a grupei hidroxil (respectiv, deuterometil) de a complexa cu ionii lantanizi.

În Fig.46 (pag.73/74) se dă spectrul experimental și cel calculat (regiunea corespunzătoare sistemului ABCDE) al compusului **1**-d<sub>1</sub>.

#### 2.1.4.4.2. Concluzii asupra conformației moleculelor. Orientarea grupei CH<sub>2</sub>Y

Scopul principal al analizei RMP efectuate constă în a elucidă, pe baza parametrilor stabiliți, anumite aspecte conformaționale legate în principal de orientarea substituentului CH<sub>2</sub>Y la C(4) (v. formula XXIX, pag.66).

Premisa principală pentru atribuirea pozițiilor topologice chimice ale protonilor implicați în cuplajele "cinci spin", este următoarea: ca în compusul **5** (v. pag.62), protonul metilic al C(5) care are o deplasare chimică mai mare este pseudoaxial, iar partea nerul său cu deplasare chimică mai mică, este pseudoequatorial, adică H<sub>A</sub> = He' și H<sub>B</sub> = Ha'. Această situație se impune a se menține general valabilă în cazul discuțiilor care urmează (pînă în momentul în care se va ajunge la explicarea unei excepții, v. pag. 77).

S-a sugerat<sup>120,593,594</sup>, pe baza existenței legăturilor de hidrogen intramoleculare în 4-hidroxitil-1,3-dioxolani, că sînt argumente serioase în favoarea orientării axiale a grupei CH<sub>2</sub>OH la C(4). Nu există nici un motiv evident ca spirodioxolanii **1** și **1**-d<sub>1</sub> să constituie o excepție în acest sens. Este de așteptat însă ca spirodioxolanii **6** și **7** să posede substituții CH<sub>2</sub>Y orientați equatorial. Această orientare nu este sub influența vreunei asocieri intramoleculare și este evident favorizată energetic. În baza acestor considerații, cu mare probabilitate neatacabile, protonul H<sub>B</sub> este axial în **1** și **1**-d<sub>1</sub> (Fig.47, în conformația pe care o denumim "A"), iar în **6** și **7** (Fig.47, conformația "E").

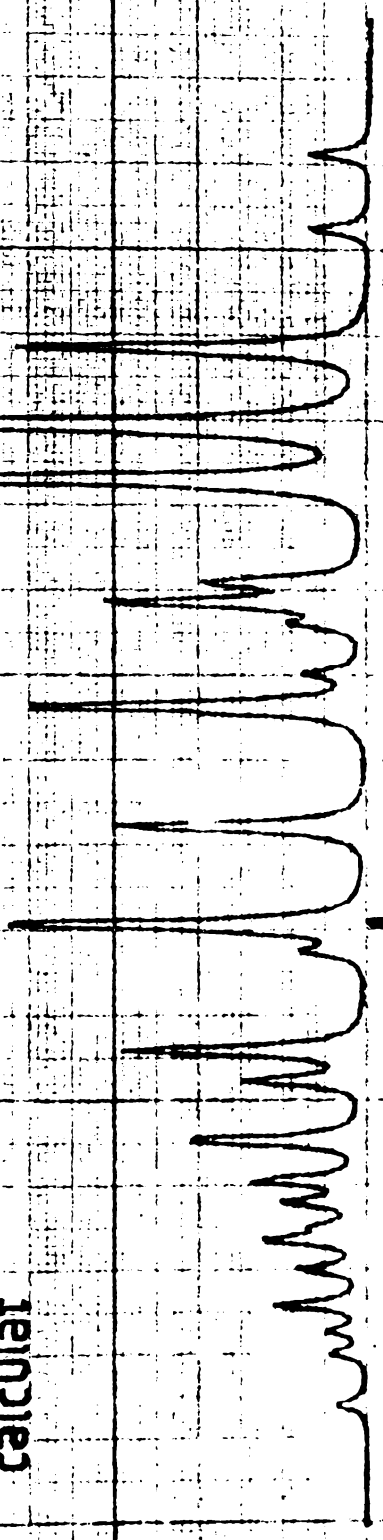
S-a arătat (v. pag.70) că în ceea ce privește diferența de deplasare chimică dintre H<sub>1</sub> și H<sub>2</sub> diastereotopici, diferența dintre deplasările chimice este mult mai mică în compusul **6** față de ceilalți. Fenomenul este explicabil,



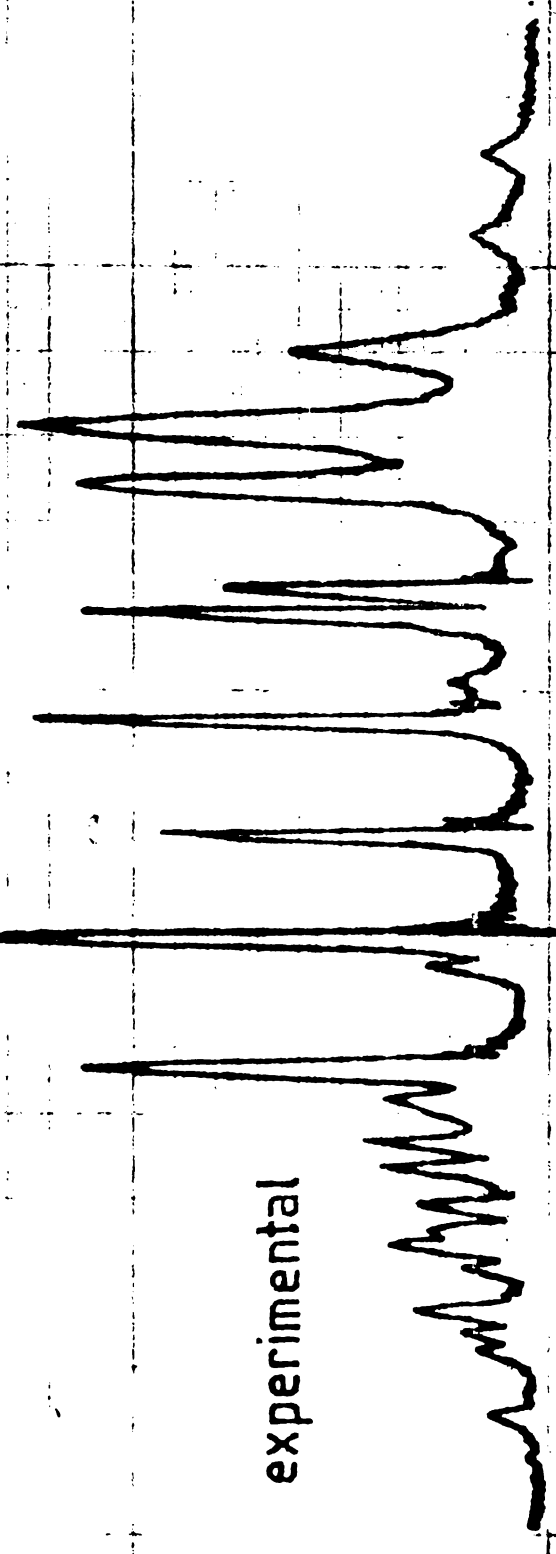
Fig. 46. Spectral RHP calculat  
of experimental component I, d.

**SOMER**

calculat



experimental



Hz

330

300

270

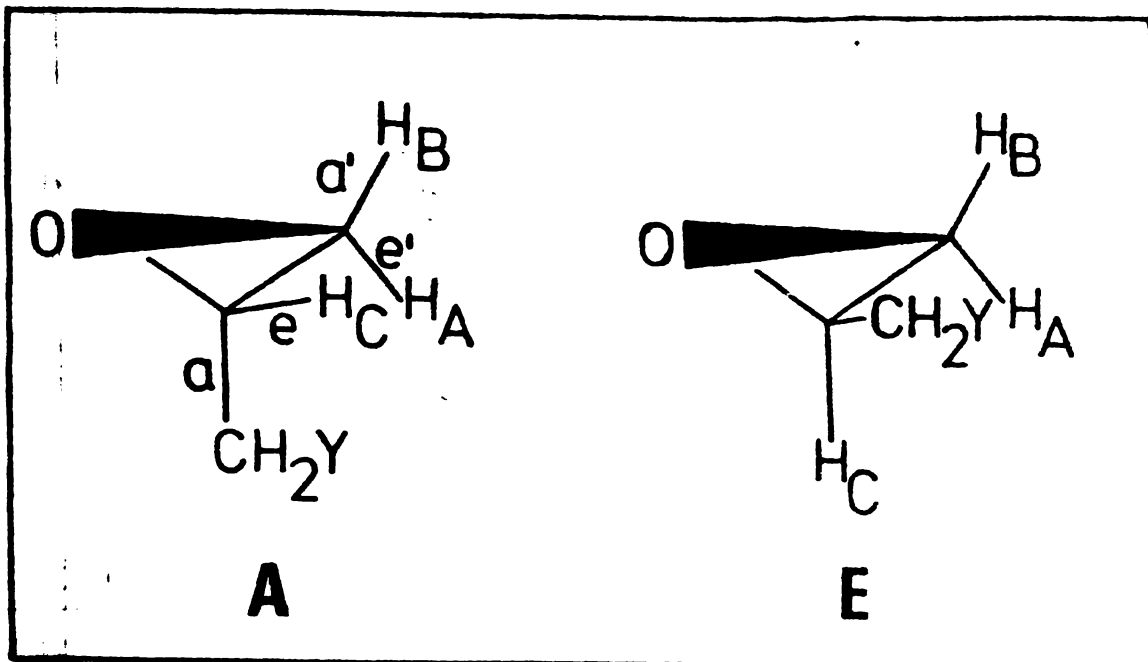


Fig. 47. Orientări posibile pentru grupa  $\text{CH}_2\text{Y}$  și protonul  $\text{H}_c$  în 1,3-dioxolanii 4-substituiți.

numai admitînd că în compușii **1** și **7** (ve. Comunicarea 11, p. 5, Y=Cl) protonul cu deplasarea chimică mai mică este asociat cu atomul de oxigen endociclic (singuplet), în vreme ce în **6**, cei doi protoni se află la distanțe aproximativ egale față de oxigen. Aceasta întrucît neechivalența anizotropă în compușii **1** și **7** este datorată numai ecranării selective de către grupul  $\text{CH}_2\text{Y}$  și nu este datorată lui situat cel mai aproape. De altfel, această situație este cea mai frecventă în cazurile de neechivalență anizotropă datorată lor diastereotopici<sup>537</sup>.

Cuplajele vicinale  $\text{H}_A - \text{H}_C$ ,  $\text{H}_B - \text{H}_C$

Este admis ca regulă generală în diastereotopii să fie că este faptul că între constantele de cuplaj vicinale există relațiile  $J_{ae} < J_{aa}$ ,  $J_{ee} < J_{aa}$ . O situație asemănătoare este întâlnită și în cazul heterociclorilor pentanorici, unde, de obicei, de-auna constantele de cuplaj care implică un proton axial și unul tip  $J_{trans}$  ( $J_{ae}$ ) sînt mai mici decît  $J_{ga}$  și  $J_{ga}$ ,  $J_{ga}$ .

Examinarea valorilor deduse pentru diastereotopii cuplajului în discuție conduce la următoarele concluzii:

În compusul **1-d<sub>1</sub>** se constată (ve. tabelul 1, p. 12) că  $J_{e'e} = 6,2$  Hz și  $J_{BC} = J_{a'e} = 6,3$  Hz. Aceste valori pot să corespundă, în virtutea regulii lui Karplus, unor configurații implicare, care sînt într-adevăr aproximativ egale în cazul compusilor de tip "A" (Fig. 47, Y=OD); acest lucru depinde de valoarea reală a torsionii  $\varphi_{AC}$  și  $\varphi_{BC}$  care trebuie să fie diferite, întrucît acestea dau după sine o diferențiere a valorilor constantele de cuplaj.

In compusul **6**,  $J_{AC} = J_{e'a} = 5,8 \text{ Hz} < J_{BC} = J_{a'a} = 6,8 \text{ Hz}$ , deci regula enunțată la început se respectă și confirmă orientarea ecuatorială a grupeii acetoximetil (ca în conformația de tip "E", v. Fig.47, pag.74).

In compusul **7** apare o abatere de la regula menționată, întrucât  $J_{AC} = J_{e'a} = 5,4 \text{ Hz}$ , iar  $J_{BC} = J_{a'a} = 4,2 \text{ Hz}$ . Aparenta neconcordanță nu se poate înlătura prin a admite o orientare axială pentru grupa  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , deoarece atunci valorile celor două constante ar trebui să fie mult mai apropiate decât cum sînt. Cazul va fi soluționat la momentul oportun (v. pag. 77).

Cuplajele vicinale  $\text{H}_C - \text{H}_D$ ,  $\text{H}_C - \text{H}_E$

Studiul valorilor constantelor de cuplaj care caracterizează cuplajele din titlu aduce clarificări foarte importante.

In compusul **1-d<sub>1</sub>**,  $J_{CD} = 3,0 \text{ Hz} < J_{CE} = 4,8 \text{ Hz}$  (v. Tab.14, pag.70/71). Această situație este întru totul corespunzătoare cu orien-

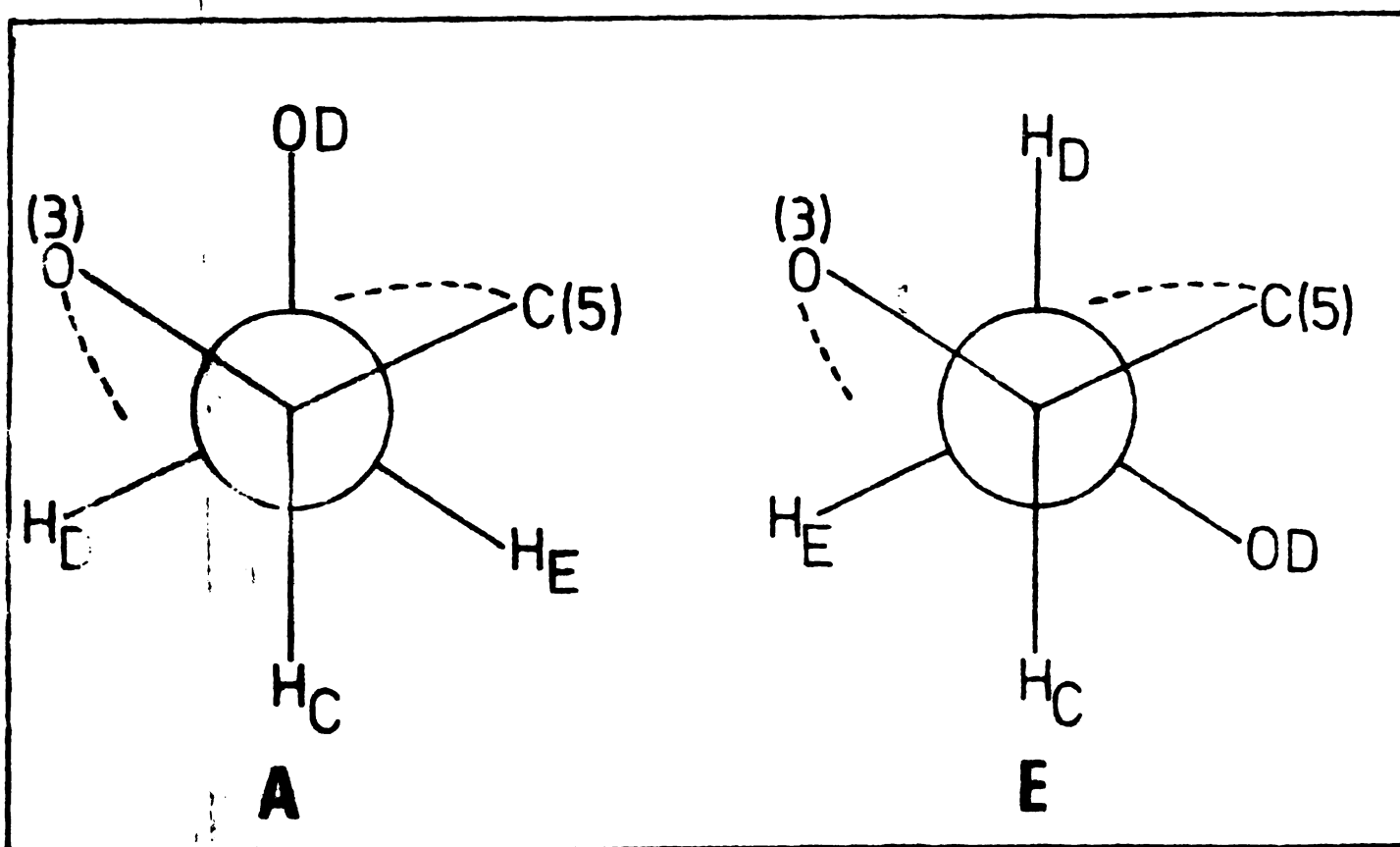


Fig. 48. Conformații posibile în jurul legăturii  $\text{CH}_2-\text{O}(4)$  în compusul **1-d<sub>1</sub>**.

tarea axială a grupeii  $\text{CH}_2\text{OD}$  (Fig.48, "A"), și nu ecuatorială ("E") care dacă ar fi admisă ar duce conformația la tipul lui Karplus 1. situația inversă celei reale, adică  $J_{CD} > J_{CE}$ ; totuși pentru aceste valori ar trebui să fie mult mai diferite între ele. Conformația "A" nu numai că respectă regula lui Karplus, dar confirmă și cuplajele vicinale. Valoarea mare a protonului  $\text{H}_D$  (aflat într-o relație gauche față de grupul endociclic) decât cea a protonului  $\text{H}_E$  (aflat în poziție anti față de grupul

(v. Tab.13, pag.70/71). Într-o conformație "E", deplasările chimice ar trebui să fie aproape egale, datorită unui efect structural minim de anizocronie magnetică.

În compusul **6**,  $J_{CD}$  și  $J_{CE}$  sînt foarte apropiate ca valoare (v. Tab.14, pag.70/71). Conformația plausibilă de tip "E" din Fig.49

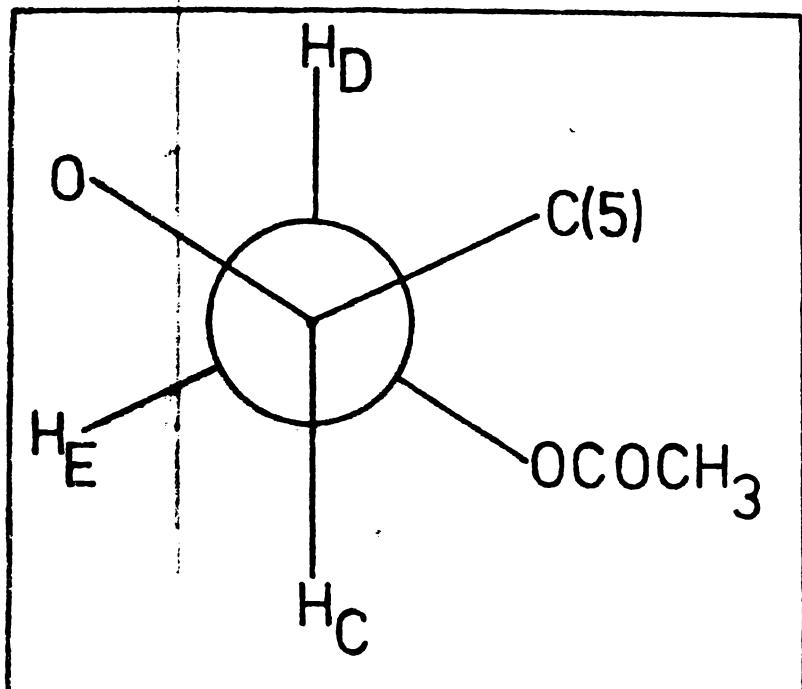


Fig. 49. Conformația secvenței C(4)-CH<sub>2</sub>Y în compusul **6**.

justifică bine diferența mică dintre deplasările chimice ale protonilor diastereotopici H<sub>D</sub> și H<sub>E</sub>, dar nu explică diferența prea mică dintre constantele  $J_{CD}$  și  $J_{CE}$ . Se pare că intervine o situație de suprapunere a unor efecte care determină ca aceste constante să fie atât de apropiate. Prin verificarea influenței substituenților electronegativi asupra constantelor vicinale (v. pag.56,57) în acest

caz, se constată că aceștia exercită practic aceeași influență asupra secvențelor de cuplare corespunzătoare celor doi constant în discuție. De asemenea, pot exista valori ale celor două unghiuri de torsiune  $\varphi_{CD}$  și  $\varphi_{CE}$  pentru care constantele de cuplaj să devină apropiate în virtutea regulii lui Karplus (care, în formă, exprimă  $J$  în  $\cos \varphi$ ).

În compusul **7** întâlnim din nou o situație aparte,  $J_{CD} = 8,2$  Hz fiind mult mai mare decât  $J_{CE} = 3,5$  Hz. Acest fapt obligă în primul rând să se admită o conformație de tip "E" (Fig.50, pag.77); se poate observa că deși grupa clorometil este orientată acutaxial, conformația propusă se deosebește de cea admisă în cazul compusului **6** (Fig.49) prin orientările diferite ale substituenților Y (adică acetoxil și clor). Dacă se verifică în conformația propusă influența substituenților electronegativi, reiese într-adevăr că  $J_{CD}$  trebuie să fie mai mică deoarece există o relație antiperiplanară între legătura C(4)-(3) și partea C(5)-H<sub>E</sub> din secvența de cuplare. În plus,  $J_{CD}$  este o constantă de tip gauche, iar  $J_{CE}$  de tip trans; s-a arătat că în 1,2-dicloropropan aceste constante au valorile<sup>59b</sup>:  $J_g = 4,71-4,75$  Hz <  $J_t = 8,01 - 9,08$  Hz, constatare care concordă cu situația amintită de  $J_{CD}$  și  $J_{CE}$ . Orientarea propusă (Fig.50, pag.77) este cea care explică diferența deplasărilor chimice ale protonilor H<sub>1</sub> și H<sub>2</sub> ( $\delta > \delta_2$ , v. Tab.13, pag.70/71).

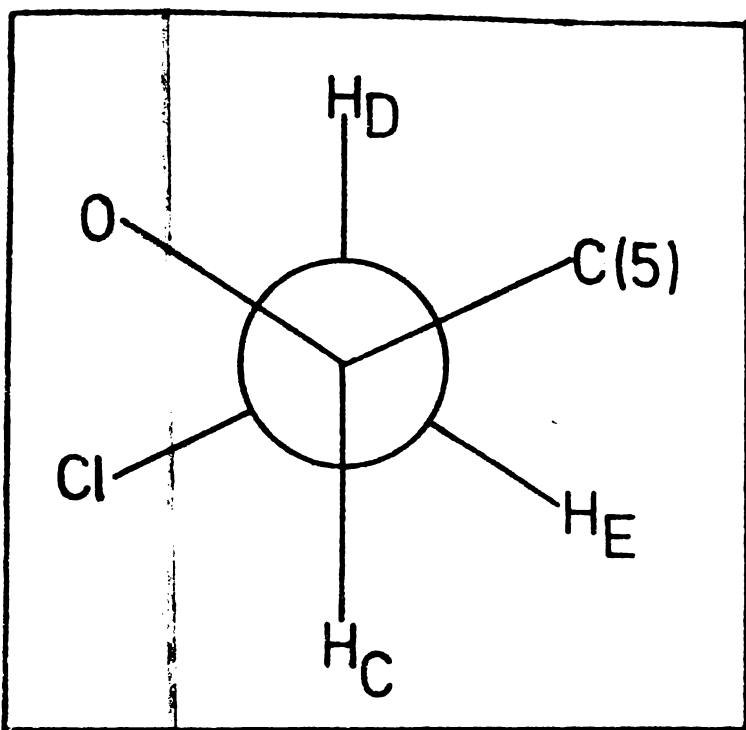


Fig. 50. Conformația secvenței C(4)-CH<sub>2</sub>Y în compusul 7.

Din cele constatate anterior se sugerează o așezare în spațiu a atomului de clor diferită de cea a grupei acetoxil, în compusul 7 și, respectiv, 6. În baza acestui fapt și a reprezentărilor spațiale ale secvențelor, executate cu modele moleculare aproximative în acord cu conformațiile admise (Fig.51, pag.77/78), se poate întreprinde o încercare de elucidare a neconcordanței semnalate în legătură cu regula generală  $J_{ae,ec} < J_{aa}$  (v. pag.75) în cazul compusului 7.

Intr-adevăr, din Fig.51 (a) se vede că în calitate protonul H<sub>A</sub>, desemnat ca pseudoecuatorial, trebuie să prezinte o deplasare chimică mai mică decât protonul pseudoaxial H<sub>B</sub>, întrucât acesta din urmă este mai apropiat de atomul de clor desorientat. Cu toate acestea, în

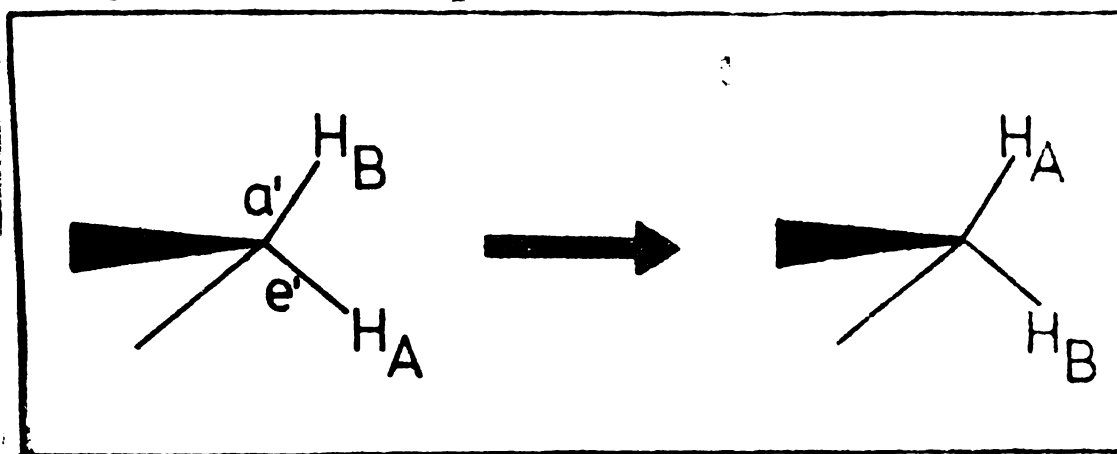


Fig. 52. Modificarea notației protonilor metilici în compusul 7, pentru respectarea situației reale și a datelor din Tab.13 (pag.70/71).

Tab.13 (pag.70/71), în cazul compusului 7; se impune următoarea modificare a datelor:  $\delta_A = 3,806$  ppm și  $\delta_B = 4,17$  ppm. Pentru a nu opera însă această schimbare, preferăm inversarea notației protonilor de la C(5), rămânând astfel valabile simbolurile dintre paranteze în Fig.51 (pag.77/78). Se face deci modificarea indicată în Fig.52. Astfel, se respectă situația evidentă  $\delta_A > \delta_B$  impusă de poziția pseudoaxială a grupeii clormetil și sprijinită prin valoarea pozitivă a  $J_{BB}$  și  $J_{CE}$ . Implicit, protonul H<sub>A</sub> devine H<sub>B</sub>, și H<sub>B</sub> devine H<sub>A</sub>, după sine  $J_{AC} = J_{a'a}$  și  $J_{BC} = J_{e'a}$ . Se observă că această schimbare (cu  $J_{a'a} > J_{e'a}$ ), care din datele inițiale este în acord cu situația

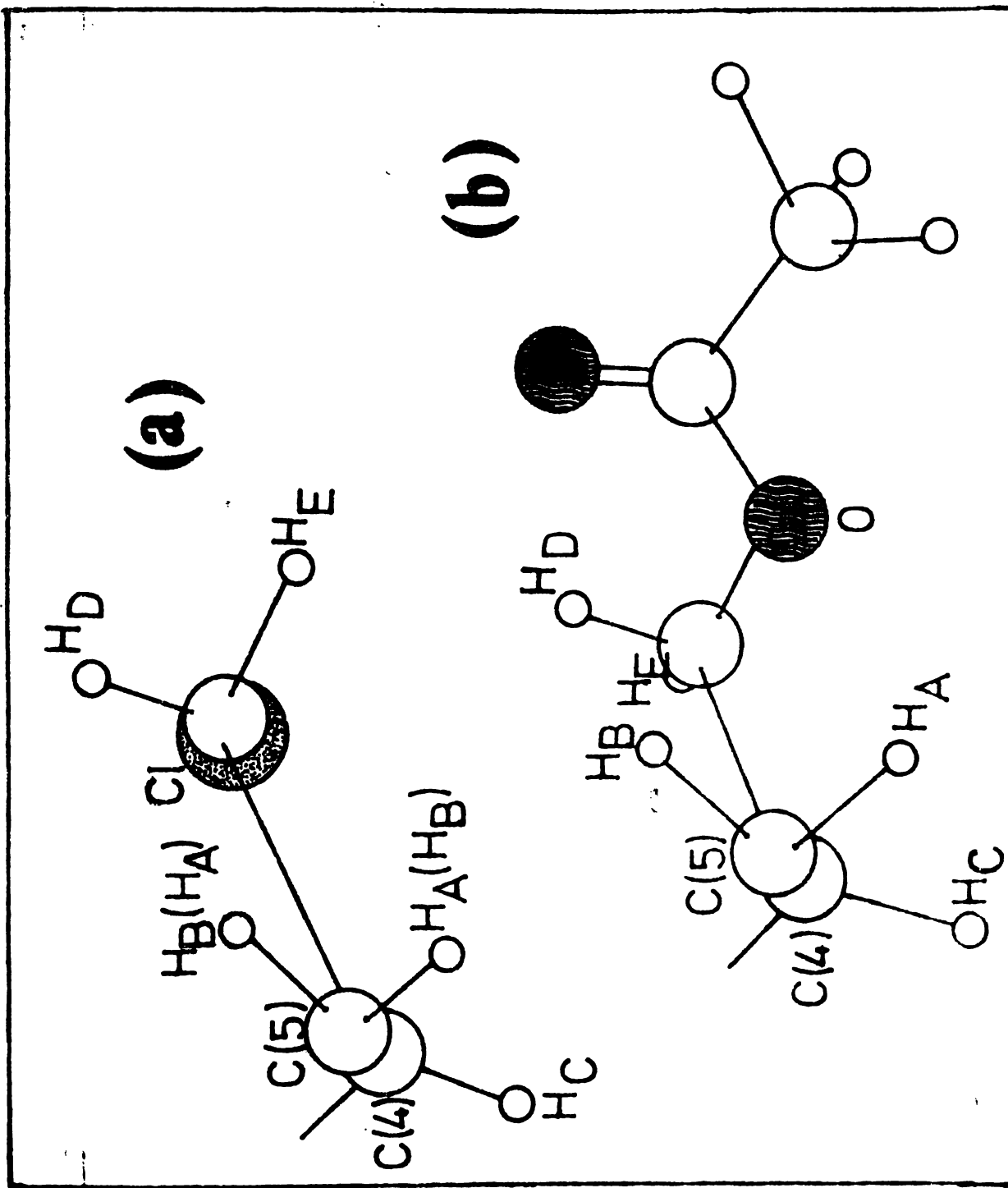


Fig. 51. Configurarea seventelor C(5)H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-C(4)H<sub>C</sub>-CH<sub>2</sub>Y în compusul 7 (a) și în compusul 6 (b).

cazul compusului **7** (v. pag.75).

În Fig.51 (b) este reprezentată orientarea substituenților din secvența corespunzătoare în compusul **6**. Acestea în evidențiază deosebirea dintre modurile de așezare a celor doi substituenți Y.

Cuplajele geminale  $H_A - H_B$ ,  $H_D - H_E$

Cele două cuplaje geminale existente în moleculele investigate nu aduc informații suplimentare de natură stereochimică, dar confirmă prin valorile constantelor corespunzătoare validitatea rezultatelor analizelor întreprinse.

Asupra constantelor  $J_{AB}$  în 1,3-dioxolani au fost făcute anterior (pag.64) comentariile ce se impuneau. Valorile obținute în cazul celor trei compuși (Tab.14, pag.70/71) prezintă mărimi similare cu constantele de același tip găsite în compușii: **5** (-8,4 Hz), XXVI<sup>121</sup> (-8,30...-8,56 Hz, v. pag.61), unui 1,3-dioxolani 2,4-disubstituiți<sup>320</sup> (-7,0...-8,7 Hz) și în 1,3-dioxolani XXV<sup>176</sup> (-8,4 Hz; v. pag.61, R = CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>Cl). În 1,3-dioxolani fără substituenți la C(4) și C(5) s-au găsit valori (-7,24...-7,75 Hz)<sup>79</sup> de același ordin de mărime.

Constanta  $J_{DE}$  caracterizează de asemenea un cuplaj geminal prin intermediul unui carbon sp<sup>3</sup>, de data aceasta exociclic. Și în acest caz sînt de așteptat valori negative, dar mai mici decât în cazul precedent<sup>326</sup>, ceea ce se confirmă (v. Tab.14), situația din compusul

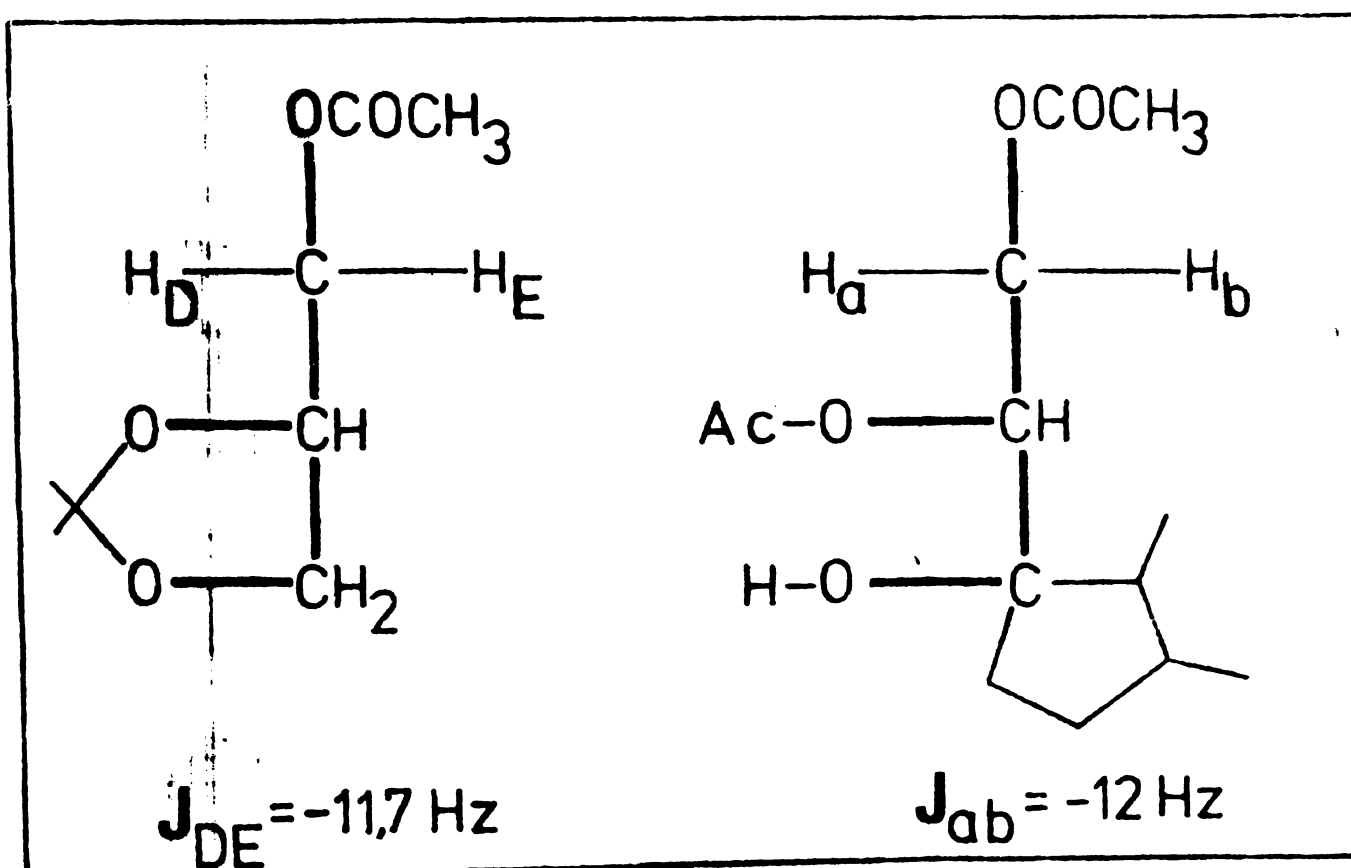


Fig. 53. Valori ale constantelor de cuplaj geminal în cazul unor secvențe structurale similare.

investigați, mai ales cea din compusul **6**. Situația din compusul **6** este structural cu situația din unii steroizi (v. Tab.14) care s-au

găsit<sup>597</sup> valori foarte apropiate de cele găsite în prezenta lucrare. Aceste constante geminale sînt foarte tipice, ele menținându-și cu aproximație aceleași valori chiar și în cazul schimbării solventilor; astfel, pentru 1,2-diclorpropan s-au determinat valori în intervalul -10,82...-11,27 Hz, iar pentru diacetoxipropan, -12 Hz<sup>596</sup>. Aceste valori, care confirmă și rezultatele din prezenta lucrare, pun sub semnul unor serioase dubii rezultatele investigațiilor lui Galinaud și Gelas<sup>176</sup>, care în 1,3-dioxolani asemănători cu cei analizați în acest capitol, au găsit pentru constanta geminală valori de 2,1 Hz și 2,4 Hz.

2.1.4.4.3. Studiul spectrelor RMN cu reactivi de deplasare chimică

Date adiționale, care să confirme concluziile asupra conformațiilor moleculelor, au fost furnizate prin folosirea  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  ca reactiv de deplasare chimică. Din motive expuse anterior (v. pag.72), acest mod de investigare a fost folosit numai pentru compuşii **1** și **6**. Ionul paramagnetic de europiu trivalent complexează aceste molecule la oxigenul hidroxilic și, respectiv, la deoxigenul ester, care constituie locurile de ancorare preferențiale<sup>598,599</sup>. (v. Fig.54

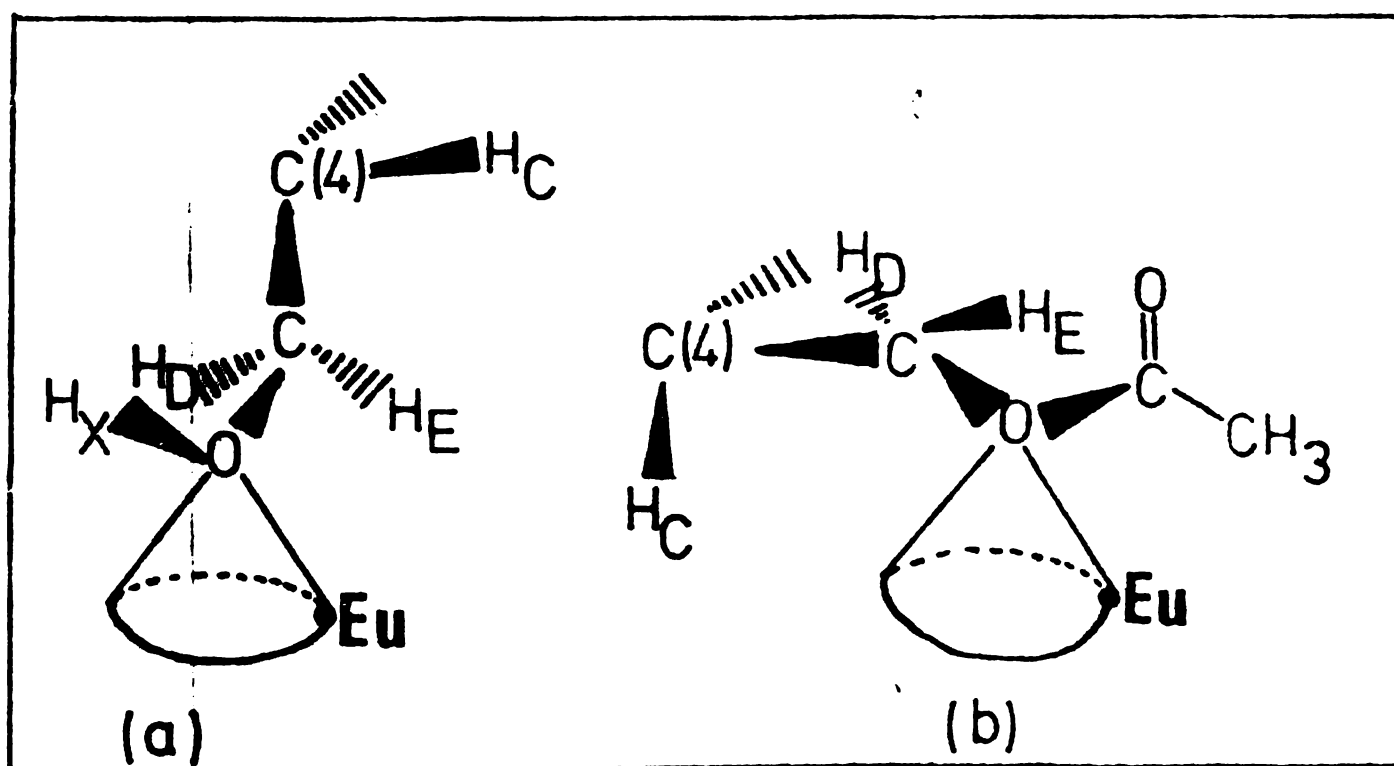


Fig. 54. Locurile de complexare a ionului paramagnetic din  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  în cazul compuşilor **1** (a) și **6** (b).

se indică secvențele cu locurile de complexare, arătându-se funcțiile deduse anterior.

Este evident că protonii se vor afla la distanțe diferite de la ionul de europiu, în funcție de orientarea grupului de coordonare mare de locul de complexare produse o anumită diferență de deplasare



scoate în evidență aceste influențe, s-a reprezentat dependentă liniară a cantității de reactiv  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  față de deplasarea chimică a fiecărui proton, adică  $\nu = f([C_0]/[S_0])$ ; în Fig.55 (pag.80/81) sînt date dreptele corespunzătoare în cazul compuşilor **1** și **6**, trasee pentru fiecare proton din moleculele respective (coeficienți de corelare  $r = 0,9943-0,9999$ ). Valori mari ale pantelor acestor drepte semnifică evident distanțe mai mici între protonii respectivi și locul de complexare. Obs. În Fig.55, protonul hidroxilic este notat  $H_X$ .

În Tab.15 (pag.80/81) sînt date pantele calculate pentru dreptele reprezentate. În urma examinării acestor valori, o primă constatare este că influența ionului complexant este mai mare asupra protonilor din **1** decît asupra celor din **6**, lucru firesc avînd în vedere aptitudinea mai mare de a complexa a grupeii hidroxil. O a doua observație se referă la valorile în mod vădit mai mari ale pantelor dreptelor ce caracterizează comportarea protonilor  $H_B$  și  $H_D$ , situație care apare normală întrucît acești protoni sînt cei mai apropiați de grupele ancoră, în ambii compuşii. De asemenea este firească și succesiunea valorilor corespunzătoare celorlalte protoni: urmează  $H_C$  și apoi  $H_A$  și  $H_B$ , evident mult mai depărtați de locul de complexare. Valoarea foarte mare a pantei corespunzătoare protonului hidroxilic  $H_X$  în compusul **1** se datorează apartenenței sale la grupul de ancorare. Protonilor metilici din compusul **6** le corespunde o pantă foarte apropiată de a protonului  $H_D$ , ceea ce poate fi interpretat în sensul distanțelor aproape egale între locul de complexare și  $H_D$ , respectiv,  $\text{CH}_3$  (v. Fig.54, pag.79).

Dacă se ia în considerare ipoteza privind structura în ambii compuşii, unul avînd conformație de tip "A" (**1**) și altul "B" (**6**) (v. Fig.47, pag.74), protonii  $H_C$  se află situați la distanțe aproximativ egale față de locul de complexare (v. Fig.47), și poate atunci adopta ca unitate valoarea pantei corespunzătoare acestor protoni și calcula apoi rapoartele:

$$\rho_{\text{Eu}} = \frac{s(H_i)}{s(H_C)} \quad (i = A, B, D, E) \quad (2-8)$$

În relația (2-8), prin "s" au fost notat pantele dreptelor corespunzătoare protonilor (Tab.15, pag.80/81). Valoarea  $\rho_{\text{Eu}}$  este direct proporțională cu distanțele relative față de locul de complexare (de exemplu, față de ionul complexant). În Tab.16 (pag.81) sînt date aceste rapoarte pentru protonii  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$ ,  $H_D$  și  $H_E$  în ambii compuşii investigați. Faptul că în compusul **1** diferențele sînt mai mici între pantele de la protonii apropiați ( $H_D$ ,  $H_E$ ) la cei mai depărtați ( $H_A$ ,  $H_B$ ), și care se reflectă printr-un domeniu de variație  $\Delta\rho_{\text{Eu}}$  mai mic, în

1

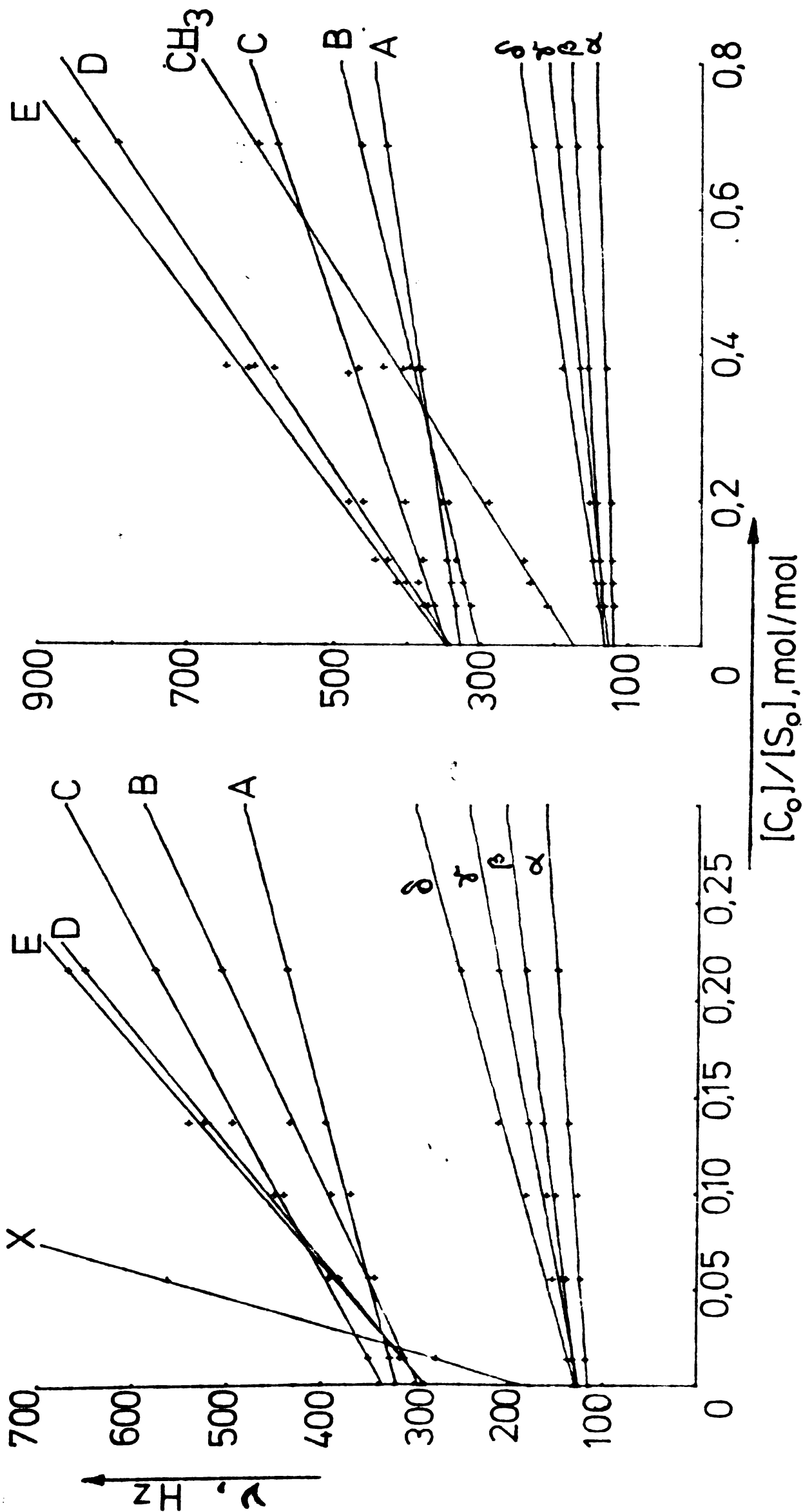


Fig. 55. Influența concentrației reactivului de deplasare  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  asupra comportării magnetice a protonilor din compușii 1 și 6;  $[C_0]$  - moli  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ,  $[S_0]$  - moli substrat.

6

Tab. 15. Valorile pantelor "s" (Hz.mol/mol) corespunzătoare dreptelor  $\nu = f([C_0]/[S_0])$  pentru protonii din compușii **1** și **6** a, b.

Protoni Compus	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>E</sub>	H <sub>X</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>
<b>1</b>	542,5	966,0	1119,9	1674,0	1757,7	6883,7	-	158,8	258,1	397,2	575,1
<b>6</b>	149,2	237,6	336,7	661,2	739,9	-	633,6	32,5	59,1	103,8	146,7

(a) Reactiv de deplasare chimică: Eu(fod)<sub>3</sub>.

(b) Aceste valori, precum și dreptele din Fig.55 (pag.80/81), au fost calculate cu ajutorul unui calculator Hewlett-Packard Model 9910. Cifrele din tabel reprezintă valori rotunjite.

vreme ce în compusul **6** aceste diferențe sînt mult mai semnificative ( $\Delta \rho_{Eu} = 1,754$ ), sugerează că în primul caz (**1**) protonii  $H_A$  și  $H_B$

Tab. 16. Valorile rapoartelor  $\rho_{Eu}$  pentru protonii de la C(4) și C(5) în compușii **1** și **6**.

Protoni Compus	$H_A$	$H_B$	$H_C$	$H_D$	$H_E$
<b>1</b>	0,484	0,863	1	1,495	1,569
<b>6</b>	0,443	0,706	1	1,963	2,197

sînt mai depărtați de locul de complexare (grupa hidroximetil) decît în al doilea caz (**6**, față de oxigenul eteric din grupa ester). O asemenea situație este compatibilă numai cu orientarea axială a grupei hidroximetil și cu cea ecuatorială a grupei acetoximetil.

Influența cea mai redusă a reactivului de deplasare chimică a fost observată asupra protonilor ciclohexanoizi. Totuși, un fenomen remarcabil în legătură cu acești protoni a fost semnalat: singletul lărgit specific observabil în spectrele fără reactivi de deplasare (de exemplu v. Fig.43, pag.70/71) se scindează după complexare în patru regiuni distincte notate astfel (Fig.56 ilustrează acest efect

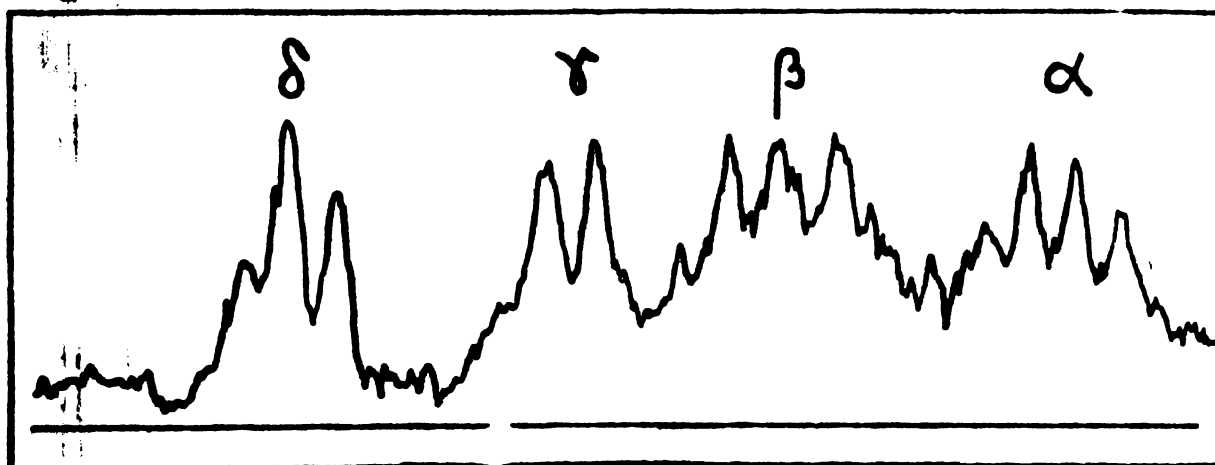


Fig.56. Aspectul regiunii corespunzătoare protonilor ciclohexanoizi în compusul **6**, după adăugarea  $Eu(fod)_3$ .

- $\alpha$ : cuartet corespunzător la doi protoni;
- $\beta$ : multiplet corespunzător la patru protoni;
- $\gamma$ : triplet corespunzător la doi protoni;
- $\delta$ : triplet corespunzător la doi protoni.

În Tab.15 (pag.80/81) sînt date și valorile cantelor de deplasare corespunzătoare acestor protoni (reprezentate în Fig.55, pag.80/81). Calculînd valorile  $\rho_{Eu}$  (de asemenea în raport cu  $H_C$ ) se obțin valorile date în Tab.17 (pag.82). Din aceste valori se poate deduce că

**Tab. 17.** Valorile rapoartelor  $\rho_{H_i}$  pentru protonii ciclohexanoizi în compușii **1** și **6**.

Protoni Compus	H $\alpha$	H $\beta$	H $\gamma$	H $\delta$
<b>1</b>	0,142	0,230	0,355	0,513
<b>6</b>	0,096	0,175	0,308	0,436

în compusul **1** acești protoni sînt mai apropiați de locul de complexare decît în esterul său, adică **6**. Fenomenul devine plauzibil dacă se admit orientările stabilite anterior pentru substituenții de la C(4).

Problema apariției celor patru grupe distincte de semnale după complexare s-a putut clarifica oarecum analizînd cu modele moleculare aproximative "scaunul" ciclohexanoic în cadrul ansamblului spiranic. În acest mod, se disting într-adevăr patru grupe de protoni situate la distanțe diferite de locul de complexare (respectiv, grupa hidroximetil în **1** și grupa acetoximetil în **6**).

În concluzie, folosirea reactivilor de deplasare chimică aduce încă cîteva argumente în sprijinul orientărilor stabilite.

#### 2.1.4.4.4. Concluzii generale

1. Analiza spectrelor RMP ale compușilor **1**, **1-d<sub>1</sub>**, **6** și **7** a indicat existența unor cuplaje spin-spin complicate, desigurabile ca ABCDE sau, într-un caz, ABCDEX. Aceste sisteme pot fi abordate comic prin procedee de analiză subspectrală, asociate cu calcule algebrice și de simulare a spectrelor teoretice corespunzătoare.

2. Pe baza studiului cuplajelor spin-spin vecinate, făcîndu-se pe larg uz de ecuația (regula) lui Karplus și de cîteva reguli pînă acum dovedite a fi valabile, precum și prin studiul deplasărilor induse de către reactivii de deplasare chimică, au fost furnizate argumente serioase în favoarea orientării axiale la atomul C(4) a substituentului hidroximetil, care devine susținabilă după derivativizarea grupei hidroxil.

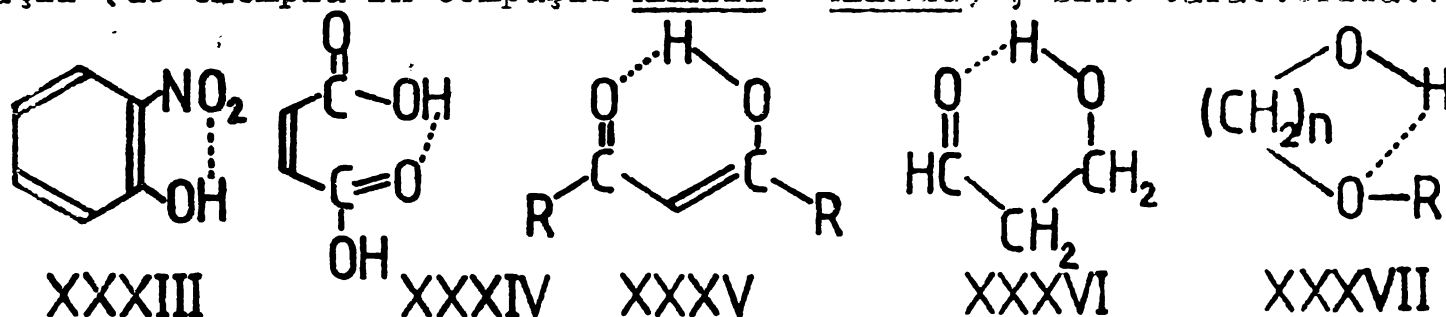
3. Concluzia precedentă referitoare la compusul **1** poate fi extinsă fără contraargumente plauzibile și asupra compusului spiranic **2**, ca și asupra tuturor 4-hidroximetil-1,3-dioxolanilor. Se poate deci considera evidentă orientarea scautinală a substituenților la grupa hidroxil în astfel de compuși.

### 2.1.5. Studiul legăturilor de hidrogen intramoleculare în 4-hidroximetil-1,3-dioxolanii sintetizați

Orientarea axială a grupei exociclice hidroximetil, dovedită anterior, sugerează existența unor legături de hidrogen intramoleculare, probabil bifurcate, între atomul de hidrogen al grupei hidroxil și unul sau ambii atomi de oxigen endociclici. Orientarea axială a grupei hidroximetil este consistentă cu existența unei secvențe de legături, condiționându-se reciproc.

#### 2.1.5.1. Legături de hidrogen intramoleculare. Problema bifurcării legăturilor de hidrogen

Legăturile de hidrogen intramoleculare, propuse pentru prima dată în 1910 de către Hantzsch<sup>598</sup>, care pot interveni în multe situații (de exemplu în compușii XXXIII - XXXVII), sînt caracterizate

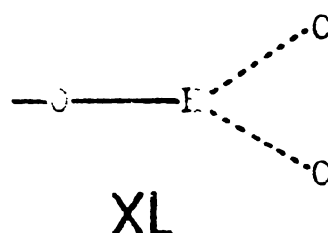
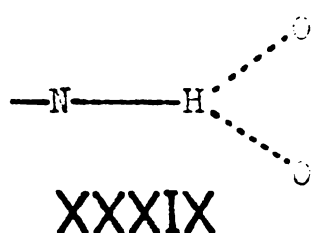
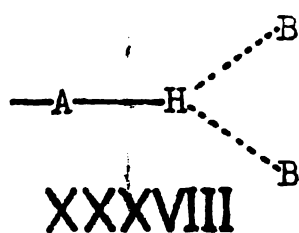


prin energii de legătură în general mai mici decât cele corespunzătoare legăturilor de hidrogen intermoleculare. În acest caz, în fapt, se obișnuiește să se facă distincție între legăturile de hidrogen intramoleculare "tari" și "slabe"<sup>599a</sup>. Legăturile tari (XXXIII - XXXV) implică existența unei secvențe posesoare de legături conjugate, situată între grupa donoare și cea acceptoare de protoni. Legături slabe (XXXVI, XXXVII) apar cînd între cele două grupe active au mai puțin decît atomi de carbon  $sp^3$ . În vreme ce primele au energii de legătură de același ordin de mărime (sau chiar mai mari) ca și legăturile de hidrogen intermoleculare, cele slabe prezintă valori mai mici pentru energiile de legătură decît legăturile intermoleculare. Schaeffer<sup>600</sup> a explicat acest fenomen în termenii compromisiunii care trebuie să existe între geometria cea mai favorabilă formării legăturilor de hidrogen și conformația de maximă stabilitate a moleculei respective. Ca rezultat, legăturile de hidrogen intramoleculare de tip "slab" sînt întotdeauna mai slabe decît legăturile de hidrogen intermoleculare între aceleași grupe funcționale. În cazul legăturilor "tari" sînt vizibile efecte de stabilizare datorate conjugării.

Cu toate acestea, legăturile de hidrogen intramoleculare slabe sînt observabile experimental la diluții mari, cînd legăturile intermoleculare nici nu mai sînt posibile. Mai mult, legăturile de hidrogen intramoleculare sînt observabile și în solvenți polari, cînd este de așteptat ca legăturile intermoleculare să fie preferate. Jaffé a explicat convingător acest fenomen.<sup>600</sup>

prin modificările de entropie care intervin în formarea celor două tipuri de legături și prin efectele sterice care favorizează legarea intramoleculară și împiedică acțiunea concurentă a solventului.

Legăturile de hidrogen bifurcate constituie o problemă încă mult disputată. Se folosește termenul de legătură de hidrogen bifurcată pentru a caracteriza situația în care anumite aranjamente sterice fac ca în cadrul unei legături de hidrogen, atomul de hidrogen legat covalent în grupa donoare să se afle la distanțe aproape egale de doi atomi potențial acceptori<sup>599c</sup> (XXXVIII). În termenii teoriei MO, aceste legături se pot explica adecvat ca legături tetracentrice



parțial delocalizate. Legăturile de hidrogen bifurcate au fost propuse încă în 1914 de Pfeiffer<sup>601</sup>, dar dovezi concludente asupra lor au fost furnizate abia mai târziu, prin difracția cu raze X<sup>599c, 602</sup>. Ulterior, Nakamoto și colab.<sup>603</sup> au contestat existența acestui tip de legătură pe motivul nesiguranței în interpretarea datelor de difracție. Prin metode de difracție (raze X, neutrone), au fost propuse în anii din urmă multe situații în care apar legături bifurcate, în special de tipul XXXIX<sup>599c</sup>. Asemenea legături există atât intermoleculare. Legături intramoleculare bifurcate au fost detectate prin spectrometrie IR în cazul unor compuși organici cu azot<sup>604</sup> (de tipul XXXIX) și, recent, au fost demonstrate legături de tipul XL în 5-hidroxi-1,3-dioxani (v. pag.137).

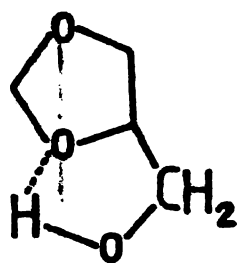
**2.1.5.2. Legături de hidrogen intramoleculare în 4-hidroxinetil-1,3-dioxolani și în derivatilor lor**

Cele mai concludente rezultate în investigația legăturilor de hidrogen de orice tip au fost obținute prin măsurarea schimbării frecvenței vibrației fundamentale a legăturii C—H (ν<sub>CH</sub>) în regiunea 3300 - 3700 cm<sup>-1</sup>, de la începutul infraroșului până în domeniul vizibil constituie cea mai abundentă sursă de informații asupra caracteristicii legăturii de hidrogen<sup>556, 599a, 605, 606</sup>. Legăturile de hidrogen intramoleculare au fost pentru prima dată susținute în mod experimental în deceniul al patrulea<sup>607</sup>.

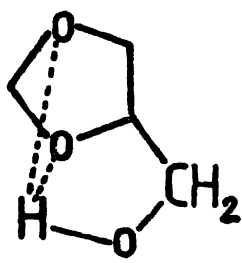
Efectele observabile experimental ale legăturilor de hidrogen intramoleculare de valență, în general satisfăcute de următoarele date<sup>556, 605, 609</sup>, sînt următoarele:

- deplasarea frecvenței ν<sub>CH</sub> spre valori mai mici;
- creșterea intensității benzii;
- lărgirea benzii și apariția unei benzi suplimentare.

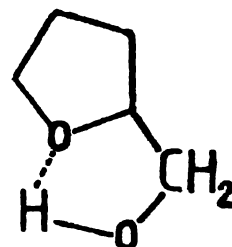
Legăturile intramoleculare din 4-hidroxiimetil-1,3-dioxolani (XLI) sînt legături slabe (v. pag.83), la fel ca și cele decelate în unii compuși aciclici, cum sînt alcoxialcooli (XXXVII)<sup>610</sup>, diolii<sup>611</sup> și triolii<sup>612</sup> saturați. În solvenți nepolari, la diluții ce exclud practic posibilitatea asocierilor intermoleculare, în regiunea vibrației fundamentale de valență a grupei hidroxil s-au observat în majoritatea cazurilor menționate două benzi corespunzătoare grupelor libere și legate intramolecular. S-a presupus că legăturile intramoleculare conduc la formarea unor structuri ciclice, motiv de natură sterică ce determină formarea lor și persistența chiar la diluții foarte mari.



XLI



XLIa



XLII

În cazul heterociclorilor pentaaterice, s-a constatat, de exemplu, că în 2-hidroxiimetil-1-oxolan (XLII) nu se poate realiza buna "liberă", deci acest compus prezintă numai legături de hidrogen intramoleculare<sup>613</sup>. Existența legăturilor intramoleculare a fost constatată și în 4-hidroxiimetil-1,3-dioxolanii XLI<sup>613-616</sup>, prin studii făcute în regiunea menționată. Cercetările ulterioare ale lui Gelas și colab.<sup>160,176,593,594</sup> au arătat că aceste legături determină orientarea axială a substituentului hidroximetil la atomul C(4), ca de exemplu în compuşii din Fig.57. Ambele grupuri de cercetare au arătat existența grupelor OH

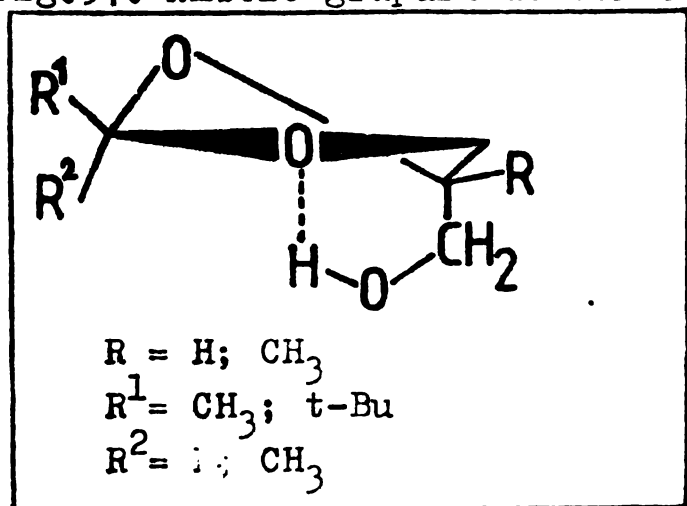


Fig. 57. Orientarea axială a grupelor hidroximetil datorită legăturilor de hidrogen intramoleculare.

neasociate alături de cele legate intramolecular, la diluții mari (sub 0,01 M). În concentrații mai mari, cînd apar și asocierile intermoleculare, se susține posibilitatea vizionării tuturor celor trei tipuri de grupe OH. Aceste rezultate sînt în contradicție nu numai cu concluziile lui Jaffe<sup>600</sup>, dar și cu faptul incontestabil că în compusul înrudit XLII se găsesc numai grupe OH legate intramolecular. Aspectul i-a rămas pe

Gelas și Rambaud, dar încercarea lor de a da o explicație<sup>160</sup> este destul de inconsistentă. Explicația, parțială și viabilă, dată de Brimacombe și colab.<sup>613</sup> a fost modificată ulterior de trei același autori<sup>614</sup>, punîndu-se fenomenul pe seama unui "găndac de căsăbite" a dioxolanului față de oxolan și a unui "efect de similitudine" datorat existenței celui de-al doilea atom de oxigen față de primul.



Cercetările efectuate<sup>120,594,614</sup> au dus la concluzia că natura substituenților de la atomul C(2) ( $R^1, R^2$ , v. Fig.57, pag.85) nu influențează formarea și tăria legăturilor intramoleculare. Existența unui alchil la atomul C(4) ( $R=Alk$ , v. Fig.57) favorizează aceste legături.

În concluzie, din puținele lucrări dedicate studiului legăturilor de hidrogen intramoleculare, se deduce că la concentrații mici (la care nu interferează asocierile intermoleculare), prin metode spectrometrice IR sînt sesizabile întotdeauna două benzi: banda "liberă" la  $\bar{\nu} = 3635 - 3647 \text{ cm}^{-1}$  și banda "intramoleculară" la  $\bar{\nu} = 3584 - 3609 \text{ cm}^{-1}$ . Se poate însă considera ca nesatisfăcător explicată persistența grupelor hidroxil libere.

**2.1.5.3. Cercetări prin spectrometria de vibrație-rotatie asupra legăturilor de hidrogen intramoleculare în 2-hidroximetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan (1) și 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan (2)**

Experimentele din acest capitol au avut drept scop elucidarea legăturilor de hidrogen intramoleculare în compușii **1** și **2** (v. formulele la pag.51), aspect care se corelează foarte bine cu orientarea axială a grupelor hidroximetil, dedusă în § 2.1.4.

Cercetîndu-se spectrele IR în regiunea vibrației de valență fundamentale, în probe de diverse concentrații în tetraclorură de carbon, s-a constatat în mod surprinzător o comportare diferită de aceea indicată în lucrările analizate în capitolul precedent. Contrar acestor lucrări, la diluții mari și foarte mari, nu s-a putut pune în evidență decît o singură bandă în această regiune (Tab.18), care poate fi atribuită fără dubiu vibrației grupei hidroxil legată intramolecular. Nici

**Tab. 18.** Frecvențele  $\bar{\nu}_{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în compușii **1** și **2**, în soluții diluate în tetraclorură de carbon.

Cuvă, concentrație Compus	5mm/CaF <sub>2</sub> 0,003 M	10 mm/LiCl 0,001 M (0,005)		Obs.
<b>1</b>	3613	3612	3613	[14]: 3605
<b>2</b>	3610	3605	3617	

în condiții extreme de diluție, caracterizată în parte de o absorbție foarte mare, nu s-a constatat apariția benzii "libere".

Creșterea concentrației a condus la apariția unei benzi "libere" și intensificarea treptată a benzii "intramoleculare", aspecte care se

poate constata în Fig.58. Este evident că aceste constatări<sup>617</sup> sînt

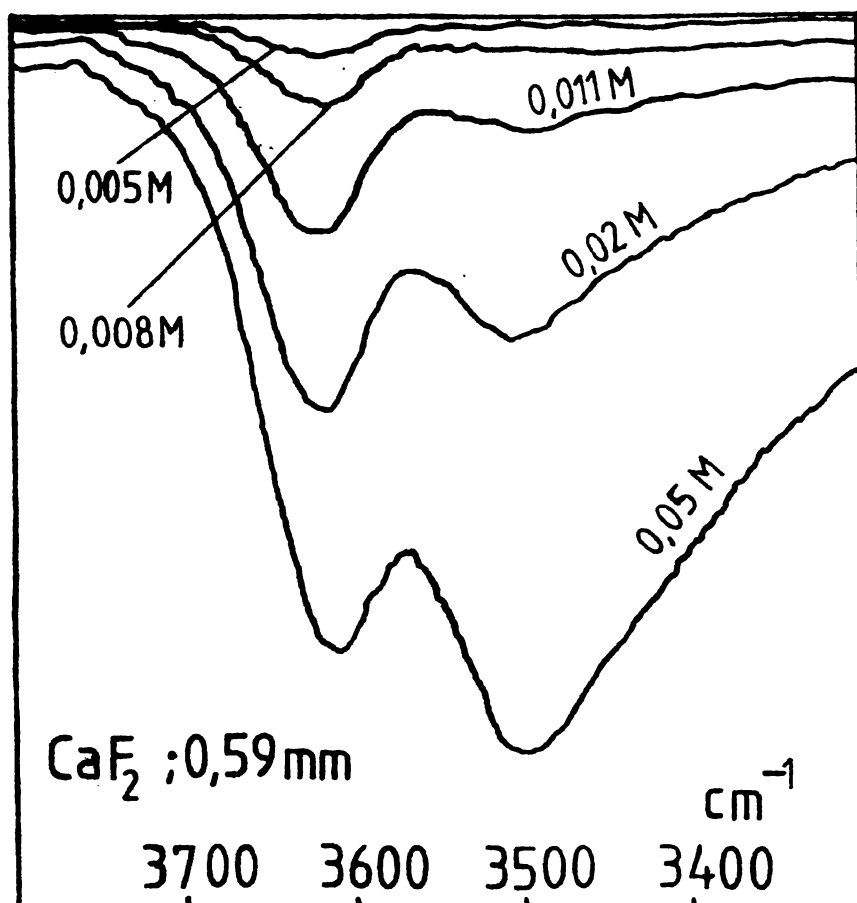


Fig. 58. Spectrul IR în regiunea grupei OH a compusului **1**, la concentrații crescînde, în tetraclorură de carbon. Se constată apariția asocierilor intermoleculare.

în flagrantă contradicție cu rezultatele autorilor menționați. Pentru verificarea concluziilor din prezenta lucrare, s-au realizat următoarele experimente:

2.1.5.3.1. În ideea că eventualle urme de apă existente în probe (fie în solvent, fie în solut) ar putea face insesizabilă banda corespunzătoare grupelor hidroxil neasociate, s-au repetat de multe ori determinările folosind compuşii **1** și **2** tratați în prealabil astfel: au fost păstrați mai multe zile pe carbonat de sodiu anhidru (sau: hidroxid de potasiu, site moleculare, sodiu metalic), filtrați și apoi redistilați sub vid. În același timp, tetraclorura de carbon folosită a fost special purificată după metoda lui Yergey<sup>618</sup>. Cu toate acestea, s-a constatat sistematic absența grupelor libere. De altfel, după Launer<sup>619</sup>, existența urmelor de apă în solvenți este observabilă printr-o bandă la  $3700\text{ cm}^{-1}$ , regiune în care nu s-a constatat nici o bandă. De asemenea, nu s-a observat nimic în regiunea  $3330\text{ cm}^{-1}$ , unde s-a arătat<sup>619</sup> că urmele de apă din compuşii dizolvați ar trebui să determine apariția unei benzi. Se conchide că banda "liberă" este absentă nu din cauza prezenței apei în probele analizate, ci fiindcă nu există grupe hidroxil neasociate.

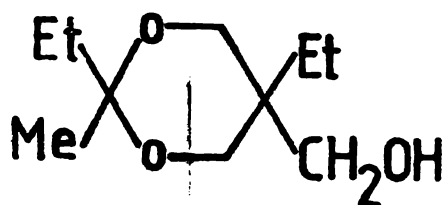
2.1.5.3.2. În ideea (totuși, puțin plauzibilă) că banda găsită în condițiile descrise ar putea corespunde grupului asociat, și nu celui legate intramolecular, s-a verificat acest aspect aplicându-se la el procedeul "varierii solventului" sau "deserării de solvent"<sup>605</sup>.

Acest procedeu a fost imaginat de Bellamy și colii.<sup>620</sup> Pentru identificarea frecvențelor IR ale unor grupe funcționale polare și care la bază, faptul că dipolii de tip  $X=Y$  tind să manifeste o comportare comună față de solvenți. Din acest motiv, valorile scăderilor relative ale frecvenței  $\Delta\nu/\nu$  (frecvența  $\nu$  este determinată în fază de vapori sau într-un solvent prin excelență, nepolar, cum este tetraclorura de carbon) ale oricărui compus de acest tip, într-o serie de solvenți de diverse polarități, pot fi reprezentate grafic față de valorile corespunzătoare ale altui compus în aceeași serie de solvenți. Rezultă o dreaptă cu o anumită pantă care trece sau nu prin origine. Luându-se în considerare frecvența IR a unei grupe și comparându-se pantele în cazul mai multor compuși astfel analizați, se poate atribui cu multă certitudine frecvența studiată unei anumite grupe, fiind atunci desemnabilă cu dubii. Metoda se aplică și atunci când există și multe frecvențe în același compus, care trebuie să aparțină diferitelor grupe posibile.

Importanța asociierilor solvent-solut este evidentă și în cazul legăturii de hidrogen a fost observată și folosită pentru confirmarea existenței acestor legături unor cercetări<sup>621</sup>. Pe baza înțelegerii acestui aspect și în baza modelului metoda lui Bellamy, Dyall a extins metoda<sup>622</sup> pentru stabilirea existenței legăturilor de hidrogen intramoleculare în compușii în care sînt dubii asupra lor. Astfel, pentru o anumită frecvență: într-o serie de solvenți, la diluții diferite, se observă să nu intervină asociații intermoleculare, întrucât pantele care nu există legături de hidrogen intramoleculare, pantele relative  $\Delta\nu/\nu$  datorate legăturilor de hidrogen între compus și solvent se vor afla liniar ar cu valorile  $\Delta\nu/\nu$ , în aceeași serie de solvenți, pentru alt compus care sigur nu posedă legături de hidrogen intramoleculare. Este necesar spre comparare tocmai din acest motiv. În cazul în care pantele nu trec prin origine. Când compusul cercetat posedă legături de hidrogen intramoleculare, solvenții slab acceptori de protoni vor prezenta o pantă slabă asupra  $\nu_{OH}$ , scăzîndu-i puțin sau deloc valoarea și astfel semnificative vor fi observate abia cînd va intra în contact cu un solvent puternic acceptor de protoni, capabil să "încalzească" grupul  $OH$ . În consecință, dreapta în raport cu solvenții puternici acceptori de protoni de comparație care sigur nu prezintă legături de hidrogen intramoleculare, nu va trece prin origine. Mai mult, pantele pentru grupul  $OH$  nu mai este de obicei liniară. O dreaptă care trece prin origine și care prezintă o bună corelare liniară cu pantele pentru grupul

studiat a grupelor libere cu cele legate într-molecular.

Procedeul descris s-a aplicat numai asupra compusului **1**, concluziile putându-se evident extinde și asupra compusului **2**. A fost considerat compus de referință 2-metil-2,5-dietyl-5-hidroxi-metil-1,3-dioxanul XLIII. Se știe (v. pag.138) că 5-hidroxi-metil-1,3-dioxanii nu prezintă legături de hidrogen intramoleculare. În plus, compusul XLIII prezintă o structură asemănătoare cu a compusului **1**. Spectrul IR al acestui compus (tetraclorură de carbon, cuvă CaF<sub>2</sub>, grosimea 5 mm) la o concentrație de 0,005 M, prezintă o singură bandă la 3655 cm<sup>-1</sup> care corespunde inabitabil grupei hidroxil libere. Pentru aplicarea metodei, spectrele au fost efectuate cu probe de concentrație fixă (0,007 M), în aceeași cuvă (NaCl, grosimea 2,7 mm). Au fost folosiți zece solvenți, purificați în acest scop prin metode uzuale<sup>618</sup>. Rezultatele din Tab.19 evidențiază în mod clar un



**XLIII**

libere. Pentru aplicarea metodei, spectrele au fost efectuate cu probe de concentrație fixă (0,007 M), în aceeași cuvă (NaCl, grosimea 2,7 mm). Au fost folosiți zece solvenți, purificați în acest scop prin metode uzuale<sup>618</sup>. Rezultatele din Tab.19 evidențiază în mod clar un

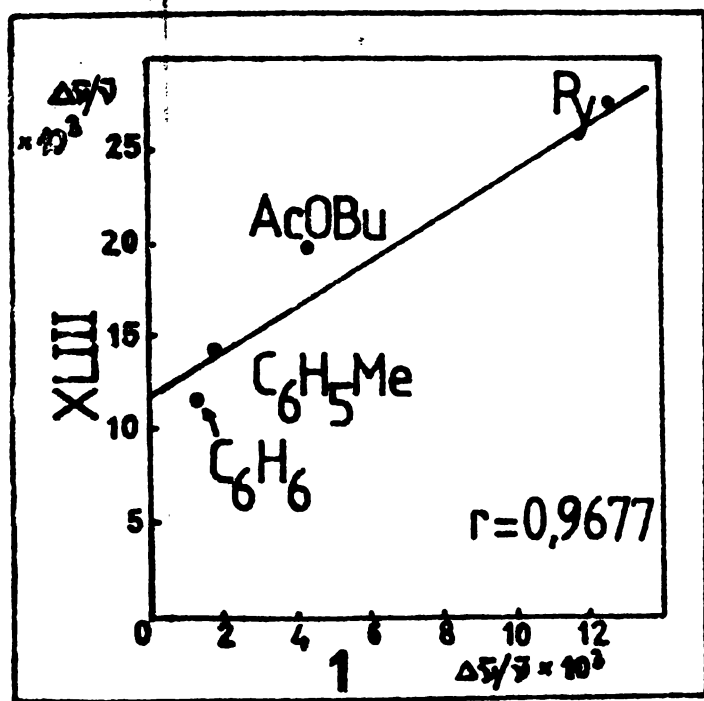
Tab. 19. Efectele de solvent asupra frecvenței vibrației fundamentale a grupei hidroxil în compuşii **1** și XLIII.

Solvent	Compus <b>1</b>			Compus <u>XLIII</u>		
	$\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	$\frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}} \times 10^3$	$\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	$\frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}} \times 10^3$
Tetraclorură de carbon	3616	0	0	3655,5	0	0
Cloroform	3616	0	0	3652	0,5	0,13
n-Pentan	3615	1	0,28	3650	2,5	0,68
Ciclohexan	3615	1	0,28	3656	6,5	1,77
Clorură de metilen	3611	5	1,38	3655	17,5	7,50
1,2-Diclorețan	3607	9	2,49	3677,5	35,0	9,55
Benzen	3611	5	1,38	3650	42,5	11,60
Toluen	3609	7	1,93	3618	52,5	14,33
Acetat de n-butil	3600	16	4,42	3590	72,5	19,78
Piridină	3570	46	12,72	3551	101,5	27,71

efect puternic al solvenților în cazul compusului XLIII, observabil prin scăderile importante ale valorii  $\bar{\nu}_{OH}$ . În comparație, scăderile mult mai lente ale acestei frecvențe în compusul **1**, reacțiunile în: cloroform, pentan și ciclohexan, și nesemnificative în: clorură de metilen, 1,2-diclorețan, benzen și toluen, denotă existența legăturilor de hidrogen intramoleculare, care fac grupul hidroxil să nu fie disponibilă pentru asocierile cu solvenții. În momentul scrierii unor solvenți puternic acceptori de protoni (acetat de n-butil și piridină),

scăderile frecvenței devin mai semnificative, fenomen explicabil prin ruperea unei părți din legăturile intramoleculare, ceea ce are ca directă consecință disponibilitatea grupelor hidroxil pentru asocieri de tip solut-solvent. Aspectul lărgit al benzilor înregistrate în solvenții puternic acceptori de protoni este probabil un rezultat al coexistenței grupelor legate intramolecular cu cele implicate în asocierile cu moleculele solventului.

Cu privire la aspectul grafic al rezultatelor, se constată din Tab.19 (pag.89) că cele nouă puncte experimentale care se pot obține nu reprezintă o dependență liniară a scăderilor relative de frecvență în cei doi compuși. Acest fapt, prin însăși principial metodei folosite, reprezintă o dovadă indubitabilă a legăturilor de hidrogen intramoleculare în compusul **1**. Deși în cazurile în care scăderile semnificative de frecvență apar numai în momentul folosirii solvenților puternic acceptori de protoni, reprezentarea grafică nu mai este necesară<sup>522</sup>, totuși pentru patru solvenți (benzen, toluen, acetat de *n*-butil și piridină) s-a putut obține o astfel de bună corelare liniară, iar aceasta rezultată (Fig.59) nu trece prin origine, ceea ce se poate accepta și confirma cele deja constatate.



reprezentarea grafică nu mai este necesară<sup>522</sup>, totuși pentru patru solvenți (benzen, toluen, acetat de *n*-butil și piridină) s-a putut obține o astfel de bună corelare liniară, iar aceasta rezultată (Fig.59) nu trece prin origine, ceea ce se poate accepta și confirma cele deja constatate.

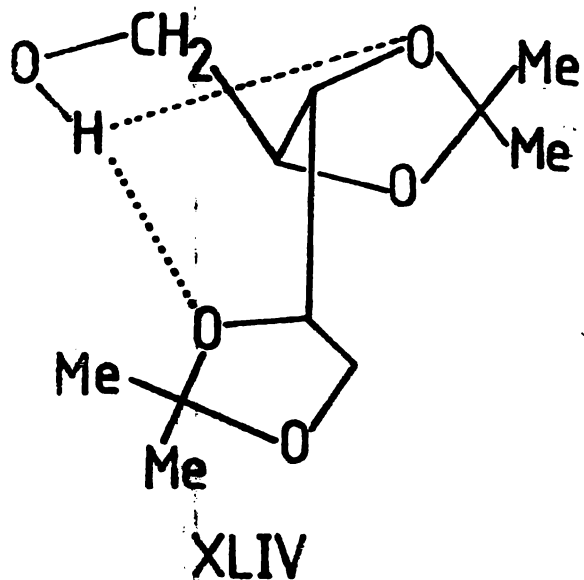
Fig. 59. Diagramă grafică a efectului de solvenț în patru solvenți. Compus studiat: **1**; compus de referință: XLIa.

Concluzie:

Aplicarea unei metode spectrometrice de variație a solvenților, a demonstrat că unica bandă găsită în regiunea 161-1616 cm<sup>-1</sup> din spectrele compusului nu se poate atribui decât grupului hidroxil legat intramolecular. De altfel, prin valoarea frecvenței care se află, această bandă nu poate fi atribuită grupului hidroxil asociate care de obicei apare la valori mai mari.

Bifurcarea. O problemă importantă este dacă aceste legături nu sînt bifurcate (XLI, pag.85) sau prezintă aceeași proprietate (XLIa). Deși fenomenul bifurcării legăturilor de hidrogen nu poate fi contestat (v. pag.84), asupra existenței acestor legături 1,3-dioxolani nu există încă păreri consistente. Nu se poate spune, fie că nu s-a putut conchide nimic<sup>517</sup>, fie că există fenomenul<sup>120,593</sup>. Deși a fost demonstrat existența acestor legături foarte

asemănătoare în 1,2:3,4-di-O-izopropiliden- $\beta$ -xilitol (XLIV)<sup>615</sup>, nu



se pot admite unele concluzii în ceea ce privește compuşii **1** și **2** studiați. În realitate, nu există argumente suficiente nici în favoarea și nici împotriva bifuncării. O deficiență majoră în abordarea acestui aspect constă în imposibilitatea evaluării corecte a distanței prin valoarea  $\Delta\nu = \nu_f - \nu_l$  (unde  $\nu_f$  este frecvența grupelor hidroxil libere, iar  $\nu_l$  este frecvența grupelor legate intramolecular).

Dacă totuși admitem ca determinabilă  $\nu_f$ , ceea ce contrazice rezultatele anterioare, s-ar putea trage anumite concluzii, avînd în vedere faptul că valori ale diferenței  $\Delta\nu$  mai mici decît cele cunoscute în alcoxietanoli<sup>610</sup> (analogii aciclici ai 1,3-dioxolanilor) pot sugera situații sterice neuzuale. Problema rămînd deschisă.<sup>617</sup>

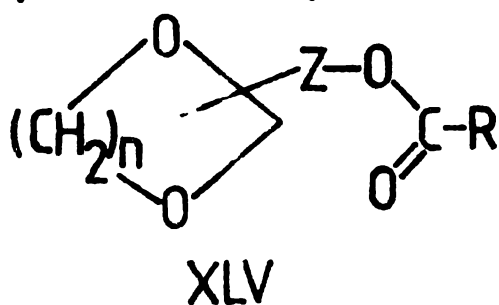
## 2.2. Sinteza și caracterizarea unor esteri care conțin heterociclul 1,3-dioxolanic

Studiul literaturii consacrate derivaților esterici ai heterociclurilor saturate 1,3-dioxigenate scoate în evidență faptul că acest domeniu este de o întindere relativ mică. Sinteză unor astfel de compuși a fost efectuată sporadic și numai din necesitatea unor elucidări structurale sau a separării unor forme izomere. De asemenea, nu a fost făcut nici un studiu sistematic asupra obținerii acestor esteri. Realizarea într-o oarecare măsură a acestui demersat constituie unul din scopurile lucrării.

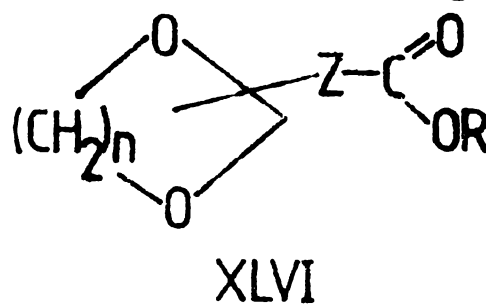
### 2.2.1. Privire sistematică asupra posibilităților de sinteză

Introducerea grupelor ester în 1,3-dioxolani și/sau 1,3-dioxani reprezintă o problemă care comportă două situații principale diferite<sup>547</sup>:

a. Esteri cu structură de tip XLV, în care Z este  $(CR^1R^2)_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). În acești esteri, heterociclul face parte din frag-



$n=2$   
 $n=3$



mentul de ester provenit din molecula alcoolului părinte. Derivații XLV se pot denumi 2(4,5)-aciloxialchil-1,3-dioxolani, respectiv, 2(4,5,6)-aciloxialchil-1,3-dioxani. Formarea acestor derivați de esteri presupune evident preexistența unor grup hidroxil sau hidroxialchil grefate la heterociclu. În consecință, poziția substituenților care conține hidroxil va determina poziția de substituție a grupului ester.

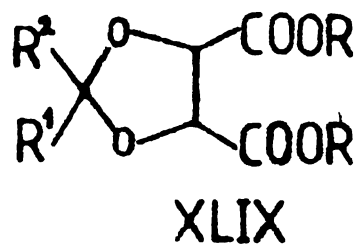
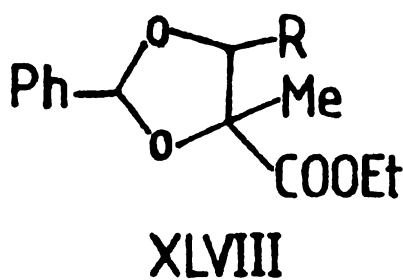
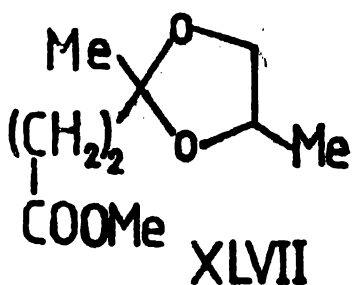
b. Esteri cu structură de tip XLVI, în care Z are semnificația arătată. În acest caz, heterociclul face parte din fragmentul provenit din molecula de acid părinte. Acești derivați se numesc 2(4,5)-carboalcoxialchil-1,3-dioxolani și, respectiv, 2(4,5,6)-carboalcoxialchil-1,3-dioxani.

Obținerea esterilor de tip XLV se realizează în primul rând prin esterificarea unui 1,3-dioxolan (1,3-dioxan) substituit cu o grupă ce conține hidroxil. Astfel de esteri s-au obținut în mare măsură prin reacția dintre alcoolii corespunzători și anhidridele acide prin intermediul<sup>51,52,123,187-189,193,271,623</sup> sau al clorurii de fosfor<sup>624</sup>, sau prin acțiunea<sup>625-627</sup> directă a alcoolilor și anhidride acide în prezența<sup>628</sup> sau în absența<sup>629</sup> catalizatorului de sodiu<sup>628</sup>. Peși heterociclul (4) este instabil în condiții hidrolitice acide, se poate realiza și prin acțiunea directă

cu acizi carboxilici în prezența catalizatorilor (acid clorhidric uscat<sup>629</sup>, acid p-toluensulfonic<sup>630</sup>, oxid de zinc<sup>487</sup>) sau în absența lor, dar la temperaturi mai ridicate<sup>631,632</sup>, precum și esterificarea cu anhidride acide fără agent de captare a acidului clorhidric format<sup>632</sup> sau transesterificarea<sup>445</sup>. S-a reușit chiar esterificarea directă a alcoolilor 1,3-dioxolanici sau 1,3-dioxanici cu acid acetic în prezența anhidridei acetice<sup>633</sup>. Reacțiile menționate nu ridică probleme deosebite, întrucât reactivitatea grupelor hidroxil grefate pe heterociclurile respective se menține normală, după cum s-a constatat și în alte reacții<sup>64,634,635</sup> și după cum se va arăta mai departe în cazul eterificării. În câteva situații speciale, determinate de existența unor anumiți substituenți, aceste grupe pot participa totuși la reacții neuzuale<sup>593,636</sup>.

În afară de esterificarea propriu zisă a grupelor hidroxil existente în substituenții la heterociclurile în discuție, sînt menționate câteva reacții neuzuale care duc la formarea esterilor de tipul XLV<sup>264,265,330,637</sup>.

Obținerea esterilor de tipul XLVI este în general mai dificilă, dar sînt menționate multe reacții care duc la astfel de compuși. Introducerea grupelor carboalcoxi(alchil) la atomii C(2) și C(4) este realizabilă prin cetalizarea cetoesterilor sau cetalizarea β-ketoesterilor cu compuși polihidroxilici. Această sinteză este tratată pe larg în §2.2.3. Grupa carbonilică din formele esteri pot exista sub formă acetalizată (aciclic); în acest caz, prin transesterificarea cu diverși dioli, rezultă C(2)-esteri<sup>239,240,424</sup>. Astfel de esteri pot fi obținuți și prin "transdioxanarea" (v. pag.10) cu esteri β-keto-



lilor ciclici<sup>165</sup>. Recent, a fost raportată<sup>638</sup> sinteza C(2)-esterului XLVII prin adiția fotochimică a acrilatului de etil la 2,4-dimetil-1,3-dioxolan.

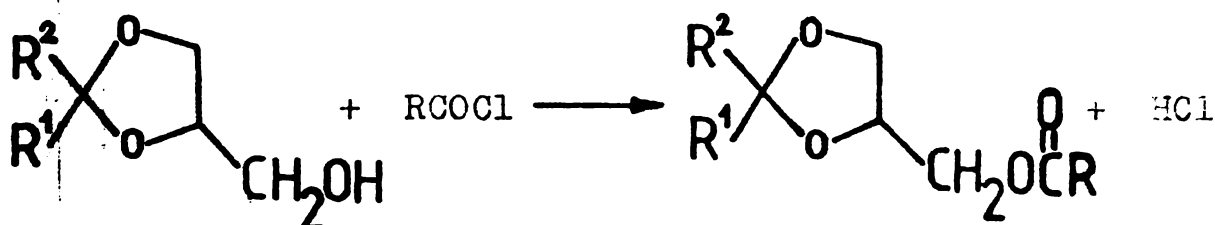
C(4)-Esterii de tip XLVI pot rezulta de asemenea în urma diverse reacții, dintre care unele sînt mai puțin uzuale. Astfel, reacția dintre esterul diazoacetic și benzaldehidă<sup>639</sup>, menționată în pag. 17, poate duce la un ester de acest tip. Esterii oxalicici reacționează cu compușii carbonilici în molul enolizat (v. pag.10) și, totuși, în condiții drastice, pot forma 1,3-dioxolane sau dioxane; de exemplu, prin iradierea 2-metilfenil-glicolului cu aldehidă în prezența alchilalchililor se formează, printre alții, și esterii de tipul XLVII<sup>64</sup>.



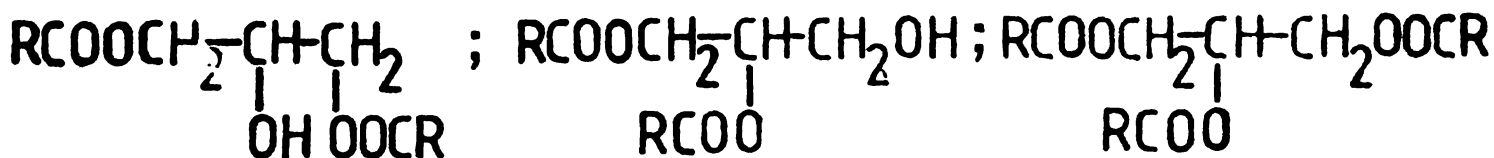
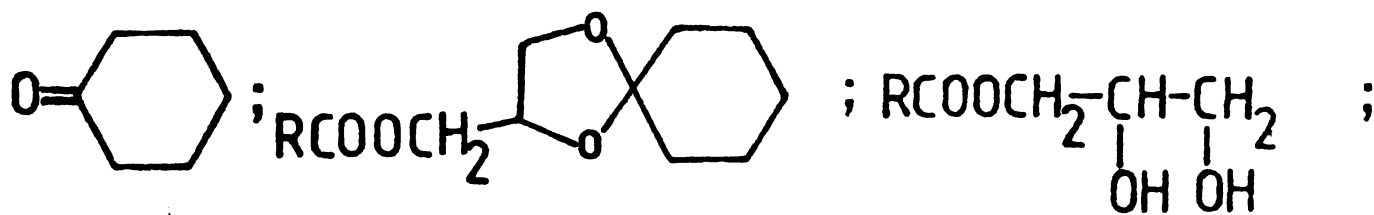
Pentru obținerea C(4)-esterilor, s-a dovedit a fi foarte utilă reacția de (a)cetalizare a secvențelor 1,2-hidroxilice din moleculele unor esteri; în acest sens, au fost folosiți esterii acizilor 9,10-dihidroxiștearic<sup>329,641</sup> și, mai ales, al acidului tartric<sup>335,642</sup> din care s-au obținut esterii XLIX.

2.2.2. Esterificarea 4-hidroxi-2H-1,3-dioxolanilor sintetizați

Pentru a obține derivați de tipul XLV ai alcoolilor **1** și **2** (v. formulele la pag.51), s-a considerat că cea mai adecvată sinteză în condiții de laborator o constituie reacția de alcooliză a clorurilor de acil, conform ecuației:



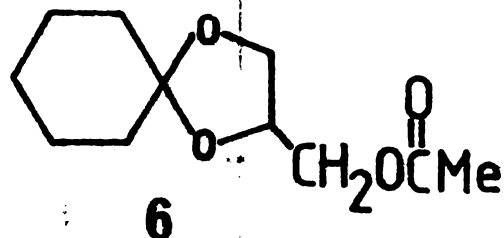
Această opțiune s-a impus fiind cunoscută sensibilitatea excesivă a ciclurilor (a)cetalice față de condițiile hidrolitice acide care intervin în cazul unei esterificări directe. Dacă acidul este furnizat fie de către catalizator, fie — în absența sa — de către partenerul de reacție (acid carboxilic), ambele forme de reacție de esterificare poate determina scindarea hidrolitică, care dacă cea mai mare parte se elimină continuu ca amestec (de obicei) de rezultate, randamentul se diminuează și se formează un număr mare de compuși. Astfel, alcoolul **1** tratat în condiții acide cu un acid carboxilic, duce la un amestec în care se află în mod sigur următorii compuși:



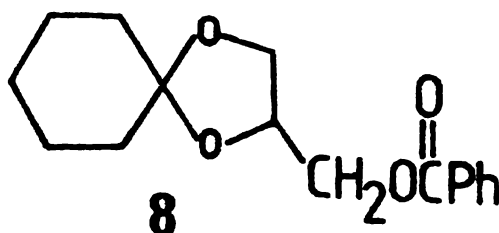
Incercările efectuate totuși, în diverse variante organice, cu acid benzoic, acid acetic și anhidridă italică, cu și fără folos de catalizator (acid p-toluensulfonic), au dus ca rezultat la compuşii **1** și **2**, dar și alți 4-hidroxi-2H-1,3-dioxolani și 4-hidroxi-1,3-dioxani, au condus întotdeauna la amestecuri de compuşii. Identificarea componentelor acestor amestecuri prin cromatografie și analiză s-a dovedit laborioasă și nu s-a efectuat decât a părții. Rezultatelor nu se va insista, dar este important să se știe că în aceste

amestecuri s-a regăsit întotdeauna compusul carbonilic care a servit la obținerea alcoolului heterociclic și el s-a putut constata, chiar și din estimările analitice incomplete și aproximative, conținutul mic de ester format.

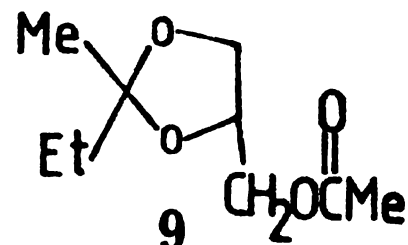
Alcooliza clorurilor de acil s-a dovedit a fi o metodă selectivă, permițând obținerea practic exclusivă a esterilor **6**, **8-12**, încă neraportați (Tab.20, pag.95/96; esterul **6** este caracterizat în Tab.4, pag.34/35).



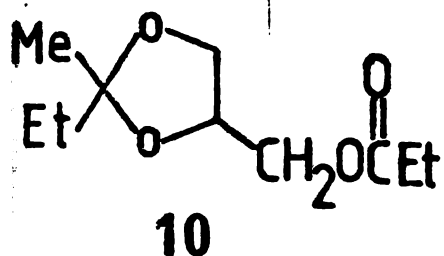
**6**  
2-acetoximetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan



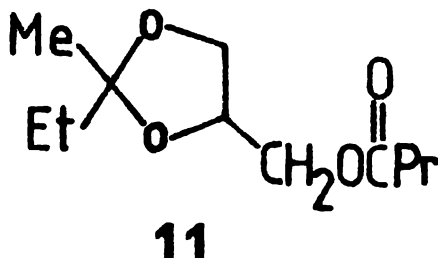
**8**  
2-benzoiloximetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan



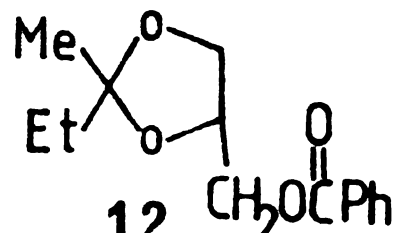
**9**  
2-metil-2-etil-4-acetoximetil-1,3-dioxolan



**10**  
2-metil-2-etil-4-propioniloximetil-1,3-dioxolan



**11**  
2-metil-2-etil-4-butaniloximetil-1,3-dioxolan



**12**  
2-metil-2-etil-4-benzoiloximetil-1,3-dioxolan

Pentru a sintetiza acești esteri, s-a folosit varianta în piridină, denumită și varianta Einhorn<sup>643</sup>, care prezintă aplicabilitate generală. Randamentele date în Tab.20 se referă la această variantă. Modul de lucru este descris în Partea experimentală. Câteva deosebită a trebuit să se acorde prelucrării produselor obținute. Resturile de piridină remanentă în produse nu pot fi eliminate în mod obișnuit prin spălare cu soluții acide, deoarece un astfel de tratament ar duce la hidroliza părții esterice. Prin urmare, spălările au fost efectuate cu soluții slab alcaline, iar piridina rămasă după aceste spălări, s-a eliminat prin distilare.

Referitor la reactivitatea grupului hidroxil, trebuie să se înțeleagă că ea să fie normală, fiind vorba de un hidroxil primar. Deși în reactivitate au fost constatate numai când grupul hidroxil este prețuit direct pe heterociclu și prezintă de obicei anumită orientare. În funcție de această orientare, pot apărea deosebiri în reactivitate față de ciclohexanolilor<sup>644</sup> și a 5-hidroxi-1,3-dioxanilor<sup>627</sup>.

Deși aplicabilă general, cu randament acceptabil, metoda Einhorn aplicată la alcoolii în discuție prezintă dezavantajul asociat a unui număr mare de spălări pentru eliminarea piridinei. Din acest motiv, atenția a fost îndreptată și asupra

**Tab. 20. Caracterizarea 4-aciloximetil-1,3-dioxolanilor studiați. (a)**

I- l (b)	Ran- da- ment % (c)	P. f. °C/mmHg	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> (d)	d <sub>4</sub> <sup>25</sup> ~/cc (e)	Analiză elementară		Masă moleculară		Indice de saponifi- care, mg KOH/g	
					găsit (f) %C %H	calculat %C %H	experim. (g)—	calcu- lată	găsit (h)—	calculat
<b>8</b>	55,8	176-80/4-5	1,5184	1,1355	68,69 7,58	69,54 7,29	272,0±5,5	276,337	201,5	203,05
<b>9</b>	67,1	70-72/3,5-4 83-4/6-7 91-2/8	1,4300	1,0496	57,64 8,92	57,43 8,57	186,0±4,0	188,225	301,6	298,10
<b>10</b>	56,5	72,5-4/2-2,5	1,4310	1,0256	59,02 9,43	59,38 8,97	206,0±4,2	202,254	276,0	277,42
<b>11</b>	62,4	76-8/2-3	1,4322	1,0084	61,02 9,65	61,08 9,32	213,2±4,5	216,281	259,0	259,43
<b>12</b>	—	139-41/3-4 136,5-7/2,5	1,5009	1,1025	67,45 7,24	67,18 7,25	247,2±5,0	250,298	222,4	224,17

(a) Numarul 6 este caracterizat în Tab. 1 (pag. 34/35).

(b) Formula empirică este C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.

(c) Grupul calculat cuprinde toate grupurile de funcționare și reprezintă valorile maxime obținute în fiecare caz pentru sinteză.

(d) Se calculează cu ajutorul Abbe (VOR Zeiss Jena), la 25°C, 0°C.

(e) Se calculează cu ajutorul densimetru Zeiss (10 cm) la 25°C, 0°C.

(f) Se calculează cu ajutorul calculatoarelor programabile Tektronix Model 31.

(g) v. "Partea experimentală". (h) Media a 4 determinări; v. "Partea experimentală".

alcooliză a clorurilor de acil. Varianta Schotten-Baumann<sup>645</sup> a putut fi aplicată numai în cazul sintezei esterului **12**, deoarece alcoolul **1** este insolubil în apă, iar, pe de altă parte, clorurile de acil, propionil și buatanoil reacționează cu apa din sistem mai repede decât cu alcoolii. Astfel, condiția esențială pentru reușita acestui procedeu — posibilitatea ca reacția să se petreacă la interfața dintre cele două faze neomogene, faza apoasă alcalină care conține alcoolul dizolvat și faza organică formată din clorura de acil — nu este îndeplinită decât în cazul alcoolului **2** și a clorurii de benzoil. Parametrul cel mai important de urmărit în cazul acestei variante este pH-ul amestecului, care nu trebuie să scadă sub valoarea 6,5, din motive evidente. Deși a permis eliminarea lucrului cu piridina, varianta Schotten-Baumann nu a oferit randamente mai mari decât varianta Einhorn.

În intenția de a înlătura necesitatea operării cu piridină, s-a apelat și la reacția clorurilor de acil cu alcoxizii de sodiu. Deși cunoscută de multă vreme<sup>646</sup>, această reacție a fost în general rar folosită<sup>647,648</sup> și puțin investigată din punct de vedere cinetic<sup>649</sup>. Este evident că oferă randamente mai bune<sup>643</sup> și viteze de reacție mai mari<sup>649</sup>, dar prezintă dezavantajul necesității sodării alcoolului implicat. Prin această metodă au fost sintetizați esterii **6, 9, 10** și **11**. S-au remarcat următoarele aspecte:

-alcoxizii **1-Na** și **2-Na** se formează ușor, în condiții obișnuite de sodare, cu observația că necesită cantități foarte mari de solvent inert întrucât se prezintă sub forma unor geluri;

-pentru a realiza o sodare cât mai completă, se lucrează cu exces de sodiu, care în final trebuie separat prin decantare. Eventualele cantități rămase pot cauza reacții secundare în fazele ulterioare;

-reacția dintre alcoxizi și clorurile de acil este foarte exotermă și dacă nu se asigură o răcire eficientă, au loc pierderi de clorură de acil prin volatilizare;

-în general, randamentele au fost de același ordin de mărime ca în cazul variantei Einhorn (**6** : 66,7%; **9** : 62,5%; **10** : 51,4%; **11** : 54,7%; a se compara cu cele date în Tab.20, pag.95/96);

-față de celelalte două variante utilizate, prezintă avantajul incontestabil al asigurării unui pH alcalin în toate fazele procesului, precum și operații mai puține de prelucrare.

#### 2.2.2.1. Spectre de vibrație-rotatie

Spectrele IR ale esterilor sintetizați au fost înregistrate cu un aparat Specord 71 IR, în film lichid (gama 1-2000). În Tab.21 (pag.97) se dau numerele de undă pentru benzile care apar în regiunea caracteristică 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  (v. §2.1.3.).

**Tab. 21.** Frecvențele benzilor caracteristice în regiunea 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  în spectrele compuşilor **6**, **8-12**.

Compus (a)	Benzi caracteristice <sup>(b)</sup> , $\bar{\nu}_{\text{cr}}^{-1}$
<b>6</b>	911 m ; 926,5 m ; 940 m ; 982,5 s ; 1046,5 ; 1072 m ; 1105 i ; 1121 i,u ; 1147 s ; 1166,5 m.
<b>8</b>	904 m ; 917 i ; 933 i ; 968 m ; 1021 fi ; 1036 i ; 1066 fi ; 1100 fi ; 1140 i,u ; 1169 i.
<b>9</b>	908 m,u ; 925 s,u ; 950 m ; 970 s,u ; 988 m,u ; 1040-1066 fi,l ; 1086 fi ; 1143 i ; 1160 i,u ; 1196 fi.
<b>10</b>	950 s ; 973 fs ; 1025 m ; 1042 m ; 1065 i ; 1086 fi ; 1145 m,u.
<b>11</b>	950 s ; 1005 m ; 1045 m,u ; 1067 i ; 1090 fi ; 1145 i,u.
<b>12</b>	945 s ; 968 fs ; 1000 fs ; 1038 m ; 1070 i ; 1086 i ; 1135 m,u ; 1155 s,u ; 1192 m.

(a) Formulele sînt date la pag.95.

(b) Prescurtările folosite au aceeaşi semnificaţie ca şi cele date în Tab.7 , pag.47.

Restul regiunilor spectrale sînt în general similare cu cele din compuşii părinți **1** și **2**, fiind ușor de atribuit, în condiții descrisă anterior (v. §2.1.3.).

Din studiul amprentei eter-cetalice (Tab.21) nu se pot trage concluzii prea importante. Se poate constata asemănarea regiunilor în cazul celor doi esteri proveniți de la alcoolul **1**. În cazul estelui proveniți de la alcoolul **2**, se constată că acetatul **9** prezintă o amprentă foarte bogată în benzi, deosebită de cea corespunzătoare propanatului **10** și butiratului **11** (care prezintă amprente aproape identice, sărace în benzi) și de cea corespunzătoare benzoatului **12**, deosebită de cea cu benzi multe.

Cea mai semnificativă bandă care apare în aceste esteri este banda grupei carbonil din funcțiunea ester, situată astfel:

**6** : 1747 fi ; **8** : 1717 fi ; **9**, **10**, **11** : 1730 fi ; **12** : 1710 fi.

Se constată, după cum era de așteptat<sup>556</sup>, frecvența caracteristică a acestei benzi în benzoați, față de esterii alifatici și de alcoolii.

Aproape toate vibrațiile cuplate în regiunea 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  în grupa eterică a funcțiunii este similară cu cea din alcool, recunoscând într-o mare măsură cu benzile eter-cetalice din regiunea 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Totuși, prin analiza comparativă cu spectrele compuşilor părinte, s-a dedus că următoarele benzi nu pot fi atribuite decât acestor vibrații:

- 6**: 1233 fi (se suprapune cu una din benzile  $\delta_{CH_2w}$  sau  $\delta_{CH_2t}$ );  
**8**: 1160 fi ; 1266 fi ; 1311 i ;  
**9**: 1220-1260 fi, bandă largă, suprapusă cu banda  $\delta_{CH_2w}$  ; 1305 m,u;  
**10**: 1182-1195 fi, bandă largă, suprapusă cu o bandă eter-cetalică; 1255 m,u ; 1275 s,u ;  
**11**: 1180 fi (suprapusă cu o bandă eter-cetalică) ; 1252 i (suprapusă cu o bandă  $\delta_{CH_2w}$ ) ; 1308 m,u ;  
**12**: 1111 i ; 1178 m ; 1215 s,u ; 1275 fi (probabil suprapusă cu o bandă  $\delta_{CH_2w}$ ).

Se mai observă că în cei doi benzoați, față de compuşii părinte, apar în mod firesc benzile caracteristice benzenului monosubstituit (Tab.22).

Tab. 22. Benzi caracteristice ( $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ) în benzoații **8** și **12**.

Compus	Vibrații de deformare		Vibrații de valență $\nu_{C-C}$
	în afara planului $\nu_{C-H}$	de inel $\phi_{C-C}$	
<b>8</b>	706 fi	682,5 m	1439 , 1580 m , 1595 i
<b>12</b>	710 fi	685 s	1495 fs , 1588 fs , 1607 s

#### 2.2.2.2. Investigații prin spectrometria RMP asupra unor aspecte conformaționale

Esterul **6** a constituit subiectul analizei efectuate prin RMP din §2.1.4.4., a cărei concluzie principală a fost orientarea ecuatorială a grupei acetoximetil.

Se poate considera că nu există nici un motiv aparent ca argumentele în favoarea acestei orientări să nu fie aplicabile și în cazul grupelor aciloximetil din esterii **8-12**. Din păcate, esterii **9-12** constituie fiecare amestecuri ale celor doi diastereoizomeri posibili (v. pag.34-38), ceea ce complică atât de mult spectrul RMP, încât deducerea corectă a constantelor de cuplaj devine practic nerealizabilă.

Esterul **8**, prin natura geminală a substituției sale ( $\alpha$ ), nu admite diastereoizomeri; în cazul acestui compus s-a putut face la o analiză succintă a spectrului RMP, spre a verifica orientarea ecuatorială a grupei benzoiloximetil.

Spectrul, efectuat în condițiile din Tab.5 (pag.35/36),

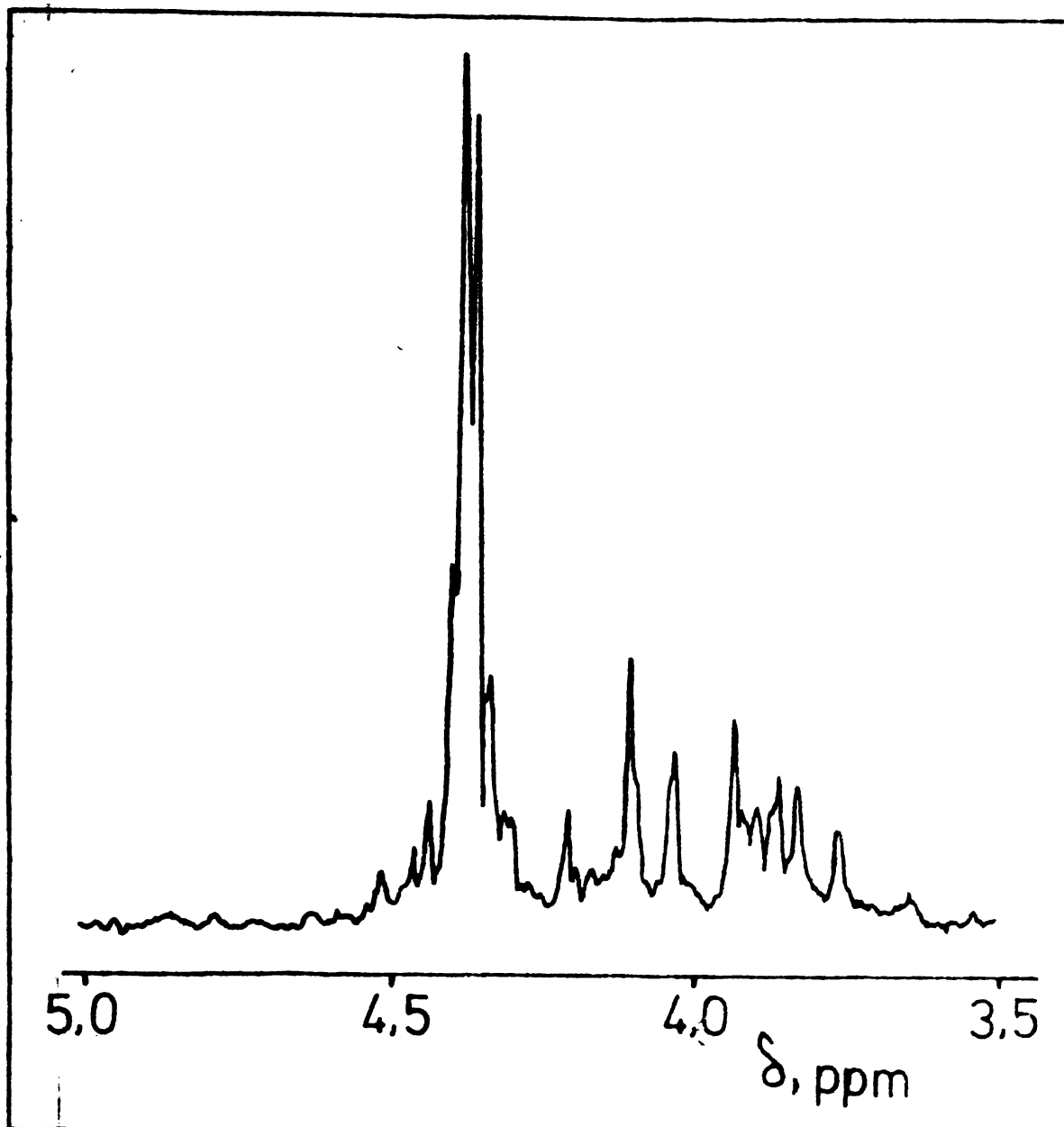


Fig. 60. Spectrul RMP al 2-benzoiloximetil-1,4-dioxanului [4,5] decanului (8) în regiunea corespunzătoare cuplajului A-B.

prezintă următoarele regiuni:

- Ⓐ  $\delta = 1,20-1,75$  ppm. Multiplet datorat protonilor din hexanoizi;
- Ⓑ  $\delta = 3,50-4,58$  ppm. Multiplet (Fig. 60) datorat cuplajului de cinci spini (ABCDE);
- Ⓒ  $\delta = 7,25-7,64$  ppm (3H) și  $\delta = 7,90-8,12$  ppm (2H). Multiplete datorate protonilor aromatici.

Analiza spectrului a fost efectuată în același mod ca în cazul esterului 6 (v. pag. 67-71), făcându-se uz de  $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3$ , care la un raport  $[\text{C}_0]/[\text{S}_0] = 0,6$  face ca regiunea cuplajului de cinci spini să devină ușor de analizat, transformându-se în două sisteme AX. Astfel, devin accesibile valorile parametrilor lor (pag. 100) în care notațiile sînt cele date în formula AX<sub>2</sub> (pag. 99).

Valorile obținute pentru constanta de cuplaj și pentru valoarea importantă în sprijinul unei orientări a cationului de  $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3$  (4):

Tab. 23. Parametrii RMP în compusul 8.

Deplasări chimice	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_C$	$\delta_D$	$\delta_E$
Valori, ppm	4,12	3,82	4,39	4,37	4,35
Constante de cuplaj	$J_{AB}$	$J_{AC}$	$J_{BC}$	$J_{CD} \approx J_{CE}$	$J_{DE}$
Valori, Hz	-8,30	5,94	6,45	cca 5,00	cca -11,00

i).  $J_{AC} = 5,94 \text{ Hz} < J_{BC} = 6,45 \text{ Hz}$ , ceea ce înseamnă că se respectă regula cu caracter general  $J_{ea} < J_{aa}$ . Acest lucru implică axialitatea protonului  $H_C$ , adică grupa  $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$  este ecuatorială.

ii). Valorile practic egale ale constantelor  $J_{CD}$  și  $J_{CE}$  pot fi argumentate în același mod ca la esterul 6 (v. pag.76), ceea ce nu contravine orientării ecuatoriale a grupeii  $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$ .

iii). Constantele geminale  $J_{AB}$  și  $J_{DE}$  prezintă valori normale pentru 1,3-dioxolani, foarte apropiate de valorile aceluiași constante din compușii 6 și 7 (Tab.14, pag.70/71), care au substituenții de la C(4) ecuatoriali.

iv). Diferența foarte mică între deplasările chimice ale protonilor  $H_D$  și  $H_E$  ( $\Delta\delta = 0,02 \text{ ppm}$ ) pledează de asemenea în favoarea orientării ecuatoriale a grupeii  $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$ , fiind aproape egală cu valoarea corespunzătoare din esterul 6 și multă mai mică decât cea din compusul 1-d<sub>1</sub>, care are substituentul de la C(4) axial (v. și Fig.48 și 49, pag.75-76).

Rezultatele analizei efectuate confirmă concluziile anterioare (v. pag.82), care indică o orientare axială a grupelor aciloximetil de la atomul C(4). Concluzia se extinde și asupra esterilor compusului 2, chiar dacă nu au fost determinate parametrii RMP.

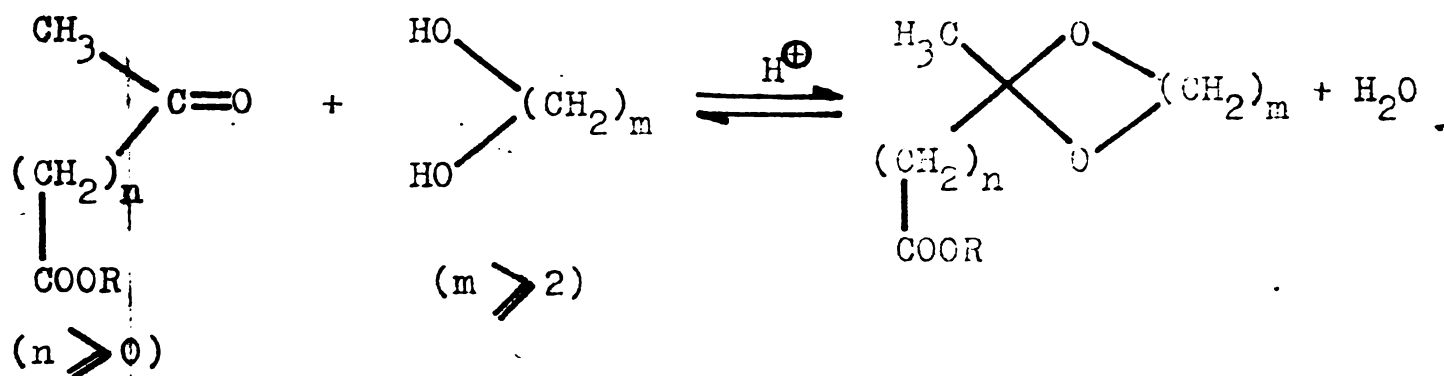
### 2.2.3. Sinteza și caracterizarea unei 2-carboxil-1,3-dioxolane

#### 2.2.3.1. Scurtă privire asupra ciclotaiei și a esterilor lor. Sinteza 2-carboxil-1,3-dioxolanilor

S-a arătat că introducerea grupelor carbonil și acil în carbonilalcoxi-1,3-dioxolani ca substituenți în 1,3-dioxolani (v. pag.82), dă naștere la rezultate de tip XLVI (pag.91), ceea ce este în concordanță cu reacțiile de tip XLVII (pag.91), care în general prezintă caracterul unei reacții de condensare. Reacția dintre cetoestere și compoziții de tip XLVIII, care permite introducerea acestor substituenți în pozițiile 2 și 4, este descrisă în



avînd largi posibilități de aplicare.



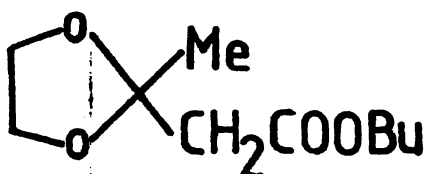
Inițial, cetalii ciclici ai cetoesterilor au fost obținuți indirect, prin metoda cu ortoformiați<sup>217,228</sup>. Primele cicloetalizări directe ale  $\alpha$  și  $\beta$ -cetoesterilor<sup>36,106,650</sup> au evidențiat asemănarea aproape completă între comportarea acestora și a cetonelor. Cetalizările directe au fost efectuate în cataliză acidă, cu eliminarea azeotropă a apei de reacție.

Reacția de mai sus a fost aplicată ulterior în multe cazuri, ca de pildă la:  $\alpha$ -cetoesteri<sup>86,157,650</sup>,  $\beta$ -cetoesteri<sup>75,86,106,111,122</sup>,  $\gamma$ -cetoesteri<sup>75,111,651</sup>, precum și la cetoesteri cu grupa carbonil și mai depărtată de grupa ester<sup>75,111,483,652</sup>. Recent, s-a constatat<sup>653</sup> că totuși aceste reacții prezintă și aspecte mai complicate, întrucît pot avea loc în paralel și transesterificări, ciclul implicat în reacție înlocuind alcoolul din cetoester.

În cadrul unei importante lucrări de recentă acestui domeniu<sup>75</sup>, Kühn a sintetizat asemenea cetalii ciclici cu randamente bune și foarte bune, conștatînd unele aspecte interesante; astfel ciclizarea grupei carbonil prin cetalizare conferă stabilitate ciclului astfel format, care nu mai poate fi scindat după una din schemele "aci" sau "ketonică", atît de specifice cetoesterilor. În condiții normale, grupul ester manifestă o reactivitate normală, în vreme ce funcțiunea cetalică prezintă o rezistență mărită în mediu acid.

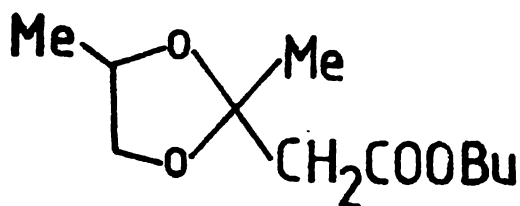
În această lucrare, au fost efectuate sintezele în cadrul 2-carboalcoximetil-1,3-dioxolani (13-16)<sup>547</sup>. În aceste reacții sînt de așteptat fenomene secundare care creează anumite dificultăți; astfel, o cataliză acidă severă (de ex. prin acizi minerali tari), chiar dacă nu afectează legăturile cetalice, poate provoca o hidroliză parțială a grupelor ester; în plus, necesită în final neutralizarea eficientă cu agenți ce pot produce saponificări ale acizorilor grași. În cadrul experimentelor din prezenta lucrare, încercările de a neutraliza unele din produsele de reacție cu hidroxid sau carbonat de sodiu au determinat ca în operația succesivă de distilare să apară fenomene de degradare, manifestate prin:

-colorare intensă a produsului sub distilare, întinșarea, întinșare măsură mai redusă, a fracțiunilor distilate;



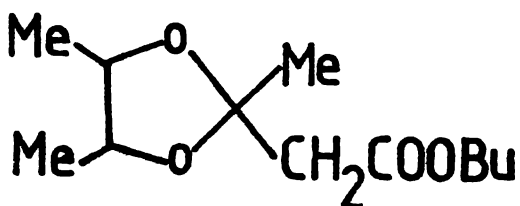
**13**

2-metil-2-carbobutoximetil-  
1,3-dioxolan



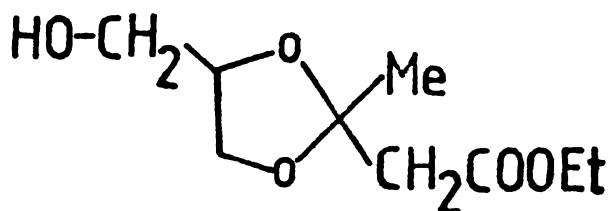
**14**

2,4-dimetil-2-carbobutoximetil-  
1,3-dioxolan



**15**

2,4,5-trimetil-2-carbobutoximetil-  
1,3-dioxolan



**16**

2-metil-2-carbetoximetil-  
4-hidroximetil-1,3-dioxolan

-miros de acetat de butil sau acetat de etil;

-cea mai mare parte din produsul supus distilării rămâne în balon ca reziduu greu volatil.

Deși nu au fost investigate în continuare, fenomenele arătate sînt o indicație clară pentru apariția reacțiilor de compunere.

Din aceste motive, pentru obținerea esterilor **13-16** s-au folosit în calitate de catalizatori, săruri schimbătoare de ioni (cationiți în forma  $H^+$ ). Rezultate foarte bune au fost realizate prin folosirea cationitului autohton Vionit 43-32, puteratic acid ( $SO_3H$ ), avînd suport stiren-divinilbenzen macroporos și temperatura maximă de utilizare  $120^\circ C$ . Performanțele cationiților din import de tip Dowex sau Amberlite nu s-au dovedit a fi superioare.

Folosirea acestei catalize menajante, permite prin separarea cationitului prin decantare sau filtrare, neutralizarea amestecului de reacție să se poată realiza prin adăugarea soluțiilor diluate (5-10%) de bicarbonat de sodiu. În funcție de dizolvă și excesul de compus hidroxilic între altele în reacție.

În scopul obținerii esterilor **13-16**, s-au utilizat și  $\beta$ -cetoesteri (3-oxobutanocatul de etil și de g-butil) ca catalizatori polioli: etilenglicol, 1,2-propanolol (l,S), 2,3-butanolol (ca amestec de mezo și racemic, acesta din urmă fiind predominant, v. pag. 52-53) și glicerină.  $\beta$ -Cetoesterii au fost sintetizați din alcoolul uz de recomandări și rețete consacrate [1b, 65]. În cazul g-butanoatului de butil, din cauza înaltei volatilități și a tendinței de sinteză, a fost necesar ca sodiul să se introducă în reacție sub formă de butil, sub forma unor bucăți de dimensiuni mici, care se consumă fiecare rapid cu degajare intensă de căldură și eliberarea

are loc pe seama propriei exotermicități și nu necesită aport de căldură decât la început.

Sintezele esterilor au fost efectuate cu eliminarea continuă a apei rezultate sub forma azeotropului cu benzen, după procedeele descrise în "Partea experimentală". Compușii studiați prezintă proprietățile date în Tab.24 (pag. 103/104). Compușii **13**, **14** și **15** nu au fost încă raportați.

2.2.3.2. Investigații spectrometrice asupra structurii esterilor sintetizați

Spectre de vibrație-rotatie

Spectrele IR ale compușilor sintetizați au fost înregistrate cu un aparat Specord 75 IR, în film lichid (NaCl). În Tab.25 se dau numerele de undă pentru benzile existente în regiunea caracteristică 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ , care sînt specifice "amprentei" eter-(a)etalice.

Tab. 25. Frecvențele benzilor caracteristice din regiunea 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  în spectrele compușilor **13-16**.

Compus <sup>(a)</sup>	Benzi caracteristice <sup>(b)</sup> , $\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$
<b>13</b>	933 s,u ; 953 m ; 968 s,u ; 991 s ; 1049 fi ; 1100 i,u ; 1117 i ; 1146 i,u.
<b>14</b>	915 m ; 942 m ; 966 i ; 998 m ; 1024 i,u ; 1042 fi ; 1062 i ; 1145 fi.
<b>15</b>	900 fs ; 935 m ; 980 i ; 1021 m ; 1090 fi ; 1146 i.
<b>16</b>	931,5 s ; 953 s ; 980 s ; 1047 fi ; 1100 s,u ; 1116 i.

(a) Formulele sînt date la pag.102.

(b) Prescurtările folosite au aceeași semnificație ca și cele date în Tab7, pag.47.

Prin comparare cu spectrele cunoscute<sup>316</sup> ale: 2,2-dimetil-1,3-dioxolanului, 2,2,4-trimetil-1,3-dioxolanului și 2-dimetil-4-hidroxi-2-metil-1,3-dioxolanului, care pot fi considerate (eventual forțat) compuși părinți ai esterilor sintetizați, și benzile de mai jos (care nu apar în Tab.25) se pot atribui în esență ale legăturilor C-O și O-R din partea eterică a unor esteri și deci nu aparțin amprentei eter-(a)etalice:

**13:** 1187 fi ; 1241 fi,1 (ca grupuri  $\delta_{\text{C-O}}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}$  sau  $\delta_{\text{CH}_2\text{R}}$ ) ; 1315 i .

**Tab. 24. Caracterizarea 2-carboalecoximetil-1,3-dioxolanilor studiați.**

Nr-	Rendament % (b)	P.f. °C/mmHg	$n_D^{25}$ (c)	$d_4^{25}$ g/cc (d)	Analiză elementară		Masă moleculară		Indice de saponificare, mg KOH/g			
					găsit (e) %C	%H	calculat %C	%H	experim. (f)	calculată	găsit (g)	calculat
<b>13</b>	84,0	81,5-84/2,5 87-9/4	1,4322	1,0221	59,45	9,13	59,38	8,97	204,5±4,1	202,254	280,5	277,42
<b>14</b> <sup>(h)</sup>	84,0	97-101/3,5-4,5	1,4312	1,0005	61,05	9,63	61,08	9,32	217,6±4,3	216,281	260,2	259,43
<b>15</b>	67,5	86-91/2,5-3,5	1,4290	0,9763	62,41	9,98	62,58	9,63	226,8±4,6	230,308	244,9	243,63
<b>16</b> <sup>(h, i)</sup>	71,0	118-20/1,5 130-32/7 140,5-42/12-13	1,4487	1,1434	50,23	8,40	52,92	7,90	200,5±4,0	204,226	276,2	274,74

<sup>(h)</sup> - compusul purificat este la pag. 102.

<sup>(i)</sup> - toate valorile sunt medii; în paranteze sunt date valorile maxime și minime; în paranteze sunt date valorile maxime și minime obținute în timpul sintezei.

<sup>(j)</sup> - compusul purificat este la pag. 102.

<sup>(k)</sup> - compusul purificat este la pag. 102.

<sup>(l)</sup> - compusul purificat este la pag. 102.

<sup>(m)</sup> - compusul purificat este la pag. 102.

<sup>(n)</sup> - compusul purificat este la pag. 102.

<sup>(o)</sup> - compusul purificat este la pag. 102.

**14:** 1085-1117 fi,l (suprapusă cu benzile etalico); 1190 fi ; 1240 fi (suprapusă cu  $\delta\text{CH}_2\text{w}$  sau  $\gamma\text{CH}_2\text{r}$ ); 1319 fi (suprapusă probabil cu  $\delta\text{CH}_2\text{w}$ ).

**15:** 1198 i ; 1241 i (suprapusă probabil cu  $\delta\text{CH}_2\text{w}$  ,  $\delta\text{CH}_2\text{t}$  sau  $\gamma\text{CH}_2\text{r}$ ); 1289 m,u ; 1313 i (suprapusă cu  $\delta\text{CH}_2\text{w}$ ).

**16:** 1194 i ; 1240 fi (suprapusă cu  $\delta\text{CH}_2\text{w}$  sau  $\delta\text{CH}_2\text{t}$ ); 1300 m,u. ( $\text{cm}^{-1}$ ).

În ciuda acestor benzi "străine", amprenta 300-1500  $\text{cm}^{-1}$  apare foarte asemănătoare în cei patru compuși studiați.

În spectrele înregistrate, se mai remarcă banda foarte intensă datorată grupelor carbonil din funcțiunea ester, situate astfel (în  $\text{cm}^{-1}$ ):

**13:** 1738 ; **14:** 1740 ; **15:**1737 ; **16:**1736.

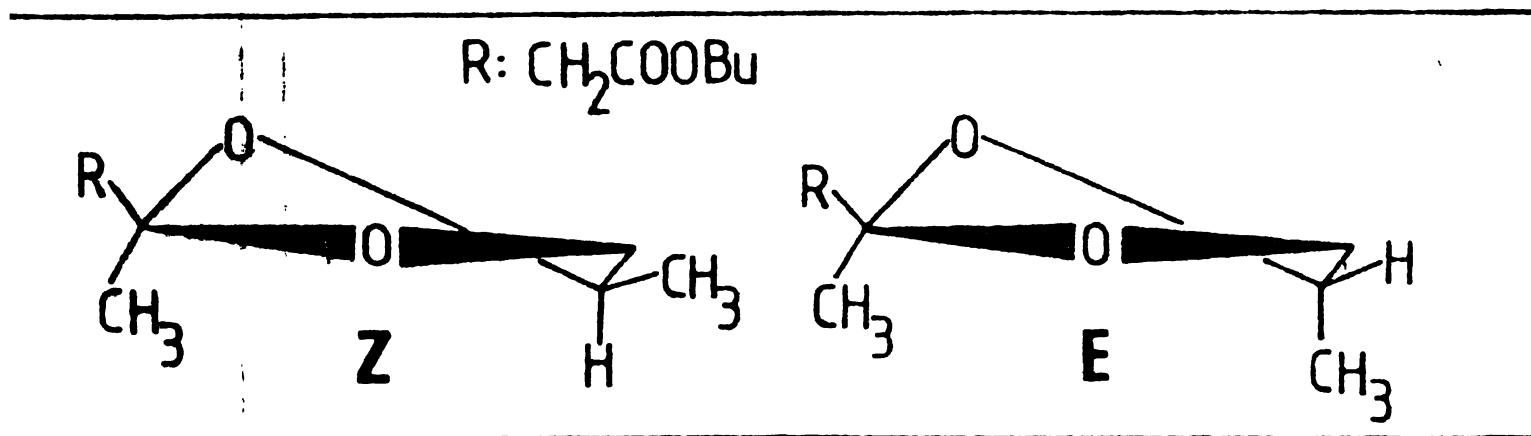
În compusul **16** apare banda foarte intensă de asociere a grupei hidroxil, la 3450  $\text{cm}^{-1}$ .

Restul benzilor din spectre se pot atribui relativ ușor și nu prezintă interes deosebit.

Spectre RMP. Aspecte conformationale.

Dintre esterii sintetizați, cei proveniți de la 1,2-propandiol și glicerină prezintă unele aspecte stereochimice deosebite de analizat.

În cazul compusului **14**, teoria prevede formarea a doi diastereoizomeri Z și E (Fig.33, pag.59 ; Fig.61). Din notici evidente ,



**Fig. 61.** Diastereoizomeria 2,4-dimetil-1,3-dioxolanului (**14**).

izomerul mai stabil este Z, având grupul  $\text{O}(\text{C})-\text{CH}_3$  în poziția  $\alpha$ , și prin urmare va predomina cantitativ în amestecul rezultat în condiții normale.

Redistilarea cu atenție a amestecului rezultat a evidențiată într-adevăr existența a două componente, care au proprietăți fizico-chimice identice, dar diferă prin punctele de fierbere și indicele de refracție<sup>547</sup>:

**14a:** p.f. 97-8°C/4-4,5 mmHg;  $n_D^{25} = 1,4300$  ;

**14b:** p.f. 100-101°C/3,5-4 mmHg;  $n_D^{25} = 1,4320$ .

Fiecare fracțiune reprezintă în realitate un amestec în care unul din izomeri este majoritar; eficacitatea slabă a instalației de distilare folosită nu a permis separarea completă a diastereoizomerilor. O asemenea performanță a fost posibilă numai prin folosirea unor coloane gaz-cromatografice capilare și separarea preparativă a izomerilor<sup>331</sup>, mod în care au fost posibile și studii de echilibrare chimică prin cataliză acidă. Proporțiile aproximative ale celor două componente, constatate în urma mai multor distilări, nu reprezintă raportul real între cei doi diastereoizomeri, întrucât nu s-au asigurat condițiile de echilibrare și de separare necesare. O dovadă în acest sens o constituie faptul că prin aceste distilări rezultă cantități mai mici din component **14a** și mai mari din **b**, ceea ce contravine flagrant concluziilor mai multor cercetători<sup>23,320,331,538</sup>, după care în cazul 1,3-dioxolanilor 2,4-disubstituiți, izomeul Z mai stabil (după Kankaangeri<sup>53</sup>) este favorizat cu 0,1-0,4 kcal/mol) are punctul de fierbere și indicele de refracție mai coborâte decât a izomerului E minoritar.

Încercările de a separa prin cromatografie gaz-lichid cei doi diastereoizomeri ai compusului **14** nu au fost încununate de succes, deși s-a făcut uz de trei coloane cu umpluturi diferite (Igapal 10-800, Carbowax 20M și OV-7), în diverse condiții de analiză. Un număr altor 1,3-dioxolani 2,4-disubstituiți au fost totuși raportate ca fiind separați gaz-cromatografice<sup>23</sup>.

Pentru a obține mai multe informații asupra diastereoizomeriei compusului **14**, s-a studiat spectrul RMP, care confirmă existența a doi izomeri întrucât toate semnalele sînt evitent dublate. În unele regiuni dublarea semnalelor este mai greu sesizabilă. Spectrul compusului produs **14** distilat, avînd caracteristicile din Tab.2, (pag. 103/104), efectuat în condițiile date în Tab.5 (pag. 35/36) (proba **14<sub>1</sub>**), este constituit din următoarele regiuni, atribuite ca mai jos:

Ⓐ  $\delta = 0,81-1,13$  ppm: triplet (centrat la  $\delta = 0,9$  ppm) datorat protonilor metilici din restul butilic,  $-(CH_2)_3-CH_3$ . Semnalelor este mai puțin observabilă;

Ⓑ  $\delta = 1,23$  ppm și  $\delta = 1,30$  ppm: două singlete datorate protonilor metilici C(4)- $CH_3$  din fiecare izomer;

Ⓒ  $\delta = 1,43$  ppm și  $\delta = 1,49$  ppm: două singlete datorate protonilor metilici C(2)- $CH_3$  din fiecare izomer. În proba **14<sub>1</sub>**, și într-o oarecare măsură și regiunea precedentă, semnalele nu sînt un multiplet  $\delta = 1,25$  (?) ppm - 1,75 ppm datorat protonilor metilici din restul butilic,  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ . Din punct de vedere al metilice din ambele regiuni nu sînt recomandate pentru a fi atribuite izomerilor.

între izomeri;

Ⓒ  $\delta = 2,51$  ppm și  $\delta = 2,55$  ppm: două singlete datorate protonilor metilénici C(2)-CH<sub>2</sub>-COO-. Aceste semnale nu se suprapun cu altele;

Ⓔ  $\delta = 3,25 - 4,40$  ppm: multiplet de tip ABX (care împreună cu regiunea Ⓒ constituie un sistem ABX<sub>3</sub>, v. pag.60), alcătuit din:

-componenta "M", care apare ca triplet în regiunea  $\delta = 3,25 - 3,53$  ppm (centrul la  $\delta = 3,39$  ppm) datorată protonului metilenic pseudoaxial de la C(5) (v. pag.61-63);

-componenta "AB", care apare ca multiplet în regiunea  $\delta = 3,88 - 4,40$  ppm și este datorată celuilalt proton metilenic de la C(5) și protonului metinic de la C(4) (Fig.62). Acest multiplet se suprapune

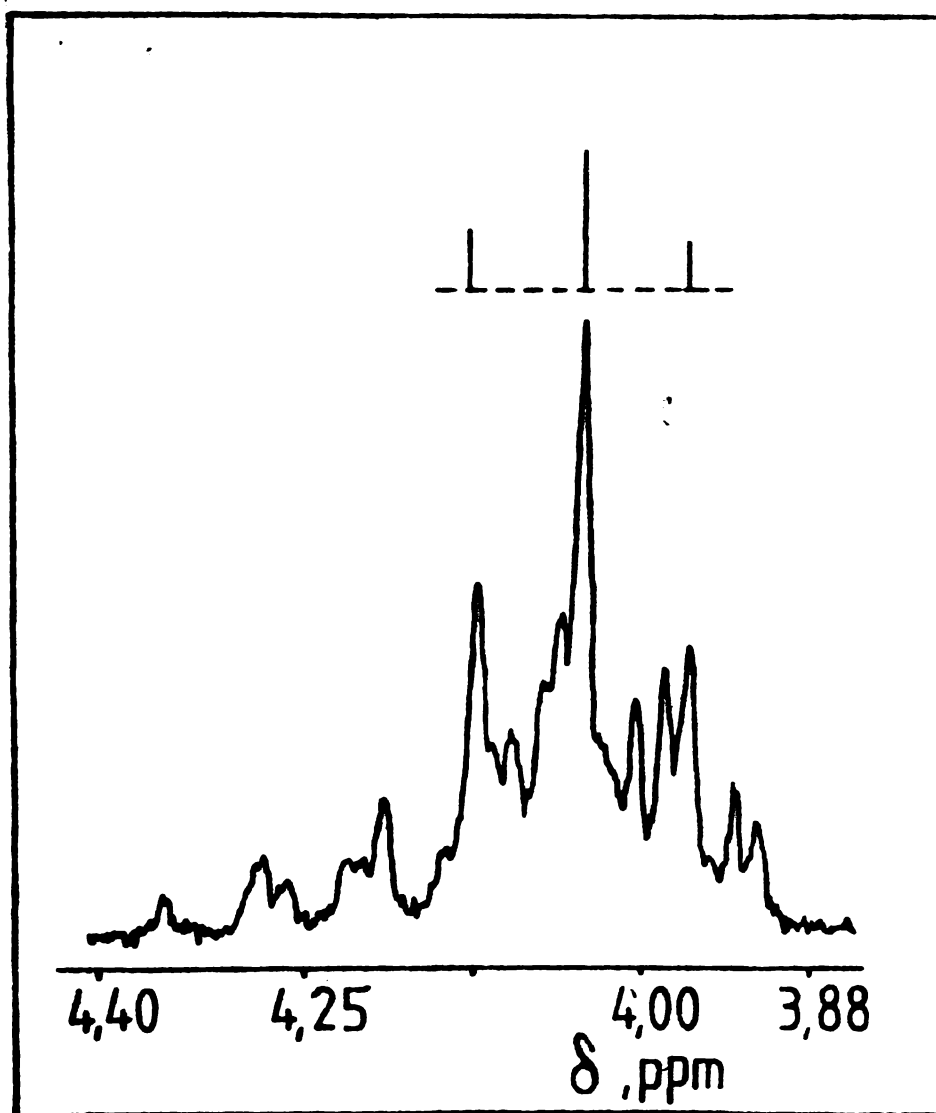


Fig. 62. Regiunea "AB" suprapusă cu tripletul -CH<sub>2</sub>-COO- în spectrul RMP al compusului 14.

cu un triplet ( $\delta = 4,04$  ppm) datorat protonilor metilénici în restul butilic legați direct de oxigenul esteric (-COO-). Compararea Fig.62 cu Fig.35 (pag. 61/62) evidențiază diferențele

Studiul semnalelor din spectru este în acord cu faptul că singura regiune adecvată pentru analiza raportului este în

cei doi izomeri este regiunea  $\textcircled{d}$ . Din raportul intensităților integrate ale celor două singlete ( $\delta = 2,51$  ppm și  $\delta = 2,55$  ppm), în produsele distilate s-au calculat rapoarte între cei doi izomeri cuprinse în intervalul 1,0-1,5, evident determinate de desfășurarea operației de distilare.

Pentru a afla raportul la echilibru în condițiile de sinteză, s-a efectuat spectrul RMP al unui produs brut de reacție, în benzen, neutralizat și uscat pe sulfat de sodiu anhidru (24 ore) (proba **14**<sub>2</sub>, v. Tab.5, pag.35/36). Spectrul soluției în benzen (25% vol.) a prezentat un aspect similar cu al produselor distilate. Din intensitățile celor două singlete s-a calculat în urma a gase determinată o valoare medie a raportului  $[\delta_Z] / [\delta_E]$  de 1,695, ceea ce reprezintă 63% izomer Z și 37% izomer E în amestecul echilibrat în condițiile de sinteză. Valoarea obținută este în bună acord cu constatările altor cercetători<sup>23</sup>. Se menționează că raportul semnalelor este invers față de cel obținut din spectrele produselor distilate, în care semnalul  $\delta = 2,51$  ppm (E) era majoritar. Acest lucru este o indicație a faptului că în produse distilate izomerii se află într-un raport ce nu se conformează echilibrului stabilit în condiții normale.

Atribuirea precisă a semnalelor pentru fiecare izomer este probabil realizabilă prin utilizarea reactivilor de coplanare chimică. Un studiu de acest fel pare încă a fi mult mai dificil decât în cazul, de exemplu, al compusului **2** (v. pag. 39-42), datorită aptitudinii mai mici de complexare cu ionul paramagnetic al  $\text{Cr}^{3+}$  provenit din funcțiunea ester, în comparație cu a grupului hidroxilic. În plus, efectul unei eventuale complexări este diminuat datorită apropierii de compusul **6** (v. pag. 79-82), în care grupa esterică este situată mult mai apropiată de protonii din heterociclu, fiind conectată nu la C(2), ci la C(4) și avînd — prin natura diferențelor de potențiale ( $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{R}$  față de  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OR}$ ) — atomul de carbon cel mai apropiat de ansamblul protonilor din heterociclu.

În cazul compusului **16** (formula la pag.107), investigațiile au fost îndreptate în primul rînd asupra stabilității moleculei de ciclu care se formează. S-a discutat pe larg formarea exclusivă a 1,3-dioxolanilor din cetone și glicerină (v. pag. 31-35). Deși există motive de dubiu în legătură cu o comportare identică a  $\beta$ -cetoesterilor, s-a verificat totuși acest aspect prin măsurarea în spectrul RMP a semnalului protonului hidroxilic. Autorul a găsit că în cazul acestui compus raportată pînă acum<sup>75</sup> nu a avut loc formarea exclusivă a 1,3-dioxolanului sau 1,3-dioxanului. Într-un alt studiu (v. pag. 44-45), studiul atent al acestui compus a permis să se determine în spectrul probei **16**<sub>1</sub> (Fig.63, pag.365) o linie de referință la  $\delta = 2,51$  ppm, care



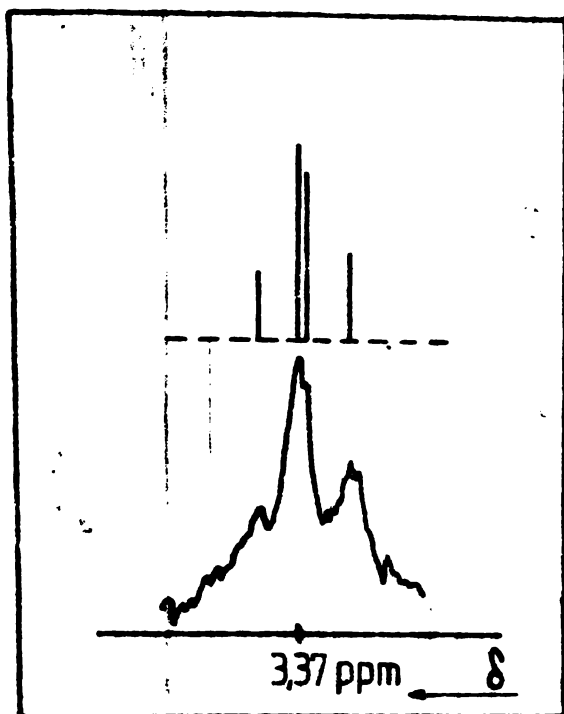


Fig. 63. Semnalul protonului hidroxilic în spectrul compusului **16**.

metilici C(2)-CH<sub>3</sub> din fiecare izomer;

ⓐ  $\delta = 2,61$  ppm și  $\delta = 2,68$  ppm: două singlete datorate protonilor metilenici C(2)-CH<sub>2</sub>-COO- din fiecare izomer. Aceste semnale sînt adecvate pentru a calcula raportul izomerilor. În diversele probe distilate, s-au obținut valori ale raportului  $[\delta = 2,68 \text{ ppm}] / [\delta = 2,61 \text{ ppm}]$  cuprinse în intervalul 1,5-2,3, depinzînd evident de mersul operației de distilare;

ⓑ  $\delta = 3,4 - 4,5$  ppm: multiplet foarte complex, de tip ABCDE, datorat protonilor C(5)H<sub>2</sub>-C(4)H-CH<sub>2</sub>OH. Multipletul este foarte dificil de rezolvat, cu atît mai mult cu cît se suprapune peste două triplete, aproape contopite, corespunzătoare protonilor metilenici C(2)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> din cei doi izomeri. Spre a realiza o corecție simplificată a acestei regiuni, spectrul probei **16**<sub>3</sub> a fost efectuat în apă de mare, ceea ce transformă sistemul într-unul de tip ABCDE (Fig. 64, pag. 109), datorită intervenției schimbului rapid  $^2\text{D} \rightleftharpoons ^1\text{H}$ . Cu toată această simplificare, analiza spectrului, cu deducerea parametrilor K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> în continuare extrem de laborioasă și nu fost întreprinsă în cadrul acestei lucrări.

Ca și în cazul oricărui 4-hidroximetil-1,3-dioxol, configurația diastereoizomerilor compusului **16** presupune o orientare axială a grupei hidroximetil, din motivele pe larg discutate în capitolul 1. Existența a doi diastereoizomeri se datorează unei orientări diferite a grupei carboximetil de la atomul C(1), ceea ce este ilustrat în Fig. 65 (pag. 109). Admițînd aceasta, orientarea E este favorizat trebuie să fie E, cu grupa carboximetil orientată axial-ecuatorial. În baza regulilor stereochimice, orientarea E este

pledază în favoarea secvenței CH<sub>2</sub>OH, dovedind deci formarea exclusivă a ciclului pentaatomic.

În ansamblu, spectrul conține toate semnalele dublate (mai mult sau mai puțin observabil), ceea ce constituie o dovadă pentru existența a doi diastereoizomeri. Spectrul probei **16**<sub>2</sub> (v. Tab. 5, pag. 35/36) este format din următoarele regiuni:

ⓐ  $\delta = 1,2-1,45$  ppm: două triplete, suprapuse aproape total, corespunzătoare, în cei doi izomeri, protonilor metilici -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

ⓑ  $\delta = 1,46$  ppm și  $\delta = 1,54$  ppm: două singlete datorate protonilor

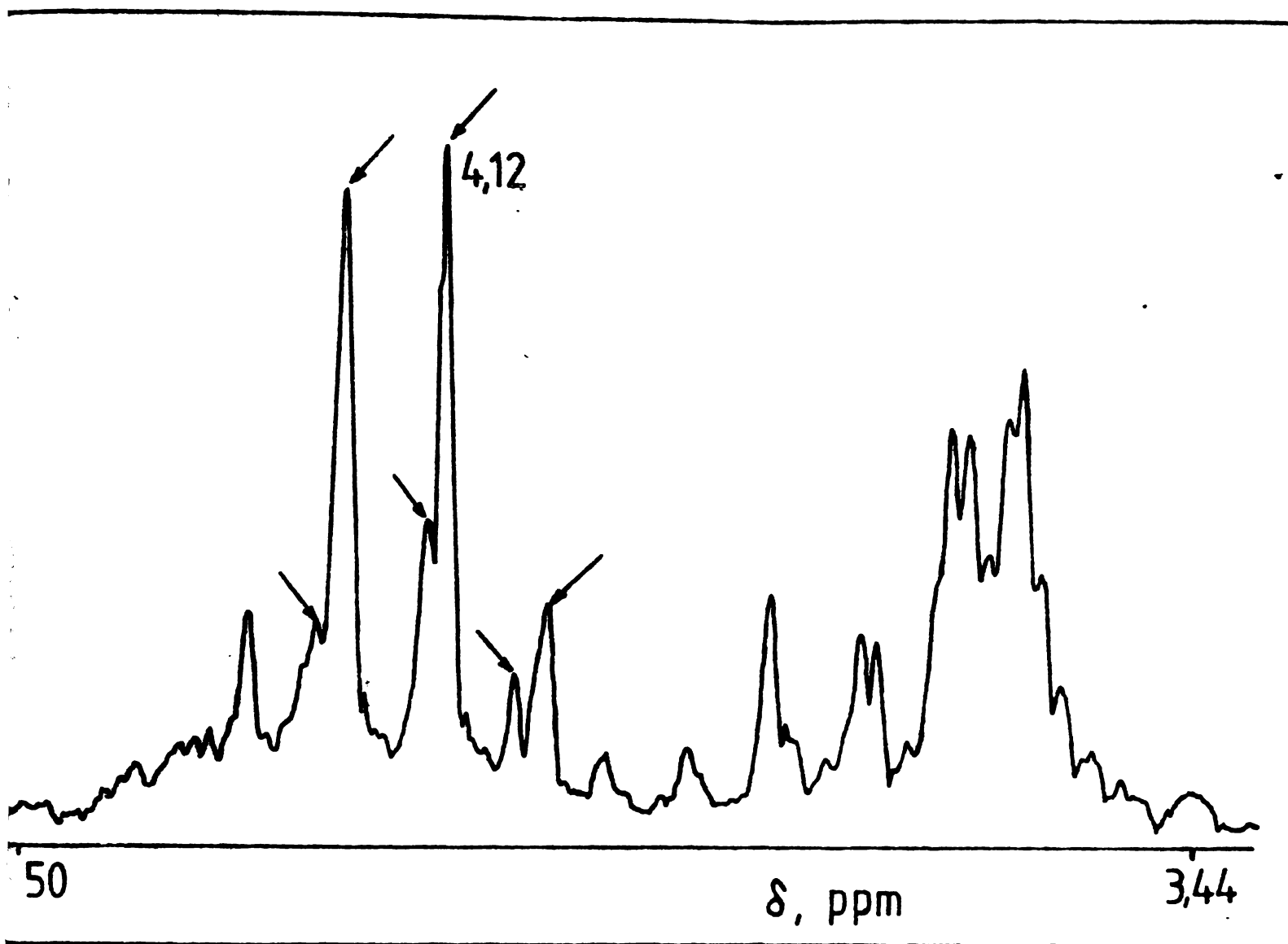


Fig. 64. Regiunea ABCDE (suprapusă cu tripletul  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) în spectrul RMP al compusului **16**.

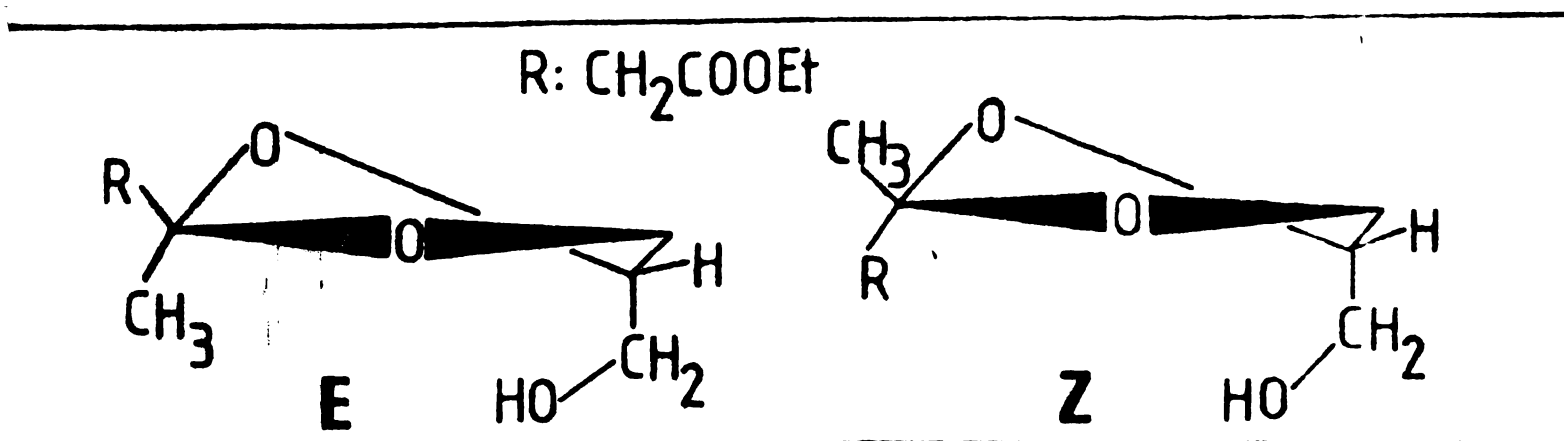


Fig. 65. Diastereoizomeria 2-metil-2-carboxietil-1,3-dioxolanului (**16**).

apare ca favorizată energetic, dar afirmația este tributară unor rețineri: deși formată dintr-un număr relativ mare de atomi, grupa carbetoximetil se poate aranja în spațiu înspre exteriorul ciclului, astfel încât repulsiile sterice să se diminueze pînă în situația ca grupa în ansamblu să prezinte aproximativ aceeași energie conformațională ca și o grupă metil. Totuși, o orientare pseudoaxială a grupei carbetoximetil conduce la repulsii destul de evidente în raport cu grupa hidroximetil axială.

Spre deosebire de compușii discutați mai sus, compușii **13** și **15** nu pot constitui amestecuri de diastereozomeri. Analiza succintă a spectrelor RMP confirmă acest lucru.

Spectrul compusului **13** (formula la pag.102) prezintă următoarele regiuni:

- Ⓐ  $\delta = 0,81 - 1,10$  ppm: triplet ( $\delta = 0,97$  ppm) datorat protonilor metilici din restul butilic,  $-O-(CH_2)_3CH_3$ ;
- Ⓑ  $\delta = 1,18 - 1,82$  ppm: multiplet al protonilor alilenici centrali din restul butilic,  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ . Tot aici ( $\delta = 1,46$  ppm) apare un singlet datorat protonilor metilici C(2)- $CH_3$ .
- Ⓒ  $\delta = 2,54$  ppm: singlet al protonilor metilici C(2)- $CH_2COO$ ;
- Ⓓ  $\delta = 3,87 - 4,22$  ppm: multiplet complex datorat protonilor parțial suprapuse:

-un singlet aproximativ ( $\delta = 3,94$  ppm), care prezintă ceea ce este observabil dintr-un cuplaj de tip AA'BB' datorat protonilor C(4) $H_2$ -C(5) $H_2$ . Celelalte semnale ale quartetului respectiv sînt greu sesizabile, avînd intensități mici și fiind parțial mascate de alte semnale din regiune;

-un triplet cu centrul la  $\delta = 4,05$  ppm, datorat protonilor metilici  $-COO-CH_2-$ .

După operațiile de purificare, compusul **15** apare ca fiind un produs unitar, cu un spectru ușor interpretabil din următoarele regiuni:

- Ⓐ  $\delta = 0,87 - 1,15$  ppm: triplet ( $\delta = 0,97$  ppm) datorat protonilor metilici  $-O-(CH_2)_3CH_3$ ;
- Ⓑ  $\delta = 1,15 - 1,34$  ppm: multiplet datorat protonilor alilenici centrali din restul butilic,  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ . Tot aici ( $\delta = 1,47$  ppm) apare un singlet datorat protonilor metilici C(2)- $CH_3$ .
- Ⓒ  $\delta = 1,54 - 1,73$  ppm: multiplet datorat protonilor alilenici  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ . Tot aici, ( $\delta = 1,47$  ppm) apare un singlet datorat protonilor metilici C(2)- $CH_3$ .

Ⓒ  $\delta = 2,56$  ppm: singlet datorat protonilor metilenici  
C(2)-CH<sub>2</sub>COO- ;

Ⓓ  $\delta = 3,37 - 3,87$  ppm: multiplet simetric, aproape identic  
cu cel dat în Fig.30 (pag. 54/55), care reprezintă partea 'A' din  
sistemul X<sub>3</sub>AA'X<sub>3</sub> menționat anterior și corespunde protonilor  
C(4)H-C(5)H ;

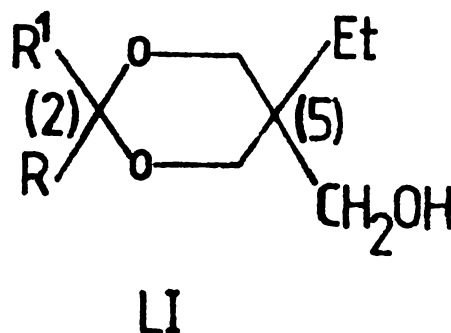
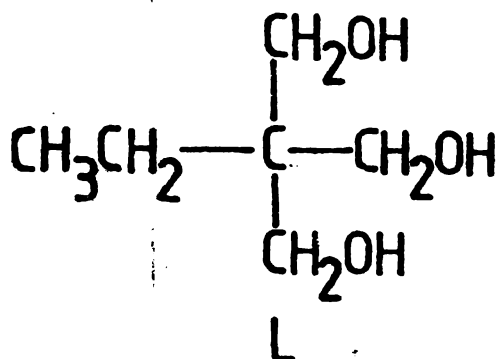
Ⓕ  $\delta = 3,93 - 4,19$  ppm: triplet ( $\delta = 4,06$  ppm) datorat proto-  
nilor metilenici -COO-CH<sub>2</sub>- .

În concluzie, admitînd preferința pentru conformația anti-scaun  
a ciclului 1,3-dioxolanic și bazîndu-ne pe rezultatele obținute în  
§2.1.4, se constată că datele experimentale RMN se corelează bine în  
seria esterilor **13 - 16** atît cu configurațiile deducibile pentru  
diverșii diastereoizomeri, cît și cu orientările normale ale substi-  
tuenților.

## 2.3. Sinteza și caracterizarea unor 1,3-dioxani hidroxilați

### 2.3.1. Aspecte ale acetalizării și cetalizării trimetilolpropanului

Prin reacțiile de (a)cetalizare ciclică la care participă trimetilolpropanul (\*) (L), se formează 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxani (LI). Deși acest triol a devenit acum un produs uzual și ușor



disponibil, cu numeroase utilizări în sinteza organică industrială, au fost raportate relativ puține (a)cetalizări ciclice<sup>62, 121, 655-659</sup>. În general, aceste reacții nu prezintă dificultăți; ca și catalizatori, se folosesc acizii obișnuiți (acid clorhidric<sup>62</sup>, acid sulfuric<sup>657</sup>, acid p-toluensulfonic<sup>62, 122, 658</sup>), în solvenți inert, cu sau fără eliminarea azeotropică a apei formată în reacție. În astfel de condiții, s-au realizat reacțiile trimetilolpropanului cu: aldehide saturate<sup>62, 659</sup>, nesaturate<sup>62, 658</sup> și aromatice<sup>62, 656, 657</sup>, estere saturate<sup>122, 655, 656</sup> și aromatice<sup>122</sup>, precum și cu β-cetocester<sup>122</sup>.

### 2.3.2. 5-Etil-5-hidroximetil-1,3-dioxani. Sinteza și caracterizare

#### 2.3.2.1. Sinteza unor 1,3-dioxani din trimetilolpropan și compusi carbonilici

Compușii **17-23** au fost sintetizați prin (a)cetalizarea unor compusi carbonilici cu trimetilolpropanul. Caracterizarea lor este dată în Tab.26 (pag.112/113).

În timp ce compușii **19-23** au putut fi obținuți urmându-se un procedeu general (v. "Partea experimentală") care a presupus: exces de triol, solvent inert (benzen sau toluen), acid p-toluensulfonic (catalizator) și eliminarea continuă ca azeotrop a apei formată în reacție, compușii **17** și **18** au necesitat metode particulare. Astfel, pentru obținerea compusului **17** (v. formulele la pag.113), s-a

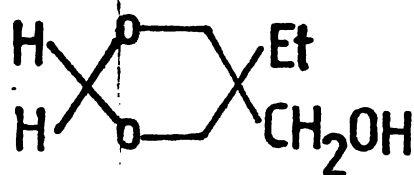
\* Denumiri raționale: 1,1,1-tris(hidroximetil)-propan sau 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol.

Tab. 26. Caracterizarea 5-etil-5-hidroxi-1,3-dioxanilor sintetizați. Proprietăți și analize.

n-	Ran- da- ment %(b)	P.f. °C/mmHg	n <sub>D</sub> <sup>25(c)</sup>	d <sub>4</sub> <sup>25</sup> g/cc(d)	Analiză elementară		Masă moleculară		Indice de hidroxil,			
					găsit(e) %C	%H	calculat %C	%H	experim. (f)	calculată	mg KOH/g găsit(g)	calculat
7	71,4	107-108/8-9	1,4588	1,0952	55,74	9,81	57,51	9,65	145,2±1,5	146,187	384,6	383,82
8	58,6	86,5-87/3 88,5-91/4-5	1,4551	1,0315	62,10	10,86	62,04	10,41	172,0±3,5	174,241	321,7	322,02
9	86,5	134-6/13 107-108/4-5	1,4550	1,0115	63,46	11,02	63,79	10,70	186,6±3,8	188,268	299,7	298,03
20	5,2	114-5/4-5	1,4591	1,0210	64,00	11,24	63,79	10,70	185,8±3,7	188,268	297,6	298,03
21	5,7	119,5-20/5 124,2-25/7-8	1,4590	1,0210	65,12	11,30	65,20	10,27	204,1±4,0	202,295	280,2	277,30
22	5,7	116-2/3-5	1,4591	1,0200	65,54	11,30	65,30	10,96	201,5±3,9	202,295	279,5	277,16
23	5,7	119,5-22/5 124-3/5	1,4591	1,0210	66,70	11,30	66,30	11,10	212,7±4,5	216,322	259,8	259,50

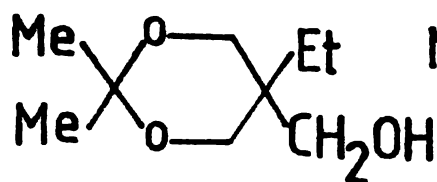
Tab. 26. (Continuare: observații la tabel).

- (a) Formulele compuşilor sînt date la pag.113.
- (b) Sînt calculate după toate operațiile de purificare și reprezentă valorile maxime obținute în fiecare serie de sinteze.
- (c) Refractometru Abbe (VEB Zeiss Jena), la  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .
- (d) Picnometru (10 cc) cu termometru; media a 2 determinări la  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .
- (e) Aparat Perkin-Elmer Model 240B cu calculator programabil Tektronix Model 31.
- (f) v. "Partea experimentală".
- (g) Media a 4 determinări; v. "Partea experimentală".
- (h) Se raportează<sup>62</sup>: p.f. 124-5/15;  $n_D^{20}=1,4622$ ;  $d^{20}=1,1006$ ; rand. 83,4%.
- (i) Se raportează<sup>122</sup>: p.f. 90-92/0,6; rand. 75%.
- (j) Se raportează: ref.<sup>62</sup>: p.f. 138-140/18;  $n_D^{20}=1,4561$ ;  $d^{20}=1,0236$ ; rand. 88,5%; ref.<sup>659</sup>:  $n_D^{20}=1,4561$ ;  $d_4^{20}=1,0163$ .
- (k) Se raportează<sup>122</sup>: p.f. 94/0,6; rand. 69%.
- (l) Se raportează<sup>122</sup>: p.f. 95-6/0,5 ; rand. 75%.



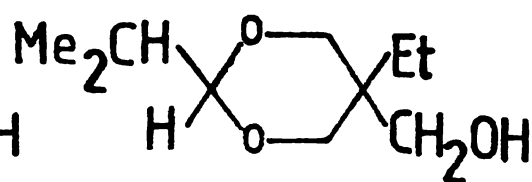
17

5-etil-5-hidroxi-  
metil-1,3-dioxan



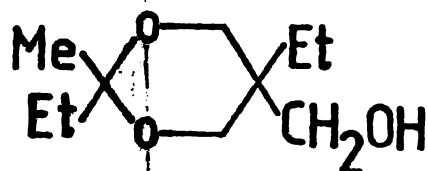
18

2,2-dimetil-5-etil-5-  
hidroximetil-1,3-  
dioxan



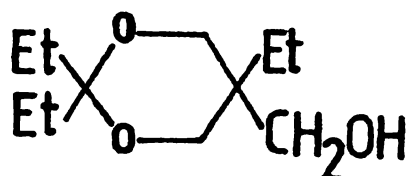
19

2-izopropil-5-etil-  
5-hidroxi-  
metil-1,3-  
dioxan



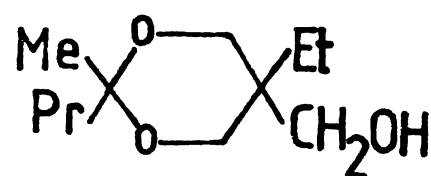
20

2-metil-2,5-di-  
etil-5-hidroxi-  
metil-1,3-  
dioxan



21

2,2,5-tri-  
etil-5-hidroxi-  
metil-1,3-  
dioxan



22

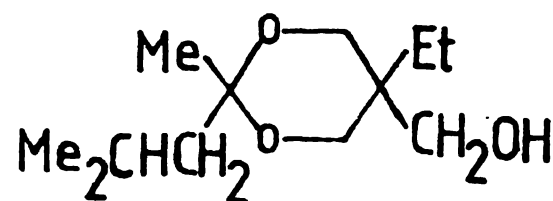
2-metil-2-propil-  
5-etil-5-hidroxi-  
metil-1,3-  
dioxan

reacționat paraformaldehida (în exces) cu trimetilolpropanul în prezența acidului sulfuric, fără solvent. Amestecul s-a menținut timp mai îndelungat la reflux total, după care au urmat operațiile de prelucrare. Probleme mai dificile a prezentat sinteza compusului **18**; volatilitatea prea mare a acetonei

a determinat folosirea unei cantități foarte mari de acetonă pentru a scoate o cantitate acceptabilă din apa de reacție în timpul sintezei. Reacția s-a realizat în toluen, introducându-se treptat acetona (de preferință la fundul balonului de reacție<sup>136</sup>), într-un exces molar de 2-2,5 ori față de trimetilolpropan. Sînt necesare durate destul de mari și, de obicei, se poate scoate doar aprox. 65% din apa care se poate forma în reacție, după care reacția devine prea lentă, iar tendința principală este pierderea acetonei din sistem.

### 2.3.2.2. Spectre de vibrație-rotatie

Spectrele 1,3-dioxanilor sintetizați au fost înregistrate cu un aparat Specord 71 IR, în film lichid (geamuri NaCl). În Tab.27 (pag.114) se dau benzile caracteristice amprentei eter-(a)etalice 900-1200 cm<sup>-1</sup>. Se constată că această regiune este bogată în benzi (8-9 benzi) și apare ca foarte specifică pentru acești compuși, cum era de așteptat (v. §2.1.3).



23

2-metil-2-izobutil-5-  
etil-5-hidroxi-  
metil-1,3-  
dioxan



Tab. 27. Frecvențele benzilor caracteristice din regiunea 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ , datorate vibrațiilor C-O-C-O-C, în spectrele compuşilor **17-23**.

Compus <sup>(a)</sup>	Benzi caracteristice <sup>(b)</sup> , $\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$
<b>17</b> <sup>(c)</sup>	920 i ; 950 s ; 980 s ; 1020 i ; 1040 m,u ; 1090 m ; 1130 s,u ; 1150 fi ; 1180 s,u.
<b>18</b>	930 s ; 950 fs ; 980 s ; 1020 m,u ; 1050 fi ; 1085 fi ; 1160 i ; 1180 m,u ; 1200 fi.
<b>19</b>	920 i ; 950 i ; 965 m ; 1010 m,u ; 1030 fi ; 1100 fi ; 1140 i ; 1160 i,u ; 1180 m.
<b>20</b>	940 s ; 970 m ; 980 m ; 1026-1053 fi,l ; 1080 fi ; 1120 fi ; 1140 i,u ; 1180 fi.
<b>21</b>	907 i ; 934 s ; 967 s ; 1013 s,u ; 1034 i ; 1093 fi ; 1127 m ; 1160 m ; 1187 m.
<b>22</b>	905 m ; 940 s ; 980 m ; 1020 m,u ; 1047 i ; 1097 fi ; 1133 i ; 1180 i ; 1190 i,u.
<b>23</b>	913 s ; 947 fs ; 980 s ; 1018 m,u ; 1040 i ; 1094 fi ; 1133 m ; 1186 m.

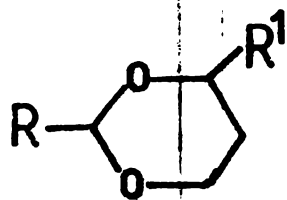
(a) Formulele sînt date la pag.113.

(b) Prescurtările folosite au aceeaşi semnificaţie ca şi cele date în Tab.7, pag.47.

(c) Se raportează<sup>552</sup> benzi la: 920 , 1035 , 1102 şi 1160  $\text{cm}^{-1}$  (soluţie în tetraclorură de carbon, aparat Markin-Elmer 21).

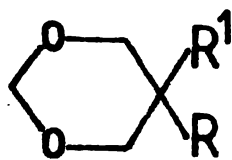
Identificarea benzii corespunzătoare vibrației de valență  $\nu_{\text{C-OH}}$  devine foarte dificilă din cauza acestei abundențe de benzi. În alcoolii primari, banda  $\nu_{\text{C-OH}}$  este situată în regiunea 1030-1070  $\text{cm}^{-1}$ ; ținînd seama de faptul că legătura C-O este deosebit de sensibilă la efecte stereo-electronice, este posibil ca, în 1,3-dioxanii studiați, banda să sufere modificări ale poziției. Banda care apare la 1010-1020  $\text{cm}^{-1}$  (în compusul **20** nu este sesizabilă) ar putea totuși să fie oarecând a frecvenței prea mică spre a putea fi atribuită acestei vibrații. Pot fi luate în considerare benzile situate la 1030-1050 și 1080-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Faptul că asemenea benzi apar și în 1,3-dioxani care nu conțin grupe hidroxil, cum sînt<sup>552,553</sup>: LI (1038 și 1092  $\text{cm}^{-1}$ ), LII (1038 și 1100

$\text{cm}^{-1}$ ), LIV (1032 și 1100  $\text{cm}^{-1}$ ), LV (1043 și 1082  $\text{cm}^{-1}$ ) și LVI (1041 și 1092  $\text{cm}^{-1}$ ), exclude posibilitatea atribuirii lor vibrației  $\nu_{\text{C-OH}}$ , indicînd că sînt de fapt benzi specifice ampretei. În trei dintre



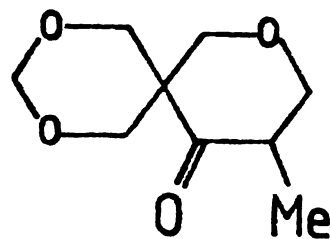
LII:  $R=H, R^1=Me$

LV:  $R=R^1=Me$



LIII:  $R=R^1=Me$

LIV:  $R=Me, R^1=Et$



LVI

compuşii studiați (**19**, **21** și **23**), benzile situate, respectiv, la: 1060 (f), 1053 (i) și 1055 (i,u)  $\text{cm}^{-1}$  se datorează cu mare probabilitate vibrației  $\nu_{\text{C-OH}}$ . În ceilalți compuşii, benzile corespunzătoare sînt evident acoperite de ampreta eter-(a)cetalică.

Ledwoch<sup>552</sup> a arătat prezența aproape regulată în spectrele 1,3-dioxanilor a unor benzi în regiunea 2720-2795  $\text{cm}^{-1}$ , a căror natură nu o explică. În spectrele 1,3-dioxanilor studiați ulterior<sup>553</sup>, această regiune nu a mai fost discutată. În cadrul compuşilor analizați în această lucrare, au fost evidențiate asemenea benzi (slabe) doar în **17** și **19**, care au poziția C(2) nesubstituită și, respectiv, parțial substituită:

**17**: 2760  $\text{cm}^{-1}$  ; **19**: 2750 și 2770  $\text{cm}^{-1}$ .

Este evident că aceste benzi nu se pot datora decât vibrației de valență  $\nu_{\text{C-H}}$  din secvențele structurale  $\text{OCH}_2\text{O}$  și  $\text{OCHO}$ <sup>560</sup> și este deci firesc să nu apară în ceilalți compuşii analizați, care au poziția C(2) disubstituită (sînt cetali).

În regiunea 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  din spectrele compuşilor **19** și **23** se pune în evidență grupa izopropil prin apariția unei benzi intense la 1173  $\text{cm}^{-1}$  cu umăr la 1140  $\text{cm}^{-1}$ , care sînt foarte specifice acestei grupe<sup>556</sup>.

Celelalte regiuni din spectrele IR ale compuşilor studiați nu prezintă probleme deosebite de interpretare. În afara benzilor datorate vibrațiilor grupelor alchil și a celor metilenice endociclice (care în general se suprapun), se remarcă banda grupii hidroxil asociată intermolecular (v. și §2.3.2.4), la 3430-3460  $\text{cm}^{-1}$  și banda specifică grupei etil (760-785  $\text{cm}^{-1}$ ).

În concluzie, analiza spectrelor IR ale 1,3-dioxanilor sintetizați confirmă structura lor, scoțînd în evidență specificitatea regiunii 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  pentru ciclurile C-O-C-O-C.

2.3.2.3. Analiza prin spectrometria RMP. Aspecte conformaționale

2.3.2.3.1. Considerații asupra stadiului actual al problemei

1,3-Dioxanii au fost intensiv studiați prin spectrometria RMP în scopul elucidării unor aspecte conformaționale (v. și §1.3.2), poate tot atât de mult ca și analogii lor homociclici (ciclohexanul și derivați).

Deși reprezintă sisteme heterociclice simple din punct de vedere stereochemic, 1,3-dioxanii ridică cel puțin o problemă importantă, asupra căreia încă nu s-a ajuns la un consens: în ce măsură numărul, poziția, natura și volumul substituenților determină ca forma "scaun" să nu mai fie adoptată și să se prefere conformații de tip flexibil, ca "vana răsucită" (skew-boat), cum se arată în Fig.66. Actualmente,

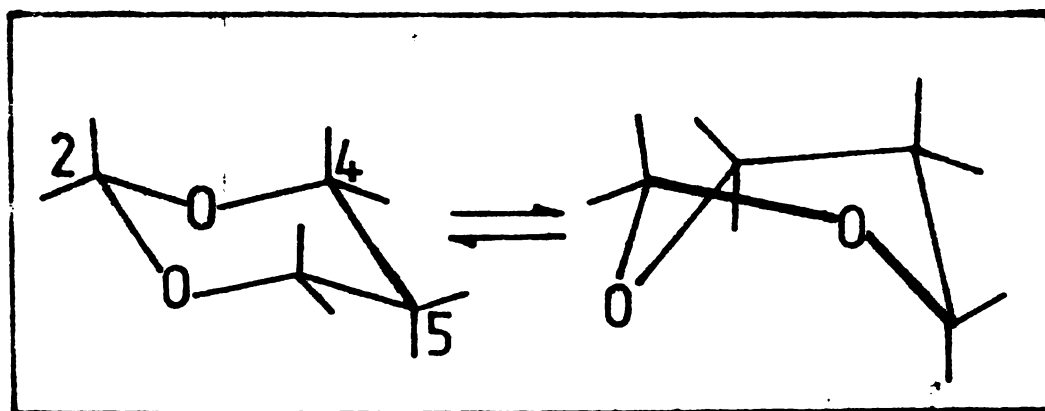


Fig. 66. Conformații "scaun" și "vană răsucită" posibile la 1,3-dioxani.

este bine stabilit faptul că substituția la C(4) și/sau C(6) poate cauza astfel de situații conformaționale<sup>349, 350, 351, 353-365, 374, 661</sup>, deci au fost aduse și contraargumente<sup>371</sup>. O deformare datorată de importanță geometrică

triei mai poate fi provocată și prin substituția la C(2), în special cu substituenți aromatici<sup>349</sup>. Substituția la C(5) nu implică deformări semnificative ale formei de bază "scaun"<sup>347, 366, 379, 388, 394, 421, 424, 426, 662</sup>. Se pare că dubla substituție la C(5) determină totuși o oarecare deformare<sup>394</sup>, dar nu în așa măsură încât să se adopte conformații de tip flexibil (se susține totuși și o astfel de posibilitate în cazul 2-furil-1,3-dioxanilor 5,5-disubstituiți<sup>663</sup>).

Pentru a simplifica expunerea datelor analizei RMP din acest

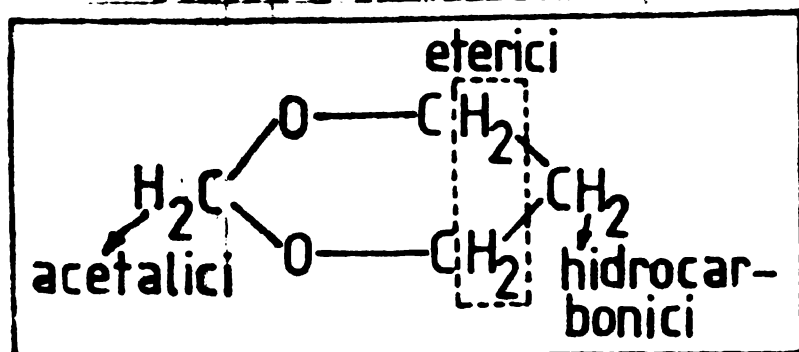


Fig. 67. Denumirea protonilor în 1,3-dioxan (convențională).

numai în compușii **17** și **19**.

capitol, s-a adoptat terminologia propusă de M. L. și M. Noeber<sup>374</sup>, conform căreia protonii din ciclul 1,3-dioxanic s'ar denumesc ca în Fig.67. Este evident că în cazul compușilor **17-23** nu intervin protonii hidrocarbonici iar cei acetaliți se găsesc

2.3.2.3.2. Analiza spectrelor RMP și concluzii asupra conformației 1,3-dioxanilor sintetizați

Spectrele 1,3-dioxanilor studiați au fost efectuate în condițiile date în Tab.28 (pag.117/118).

i. In spectrul compusului **17** (v. formula la pag.113) se observă următoarele regiuni:

Ⓐ  $\delta = 0,72 - 1,50$  ppm. Aici se află un triplet ( $\delta = 0,86$  ppm,  $^3J = 7,5$  Hz), corespunzător protonilor metilici din substituentul C(5)-etil, și un cuartet ( $\delta = 1,34$  ppm,  $^3J = 7,5$  Hz) corespunzător protonilor metilenici din același substituent. Semnalele din cuartet apar lărgite (se observă aproape o despicare propriu zisă), fenomen care nu se poate datora decât unui cuplaj la distanță mare, asupra căruia se va reveni.

Ⓑ  $\delta = 1,88$  ppm: singlet lărgit datorat protonului hidroxilic.

Ⓒ  $\delta = 3,36 - 4,04$  ppm. Această regiune este foarte reprezentativă, aici aflându-se un cuartet de tip AB corespunzător protonilor eterici, care a rezultat prin contopirea a două cuartete AB datorate aceluiași protoni din cele două conformații în echilibru (Fig.68). Aceste două

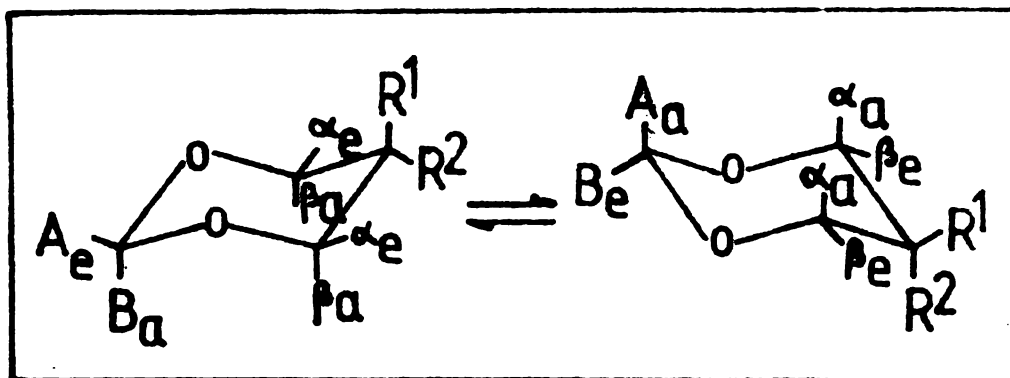


Fig. 68. Echilibrul conformațional în cazul 1,3-dioxanului **17** ( $R^1 = CH_2OH$ ,  $R^2 = Et$ ). In spectrul RMP, la  $T < T_c$  apare un cuartet ( $^2\alpha_e \beta_a$ ) și un cuartet ( $\alpha_a \beta_e$ ), iar la  $T > T_c$  apare un singur cuartet  $[(\alpha, \beta)_a (\alpha, \beta)_e]$ .

cuartete pot fi sesizate numai la temperatură mai mică decât temperatura de coalescență ( $T_c$ )<sup>312,388,394</sup>. Situația descrisă nu este comună tuturor 1,3-dioxanilor C(5)-substituiți; uneori, la  $T > T_c$  nu se poate observa cuartet AB pentru protonii eterici, după cum se va constata mai departe. Probabil că în cazul compusului **17**, dubla substituție la C(5) implică o diferențiere sterică suficientă pentru a face sesizabil cuartetul (protonii implicați sînt bine diferențiați magnetic).

In acord cu datele de literatură<sup>130,349,353,364,374,375,664</sup>, protonilor eterici axiali li se poate atribui deplasarea chimică  $\delta = 3,46$  ppm, iar celor ecuatoriali,  $\delta = 3,90$  ppm. Din spectru (Fig.69, pag.118), se poate măsura direct constanta de cuplaj pentru  $^2J_6 = ^2J_6$ , care trebuie să fie negativă, și pentru care se găsește valoarea

Tab. 28. Condițiile de efectuare a spectrelor RMF ale 1,3-dioxanilor sintetizați și studiați în lucrare.<sup>(a)</sup>

Proba <sup>(b,c)</sup>	Solvent	Concentrație		Temperatura, <sup>o</sup> C	Viteză de înregistrare, Hz/s
		% vol.	mol/l		
<b>17</b> .....	CDCl <sub>3</sub>	2	0,15	25	1
<b>18</b> <sub>1</sub> .....	CCl <sub>4</sub>	5	0,29	25	1
<b>18</b> <sub>2</sub> .....	CCl <sub>4</sub>	3	0,18	diverse	1
<b>18</b> <sub>3</sub> .....	CFCl <sub>3</sub> (3 p.) + CDCl <sub>3</sub> (1 p.)	10	0,59	diverse	1
<b>19</b> <sub>1</sub> .....	CCl <sub>4</sub>	3	0,16	22	1
<b>19</b> <sub>2</sub> <sup>(d)</sup> .....	CDCl <sub>3</sub>	3	0,16	23	1
<b>20</b> .....	CCl <sub>4</sub>	6	0,32	23	1
<b>21</b> <sub>1</sub> .....	CCl <sub>4</sub>	10	0,50	23	0,5
<b>21</b> <sub>2</sub> .....	CCl <sub>4</sub>	6	0,30	diverse	1
<b>22</b> .....	CCl <sub>4</sub>	4	0,20	23	1
<b>23</b> <sub>1</sub> .....	CCl <sub>4</sub>	5	0,23	25	1
<b>23</b> <sub>2</sub> <sup>(e)</sup> .....	CDCl <sub>3</sub>	5	0,23	25	1

(a) Aparat Tesla BS 487 C (80 MHz).

(b) Toate spectrele au fost efectuate cu tetrametilsilan (TMS) ca standard intern.

(c) Formulele sînt date la pag.113.

(d) Acest spectru s-a făcut și cu adaos de Eu(thd)<sub>3</sub>.

(e) Cu adaos de Eu(fod)<sub>3</sub>.

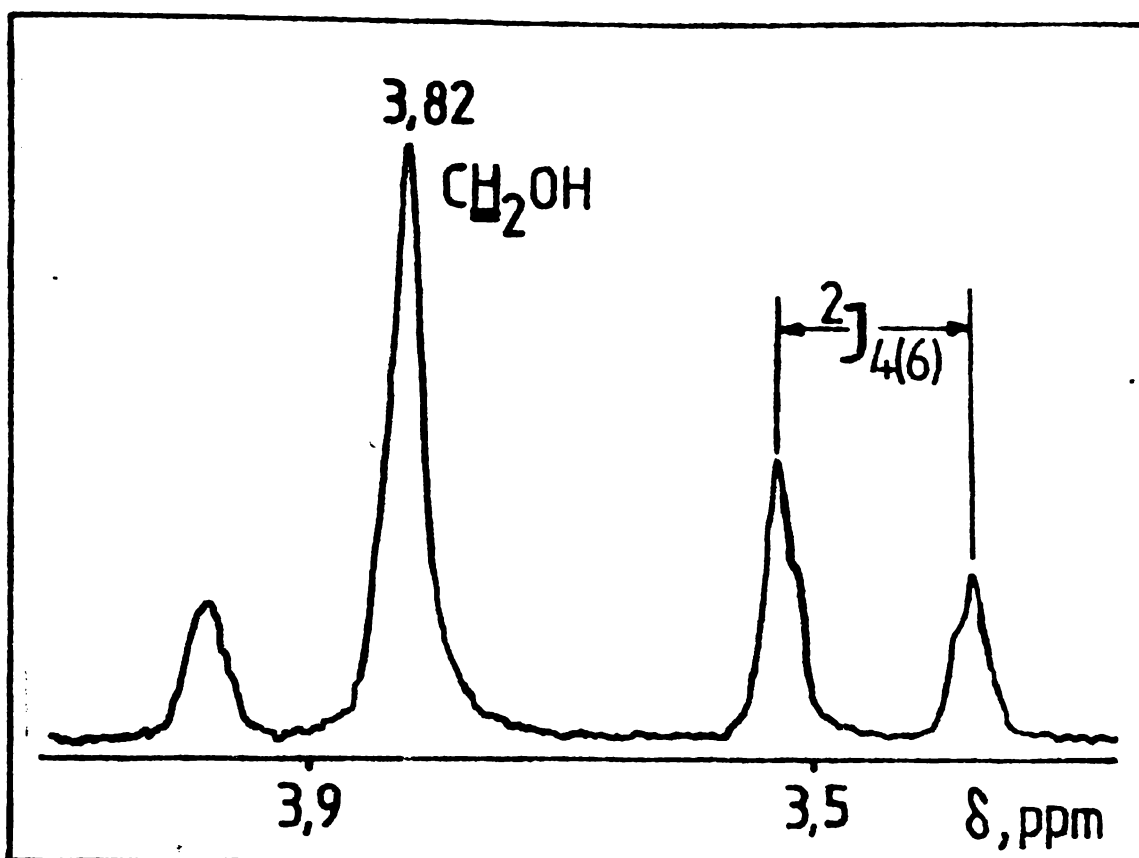
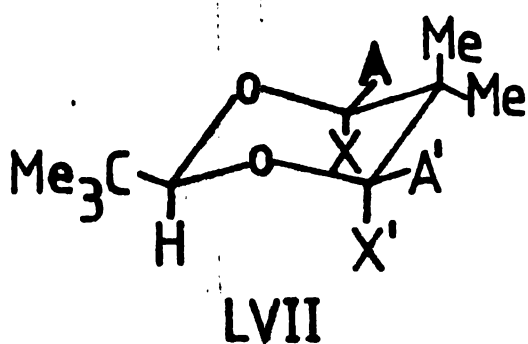


Fig. 69. Regiunea protonilor eterici C(4)H<sub>2</sub>-C(5)-C(6)H<sub>2</sub> în spectrul RMP al 5-etil-5-hidroxiometil-1,3-dioxanului (17). Se observă suprapunerea cu semnalul CH<sub>2</sub>OH.

de -11,7 Hz, normală pentru 1,3-dioxani<sup>130,349,353,364,388,406,414,664</sup>.

După cum se poate constata și din Fig.69, peste unul din semnalele care compun quartetul, se suprapune la  $\delta = 3,82$  ppm semnalul dat de protonii metilenici exociclici CH<sub>2</sub>OH. Un alt fenomen remarcabil este alura evidentă de triplet a fiecărui semnal din quartet (observabilă numai la cele trei semnale neacoperite), ceea ce superează



existența unui cuplaj la distanța mare între protonul ecuatorial de la C(4) și cel de la C(6). Simularea prin calcul, de către Anderson<sup>414</sup>, a unui spectru AA'XX' în compusul LVII, considerându-se pentru J<sub>AX</sub> o valoare absolută de 11,0 Hz, iar pentru celelalte:

${}^4J_{AA'} = 2,5$  Hz,  $J_{AX'} = J_{XX'} = 0$ , a demonstrat

natura de triplet a semnalelor, dovedind astfel existența unui important cuplaj la distanță mare. Pe de altă parte, scindarea observată la semnalele protonilor metilenici C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> poate constitui o indicație pentru un alt cuplaj la distanță mare între acești protoni și protonii metilenici endociclici<sup>94,414</sup>. În 1,3-dioxani au mai fost sesizate și alte cuplaje la distanță mare ( ${}^4J_{2,4}$ ,  ${}^4J_{2,6}$ )<sup>349</sup>, care — în principiu — nu sînt excluse nici în cazul compusului 17, dar punerea lor în evidență necesită rezoluție mai bună a aparatului și, eventual, experimente de dublă iradiere.

Ⓐ  $\delta = 4,60 - 5,07$  ppm. Această regiune corespunde celor doi protoni acetalici (Fig.70) și apare ca un quartet AB, rezultat de asemenea prin contopirea a două quartete corespunzând fiecare unui conformer, care sînt sesizabile numai la  $T < T_c^{394}$ . Din spectru, se pot extrage valori-

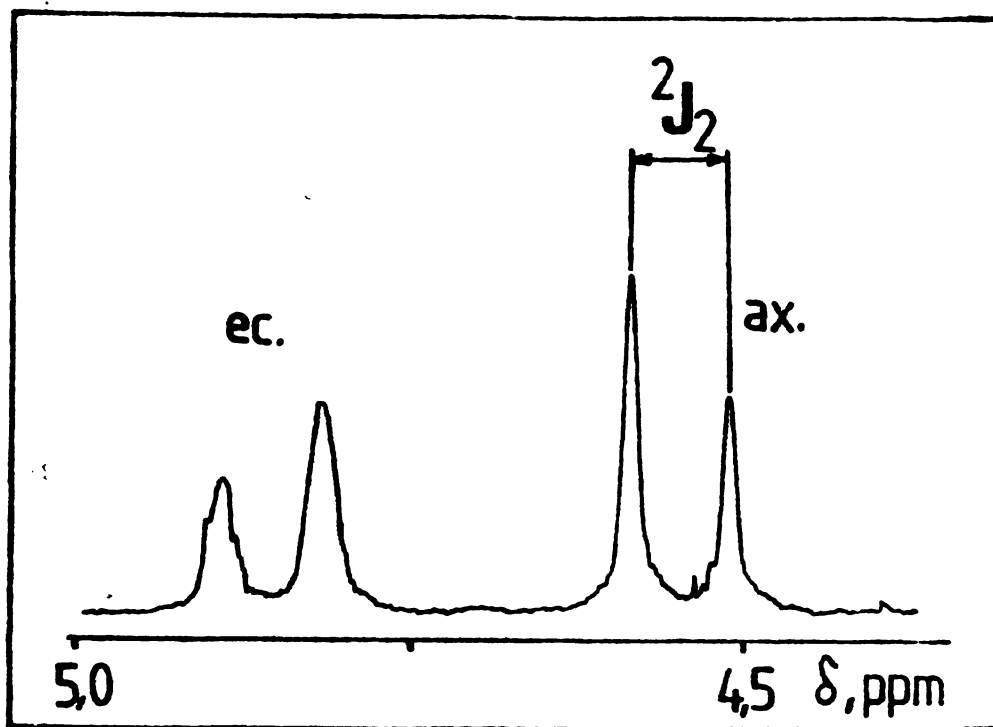


Fig. 70. Quartetul AB dat de protonii acetalici  $C(2)H_2$  în spectrul 5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxanului.

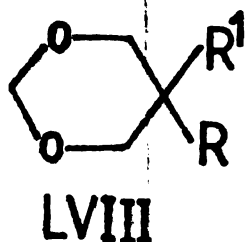
le deplasărilor chimice  $\delta_a = 4,66$  ppm și  $\delta_e = 4,98$  ppm, care concordă cu valorile găsite în general în 1,3-dioxani<sup>349,363,364,374,410,664</sup>. Valoarea absolută a constantei geminale  $^2J_{2a,2e}$ , determinată direct din spectru, este de 5,80 Hz. Constanta este negativă și valoarea ei numerică prezintă o deosebită importanță<sup>124,349,394,397,400</sup>. Anteonis și colab.<sup>400</sup> au arătat că  $J(OCH_2O)$  depinde de gradul de eclipsare a legăturilor de tip  $\sigma(C-H)$ , din secvențele participante la cuplajul geminal, cu orbitalii "p" neparticipanți ai atomilor enociclicii O(1) și O(3), prin așa numitul "efect de paralelism p- $\sigma$ ". Cu cât eclipsarea este mai accentuată, cu atât constanta geminală devine mai pozitivă, deci scade în valoare absolută. Anumite influențe la un nivel mai intim asupra acestei constante, au fost ulterior studiate<sup>4-3</sup>. Substituenții în pozițiile C(4), C(5) și C(6) vor influența valoarea constantei prin efecte stereo-electronice, dar pot provoca, în același timp, și apariția unor geometrii mai mult sau mai puțin deviate de la "scaunul" ideal. În 1,3-dioxanul nesubstituit,  $^2J_{2a,2e} = -6,2$  Hz<sup>349</sup>; în general, valori absolute ale acestei constante cuprinse între 5,8 și 6,5 Hz<sup>364,398</sup> se interpretează prin existența unei forme "scaun" tipice sau aproape neperturbate. Pornind de la aceste date și studiind un număr mare de 1,3-dioxani, Anteonis și colab.<sup>400</sup> au sesizat anumite regularități cu valoare de criteriu ("criteriul  $J(OCH_2O)$ "), conform căruia:

$$^2J = -5,5 \dots -5,8 \text{ Hz indică conformația "bivalete" ;}$$

$^2J = -4,5 \dots -4,8$  Hz indică o conformație "vană" ;

$^2J = -3,4 \dots -3,5$  Hz indică o conformație de tip "semi-scaun" (ca în ciclohexenă).

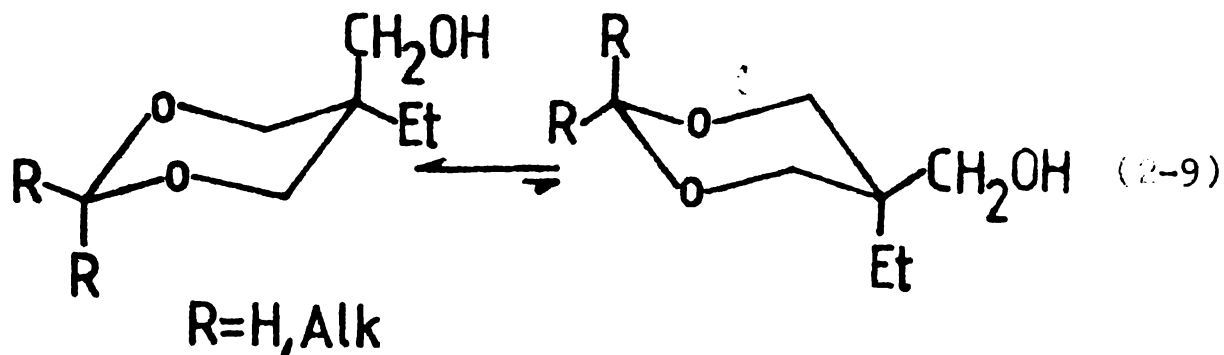
Deși s-a demonstrat că disubstituiția la C(5) reține conformația "scaun"<sup>388</sup>, în 1,3-dioxanii LVIII (R=Me, R<sup>1</sup>=iPr ; R=Et, R<sup>1</sup>=iPr ; R=Et, R<sup>1</sup>=Ph ; R=Pr, R<sup>1</sup>=Ph ; R=Me, R<sup>1</sup>=ciclopentil ; R=Me, R<sup>1</sup>=ciclohexil)



s-au găsit valori ale  $^2J_{2a,2e}$  cuprinse între -5,69 și -5,77 Hz<sup>394</sup>, ceea ce sugerează totuși o oarecare deformare. Valoarea găsită în cazul compusului **17** indică o influență scăzută a substituenților de la C(5) asupra conformației "scaun".

După cum reiese și din datele prezentate la pag.24-25, disubstituiția la C(5) în 1,3-dioxani implică o oarecare stabilitate conformațională, o "rigidizare" a conformației, ceea ce se manifestă și prin diferențierea magnetică a protonilor eterici, astfel încât se observă cuartetul corespunzător lor chiar și la  $T > T_0$ ; acest aspect a fost, de altfel, recomandat<sup>665</sup> ca și criteriu de apreciere a mobilității conformaționale în seriile 1,3-dioxanilor.

Din punct de vedere stereochemic, 1,3-dioxanul **17** nu poate admite diastereoizomeri. Echilibrul conformațional (2-9) este deplasat în



favorizarea conformerului care posedă grupa hidroximetil orientată axial, întrucât s-a demonstrat prin metode de echilibrare<sup>375,379</sup> că energia liberă conformațională a acestui conformer este mai mică cu 0,12-0,27 kcal/mol decât aceea corespunzătoare conformerului cu grupa hidroximetil ecuatorială. Deși abordarea prin metode chimice a echilibrului conformațional și calcularea energiilor conformaționale din astfel de date experimentale prezintă importante riscuri în considerarea valorilor obținute<sup>349</sup>, se pare totuși că preferința grupului hidroximetil la C(5) de a adopta orientarea axială în solvenții uzuali este un fenomen indubitabil, care se întâlnește și la alți substituenți polari și care, cu excepția unor tentative de a-l explica prin efecte electrostatice și de influență a mediului<sup>349,383</sup>, nu a fost încă lămurit.

Cum era de așteptat, grupa C(5)-etil manifestă o preferință pentru orientarea ecuatorială, conformerul respectiv fiind favorizat cu 0,67-0,81 kcal/mol<sup>368,374</sup>.



ii. Spectrul compusului **18** (v. formula la pag.113) prezintă următoarele regiuni, a căror atribuire se confirmă prin intensitățile integrate ale semnalelor (proba **18**<sub>1</sub>, Tab.28, pag.117/118):

Ⓐ  $\delta = 0,62 - 1,48$  ppm. Aici se află tripletul ( $\delta = 0,85$  ppm) datorat protonilor metilici din substituentul C(5)-etil. Cuartetul metilenic C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ( $\delta = 1,29$  ppm) este parțial suprapus cu două singlete, fiecare corespunzând unei grupe metil de la C(2), la  $\delta = 1,32$  ppm și, respectiv, la  $\delta = 1,36$  ppm. Pe baza datelor existente<sup>130,364,374</sup>, se poate atribui grupei metil axiale deplasarea chimică mai mare.

În unii 2,2-dimetil-1,3-dioxani au fost sesizate<sup>130,415</sup> cuplaje la distanță mare între protonii metilici de la C(2), caracterizate prin  $^4J = 0,4-0,6$  Hz. Spectrul compusului studiat nu a relevat acest fenomen, care nu este totuși exclus.

Ⓑ  $\delta = 2,59$  ppm. Singlet lărgit (cu tendință de triplet) corespunzător protonului hidroxilic.

Ⓒ  $\delta = 3,45 - 3,75$  ppm. În această regiune se găsește un singlet ( $\delta = 3,55$  ppm) datorat celor patru protoni eterici de la C(4) și C(6) (Fig.71). Nu se mai poate sesiza un cuartet din cauza faptului că deplasările chimice ale protonilor axiali și ecuatoriali devin aproape egale, lucru determinat de echilibrul conformațional pe care îl rapid pentru scara de timp a RMN. Alte cuvinte, se confirmă mobilitatea conformațională pe care o implică disubstituiția metil-geminală la C(2) (v. p. 114-25); disubstituiția la C(5) nu poate contrabalansa această diminuare a stabilității conformaționale. "Centopir" cuartetelor eterice în singlete poate fi folosită ca și criteriu de apreciere a acestor fenomene.

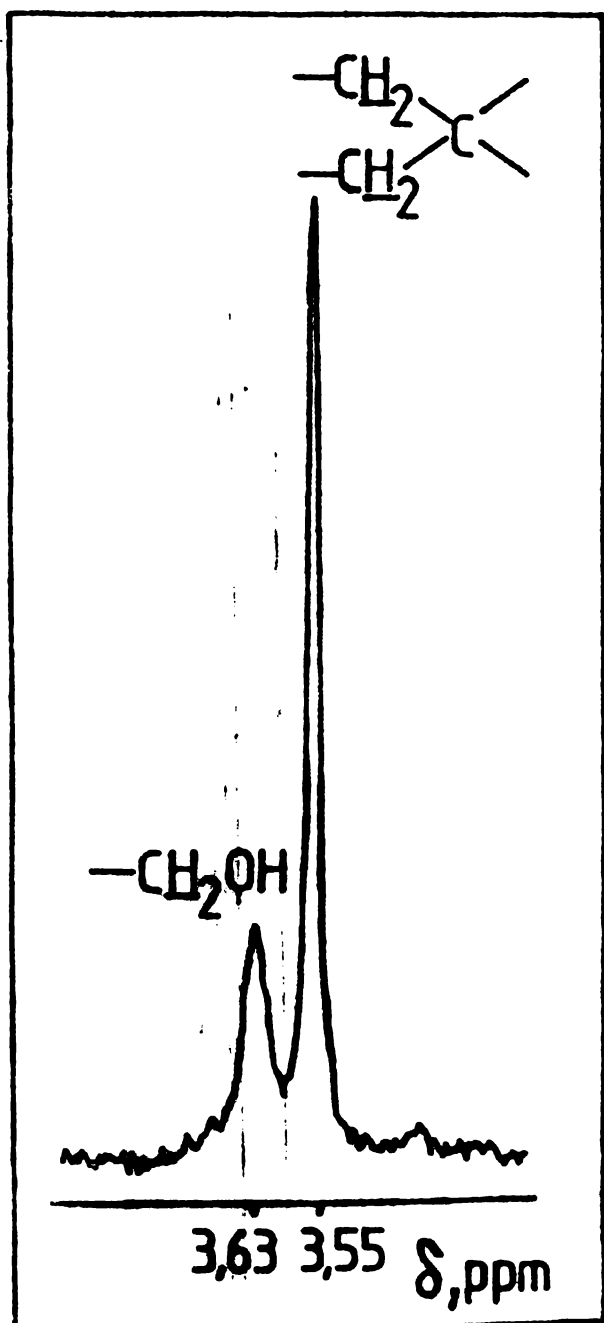
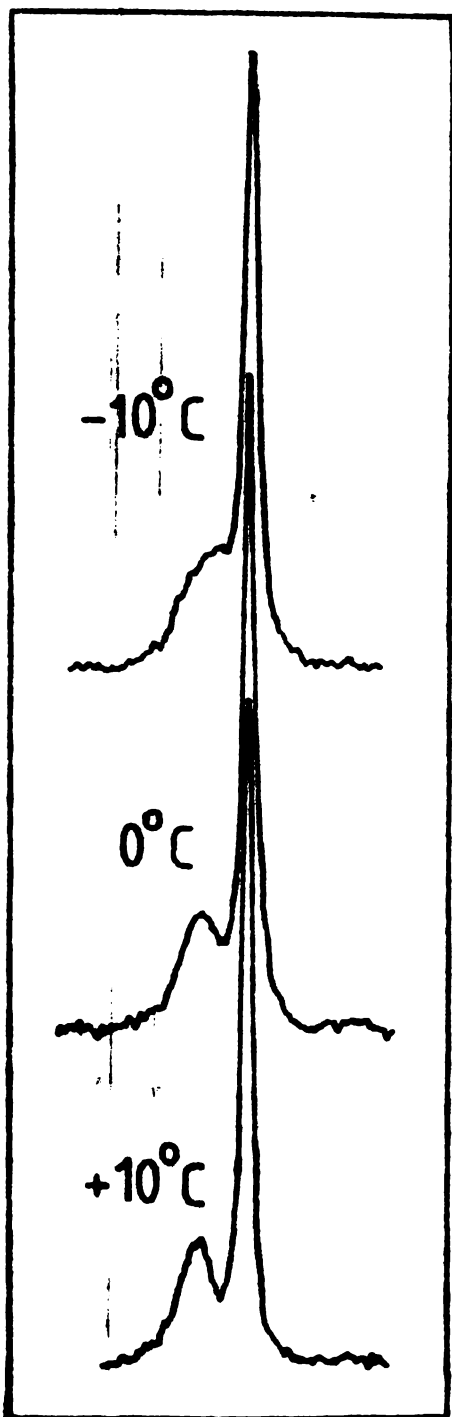
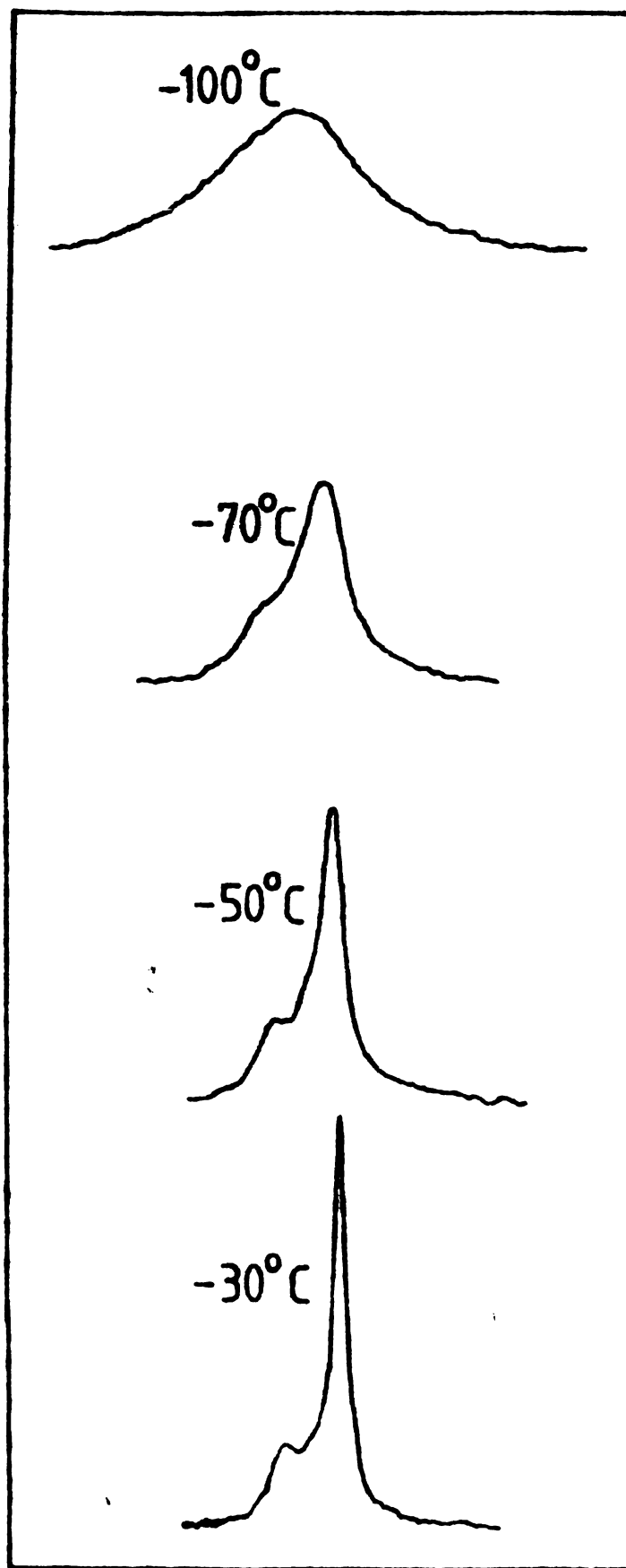


Fig. 71. Semnalele protonilor eterici C(4)H<sub>2</sub>-C(5)-C(6)H<sub>2</sub> și a protonilor metilenici CH<sub>2</sub>OH, în spectrul RMN al 2,2-dimetil-5-etil-5-hidroxietil-1,3-dioxanului (**18**), la 25°C.

Acest singlet este parțial suprapus cu un singlet mai mic ( $\delta = 1,62$  ppm) datorat protonilor metilici din grupa



**Fig. 72.** Efectul scăderii temperaturii asupra semnalelor  $\text{CH}_2\text{OH}$  și  $\text{C}(4,6)\text{H}_2$  în spectrul compusului **18** în tetraclorură de carbon. Se observă lărgirea mai accentuată a semnalelor  $\text{CH}_2\text{OH}$ .



**Fig. 73.** Comportarea semnalelor  $\text{CH}_2\text{OH}$  și  $\text{C}(4,6)\text{H}_2$  în compusul **18** (soluție în  $\text{CFCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ ) la temperaturi scăzute și la încălzire.

hidroximetil. In spectrul pr oei **18**<sub>2</sub> (Fig.72, pag.122) se observă că odată cu scăderea temperaturii, ambele semnale se lărgesc. Singletul  $\text{CH}_2\text{OH}$  manifestă tendință de despicare, fenomen normal avînd în vedere că acești protoni sînt diastereotopici<sup>130</sup> (v. pag.68-69) și că prin scăderea temperaturii rotațiile libere sînt încetinite, astfel că semnalul va face parte dintr-un sistem ABX ( $\text{CH}_A\text{H}_B\text{OH}_X$ ). O lărgire semnificativă a semnalului protonilor eterici se observă abia la temperaturi și mai coborîte, în solvenți adecvați (proba **18**<sub>3</sub>, Fig.73, pag.122). La coalescență, lărgirea ambelor semnale este atît de pronunțată, încît ele se contopesc într-un semnal foarte larg.

Pentru a evidenția natura de cuartet a semnalelor protonilor eterici, s-a folosit  $\text{Eu}(\text{thd})_3$  ca reactiv de deplasare chimică, fiind de așteptat o diferențiere a deplasărilor chimice ale protonilor ecuatoriali față de cei axiali, ca rezultat al complexării cu ionul paramagnetic. La un raport molar între 1,3-dioxan și  $\text{Eu}(\text{thd})_3$  de aprox. 0,4, semnalul protonilor eterici apare sub forma unui cuartet AB (Fig. 74). Se poate sesiza chiar și natura de triplet a fiecărui semnal,

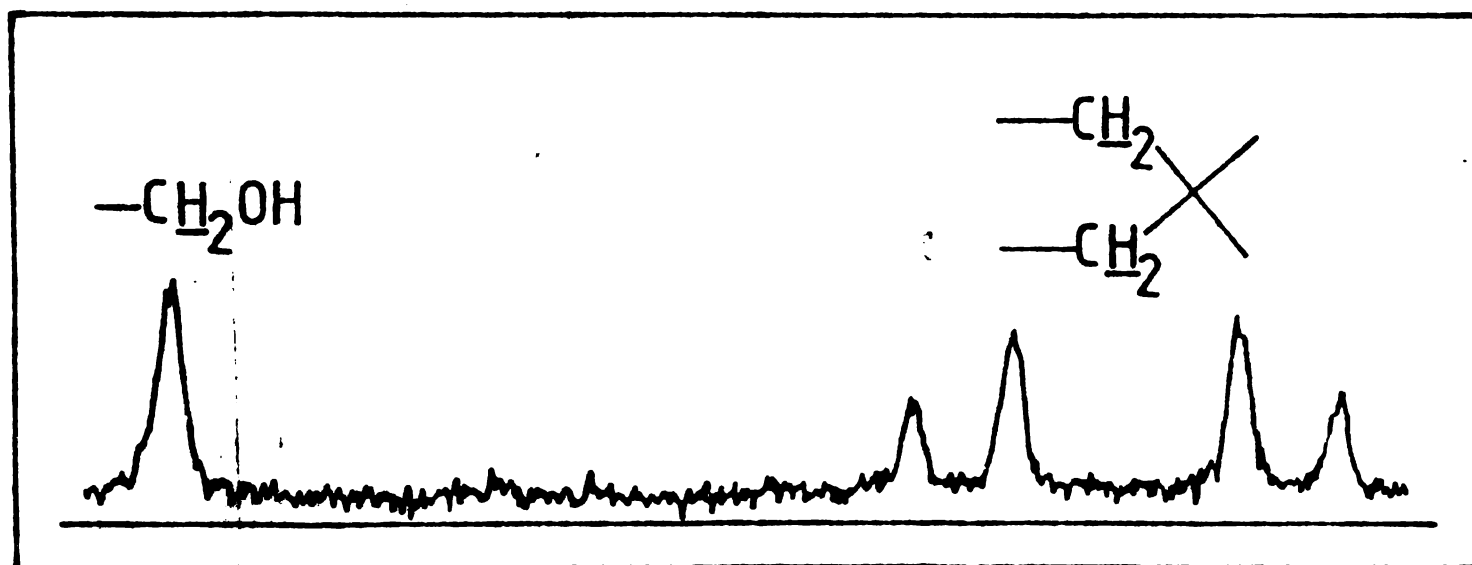


Fig. 74. Deplasarea semnalelor din Fig.71, după adăugarea reactivului de deplasare chimică.

ceea ce constituie o dovadă a cuplajului la distanță mare între protonii ecuatoriali de la C(4) și C(6).

Din spectrul înregistrat după adăugarea reactivului de deplasare chimică, se poate extrage direct valoarea  ${}^2J_4 = {}^2J_6 = -12,0$  Hz.

Ca și compusul anterior discutat, nici **18** nu prezintă fenomenul de diastereozomerie. In baza celor expuse la pag.120, echilibrul conformațional (2-9) este deplasat în favoarea conformerului cu grupa hidroximetil axială.

iii. Din punct de vedere structural, și implicit, stereochimic, o situație asemănătoare se întâlnește în compusul **21** (v. Fig. 10 la pag.113). Spectrul acestui 1,3-dioxan conține următoarele regiuni:

Ⓐ  $\delta = 0,56 - 1,91$  ppm. Constituie o regiune bogată în semnale, în care se disting, cu o oarecare dificultate, trei triplete parțial suprapuse, corespunzând protonilor metilici din cele trei grupe etil, caracterizate prin  $^3J = 7,5$  Hz. Tripletul cu  $\delta = 0,83$  ppm se atribuie protonilor C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; tripletul cu  $\delta = 0,81$  ppm se poate atribui protonilor metilici din grupa C(2)-etil ecuatorială, iar cel cu  $\delta = 0,86$  ppm, acelorași protoni din grupa C(2)-etil axială. Dintre cele trei quartete ( $^3J = 7,5$  Hz) metilenice (Fig.75), unul ( $\delta = 1,27$  ppm)

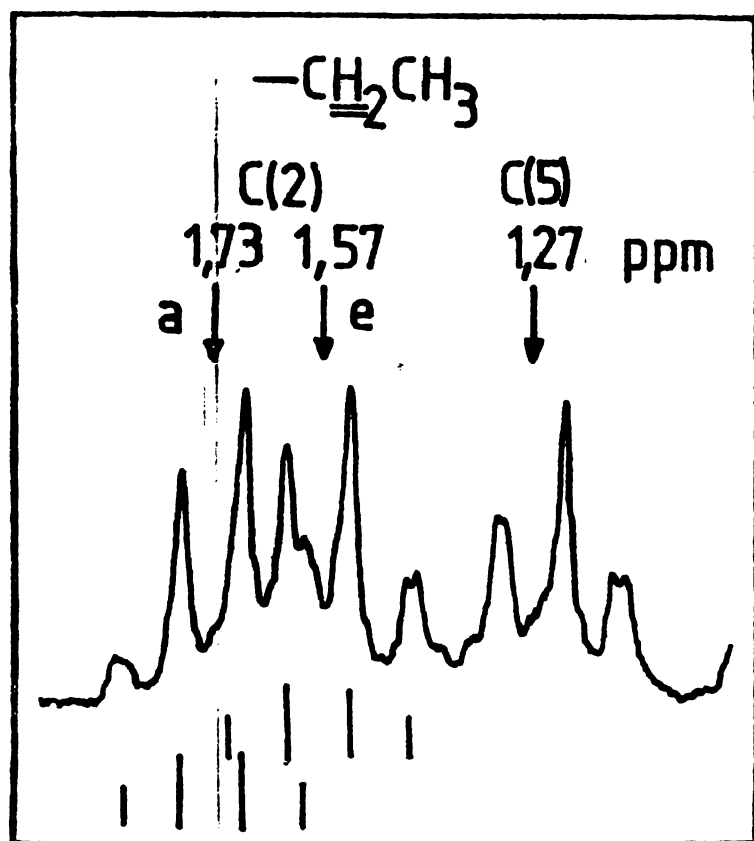


Fig. 75. Quartetele metilenice în 2,2,5-triethyl-5-hidroximetil-1,3-dioxan (**21**).

este bine evidențiat și corespunde protonilor C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Fiecare din semnalele ce îl compun este scindat, ceea ce indică prezența unui cuplaj la distanță mare între acești protoni și protonii eterici de la C(4) și C(6). Celelalte două quartete, parțial suprapuse, aflate la câmpuri mai joase, se datorcă protonilor metilenici din grupăle C(2)-etil, la  $\delta = 1,57$  ppm pentru grupa ecuatorială și la  $\delta = 1,73$  ppm pentru grupa axială.

Ⓑ  $\delta = 3,05$  ppm reprezintă un singlet lărgit datorat protonului hidroxilic.

Ⓒ  $\delta = 3,32 - 3,70$  ppm. Regiunea prezintă o mare asemănare cu cea corespunzătoare din compusul **18**, fiind constituită din două singlete, unul datorat protonilor eterici ( $\delta = 3,52$  ppm), iar celălalt protonilor metilenici CH<sub>2</sub>OH ( $\delta = 3,59$  ppm). La o examinare mai atentă a acestei regiuni, în spectrul extins (proba **21**<sub>1</sub>, probus distilat, v. Tab.28, pag.117/118), se poate observa că semnalul protonilor eterici este în realitate un quartet, care are liniile centrale practic suprapuse și foarte intense, iar cele exterioare puțin intense ( $^2J = -12,0$  Hz) (v. Fig.76, pag.125); fenomenul este caracteristic în cazul sistemelor AB în care protonii implicați în cuplaj prezintă deplasări chimice foarte apropiate<sup>581</sup>. Este foarte plauzibil ca acest fenomen să intervină și în cazul compusului **18**, înă probabil că sesizarea sa a fost mai dificilă din cauza intensității prea mici a liniilor exterioare din quartetul respectiv.

Efectul scăderii temperaturii asupra acestei regiuni din spectrul RMP reiese din Fig.77 (proba **21**<sub>2</sub>, v. Tab.28, pag.117/118), fiind cel așteptat.

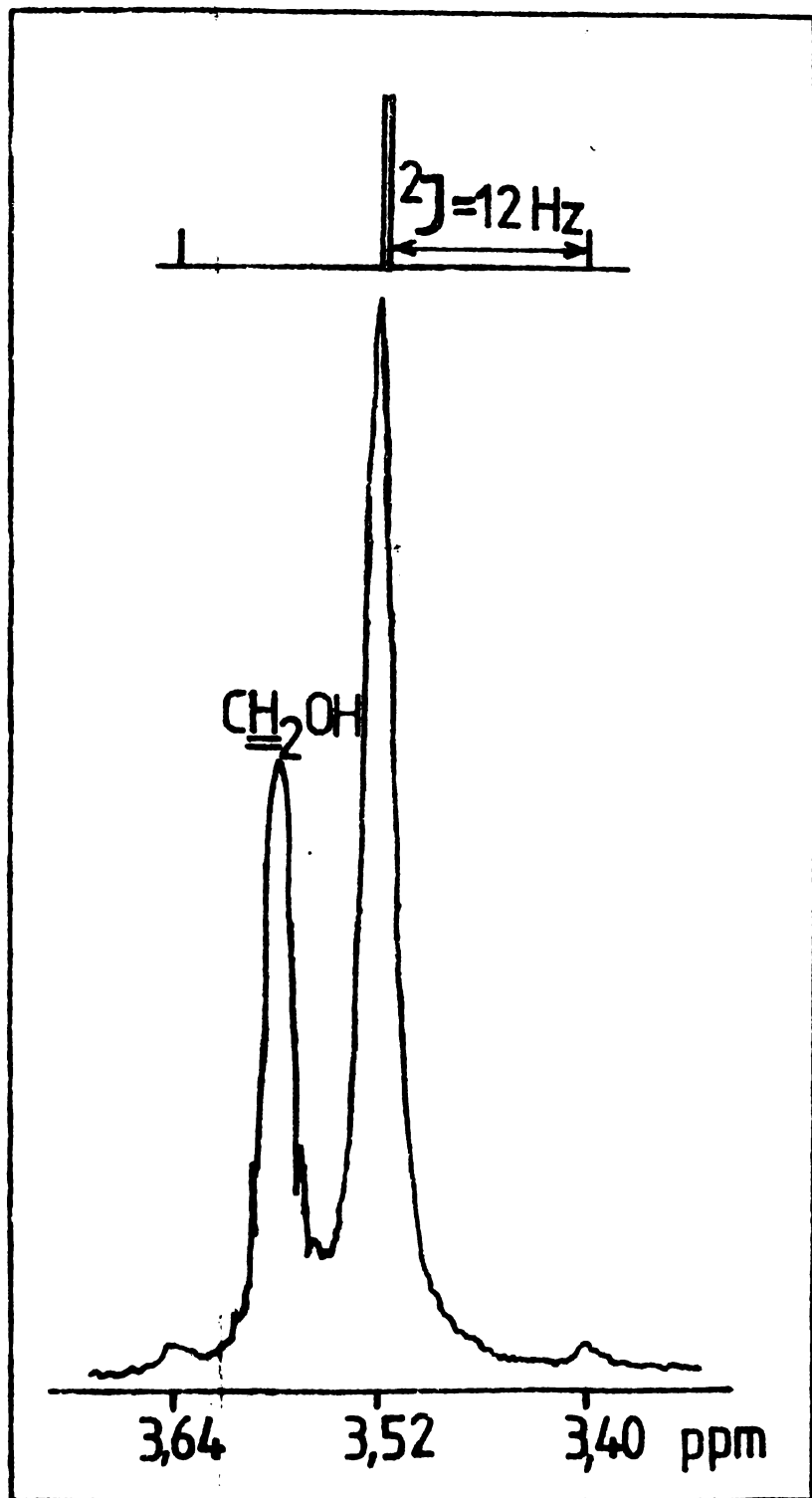


Fig. 76. Semnalele protonilor eterici C(4)H<sub>2</sub>-C(5)-C(6)H<sub>2</sub> și a protonului metilenic CH<sub>2</sub>OH în spectrul RMP al compusului **21**, la 23°C.

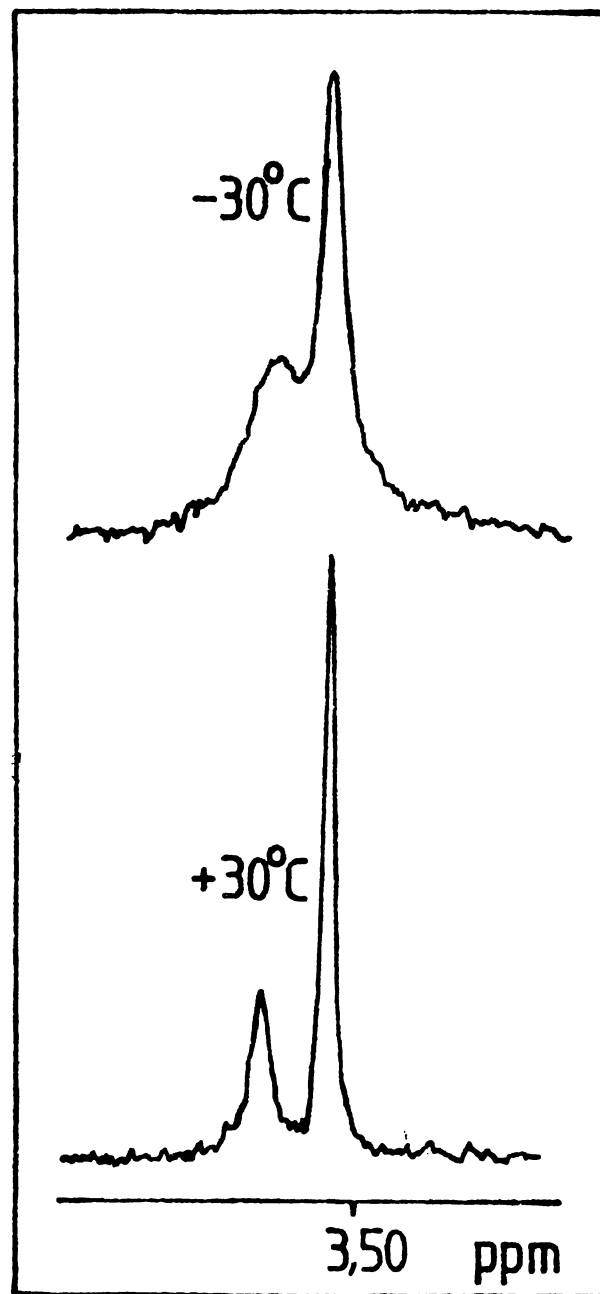


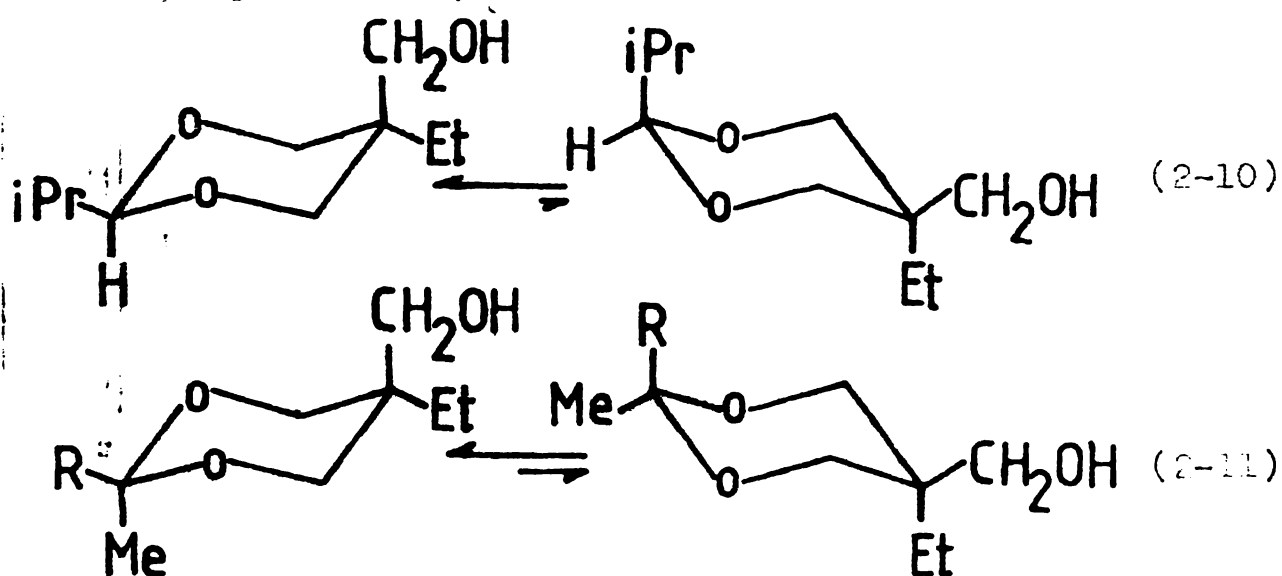
Fig. 77. Efectul scăderii temperaturii asupra semnalelor C(4,6)H<sub>2</sub> și CH<sub>2</sub>OH în spectrul compusului **21**.

iv. Ceilalți 1,3-dioxani studiați în capitolul prezent sînt fiecare amestecuri a doi diastereoizomeri, a căror configurații se pot preciza pe baza următoarelor date existente în literatură<sup>349</sup>:

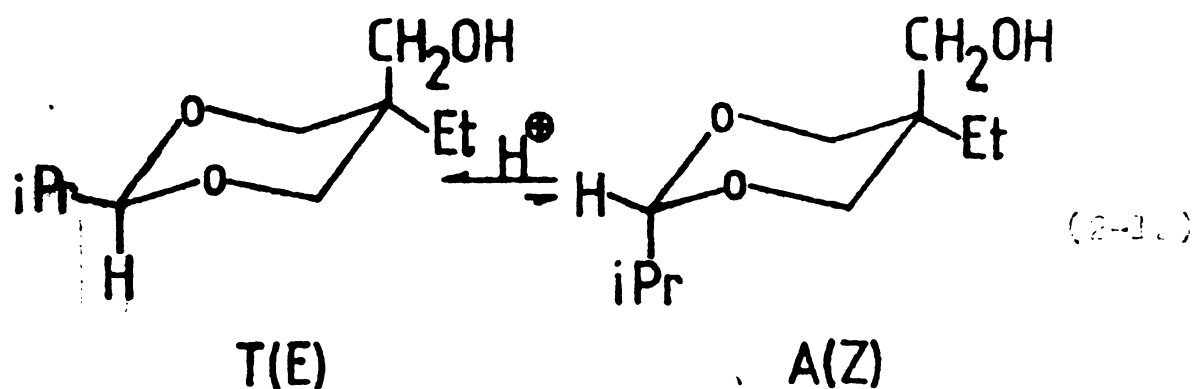
- grupa izopropil la C(2) manifestă o preferință de 4,15-4,17 kcal/mol<sup>377,379</sup> pentru orientarea ecuatorială;

- în 1,3-dioxanii 2-metil-2-alkil substituiți, grupele etil, n-propil și izobutil manifestă preferință pentru orientarea ecuatorială, exprimată prin următoarele energii conformaționale respective: 0,29-0,41 ; 0,30 și 0,40-0,47 kcal/mol<sup>359,382</sup>.

Ponderea nesemnificativă (**19**) sau mai redusă (**20,22,23**) în echilibrele conformaționale (2-10) și (2-11) a conformerilor cu grupele izopropil, etil, n-propil și izobutil orientate axial apare deci plauzibilă.

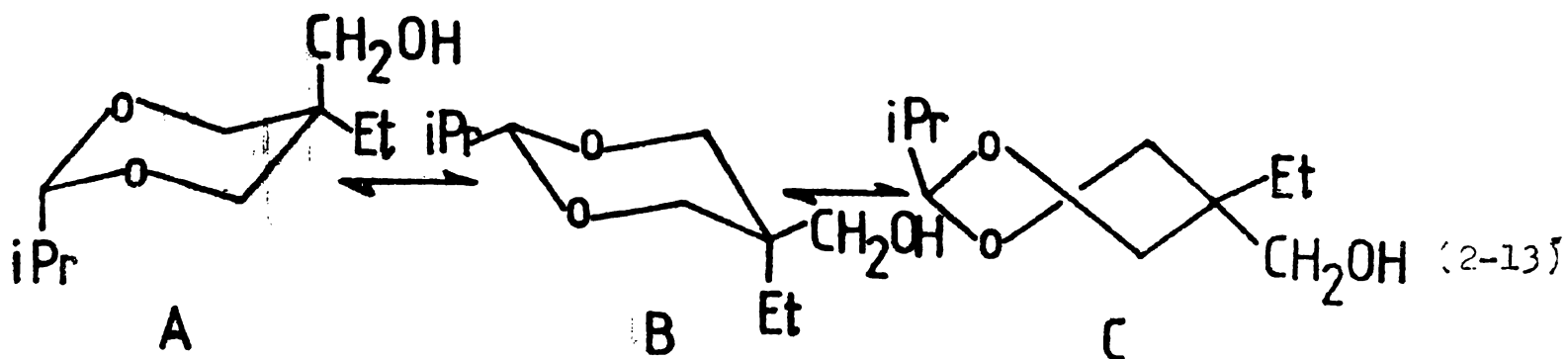


Diastereoizomeria acestor 1,3-dioxani ridică unele probleme. 1,3-Dioxanii, ca toți (a)cetalii, prezintă un centru asimilabil la atomul endociclic C(2)<sup>349</sup>. Desemnând diastereoizomerii T și E în funcție de situația reciprocă a grupelor C(2)-alkil și C(4)-etil, echilibrul conformațional (2-12), care este o epimerizare ușor realizabilă cu acizi Lewis<sup>374</sup> sau acid trifluoroacetic (nivelul lui Robinson<sup>368</sup>), implică firesc, de exemplu în compusul **19**, existanța reoizomerii



"T" și "A", fără a avea loc o inversie "scara-scara". Conotația "T" indicată pentru izomerul E prezintă o stabilitate evidentă, având în vedere preferințele conformaționale ale grupelor existente ca substituenți, și nu are sens luarea în considerare a altor posibilități.

Pentru izomerul Z se pot lua în discuție, în afară de conformația "A" (nefavorizată), și conformațiile "B" și "C", realizabile prin interconversiile conformaționale (2-13). În cazul 1,3-dioxanilor 2,5-disubstituiți cu alkil, Eliel și Knoeber au prezentat următoarele formule



de tip "A" și "C" pot fi excluse. Este de așteptat o asemenea situație și în cazul 1,3-dioxanilor studiați (2,5,5-tri- și 2,2,5,5-tetra-substituiți). Reprezentând forma "B" într-un mol echivalent și justificabil energetic, diastereoizomerii pe care îi admit 1,3-dioxanii analizați în acest capitol prezintă configurațiile date în Fig.78.

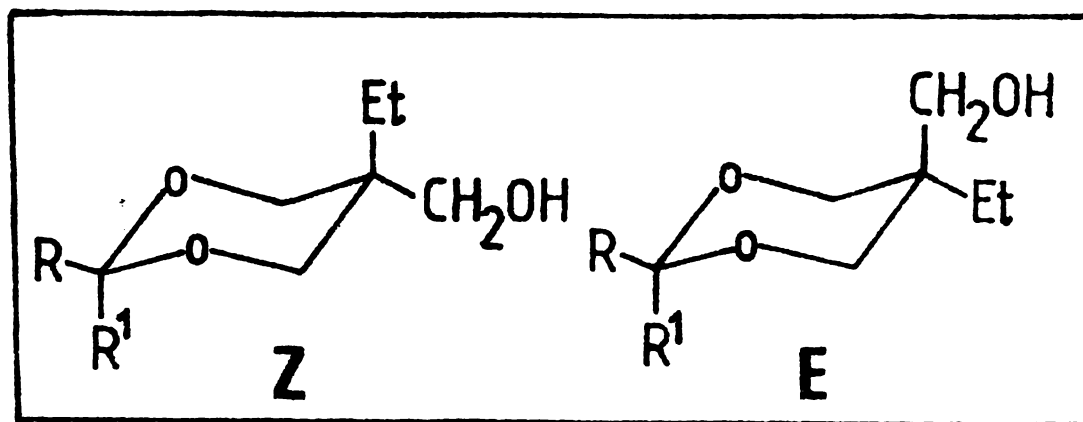


Fig. 78. Diastereoizomerii Z și E ai 1,3-dioxanilor: **19** (R=iPr; R<sup>1</sup>=H) și **20,22,23** (R=Et, Pr, iBu; R<sup>1</sup>=H).

Informații suplimentare asupra unor asemenea aspecte sînt furnizate de către analiza spectrelor RMP.

v. Compusul **19** prezintă un spectru de complexitate mai avansată, nu atît din cauza cuplajelor care intervin, cît mai ales din cauza suprapunerilor masive ale majorității semnalelor. Compusul a fost analizat prin spectrometrie RMP, atît purificat prin distilare (proba **19**<sub>1</sub>), cît și brut, neutralizat imediat după sinteză și devolatilizat de cea mai mare parte din solvent (proba **19**<sub>2</sub>). Compusul brut constă într-un amestec la echilibru al celor doi diastereoizomeri, echilibrul fiind stabilit în condițiile în care a avut loc sinteza; compoziția acestui amestec va putea fi, în principiu, evaluată prin integrarea unor semnale adecvate. Kiddle și Robinson<sup>368</sup> au observat un fenomen interesant, încă neexplicat: în amestecurile brut rezultate în urma sintezei unor 1,3-dioxani, izomerul mai puțin stabil are o pondere mai mare decît cea pe care o are în amestecurile rezultate prin echilibrarea în mediu acid pornindu-se de la un izomer pur. Nu este exclus un asemenea fenomen și în cazul compusului **19**, dar acesta nu s-a verificat în cadrul lucrării, întocmit nu au fost efectuate studii de echilibrare chimică.

În legătură cu diastereoizomeria 1,3-dioxanilor, trebuie să menționăm că, în general, au fost raportate relativ puține separări de diastereoizomeri; acestea au fost realizate prin distilare fracționată<sup>316,422,666</sup>, prin gaz-cromatografie preparativă<sup>360,368,379,664,667</sup> sau prin recristalizare fracționată<sup>664</sup>.

În spectrul probei **19**<sub>1</sub> (v. Tab.28, pag.117/118) se disting următoarele regiuni:

Ⓐ  $\delta = 0,62 - 2,00$  ppm. Această regiune conține un mare număr de semnale, în general suprapuse (Fig.79, pag.129). Compusul existînd ca amestec a doi diastereoizomeri, toți protonii vor da în spectru semnale dublate, datorită vecinătăților diferite în care se găsesc în cadrul ansamblului moleculelor celor doi izomeri. La  $\delta = 0,80$  ppm și  $\delta = 1,09$  ppm se pot considera cele două triplete metilice ( $^3J = 7,5$  Hz) din grupa C(5)-etil (cîte unul pentru fiecare izomer), dintre care unul se suprapune cu dubletele  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , iar celălalt cu un cuartet C(5)- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Protonii metilenici din grupa C(5)-etil prezintă două quartete ( $^3J = 7,5$  Hz) la  $\delta = 1,14$  ppm (suprapus cu un triplet metilic) și la  $\delta = 1,67$  ppm (suprapus cu multipletul  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). Grupa C(5)-etil care conține protonii cu deplasările chimice mai mari este axială și deci aparține izomerului Z (v. și Fig.78, pag.127).

În jurul valorii  $\delta = 1,70$  ppm se află un multiplet de intensitate slabă datorat protonului  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; semnalele din cei doi izomeri se suprapun și natura de heptet nu se poate sesiza.

Se mai pot distinge două dublete la  $\delta = 0,82$  ppm și  $\delta = 0,36$  ppm ( $^3J = 6,5$  Hz) datorate protonilor metilici din grupa izopropil. Existența a două semnale diferite pentru acești protoni, fiecare pentru un izomer, nu se datorează orientării diferite a grupii izopropil (care este ecuatorială în ambii izomeri), ci ambianței diferite pe care o au acești protoni în fiecare izomer datorită schimbării orientării grupelor de la C(5). În izomerul E, grupa izopropil este mai dezecranată, fiind situată de aceeași parte cu grupa hidroxil, și prin urmare va prezenta o deplasare chimică mai mare (0,86 ppm).

Folosirea reactivilor de deplasare chimică nu a contribuit la elucidarea mai avansată a acestei regiuni sau la calcularea raportului dintre izomeri, întrucît substituenții sînt fie prea depărtați de grupa de ancorare (hidroxil), fie la distanțe egale de aceasta în cei doi izomeri, astfel că diferențierea prin deplasările chimice induse este nesemnificativă.

Integrarea intensităților semnalelor din spectrul RMN confirmă faptul că în regiunea Ⓐ se află  $12 \times 2 = 24$  protoni.



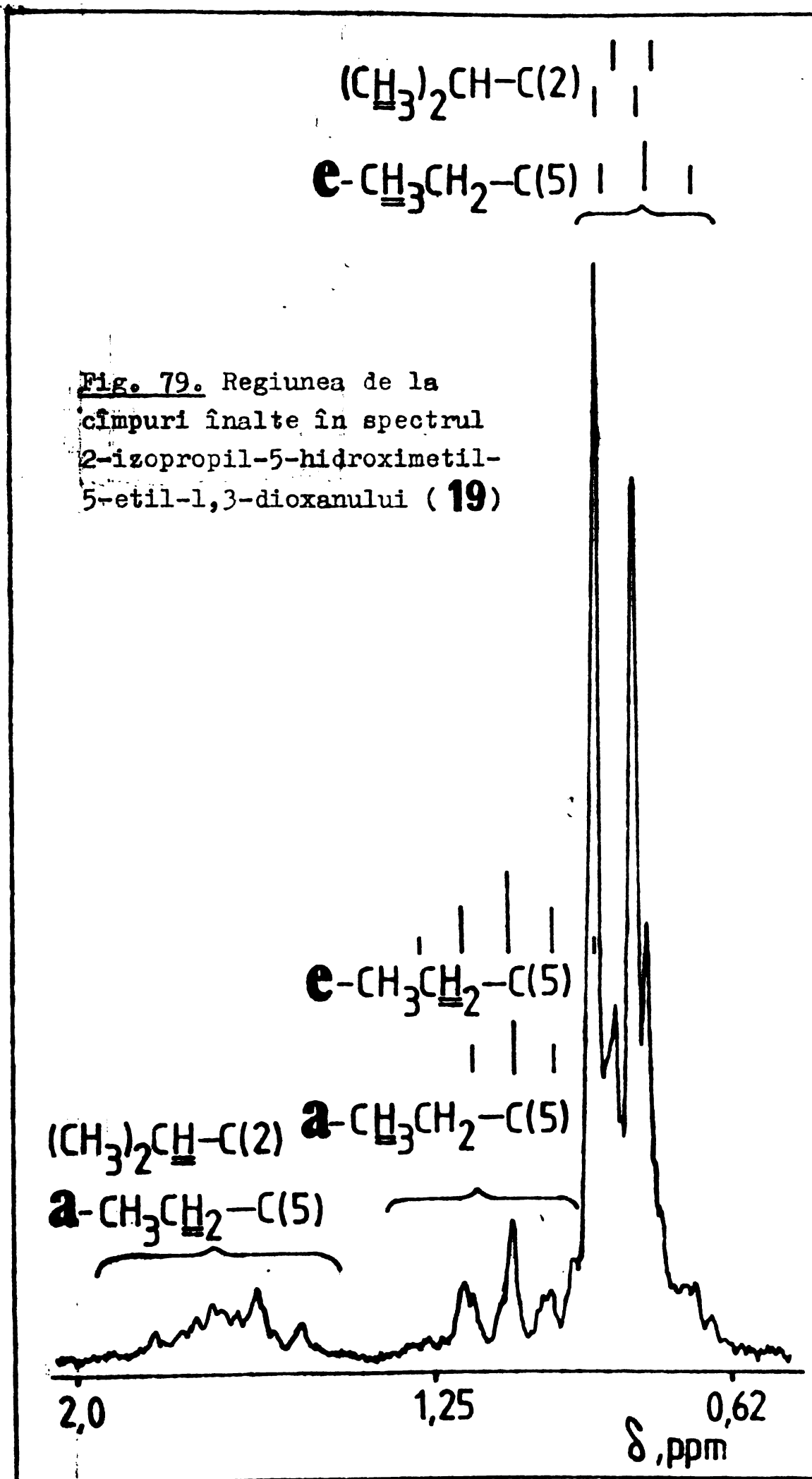


Fig. 79. Regiunea de la cimpuri înalte în spectrul 2-izopropil-5-hidroxiometil-5-etil-1,3-dioxanului (19)

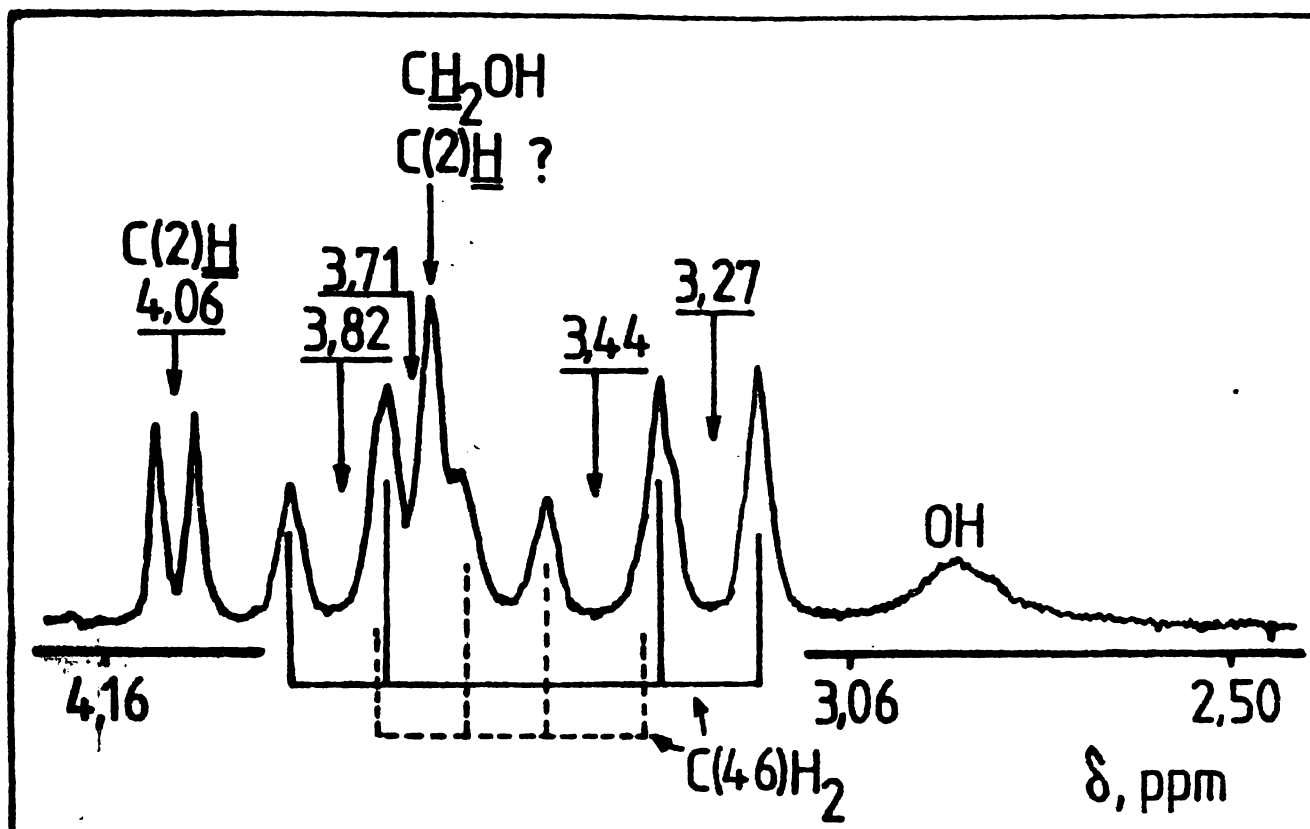


Fig. 80. Regiunea de la cîmpuri joase în spectrul compusului **19**.

(b)  $\delta = 2,50 - 4,16$  ppm (Fig.80). La  $\delta = 2,90$  ppm se află un singlet foarte lărgit datorat protonul i hidroxilic (acest semnal nu se mai regăsește în spectrul unei probe la care s-a adăugat  $D_2O$ ).

Intre  $\delta = 3,06$  și  $\delta = 4,16$  ppm se găsesc mai multe semnale, care au putut fi interpretate prin compararea cu spectrul unei probe (**19**<sub>2</sub>) la care s-a adăugat  $Eu(thd)_3$  într-un raport molar față de substrat de 0,2 (Fig.81, pag.131).

În spectrul fără reactiv de deplasare chimică, protonii eterici se manifestă ca două quartete AB parțial suprapuse ( $^2J = -11,5$  Hz), câte unul pentru fiecare diastereoizomer<sup>659</sup>. Unul din quartete prezintă dubletul axial la  $\delta = 3,27$  ppm și pe cel ecuatorial la  $\delta = 3,82$  ppm; celălalt quartet, respectiv, la  $\delta = 3,44$  ppm (a) și la  $\delta = 3,71$  ppm (e). S-a demonstrat<sup>364</sup> că în 1,3-dioxanii substituiți există relațiile:

- o grupă 5-amil axială ecranează protonii  $H_{4,6}$  ecuatoriali, care apar în consecință la cîmpuri mai înalte ( $\delta$  mai mici);

- o grupă 5-amil ecuatorială ecranează protonii  $H_{4,6}$  axiali, care vor apare deci la  $\delta$  mai mici.

Aplicîndu-le în cazul diastereoizomerilor compusului **19** (v. Fig. 78, pag.127), se deduce:

- în izomerul Z cu grupa 5-amil axială, deplasarea  $\delta_{4,6}^a$  trebuie să fie mai mică decît  $\delta_{4,6}^e$  din izomerul E, care are grupa 5-amil ecuatorială. Prin urmare, dubletul  $\delta_{4,6}^e = 3,71$  ppm (și implicit  $\delta_{4,6}^a = 3,44$  ppm) trebuie să aparțină izomerului Z;

- în izomerul E cu grupa 5-amil ecuatorială, deplasarea  $\delta_{4,6}^e$  trebuie să fie mai mică decît  $\delta_{4,6}^a$  din celălalt izomer, ceea ce

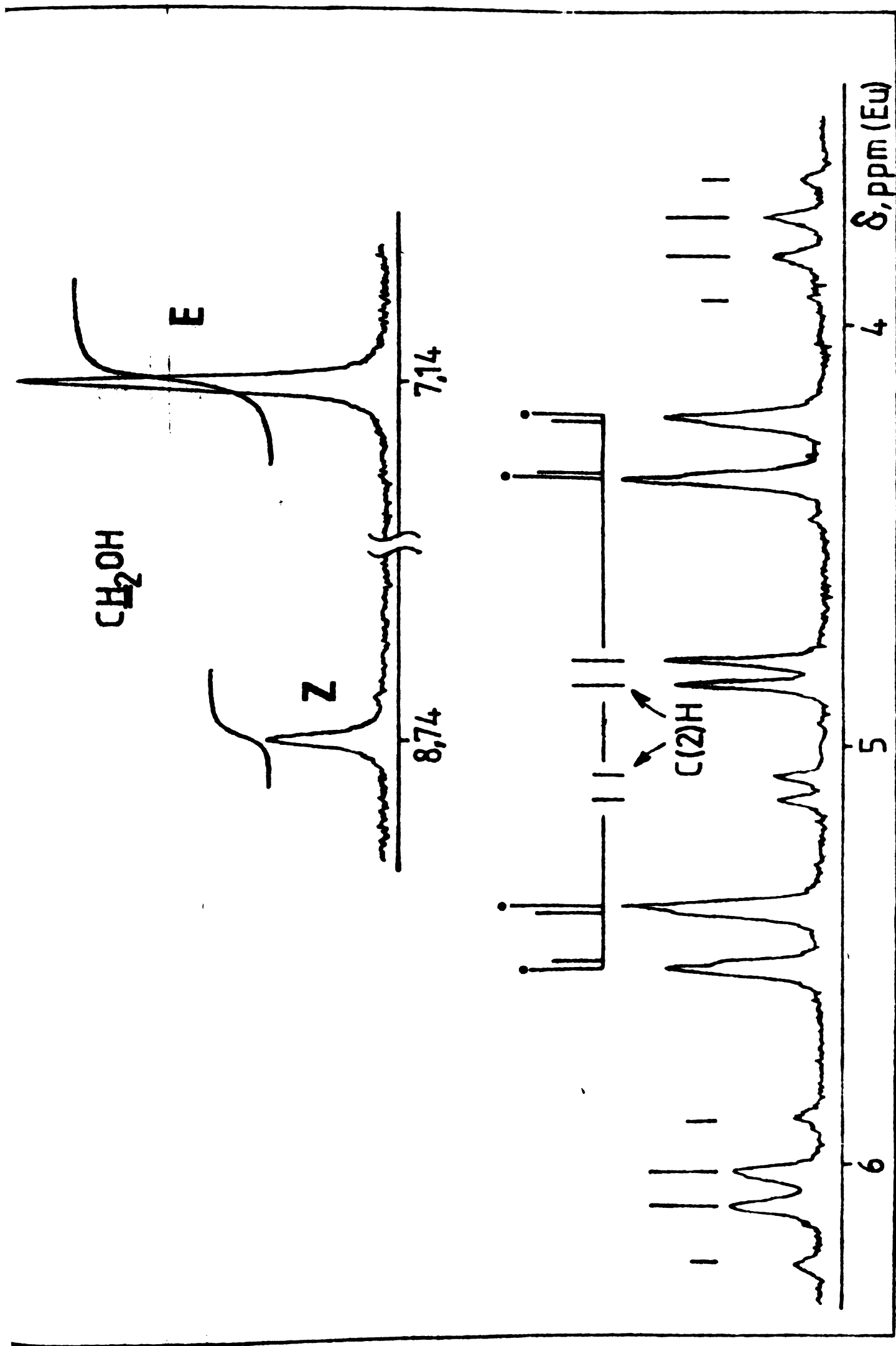


FIG. 81. Reșiunța din FIG. 80 (pag. 130), după adăugarea  $\text{Eu}(\text{thd})_3$ . Se indică cele patru cuartete AB ale protonilor eterici și modul de calculare a raportului între diastereoizomeri.

înseamnă că dubletul  $\delta_{4,6}^a = 3,27$  ppm (și implicit  $\delta_{4,6}^e = 3,82$  ppm) aparțin izomerului E.

Aceste concluzii se condiționează și se confirmă reciproc.

La  $\delta = 3,68$  ppm se presupune existența unui semnal al protonilor  $\text{CH}_2\text{OH}$  dintr-unul din izomeri; semnalul din celălalt izomer, precum și unul din dubletele protonului acetalic se găsesc probabil suprapuse în regiunea din jurul valorii  $\delta = 3,65$  ppm și nu pot fi precizate. Celălalt dublet acetalic apare însă clar evidențiat la  $\delta = 4,06$  ppm și aparține probabil izomerului Z (este mai dezecranat).

În spectrul înregistrat după adăugarea reactivului de deplasare chimică (Fig.81, pag.131), se constată apariția a patru quartete de tip AB, ca urmare a evidențierii în fiecare diastereoizomer a câte două quartete, unul pentru fiecare conformer. Quartetele centrale (aparținând probabil conformerilor Z) se suprapun aproape total.

Cele două dublete  $\text{C}(2)\text{H}$  apar foarte bine diferențiate. Constanta care caracterizează cuplajul vicinal  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(2)\text{H}$  este  $^3J = 4,6$  Hz. Eliel și Enanoza au arătat<sup>379</sup> că în 2-izopropil-1,3-dioxană, valori ale acestei constante în intervalul 4,2-5,0 Hz constituie un indiciu pentru conformații "scaun" aproape neperturbate. Din semnalul protonilor acetalici, se poate calcula raportul cantitativ între cei doi diastereoizomeri. Semnalul mai puternic deplasat prezintă o intensitate de 3,13 ori mai mică decât semnalul mai puțin deplasat (ne referim la deplasările induse de către reactivul de deplasare chimică). Întrucât în izomerul Z protonul acetalic se află de aceeași parte cu grupa de ancorare, va fi mai puternic deplasat prin complexarea cu ionul paramagnetic. Rezultă că în amestecul celor doi diastereoizomeri, echilibrat în condițiile de sinteză (cataliză acidă), diastereoizomerul E predomină (75,8%).

Acest rezultat a fost verificat făcându-se uz de semnalele protonilor metilenici  $\text{CH}_2\text{OH}$  din spectrul probei cu  $\text{Eu}(\text{thd})_3$  (Fig.81, pag. 131). Singletele corespunzătoare acestor protoni sînt deplasate foarte mult prin complexare, unul mai puternic ( $\delta_{\text{Eu}} = 8,74$  ppm), iar celălalt mai puțin ( $\delta_{\text{Eu}} = 7,14$  ppm). Semnalul mai puțin deplasat trebuie să aparțină izomerului E din următoarele motive:

- protonii  $\text{CH}_2\text{OH}$  cu deplasare chimică mai mică trebuie să aparțină unei grupe axiale; în acest raționament s-a făcut abstracție de acțiunea ionului paramagnetic;

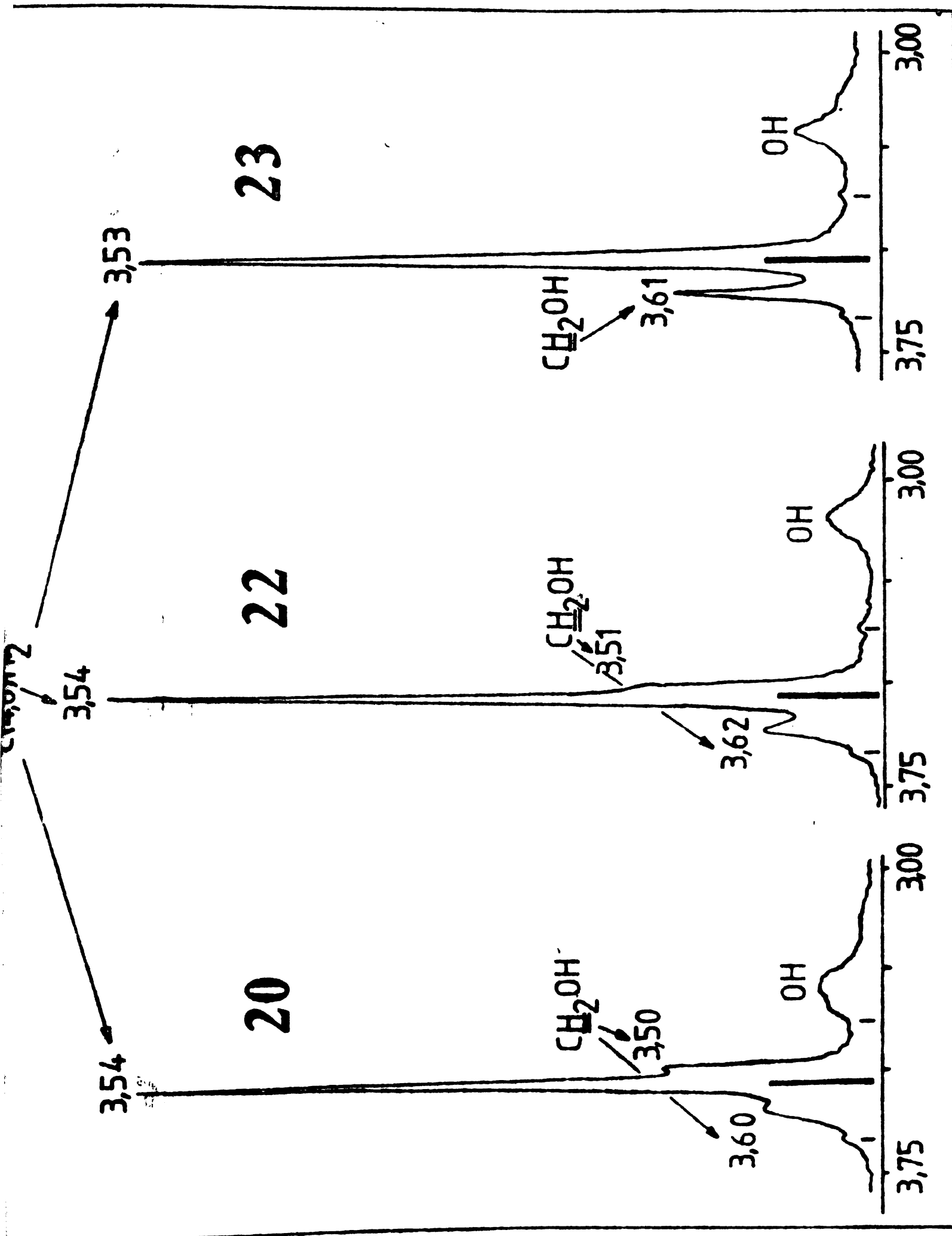
- luînd în considerare efectul complexării, este evident că în cazul izomerului E atacul ionului complexant la grupa de ancorare este mai împiedicat steric decât în cazul izomerului Z, în cauza grupei izopropil situată de aceeași parte cu grupa hidroxilică. Ca urmare, în izomerul E apare un efect de deplasare mai slab, deci semnalul mai puțin deplasat îi aparține.

Singletul dovedit astfel că aparține diastereoizomerului E prezintă o intensitate de 3,20 ori (media a trei înregistrări) mai mare decât singletul mai puternic deplasat (Z). Aceasta înseamnă că în amestecul echilibrat, izomerul E reprezintă 76,2%, rezultat care concordă cu cel obținut anterior pe baza semnalelor protonului acetalic și care apare normal având în vedere preferința grupei hidroximetil pentru o orientare axială (v. pag.120).

Analiza prin cromatografie gaz-lichid a produsului brut (proba **19**<sub>2</sub>) aduce completări importante. Cromatogramele au fost obținute cu un aparat Chromatron GCHF 18.3, folosind o coloană 2m x  $\phi$ 4mm, umplută cu 3% Igepal CO-880 pe Chromosorb P silanizat, 60-80 mesh, cu detecție prin catarometru și hidrogen ca gaz purtător, la o temperatură în coloană de 210°C. Au fost găsite două maxime foarte înguste, dintre care, cel caracterizat prin timp de retenție mai mic prezintă o înălțime de 3,20 ori mai mare decât cel care urmează. Având în vedere cele stabilite anterior, rezultă că izomerul E este mai puțin reținut în coloană. Aceasta sugerează că și în 5-hidroximetil-1,3-dioxani, grupele hidroxil orientate axial (mai precis, aparținătoare unei grupe axiale) prezintă o tendință mai slabă de a forma legături cu grupele active ale fazelor staționare, fenomen deja constatat în cazul 5-hidroxi-1,3-dioxanilor<sup>83</sup>.

vi. Apariția quartetelor AB corespunzătoare protonilor eterici în spectrul compusului **19** (după Foster și colab.<sup>665</sup> acesta este un spectru de tip "x") indică stabilitate conformațională, ceea ce exprimat într-un mod echivalent înseamnă conformeri cu grupa izopropil axială foarte puțin favorizați (v. echilibrul (9-10) în cazul izomerului E, pag.126). Nu același lucru se petrece în cazul 1,3-dioxanilor **20**, **22** și **23** (v. formulele la pag.113), în care preferințele conformaționale ale substituenților alchil de la C(2) sînt suficient de apropiate (v. pag.126) încît să determine o mobilitate conformațională, ceea ce se traduce prin ponderea mărită a conformerilor cu alchil (Et, Pr și iBu) axial și prin apariția spectrelor, după Foster și colab.<sup>665</sup>, de tip "y", adică un singlet în regiunea protonilor eterici. Acest aspect a fost discutat anterior (v. pag.121), în cazul compusului **18**. La o examinare mai atentă a spectrelor în această regiune, se constată că în realitate apare un cuartet modificat (liniile centrale contopite într-una foarte intensă), situație întâlnită și în cazul compusului **21** (v. pag.124,125 și Fig.76). În Fig.82 (pag.134) este redată această regiune ( $\delta = 3,00-3,75$  ppm) pentru cei trei 1,3-dioxani. Se observă că semnalul protonilor eterici este suprapus parțial cu două singlete datorate protonilor metilici  $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$  în fiecare diastereoizomer.

Fig. 82. Regiunea protonilor eterici în spectrele RMF ale 1,3-dioxanilor **20**, **22** și **23**. Se observă suprapunerea cu semnalele grupei hidroximetil.



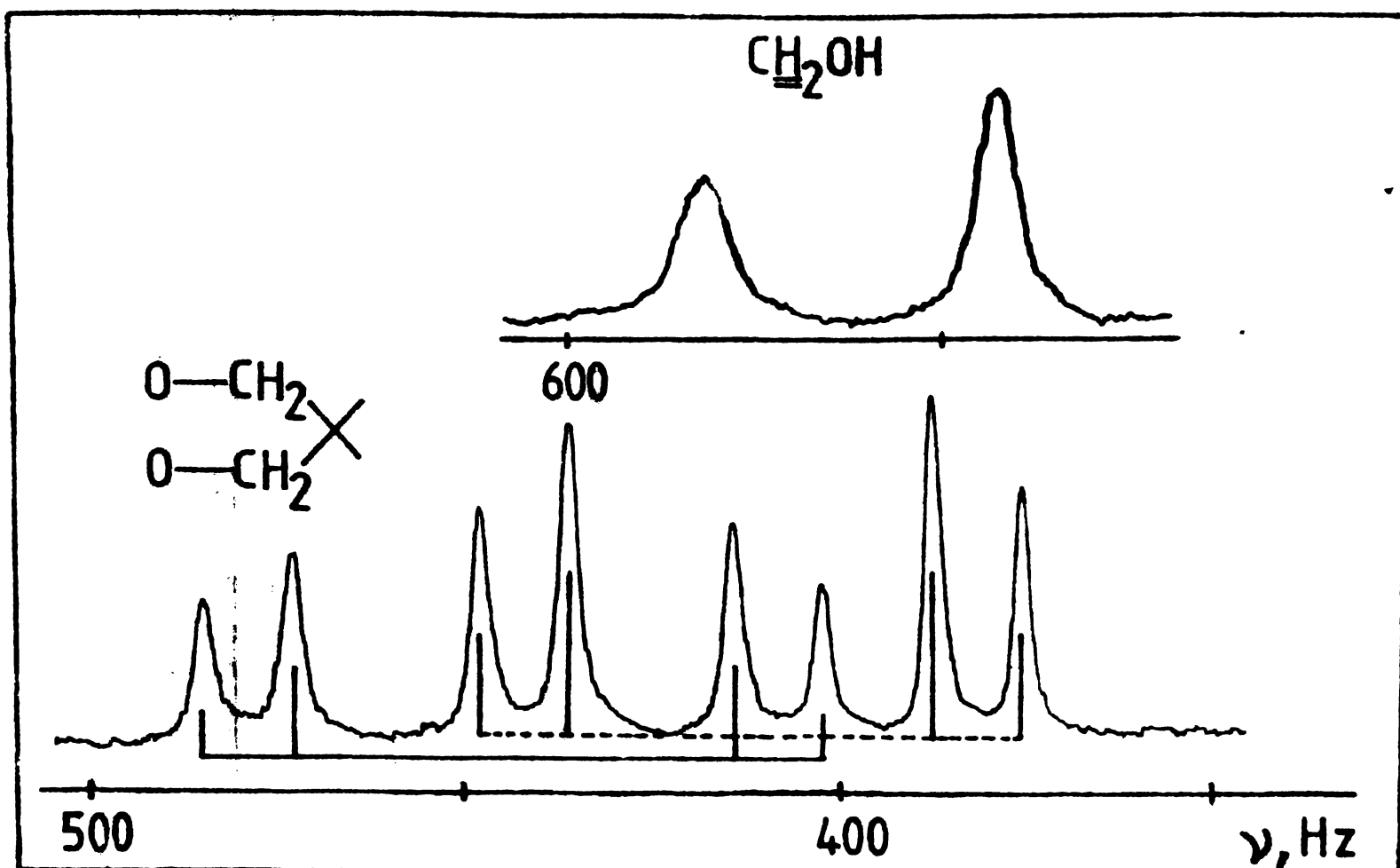


Fig. 83. Regiunea din Fig.82 (compusul **23**) după adăugarea  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

Adăugarea de  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (raport molar față de substrat: 0,6) în compusul **23** (în spectrul căruia unul din semnalele  $\text{CH}_2\text{OH}$  este inițial complet acoperit de semnalul protonilor eterici) nu numai că evidențiază foarte bine cele două semnale metilenice datorate grupii hidroxi-metil, dar duce și la apariția distinctă a două quartete AB (Fig.83).

Regiunea de la cîmpuri mai înalte este mai dificil de analizat în spectrele celor trei compuși, din cauza suprapunerilor de semnale. Adăugarea reactivilor de deplasare chimică nu facilitează lucrul acesta.

Pe baza atribuirilor făcute în cazul compușilor **18** (v. pag.121-123) și **21** (v. pag.123-125), în compusul **20** (v. formulele la pag.113) se pot face următoarele atribuiri:

La cîmpuri foarte înalte apare un multiplet în cadrul căruia se suprapun parțial tripletele  $\text{C}(2)-\text{CH}_2\text{CH}_3$  ( $\delta = 0,83$  ppm) și  $\text{C}(5)-\text{CH}_2\text{CH}_3$  ( $\delta = 0,90$  ppm), fiecare la rîndul său constituind rezultatul suprapunerii evidente a semnalelor corespunzătoare din cei doi diastereoizomeri. Quartetele  $\text{C}(5)-\text{CH}_2\text{CH}_3$  din ambii izomeri se suprapun în jurul valorii  $\delta = 1,23$  ppm, iar multipletul rezultat este acoperit parțial de către cele două singlete ale protonilor metilici  $\text{C}(2)-\text{CH}_3$ , unul la  $\delta = 1,25$  ppm (Z) și celălalt la  $\delta = 1,30$  ppm (E). Uneori apare și un multiplet care este rezultatul suprapunerii parțiale a celor două quartete  $\text{C}(2)-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , avînd deplasările chimice probabile de 1,59 ppm

(Z) și, respectiv, 1,72 ppm (E).

În spectrul compusului **22** (v. formula la pag. 113), la câmpuri înalte se sesizează de asemenea un multiplet rezultat prin suprapunerea tripletului C(2)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ( $\delta = 0,84$  ppm) cu tripletul C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ( $\delta = 0,92$  ppm). Singletele C(2)-CH<sub>3</sub> apar bine evidențiate la  $\delta = 1,26$  ppm (Z) și  $\delta = 1,31$  ppm (E), iar restul protonilor, adică: C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> și C(2)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> dau un multiplet ( $\delta = 1,08 - 1,78$  ppm) practic imposibil de interpretat.

În cazul compusului **23** (v. formula la pag. 113), aspectul spectrului se complică și mai mult în regiunea de la câmpuri înalte. Tripletele C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> se suprapun cu dubletele C(2)-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, situația fiind asemănătoare cu cea întâlnită în spectrul compusului **19** (v. Fig. 79, pag. 129). Un triplet are  $\delta = 0,89$  ppm, dar celelalte deplasări chimice nu se pot determina. Singletele C(2)-CH<sub>3</sub> se observă la  $\delta = 1,29$  ppm (Z) și la  $\delta = 1,32$  ppm (E); ele se suprapun peste un multiplet foarte larg ( $\delta = 1,04 - 2,08$  ppm) rezultat prin suprapunerea semnalelor protonilor C(5)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> și C(2)-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se poate distinge cu claritate doar unul din dubletele C(2)-CH<sub>2</sub>-, la  $\delta = 1,47$  ppm ( $^3J = 6,3$  Hz).

#### vii. Concluzii:

1. Analiza RMP a 1,3-dioxanilor disubstituiți la atomul C(5) prezintă în general puține dificultăți, datorită în principal faptului că, prin însăși structura lor de 1,3-dioxani, protonii acetalici sînt bine diferențiați magnetic de protonii eterici.

2. Din aspectul spectrelor în regiunea protonilor eterici se poate deduce stabilitatea conformațională introdusă de diverși substituenți. Disubstituația la C(5) implică o rigidizare a formei de bază, echilibrele conformaționale și configuraționale fiind deplasate net în favoarea conformerilor și diastereoisomerilor în care grupele substituite la C(2) și C(5) adoptă orientarea în general preferată în derivații analogi ai ciclohexanului. Acest fenomen se manifestă prin sesizarea unor quartete AB pentru protonii eterici în spectrele RMP, chiar și la temperaturi mai mari decît cea de obal scența. Disubstituația la C(2) cu grupe identice sau foarte apropiate din punct de vedere al energiilor conformaționale, introduce mobilitate conformațională, manifestată în spectrele RMP prin atenuarea accentuată a diferenței dintre deplasările chimice ale protonilor eterici ecuatoriali și axiali, astfel încît quartetele se transformă în singlete intense flancate de ambele părți de cîte un semnal de intensitate foarte mică, în general nesesizabil.

3. Compararea parametrilor RMP determinați cu cei găsiți în literatura de referință indică reținerea conformației "scam".



2.3.2.4. Absența legăturilor de hidrogen intramoleculare în 5-hidroximetil-1,3-dioxanii sintetizați.  
Cercetări prin spectrometria IR.

5-Hidroxi-1,3-dioxanii oferă exemple tipice de legături de hidrogen intramoleculare, care apar nu numai în diastereoizomerii Z (unde sînt exclusive), dar și în diastereoizomerii E, într-o proporție depinzînd de cantitatea de conformer (a) la echilibru, după cum reiese și din Fig.84<sup>83,120,594,613,614,616,668</sup>.

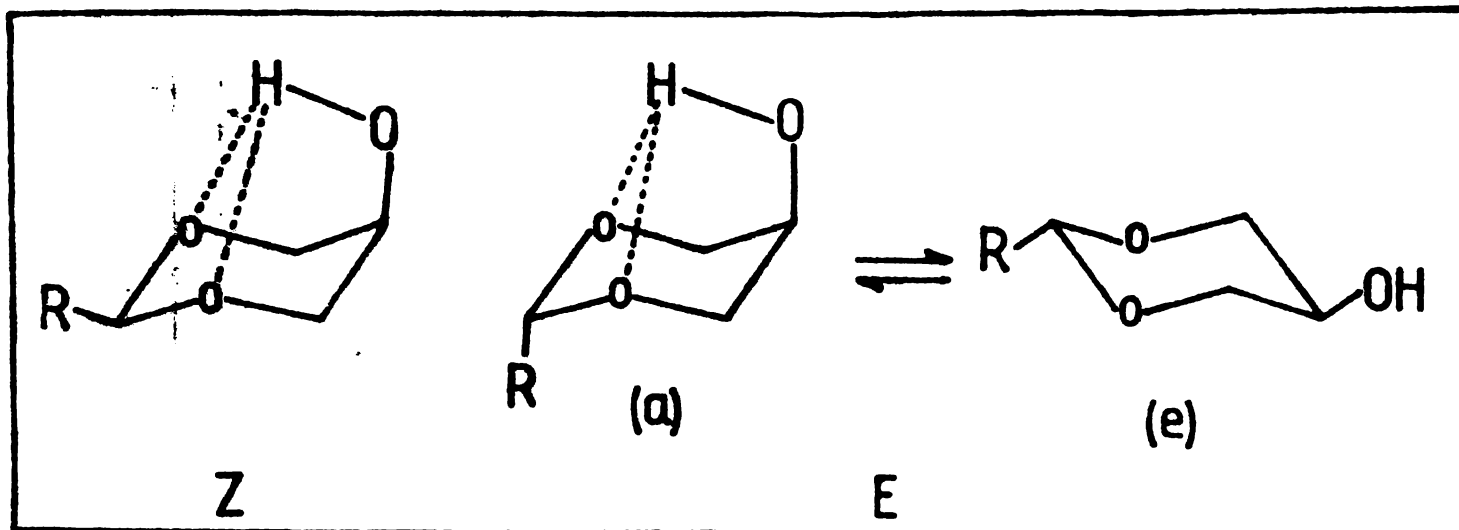
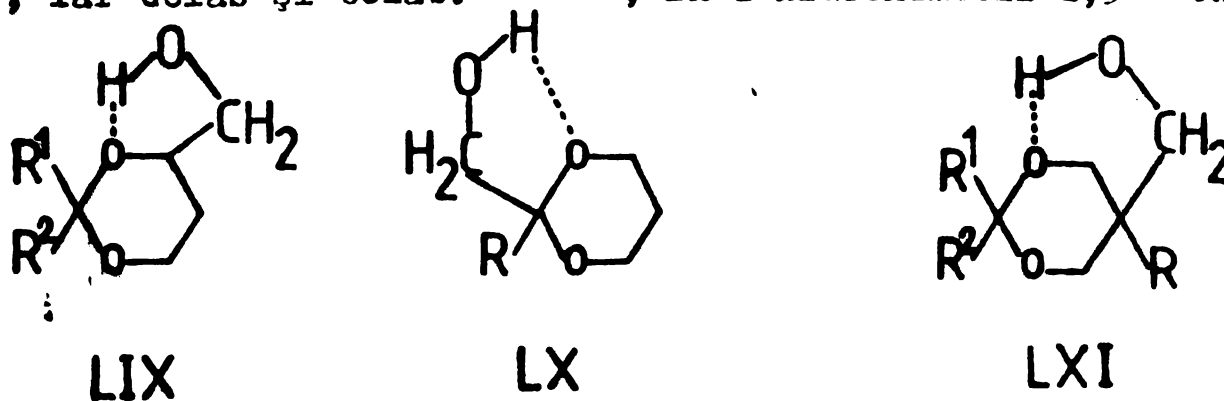


Fig. 84. Legături de hidrogen intramoleculare în 5-hidroxi-1,3-dioxani.

Aceste legături pot implica fie o stabilizare a conformerilor sau izomerilor cu grupele C(2)-alchil axiale, fie adoptarea unor geometrii de tipul "vanei răsucite". Bifurcarea legăturilor din aceste molecule, multă vreme sub semnul dubiului<sup>668</sup>, a fost demonstrată recent de Jochims și Kobayashi<sup>669</sup>, pe baza evaluării unghiului diedru din valoarea constantei vicinale  $J_{\text{HOCH}}$ , cu ajutorul unei ecuații de tip Karplus stabilită de Fraser și colab.<sup>670</sup>

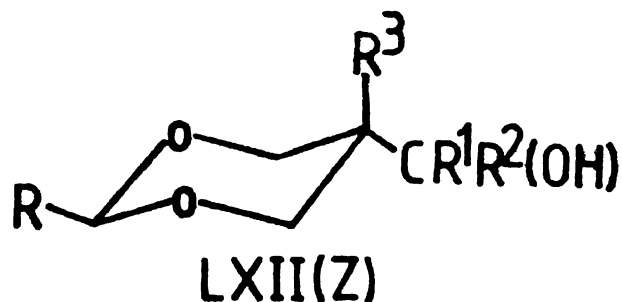
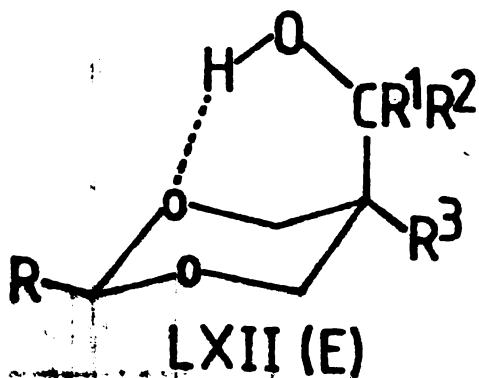
Prin studii IR, Foster și colab.<sup>671</sup> au dovedit existența legăturilor de hidrogen intramoleculare în 4-hidroximetil-1,3-dioxanii LIX, iar Gelas și colab.<sup>130,672</sup>, în 2-hidroximetil-1,3-dioxanii LX



(unde sînt exclusive).

Fără a se baza pe date spectrometrice, Delmau și colab.<sup>410,673</sup> fac eroarea de a susține existența unor asemenea legături și în 5-hidroximetil-1,3-dioxanii LXI. Elies și Banks<sup>677</sup> au demonstrat

ulterior absența legăturilor de hidrogen intramoleculare în LXI, arătînd că ele apar numai atunci cînd cel puțin unul din atomii de hidrogen din metilenul grupei hidroximetil este substituit cu alchil. Crabb și Newton sesizaseră<sup>664</sup> de altfel, fenomenul în diastereoizomerii E ai compusului LXII ( $R^1=H$ ,  $R^2=R^3=Me$ ).



Pentru a explica absența legăturilor de hidrogen intramoleculare în LXII (E), cînd  $R^1=R^2=H$ , Eliel și Banks au propus următoarele cauze<sup>674</sup>:

- existența unor eclipsări, care în analogii aciclici (de ex. în 3-metoxi-1-propanol, în care sînt detectabile legături de hidrogen intramoleculare) nu mai intervin ;

- tensiunea intrinsecă pe care o posedă compușii ciclici, ceea ce face ca optimizarea unghiurilor favorabile formării legăturilor de hidrogen să fie mai dificilă decît în analogii aciclici ;

- existența unei interacțiuni electrostatice dipol-dipol nefavorabilă, între dipolul  $C-O-H$  din grupa hidroximetil și dipolul  $C-O-C$  din heterociclu. Se pare că aceasta este cauza principală a absenței legăturilor de hidrogen.

Deși argumentele sînt discutabile într-o oarecare măsură, au fost aduse confirmări experimentale<sup>130,672</sup>.

Cînd în LXII (E),  $R^1$  și/sau  $R^2$  sînt diferiți de hidrogen, substituenții fac ca grupa hidroximetil să adopte, la diluții mari, o conformație cu grupa hidroxil îndreptată înspre interiorul ciclului (Fig.85), ceea ce favorizează evident formarea legăturilor.

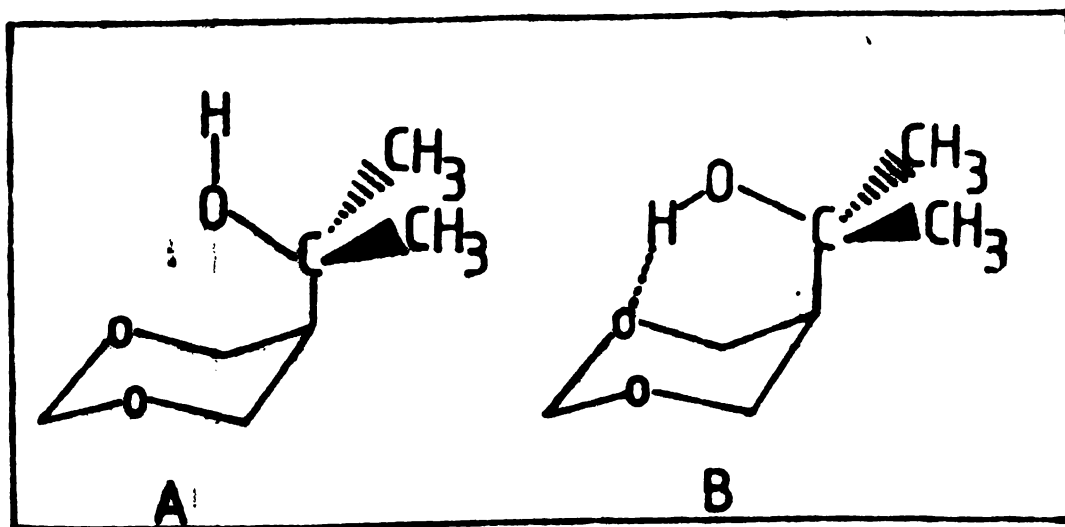
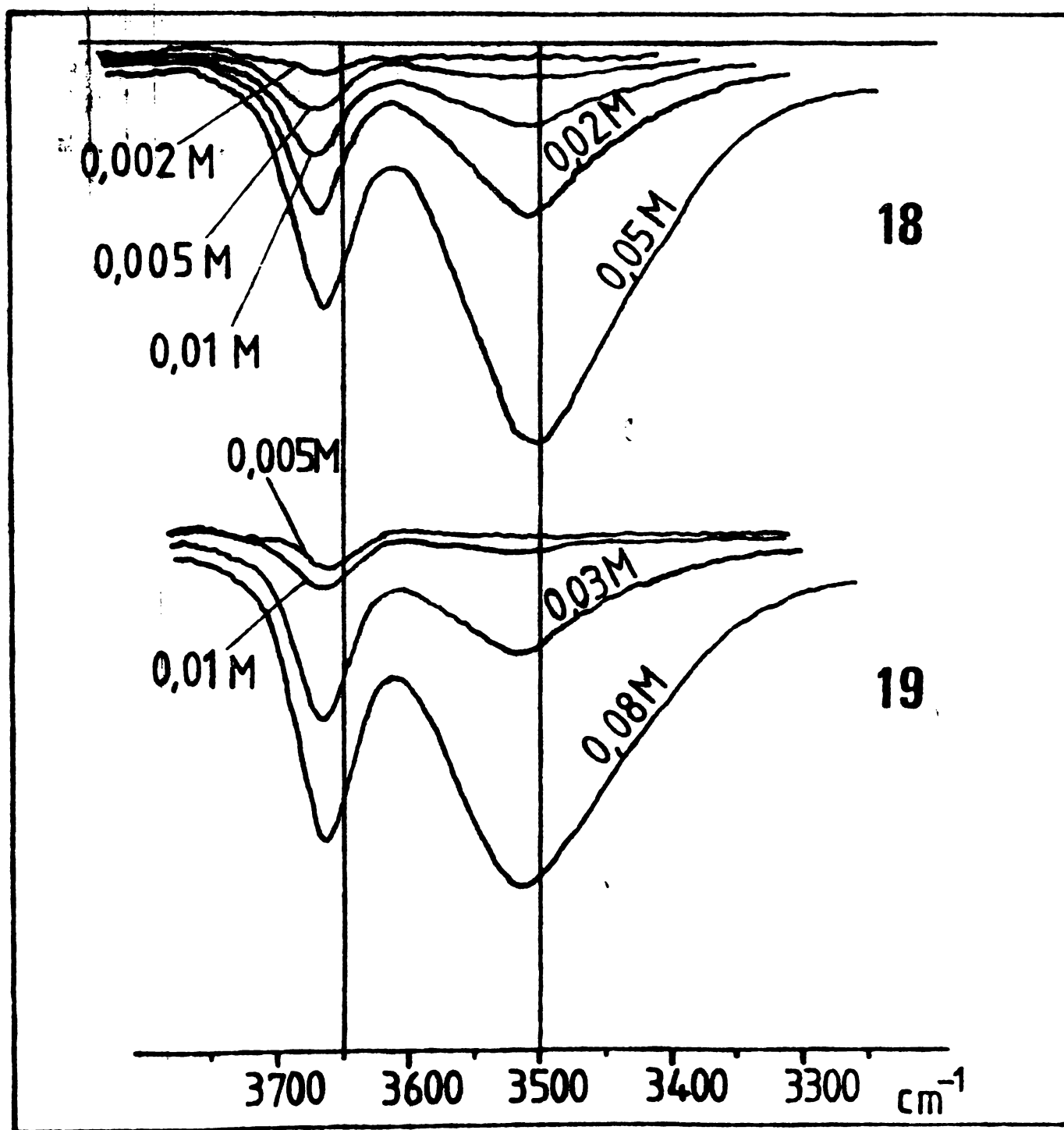


Fig. 85. Orientări posibile ale atomului de hidrogen hidroxilic cînd grupa hidroxil este orientată înspre interiorul ciclului 1,3-dioxanic.

Conformațiile cu grupa alchil îndreptată înspre interiorul ciclului sînt defavorizate energetic (de exemplu, în cazul grupei metil, cu 2,3 kcal/mol<sup>374</sup>) și apar numai la concentrații mari, cînd sînt adoptate pe seama legăturilor de hidrogen intermoleculare. Faptul că în spectrele IR la diluții mari se decelează atît banda OH legată intramolecular, cît și cea liberă (mult mai intensă) este o dovadă a coexistenței celor două forme A și B (Fig.85, pag.138) și a ponderei majoritare a formei A. Asupra bifurcării acestor legături nu s-a ajuns încă la vreo concluzie dar probabil că fenomenul nu are loc<sup>674</sup>.

Este de așteptat deci ca 1,3-dioxanii studiați **17-23** (fie ei conformeri cu grupa hidroximetil axială, fie diastereoizomeri E) să



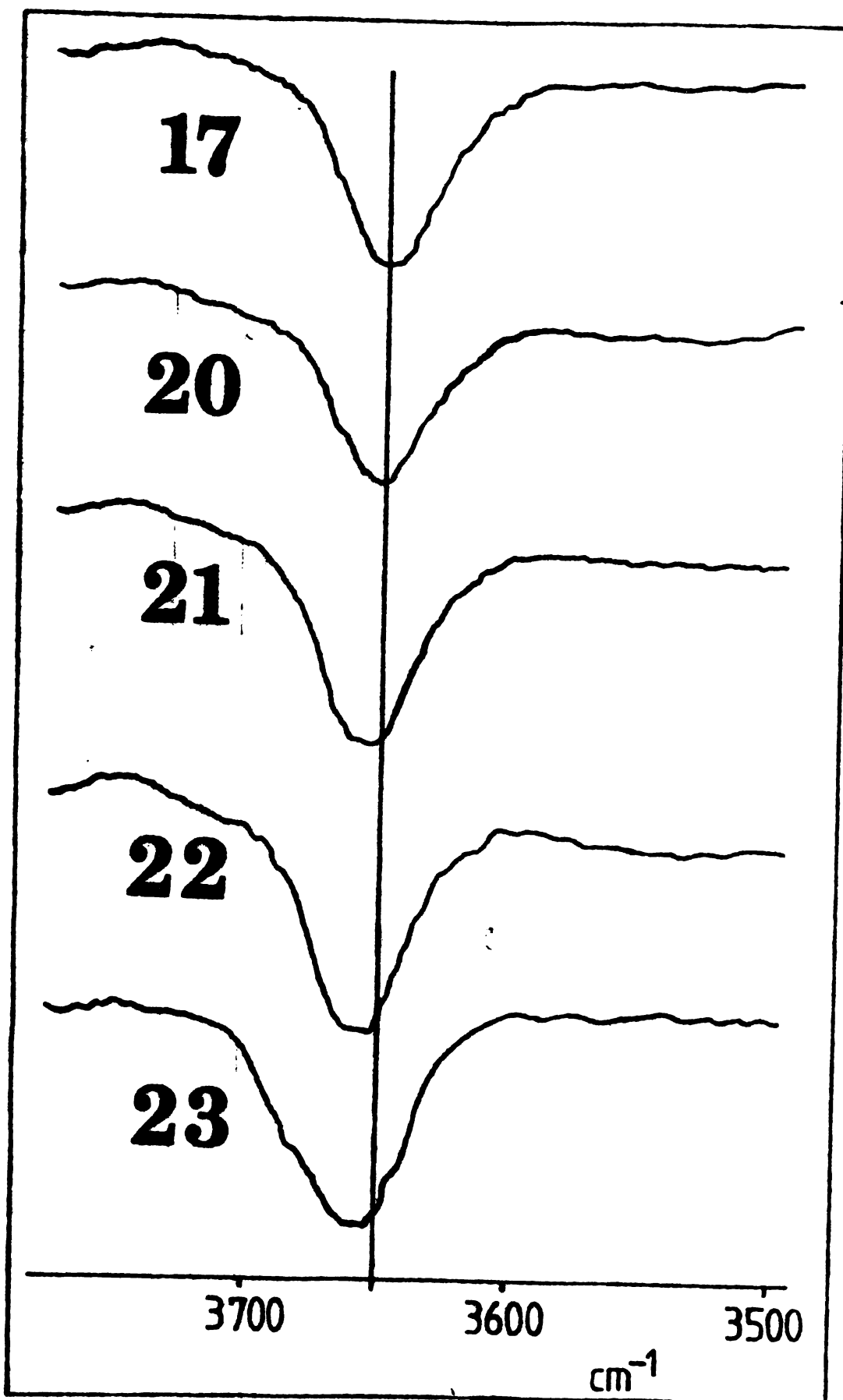
**Fig. 86.** Spectrele IR ale compuşilor **18** și **19** în regiunea vibrației de valență OH, la diverse concentrații în tetraclourană de carbon.

nu prezintă legături de hidrogen intramoleculare. Deoarece, după cum s-a arătat, problema este puțin studiată și chiar controversată, s-a verificat în lucrare absența legăturilor menționate în compușii studiați, prin studiul benzilor grupei OH în spectrul IR, la diverse concentrații. Faptul că unii din 1,3-dioxanii studiați în acest mod reprezintă amestecuri de diastereoizomeri, nu afectează metodică abordată, întrucât s-a constatat<sup>674</sup> că frecvențele grupei OH sînt în general identice în perechile de diastereoizomeri.

Spectrele IR au fost efectuate cu un aparat Speccord 71 IR, folosind soluții în tetraclorură de carbon, în cuve din CaF<sub>2</sub> (grosime 0,59 mm). Luînd în studiu compusul **18** (cu mobilitate conformațională mai mare) și **19** (cel mai rigid din punct de vedere conformațional), se constată (Fig.86, pag.139) că la diluții mari apare o singură bandă, în jurul frecvenței 3660 cm<sup>-1</sup>, care nu poate fi atribuită decît vibrației grupei OH neasociate (grupele OH legate intramolecular prezintă benzi la 3560-3570 cm<sup>-1</sup>)<sup>664,674</sup>. Cu creșterea concentrației, apare și se intensifică banda corespunzătoare grupelor asociate intermolecular, la 3510-3520 cm<sup>-1</sup>.

În ceilalți 1,3-dioxanii studiați, la diluții la care este exclusă posibilitatea formării legăturilor de hidrogen intermoleculare (0,005 M) nu se poate sesiza decît o singură bandă (Fig.87, pag.141), datorată evident grupelor OH libere.

Aceste cercetări confirmă deci faptul că 5-hidroxiometil-1,3-dioxanii nu prezintă legături de hidrogen intramoleculare, indiferent de substituția la C(2).



**Fig. 87.** Spectrele IR ale 1,3-dioxanilor **17,20-23** (formulele la pag.113) în regiunea vibrației de valență OH, la o concentrație de 0,005 M (cuvă CaF<sub>2</sub>, grosime 5 mm) în tetraclorură de carbon.

2.4. Derivați cu caracter de eter ai 2-izopropil-5-etil-5-hidroxiometil-1,3-dioxanului (19)

2.4.1. Considerații asupra eterificării 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor cu substituenți hidroxiilați

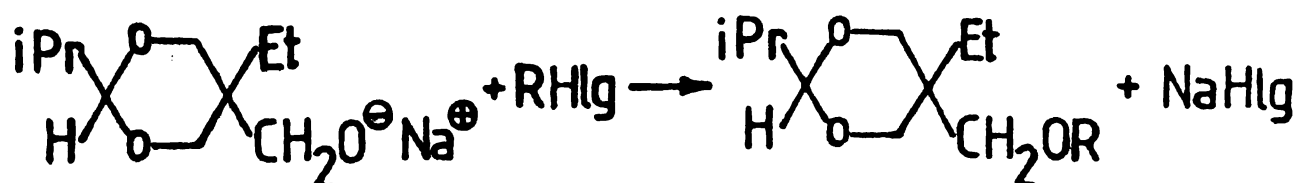
Eterificarea grupei hidroxil existentă în 1,3-dioxanii studiați în capitolul precedent poate conduce la precursori comozi pentru obținerea monoeterilor trimetilolpropanului.

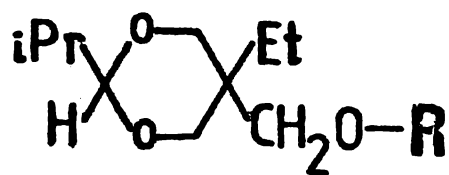
Eterificarea (a)cetalilor ciclici hidroxiilați constituie o reacție rareori raportată în literatură.

1,3-Dioxolanii și/sau 1,3-dioxanii cu catenă laterală eterificată au fost obținuți de cele mai multe ori direct, prin reacții ale orto-esterilor cu diverși compuși<sup>229,230</sup>, printr-o reacție neselectivă a glioxalului cu metanolul<sup>289</sup> și prin (a)cetalizarea ciclică a eter-diolilor<sup>117,152,541</sup>. Eterificarea grupelor hidroxil substituie la aceste heterocicluri s-a efectuat mai frecvent prin varianta clasică cu ioduri de alchil în prezența oxidului de argint<sup>88,189,525,526,675</sup> și, mai rar, cu halogenuri aromatice reactive (de ex. clorura de tritil), în prezența unui agent bazic uzual (piridină, hidroxizi alcalini)<sup>655,676</sup>. Metoda generală a lui Williamson<sup>677</sup>, care se folosește și în această lucrare, implică obținerea prealabilă a alcoxidului de sodiu. Si în cazul acestei metode, se remarcă numărul mic de eterificări raportate la 1,3-dioxolani și/sau 1,3-dioxani hidroxiilați. Sodarea acestor alcooli s-a realizat cu hidrură de sodiu<sup>379,678</sup>, amidură de sodiu<sup>626,678</sup> și cu sodiu metalic<sup>678</sup>.

2.4.2. Sinteza unor eteri ai 2-izopropil-5-etil-5-hidroxiometil-1,3-dioxanului

În cadrul experimentelor precedente, s-a constatat că 2-izopropil-5-etil-5-hidroxiometil-1,3-dioxanul (19) se poate obține cu randamente mari, în condiții nepretențioase și făcând uz de materii prime ușor disponibile. Ca derivați ai acestui alcool 1,3-dioxanic, au fost sintetizați și caracterizați eterii **24-29** prin metoda Williamson, care este o reacție de tip metatetic ce presupune înlocuirea unei grupe halogen, dintr-o halogenură de alchil, cu o grupă alcoxil dintr-un alcoxid de sodiu, printr-o substituție nucleofilă bimoleculară:





- 24:** R=Me; 2-izopropil-5-etil-5-metoximetil-1,3-dioxan ;  
**25:** R=n-Bu; 2-izopropil-5-etil-5-butoximetil-1,3-dioxan ;  
**26:** R=n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; 2-izopropil-5-etil-5-octiloximetil-1,3-dioxan ;  
**27:** R=CH<sub>2</sub>-CH(Et)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 2-izopropil-5-etil-5-(2'-etilhexil-1'-oxime-  
 til)-1,3-dioxan ;  
**28:** R=n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>; 2-izopropil-5-etil-5-dodeciloximetil-1,3-dioxan ;  
**29:** R=n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>; 2-izopropil-5-etil-5-hexadeciloximetil-1,3-dioxan.

Formarea alcoxidului prin reacția dintre alcoolul primar **19** și sodiul metallic s-a desfășurat normal, ciclul 1,3-dioxanic nefiind afectat prin acest tratament, ceea ce era de așteptat.

Metoda folosită<sup>659</sup> a implicat în prealabil obținerea unui amestec perlat de sodiu în xilen. S-a optat în favoarea folosirii ca solvent inert a xilenului, întrucât experimentele comparative au demonstrat următoarele avantaje:

- xilenul dizolvă foarte bine alcoxidul format, mult mai bine decât toluenul sau benzenul care, în cantități echivalente, determină formarea gelurilor;
- folosirea xilenului permite atingerea unei temperaturi mai mari decât cea asigurată de alți solvenți și, ca urmare, faza de sodare se realizează într-un timp mai scurt;
- sînt suficiente cantități mai mici de xilen în comparație cu alternativa folosirii toluenului sau benzenului;
- nu este necesar un exces mare de alcool, a cărui prezență ar deranja operațiile de purificare în cazul unora dintre eterii sintetizați.

Atît obținerea alcoxidului, cît și eterificarea cu halogenurile de alchil, au fost realizate succesiv în același mediu și, spre a diminua posibilitatea reacțiilor secundare în timpul eterificării, s-a lucrat după o rețetă care să asigure consumarea întregii cantități de sodiu chiar în faza de obținere a alcoxidului.

Cu excepția clorurii de hexadecil, celelalte halogenuri de alchil au fost sintetizate după procedee cunoscute<sup>679</sup>: iodura de metil din metanol, iod și fosfor, iar celelalte din alcoolii corespunzători și acid bromhidric.

În Tab.29 (pag.144) se dau principalele caracteristici ale sintezelor efectuate (v. și "Partea experimentală").

Tab. 29. Date asupra sintezei eterilor 24-29.

Compusul sintetizat <sup>(a)</sup>	Halogenura de alchil folosită	Durata reacției <sup>(b)</sup> , ore	Randament <sup>(c)</sup> , %
<b>24</b>	CH <sub>3</sub> I	1	76,0
<b>25</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1	71,4
<b>26</b>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	2	39,9
<b>27</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> Br	2	22,5
<b>28</b>	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br	2	45,3
<b>29</b>	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Cl	5	23,3

(a) Formulele sînt date la pag.143.

(b) Valorile se referă la durata de reflux, după adăugarea întregii cantități de halogenură de alchil în soluția de alcoxid.

(c) Randamentele sînt calculate avînd la bază cantitatea de sodiu introdusă în reacție și cantitățile de compus puri, rezultate după efectuarea tuturor operațiilor de purificare. În cazul compușilor **26**, **27** și **28**, a fost necesar ca urmele de alcool nereacționat, rămase chiar și după distilări repetate, să fie eliminate prin tratare cu sodiu, urmată de încă o distilare fracționată.

În Tab.30 (pag.144/145) sînt caracterizați eterii sintetizați. Nici unul dintre acești compuși nu a fost raportat în literatură.

#### 2.4.3. Spectre de vibrație- rotație ale eterilor sintetizați

Spectrele IR, efectuate cu un aparat Spectord 71 IR, au fost înregistrate în regiunea 700-4000 cm<sup>-1</sup>, în film lichid (NaCl). Absența benzilor de absorbție corespunzătoare vibrației de valență ale grupeii OH constituie o indicație a desăvîrșirii reacției de purificare și deci a lipsei urmelor de alcool nereacționat.

Spectrele au fost examinate în detaliu în regiunea 900-1200 cm<sup>-1</sup>, corespunzătoare amprentei eter-acetalice. Din numărul mare de benzi existente în această regiune, benzile foarte intense care apar la 1110-1112 cm<sup>-1</sup> și care lipsesc din spectrul compusului de referință (v. Tab.27, pag.114) se datorează vibrației de valență asimetrice a



Tab. 30. Caracterizarea 2-izopropil-5-etil-5-alcoximetil-1,3-dioxanilor sintetizați.

Compu- sul (a)	P. f. °C/mmHg	$n_D^{25}$ (b)	$d_4^{25}$ g/cc (c)	Analiză elementară		Masă moleculară	
				găsit (d) %C %H	calculat %C %H	experimentală (e)	calc.
<b>24</b>	62-3/2-3	1,438388	0,9508		65,31 10,96	201,5±4,0	202,296
<b>25</b>	106-108/6	1,442078	0,9361		68,81 11,55	239,6±4,6	244,377
<b>26</b>	150-51/5	1,444523	0,9140		71,95 12,07	298,6±5,9	300,486
<b>27</b>	136-7/4	1,445221	0,9058		71,95 12,07	302,2±6,0	300,486
<b>28</b>	188-90/4	1,449410	0,8994		74,10 12,44	358,4±7,1	356,594
<b>29</b>	234-9/7	1,453455	0,8874		75,67 12,70	410,7±8,2	412,702

(a) Formulele compuşilor sînt date la pag. 143.

(b) Zeiss Jena, la 25±0,1°C.

(c) Pionometru (10 cc) cu termometru; medie a 2 determinări la 25±0,5°C.

(d) Aparat Perkin-Elmer Model 240B cu calculator programabil Tektronix Model 31.

(e) v. Partea experimentală.

(b) Refractometru Pulfrich (32-G130-1, VEB

legăturii C-O-C din grupa exociclică CH<sub>2</sub>OR. Vibrația simetrică corespunzătoare produce benzi intense la 927-932 cm<sup>-1</sup>, care de asemenea lipsesc din spectrul compusului 19. Benzile foarte intense de la 1165-1170 cm<sup>-1</sup>, însoțite de "umere" la 1145-1148 cm<sup>-1</sup>, sînt specifice grupei izopropil, ele regăsindu-se și în spectrul compusului părinte (v. pag.115). Celelalte benzi din această regiune sînt caracteristice vibrațiilor ciclului C-O-C-O-C și sînt date în Tab.31. În

**Tab. 31.** Benzi caracteristice în spectrele IR ale compuşilor 24-29 ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>)<sup>(a)</sup>

Compus <sup>(b)</sup>	În regiunea vibrațiilor de schelet (900-1200 cm <sup>-1</sup> )	Vibrații de valență $\nu_{C-H}$ (2700-2800 cm <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>
<b>24</b>	921 m,u ; 950 m ; 979 m ; 995 fs ; 1014 fs ; 1032 i ; 1060 m ; 1195 m	2760 ; 2764
<b>25</b>	921 m,u ; 953 m ; 978 s ; 991 s,u ; 1017 s,u ; 1032 i ; 1063 m ; 1194 m	2715 ; 2750
<b>26</b>	920 m,u ; 952 s ; 977 s ; 1032 s ; 1061 m ; 1193 m	2724 ; 2766
<b>27</b>	922 m,u ; 952,5 s ; 978 s ; 990,5 fs ; 998 fs ; 1015 s ; 1036 i ; 1060 m ; 1195 m	2750 ; 2760
<b>28</b>	922 m,u ; 953 s ; 978,5 fs ; 998 fs ; 1035 i ; 1062,5 m ; 1195 m	2740 ; 2776
<b>29</b>	922,5 m,u ; 952 m ; 977 fs ; 994 fs ; 1014,5 fs ; 1036 i ; 1061 m ; 1194 m	2720

(a) Prescurtările folosite au aceeași semnificație și cele date în Tab.7, pag.47.

(b) Formulele sînt date la pag.143.

(c) Toate aceste benzi sînt de intensitate slabă (c).

spectrele acestor compuși au fost sesizate în regiunea 2700-2800 cm<sup>-1</sup> benzi slabe, specifice 1,3-dioxanilor parțial substituiți la C(2), care se datorează vibrației de valență  $\nu_{C-H}$  din scavenții C(2)HO (v. pag.115). Aceste benzi sînt date de asemenea în Tab.11.

În rest, spectrele IR analizate nu prezintă aspect deosebite.

2.4.4. Analiza spectrelor RMP ale eterilor sintetizați

Puținele date existente permit o concluzie asupra orientării preferențiale a grupelor alcoximetil substituite la atomul C(5) în 1,3-dioxani. S-a constatat<sup>375</sup> că grupa metoximetil manifestă o foarte slabă preferință (exprimată printr-o energie conformațională de 0,05 kcal/mol, în soluție eterică) pentru orientarea ecuatorială. Când însă la atomul C(5) mai există un substituent (alchil), grupa metoximetil manifestă o preferință netă pentru orientarea axială; astfel, s-a constatat<sup>379</sup> că grupa CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> substituită la C(5)-Me în 2-izopropil-1,3-dioxan, prezintă în toți solvenții uzuali o preferință pentru orientarea axială de 0,61-0,73 kcal/mol.

Atribuind în baza acestor rezultate, grupelor CH<sub>2</sub>OR din compușii **24-29** preferința sigură pentru orientarea axială, se poate defini echilibrul diastereoizomerilor Z și E posibili, ca și în cazul compusului părinte **19**, după cum se indică și în Fig.88.

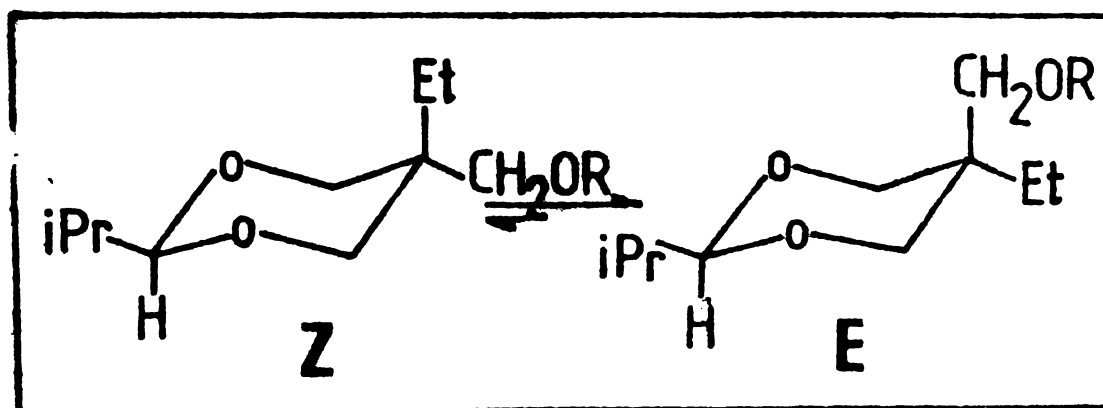


Fig. 88. Echilibrul configurațional în cazul 2-izopropil-5-etil-5-alcoximetil-1,3-dioxanilor.

În această situație, din motive de ecranare, se poate presupune că semnalele în spectrele RMP ale protonilor din R care prezintă deplasare chimică mai mare aparțin diastereoizomerilor E, iar cele cu deplasare chimică mai mică, diastereoizomerilor Z. Comportarea magnetică a celorlalți protoni va fi evident similară cu a protonilor corespunzători din compusul **19**.

Spre a simplifica prezentarea datelor și discuțiile aferente, protonii din compușii studiați se notează convențional ca în Fig.89 (pag.147).

Toate spectrele au fost efectuate în tetrahidrupiridină d<sub>6</sub>, la concentrație 0,5 M, la temperaturi cuprinse în intervalul 23-25°C, cu același aparat Tesla BS 487 C (80 MHz).

Trăsăturile esențiale ale spectrelor înregistrate sunt aceleași cu ale spectrului compusului părinte **19** (v. pag.127-133).

În spectrele analizate se remarcă următoarele aspecte:

i. Regiunea de la câmpuri înalte (a) din spectrul compusului

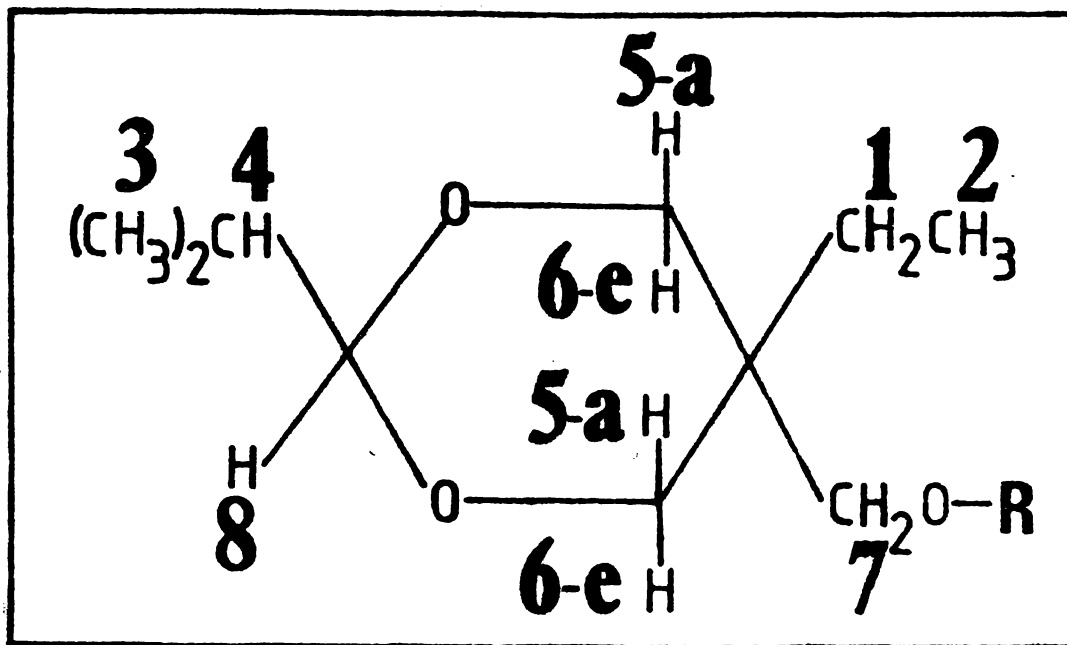


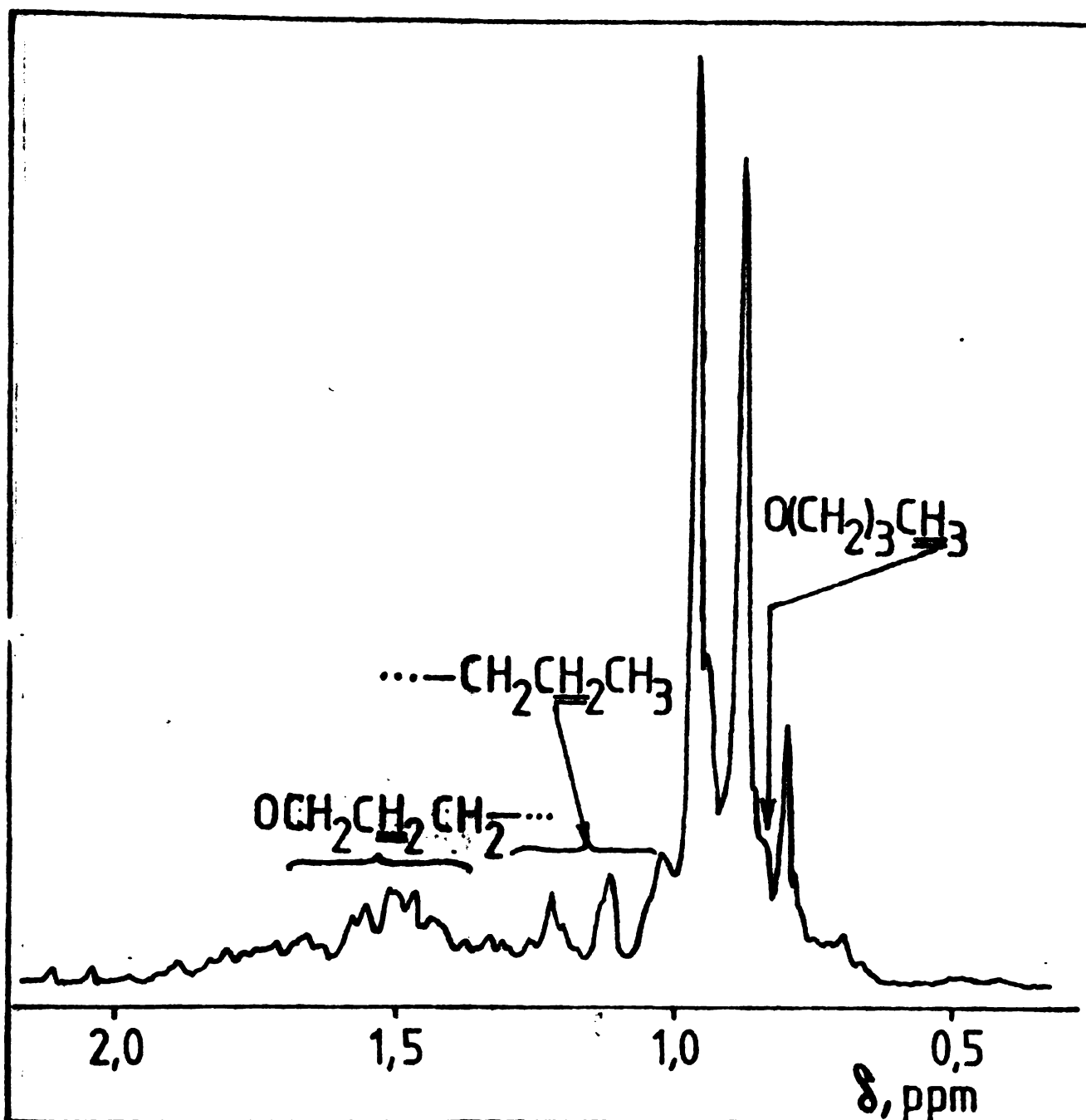
Fig. 89. Numerotarea convențională a protonilor.

**24** (R=Me) este identică cu regiunea corespunzătoare din compusul părinte **19** (R=H) (v. Fig.79, pag.129) și conține semnalele protonilor H-1, H-2, H-3 și H-4 (conform notațiilor din Fig.89).

ii. Aceeași regiune din spectrele compuşilor **25-29** se complică prin apariția în plus a semnalelor protonilor interiori și terminali din grupele R, adică protonii situați în pozițiile  $\beta, \gamma$  etc. față de atomul de oxigen eteric exociclic. În compusul **25** (R=Bu) intervine cea mai complexă situație, aici evidențiindu-se două multiplete  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  și un triplet  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , care sînt suprapuse parțial cu semnalele protonilor H-1 ... H-4 (Fig.90, pag.148; a se compara cu Fig.79, pag.129). În ceilalți compuși apare singletul largit, foarte intens, datorat protonilor interiori  $-(\text{CH}_2)_n-$  ai substituentului R. În Fig.91 (pag.149) se dă, spre exemplificare, regiunea respectivă din spectrul compusului **28** (R= $n$ -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>).

iii. În regiunea de la cîmpuri joase  $\text{C}$  se sesizează, în comparație cu aceeași regiune din spectrul compusului **19** (v. Fig.89, pag.130), un fenomen firesc de deplasare a semnalelor C(5)-CH<sub>2</sub>OR spre cîmpuri mai înalte (substituirea hidrogenului cu alchil produce ocremare); aceasta face ca cele două singlete metilice, câte unul pentru fiecare diastereoizomer, să se diferentieze bine (Fig.92, pag.150); în spectrul compusului părinte (R=H), unul din aceste singlete este neseizabil, fiind acoperit de alte semnale.

iv. În regiunea  $\text{C}$  apar și semnalele protonilor situați în  $\alpha$  față de atomul de oxigen exociclic. În spectrul compusului **24**, acest semnal este un singlet  $\text{OCH}_3$  (v. Fig.92, pag.150), în spectrul compusului **27** este un dublet  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Et})-$ , iar în celelalte spectre este un triplet  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n-$  (de exemplu, în Fig.93, pag.150, se vede această regiune din spectrul compusului **25**, R=Bu).



**Fig. 90.** Regiunea de la cîmpuri înalte în spectrul 2-izopropil-5-etil-5-butoximetil-1,3-dioxanului (**25**). A se compara cu Fig.79 (pag.129). Sînt indicate numai atribuiriile **semnalelor** care apar în plus față de spectrul compusului părinte.

**v.** Celelalte semnale din regiunea **(b)** sînt datorate protonilor H-5 (a), H-6 (e), H-7 și H-8, fiind ușor de atribuit pe baza datelor obținute la analiza spectrului compusului **19**.

Parametrii RMP dați în Tabelele 32, 33 și 34 (pag.150/151) au fost extrași direct din spectre și, în unele cazuri, conțin o anumită doză de aproximare, cauzată în principal de dificultățile în interpretarea unor semnale datorită suprapunerilor masive ale acestora, în special în regiunile de la cîmpuri înalte **(a)**. Pentru înlăturarea unor ambiguități, s-a recurs la experimente de decuplare de  $\alpha$  in, ca de exemplu în compusul **24**:  $C(2)H \{C(2)CH(CH_3)_2\}$  și  $C(2)CH(CH_3)_2 \{C(2)H\}$  sau în compusul **25**:  $OCH_2 \{CH_2\}$  și  $CH_3CH_2CH_2 \{CH_2O\}$ .

Dublarea semnalelor din cauza diastereoisomeriei este în general sesizată, putîndu-se atribui semnalele corespunzătoare.

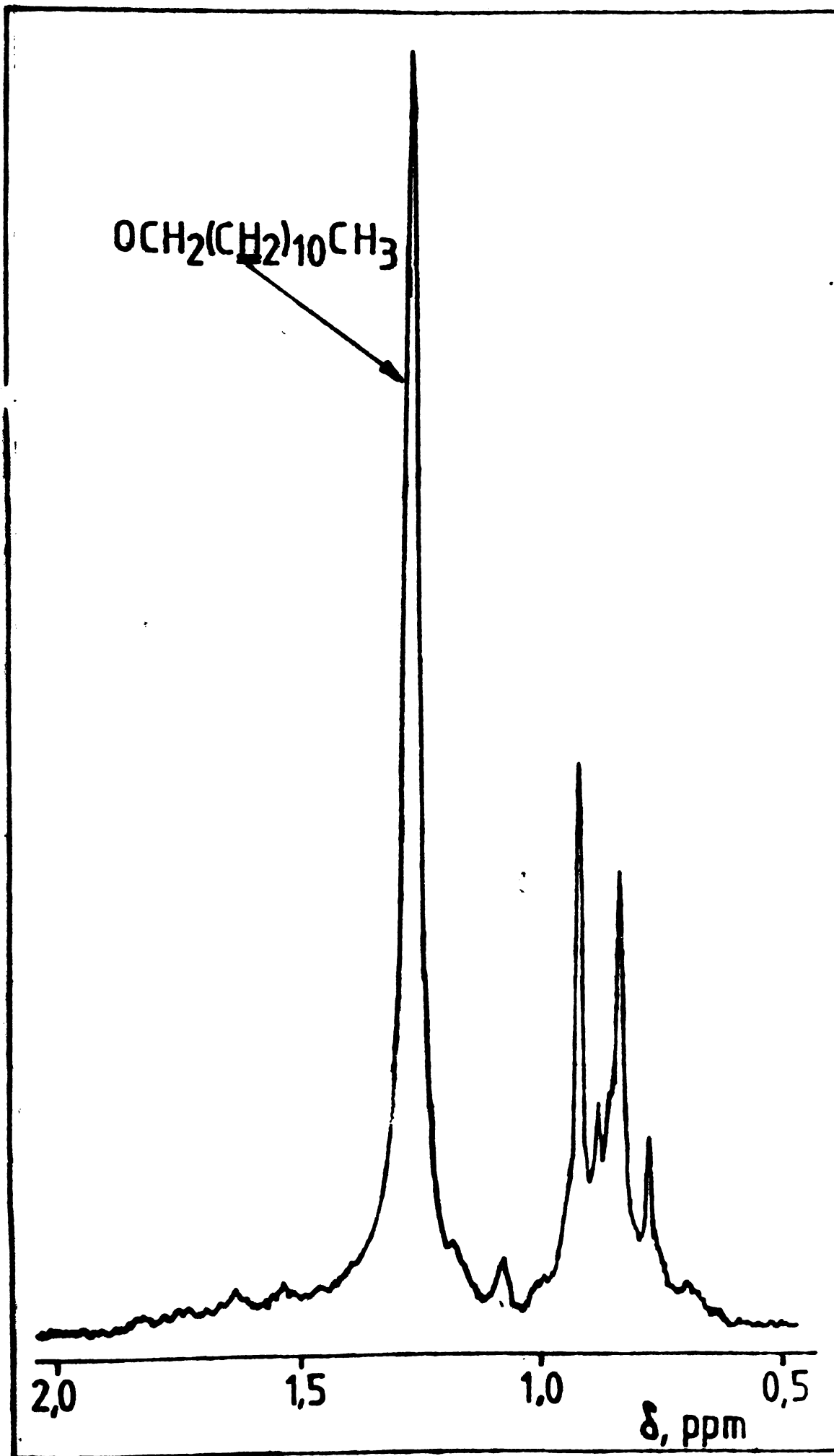
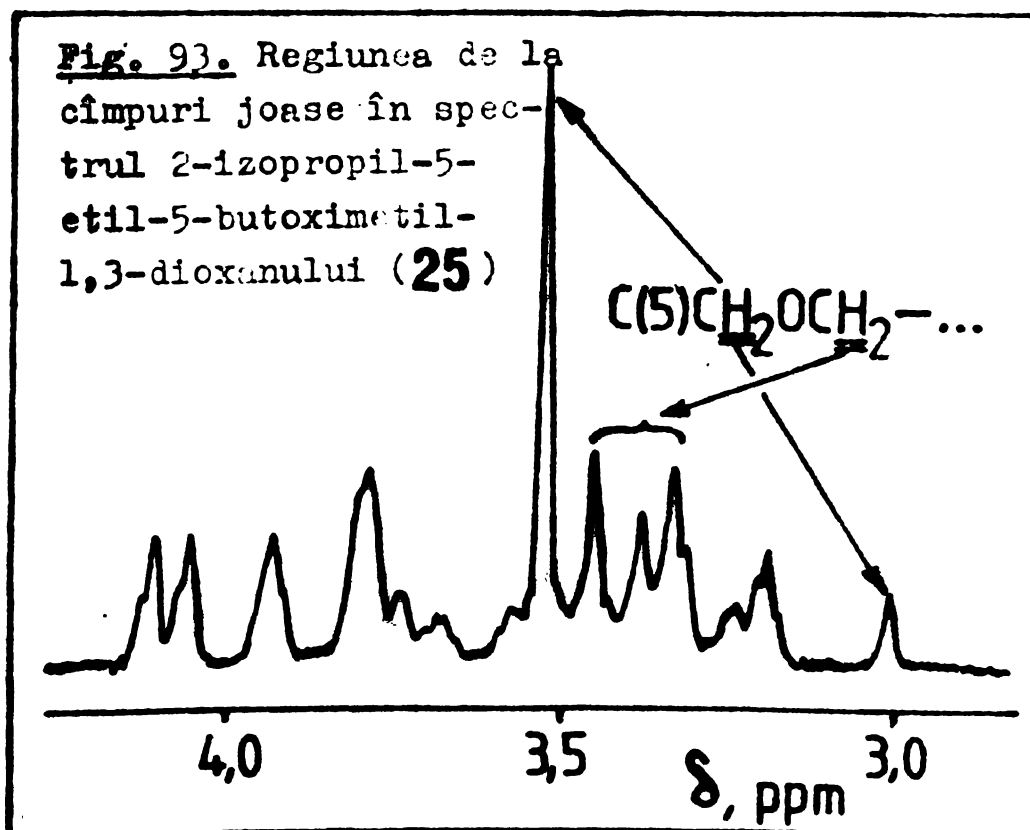
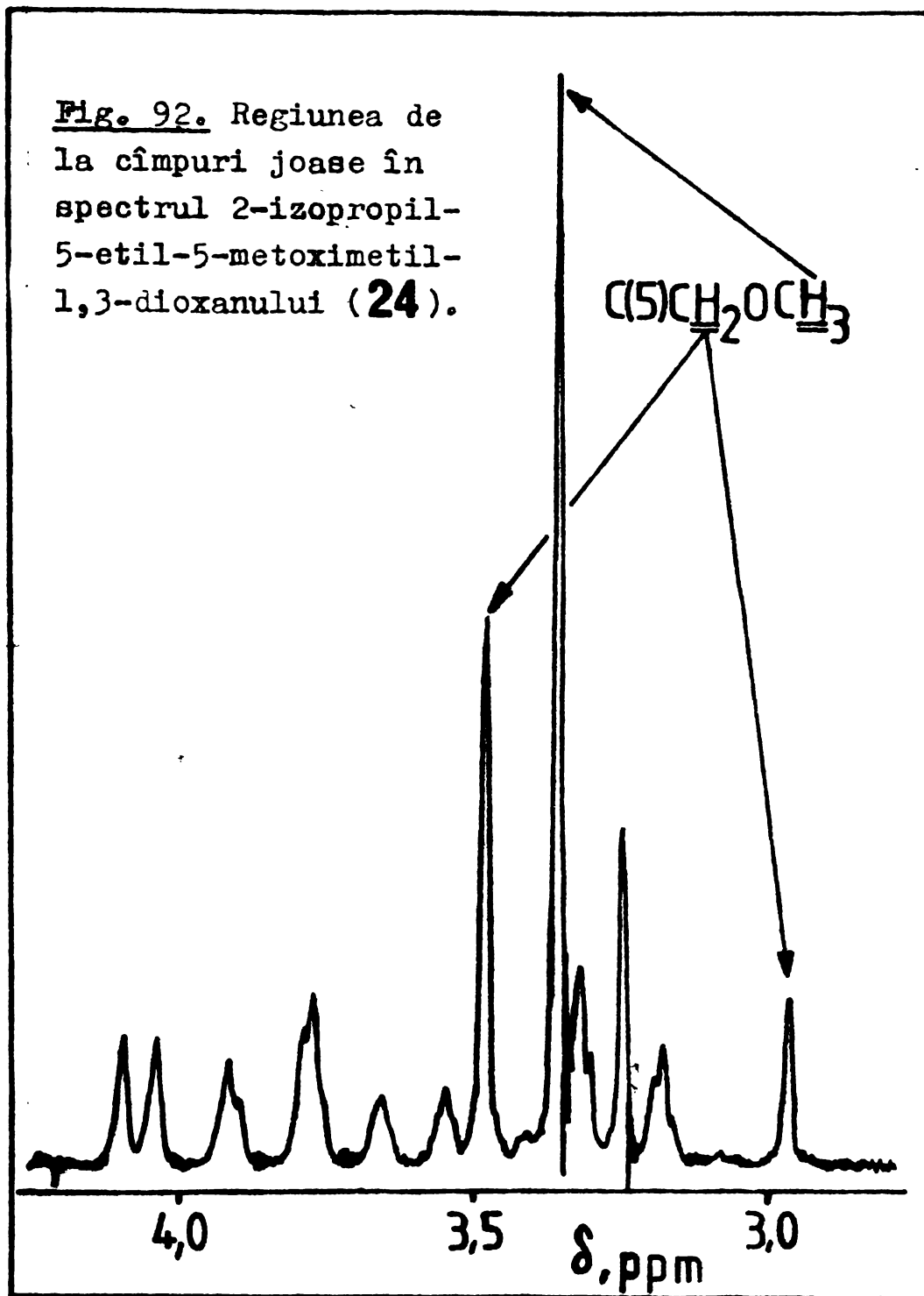


Fig. 91. Regiunea de la câmpuri înalt în spectrul compusului **28**. A se compara cu Fig.79 (pag.129) și cu Fig.90 (pag.148).



**Tab. 32.** Datele analizei RMP a spectrelor compușilor **24-29** în regiunea de la cîmpuri înalte (a,b).

Compuș	Diaste- reoizo- mer	H-1	H-2	H-3	n-4
<b>24</b>	Z	1,10 (t, J = 7,5 Hz)	1,71 (cv, J = 7,5 Hz)	0,84 (d, J = 6,5 Hz)	1,71 (m)(c)
	E	0,89(c)(t, J = 7,5 Hz)	1,13 (cv, J = 7,5 Hz)	0,90(e)(d, J = 6,5 Hz)	1,75 (m)(c)
<b>25</b>	Z	1,10(d)	1,52(d)	0,89(c,d)	1,69 (m)(e)
	E	0,81(d)	1,16(d)	0,91(d)	
<b>26</b>	Z	1,05(d)	1,58(d)	0,85(c,d)	1,72 (m)(e)
	E	0,79(d)	1,12(d)	0,88(d)	
<b>27</b>	Z	1,12(d)	1,71(d)	0,88(d)	1,68 (m)(e)
	E	0,82(d)	1,17(d)	0,92(d)	
<b>28</b>	Z	1,08(d)	1,59(d)	0,85(c,d)	1,75 (m)(e)
	E	0,79(d)	1,14(d)	0,87(c,d)	
<b>29</b>	Z	1,04(d)	1,62(d)	0,85(c,d)	1,70 (m)(e)
	E	0,79(d)	1,15(d)	0,87(c,d)	



Tab. 32. (Continuare: observații la tabel).

- (a) Formulele sînt date la pag.143. Notarea protonilor, conform Fig.89 (pag.147). In tabel sînt date valorile  $\delta$  (TMS), ppm.
- (b) Prescurtările au următoarele semnificații: s - singlet; d - dublet ; t - triplet ; cv - quartet ; m - multiplet ; sl - singlet lărgit.
- (c) Valoare determinată cu aproximație.
- (d) Restul datelor sînt identice cu cele din compusul **24**.
- (e) Nu s-au putut atribui valorile separat pentru cei doi diastereoizomeri.

Tab. 33. Datele analizei RMP a spectrelor compușilor **24-29** în regiunea de la câmpuri joase (a).

Compus	Diaste- reizo- mer	H -5 (a)	H-6 (e)	H-7	H-8
<b>24</b>	Z	3,49 (d, J = 11,5 Hz)	3,85 (d, J = 11,5 Hz)	2,97 (s)	4,06 (d, J = 4,5 Hz)
	E	3,25 (d, J = 11,5 Hz)	3,80 (d, J = 11,5 Hz)	3,47 (s)	4,05 (d, J = 4,5 Hz)
<b>25</b>	Z	3,50 <sup>(b)</sup>	3,88 <sup>(b)</sup>	3,01 (s)	4,09 <sup>(b)</sup>
	E	3,28 <sup>(b)</sup>	3,75 <sup>(b)</sup>	3,53 (s)	4,07 <sup>(b)</sup>
<b>26</b>	Z	3,46 <sup>(b)</sup>	3,83 <sup>(b)</sup>	2,98 (s)	4,05 <sup>(b,c)</sup>
	E	3,22 <sup>(b)</sup>	3,71 <sup>(b)</sup>	3,48 (s)	4,04 <sup>(b,c)</sup>
<b>27</b>	Z	3,50 <sup>(b)</sup>	3,86 <sup>(b)</sup>	3,01 (s)	4,10 <sup>(b,c)</sup>
	E	3,27 <sup>(b)</sup>	3,75 <sup>(b)</sup>	3,53 (s)	4,09 <sup>(b,c)</sup>
<b>28</b>	Z	3,46 <sup>(b)</sup>	3,82 <sup>(b)</sup>	2,97 (s)	4,04 <sup>(b)</sup>
	E	3,21 <sup>(b)</sup>	3,69 <sup>(b)</sup>	3,48 (s)	4,03 <sup>(b)</sup>
<b>29</b>	Z	3,45 <sup>(b)</sup>	3,82 <sup>(b)</sup>	2,97 (s)	4,05 <sup>(b)</sup>
	E	3,22 <sup>(b)</sup>	3,70 <sup>(b)</sup>	3,48 (s)	4,03 <sup>(b)</sup>

(a) Sînt valabilele observabilele (a) și (b) de la Tab.32.

(b) Restul valorilor sînt identice cu cele din compusul **24**.

(c) Valorile sînt determinate cu aproximație.

Tab. 34. Semnalcele RMP ale protonilor din grupele R în spectrele compușilor **24-29** (a).

Compuș	$\text{OCH}_3$	$\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_n$	$\text{OCH}_2\text{-CH}$ 	$\text{OCH}_2\text{-CH-}$ Bt	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
<b>24</b> Z E	3,25(s) 3,35(s)	-	-	-	-	-	-	-
<b>25</b> Z E	-	3,15(t, J = 7 Hz) 3,42(t, J = 7 Hz)	-	-	1,53(m)(c,e)	1,15(m)(c,e)	-	0,81(c,e) (t, J = 7 Hz)
<b>26</b> Z E	-	3,25(b) 3,40(b)	-	-	-	-	1,28(sl)(c,f)	0,79(b,c,e)
<b>27</b> Z E	-	-	3,19(d, J = 4,5 Hz) 3,34(d, J = 4,5 Hz)	1,50(m)(c,d)	-	-	1,31(sl)(c,g)	0,90(b,c,e)
<b>28</b> Z E	-	3,24(b) 3,39(b)	-	-	-	-	1,26(sl)(c,h)	0,78(b,c,e)
<b>29</b> Z E	-	3,29(b) 3,40(b)	-	-	-	-	1,25(sl)(c,i)	0,78(b,c,e)

Tab. 34. (Continuare: observații la tabel).

- (a) Formulele sînt date la pag.143. In tabel se dau  $\delta$  (TMS), ppm. Prescurtările au semnificația de la observația (b) la Tab.32.
- (b) Restul datelor sînt identice cu cele din compusul **25**.
- (c) Nu s-au putut atribui valorile separat pentru cei doi diastereoizomeri.
- (d) Semnalele grupei etil din grupa 2-etilhexil sînt complet suprapuse cu semnalele protonilor H-1 și H-2 (Tab.32).
- (e) Valoare determinată cu aproximație.
- (f)  $n = 6$ .
- (g)  $n = 3$ .
- (h)  $n = 10$ .
- (i)  $n = 14$ .



# 3. CERCETĂRI ASUPRA UNOR DIRECȚII DE UTILIZARE A 1,3-DIOXOLANILOR ȘI 1,3-DIOXANILOR

Deși nu reprezintă un scop în sine al acestei lucrări, studiul utilizărilor derivaților 1,3-dioxolanului și 1,3-dioxanului a constituit una din preocupări, lucru determinat nu numai de domeniile din ce în ce mai numeroase în care își găsesc aplicări practice astfel de compuși, dar și de posibilitățile facile de sinteză a heterociclorilor (a)cetalice penta- și hexaatomice.

datorită faptului că majoritatea derivaților studiați în capitolele precedente presupun totuși sinteze laborioase care îi fac improprii pentru utilizări ce necesită cantități mari (de exemplu, în calitate de solvenți), în capitolul de față ne vom ocupa și de 1,3-dioxolani și 1,3-dioxani mai simpli, sintetizați și studiați din motive a căror evidență va fi revelată în cele ce urmează.

## 3.1. 1,3 - Dioxolani și 1,3 - dioxani ca solvenți pentru compuși macromoleculari

### 3.1.1. Stadiul actual al problemei

Capacitatea de solvire față de compuși macromoleculari naturali sau sintetici, dovedită de către unii 1,3-dioxolani și 1,3-dioxani, face ca utilizarea lor în calitate de solvenți să dețină un loc destul de important în cadrul numeroaselor utilizări efective sau potențiale ale acestor compuși.

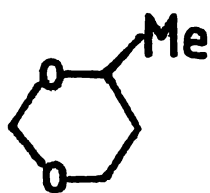
Cu toate acestea, domeniul respectiv de utilizări este ilustrat printr-o literatură de specialitate relativ redusă ca volum. Fenomenul se poate corela cu indisponibilitatea materiei prime necesare sintezei 1,3-dioxolanilor și/sau 1,3-dioxanilor. Deși producția de alcooli polihidroxică cunoaște o mare extindere, fiind ceruți în cantități mari la obținerea poliesterilor, plastifiantilor, solvenților etc., dintre aldehide și cetone doar câteva sînt disponibile în cantități mari, care să poată asigura o eventuală producție industrială a unor

(a)cetali ciclici. Astfel devine explicabil motivul pentru care unii 1,3-dioxani, care se obțin ușor prin reacția Prins între formaldehidă și alchene (v. pag.13), câștigă teren tot mai mare în domeniul solvenților<sup>494</sup>.

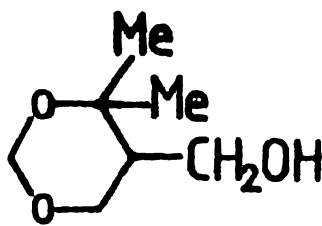
Extinderea utilizării ca solvenți a (a)cetalilor ciclici este frânată probabil și de către necesitatea unor condiții de depozitare și exploatare pretențioase ale acestor produse, dată fiind tendința lor foarte accentuată de a hidroliza în mediu umed acid.

În sfârșit, capacitatea de solvare a acestor compuși este în general diminuată prin substituția alchilică existentă la atomul C(2); acești substituenți sînt introduși prin însăși aldehida sau cetona folosită în reacția de sinteză. Substituenții voluminoși deranjează manifestarea polarității celor doi atomi de oxigen eterici din ciclu. Se pare că acesta este unul din motivele pentru care, în sinteza acetalilor ciclici destinați folosirii ca solvenți, este preferată formaldehida<sup>680</sup>; acest compus de bază al industriei chimice organice are însă multe alte utilizări, în general mai importante.

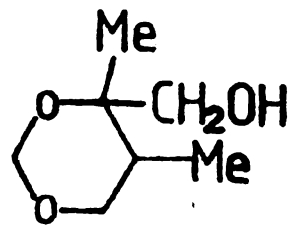
1,3-Dioxanii au fost recomandați ca solvenți pentru mulți compuși macromoleculari, ca de exemplu: celuloză și derivați<sup>494,498,501,680</sup>, polimeri vinilici<sup>494,497,500,680</sup>, polistiren<sup>494</sup>, polimeri acrilici<sup>494,680</sup>, cauciuc clorurat<sup>494,680</sup>, rășini fenolice, aminice, alchidice și epoxidice<sup>494</sup>. Se remarcă faptul că puterea de solvare este limitată atît prin natura polimerului (unii sînt foarte gonflați), cît și a 1,3-dioxanului respectiv. Astfel, compusul LXIII este inactiv față de poliamide<sup>680</sup>, în vreme ce LXIV și LXV sînt solvenți buni



LXIII



LXIV

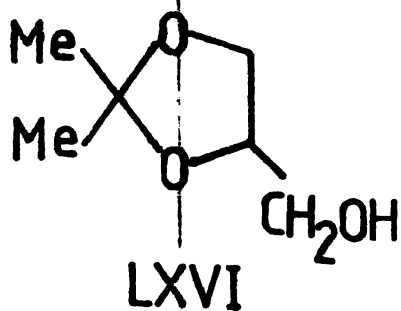


LXV

pentru acest polimer (dizolvă max. 50%)<sup>488</sup>. În concluzie, cercetările dedicate 1,3-dioxanilor au indicat în principiu posibilitatea folosirii lor ca solvenți pentru lacuri și, cînd este posibil, la filarea poliamidelor și a poli(clorurii de vinil).

1,3-Dioxolanii, care nu beneficiază de posibilitatea unor metode de obținere adaptabile la scară industrială, asigurată prin materii prime ușor disponibile, au fost studiați ca solvenți într-o măsură și mai redusă. În afara unor 1,3-dioxolani în general puțin utilizați în acest scop<sup>470,473</sup>, se remarcă atenția deosebită acordată 1,3-dioxolanilor obținuți din glicerină<sup>138,495,496</sup>, care s-au dovedit a fi solvenți

la obținerea lacurilor. Efectul de dizolvare a compusului LXVI (obți-



nut din acetonă și glicerină) față de un număr mare de compuși macromoleculari, a fost cu precădere studiat, constatându-se că acest compus dizolvă<sup>138,495</sup>: celuloză și derivați, unele rășini și ceruri naturale, rășini fenolice, aminice și alchidice, precum și poli(acetatul de vinil). De

altfel, produsul este comercializat ca solvent sub denumirile de SOLKETAL și IMNULYT<sup>495</sup>.

### 3.1.2. Proprietățile de solvenți ale unor 1,3-dioxolani și 1,3-dioxani obținuți din izobutiraldehidă

#### 3.1.2.1. Premisele cercetărilor efectuate

Din cele expuse, a reieșit că 1,3-dioxolani și/sau 1,3-dioxanii devin atractivi ca solvenți numai în alternativa existenței unor materii prime ușor disponibile. Această condiție prezintă caracter limitativ, întrucât (a) cetalii ciclici respectivi nu aduc proprietăți noi în domeniul solvenților, oferind în realitate performanțe mai slabe decât alte clase de solvenți uzuali (cetonele, esterii și majoritatea eterilor).

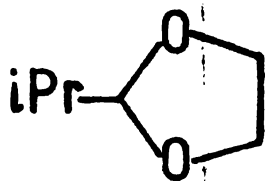
În ideea valorificării unei materii prime disponibile în cantități mari, în cadrul experimentelor din lucrare au fost sintetizați câțiva acetali ciclici ai izobutiraldehidei (2-metilpropanal).

Izobutiraldehida este un produs secundar ce rezultă cu puritate avansată și în cantități mari, în procesul de sinteză industrială a n-butanolului și 2-etilhexanolului prin hidroformilarea propenei (sinteza "oxo"). Pe plan mondial, există o preocupare intensă pentru găsirea de noi domenii de utilizare a izobutiraldehidei, care în prezent este folosită la obținerea unui număr destul de mare de produse organice<sup>681</sup>. La noi în țară, problema se situează în centrul atenției câtorva laboratoare de cercetare, dar pînă în prezent, izobutiraldehida se folosește numai la obținerea industrială a izobutanolului; în curs de aplicare semiindustrială, se află și procesul de obținere a 2,2-dimetil-1,3-propandiolului (neopentilglicol) din izobutiraldehidă.

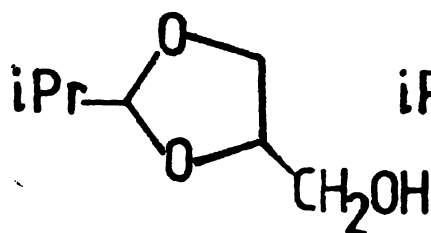
În prezenta lucrare, izobutiraldehida a fost ciclizată cu etilen-glicolul și glicerina, spre a se obține 2-izopropil-1,3-dioxolanul **30** și, respectiv, amestecul format din 2-izopropil-4-hidroxil-1,3-dioxolan (**31A**) și 2-izopropil-5-hidroxi-1,3-dioxan (**31B**) (ve. formulele la pag.154).

Atenția a fost îndreptată asupra posibilității folosirii acestor compuși ca solvenți sau diluanți în compozițiile destinate lacurilor și adezivilor.

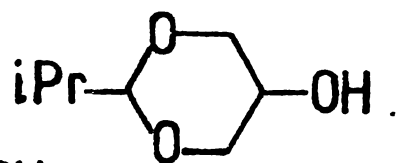
Din structura acestor compuși, se pot prevedea unele proprietăți. Astfel, este de așteptat ca 2-izopropil-1,3-dioxolanul să prezinte o polaritate medie. Dipolmomentul său nu a fost calculat, dar se poate constata, pe baza puținelor date existente<sup>313</sup>, că substituția



**30**



**31A**



**31B**

alchilică la atomul C(2) din ciclu duce la scăderea acestei valori. Pe de altă parte, grupa izopropil diminuează prin efect steric de volum posibilitățile de interacțiune (asociere) a atomilor de oxigen eterici din ciclu, cu grupele active din alți compuși. Ca o consecință a acestor factori, compusul **30** va fi miscibil cu solvenții de polaritate medie, adică: eteri, hidrocarburi aromatice și hidrocarburi halogenate, nefiind exclusă compatibilitatea sa și cu solvenții nepolari. Existența celor doi atomi de oxigen, apți pentru asocieri intermoleculare prin legături de hidrogen, constituie o premisă pentru miscibilitatea compusului cu alcoolii, dar există evident șanse reduse pentru solubilitatea sa în apă.

Este de așteptat ca produsul **31(A+B)** să manifeste în plus față de **30**, compatibilitate cu unii solvenți polari și cu apa, datorită existenței grupei hidroxil. Molecula fiecărui component din acest amestec posedă o parte "hidrofobă" (alchil-acetalică) și o parte "hidrofilă" (hidroxilică), situație de care se poate profita în cazul folosirii lui în anumite scopuri.

În concluzie, este previzibil ca prin structura produselor sintetizate să se îmbine compatibilitatea față de solvenții mai puțin polari cu aceea față de solvenții polari.

În ceea ce privește capacitatea de dizolvare a compuşilor macromoleculari, este de așteptat un asemenea efect asupra polimerilor care conțin oxigen în catena principală sau în grupele laterale. Având la dispoziție valoarea parametrului de solubilitate  $\delta$ , se pot face și alte previzii. Valori orientative ale acestui parametru se pot obține făcând uz de relația empirică (3-1) (pag.155)<sup>682</sup>.

Valorile obținute:  $\delta = 8,5 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$  (**30**) și  $\delta = 9,3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$  (**31**) sugerează compatibilitate cu diverse cauciucuri și cu polistirenul<sup>682,683</sup>. Deși valorile parametrului de solubilitate sînt mici în comparație cu a derivaților celulozici, este posibil un



$$\delta = \sqrt{\frac{(23,7 \cdot T_f + 0,02 \cdot T_f^2 - 2950 - RT)d}{M}} \quad (3-1)$$

în care:

- $T_f$  - temperatura de fierbere (K) ;
- $T$  - temperatura de determinare (293,15 K) ;
- $R$  - constanta universală a gazelor (cal/grad.mol) ;
- $M$  - masa moleculară (g) ;
- $d$  - densitatea (g/cm<sup>3</sup>).

efect de solvire-plastifiere din partea comusului **31**, care conține o grupă polară și a cărei component 1,3-dioxanic prezintă un tipar molecular similar cu al celulozei, fenomen care constituie, de altfel, și unul din argumentele folosite la explicarea efectului de plastifiere a camforului<sup>682</sup> (Fig.94).

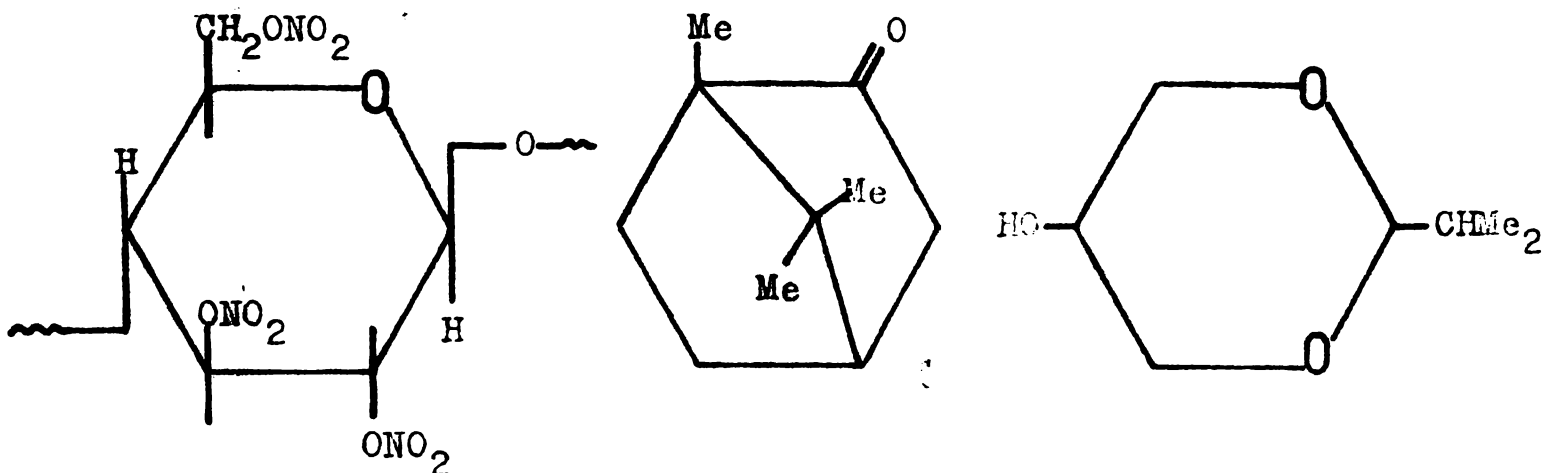


Fig. 94. Asemănări formale între nitroceluloză, camfor și 2-izopropil-5-hidroxi-1,3-dioxan.

### 3.1.2.2. Sinteză<sup>43,145,146,684</sup>

Obținerea produselor **30** și **31** (v. formulele la pag.154) nu a ridicat probleme deosebite.

2-Izopropil-1,3-dioxolanul a fost sintetizat din izobutiraldehidă și etilanglicol. Aldehida s-a folosit în exces (raport molar: 1,1-1,2/1) pentru a asigura vehicularea apei formată în reacție, afară din sistem, sub forma unui azeotrop cu aldehida. În sinteza produsului **31**, se face uz de un exces mai mic de izobutiraldehidă (raport molar: 1,03-1,05/1), întrucât apa formată se antrenează cu un solvent inert (toluen). Catalizatorul folosit în ambele sinteze este sulfatul acid de potasiu (KHSO<sub>4</sub>); utilizarea lui conduce la produse cu aciditate mică, iar catalizatorul se poate separa prin simplă filtrare și, eventual, reutiliza. Randamentele obținute în sintezele de laborator au fost foarte bune: 96-98% pentru **30**<sup>145</sup> și 89-91% pentru **31**<sup>146</sup>.

Pentru sinteza 2-izopropil-1,3-dioxolanului, au fost stabilizați parametri tehnologici ai unui proces în fază pilot (capacitate 50 l),

care a fost realizat în instalațiile existente la Laboratorul de cercetări C.C.M.P. "Solventul" Timișoara.

Produsul **31** este un amestec al celor două heterocicluri posibile. Admițînd și folosind constatările lui Gelas<sup>83</sup> asupra timpilor de retenție ai componentelor unui astfel de amestec, analiza prin gaz-cromatografie a mai multor produse distilate a indicat un raport **[31A]/[31B]** 1,7-2,2/1, valori ce concordă cu datele existente<sup>74</sup>. Analizele au fost realizate cu un cromatograf Chromatron GCHF 18.3, folosind o coloană 2m x  $\varnothing$  4mm, umplută cu 3% Igepal CO-880 pe Chromosorb P silanizat, 60-80 mesh, în următoarele condiții: regim izoterm, temperatura în coloană 150°C, detector de conductivitate termică, gaz purtător: hidrogen (52-55 ml/min).

Amănunte asupra sintezelor se dau în "Partea experimentală".

### 3.1.2.3. Proprietăți<sup>43,145,146</sup>

Intrucît compuşii **30**, **31A** și **31B** prezintă în cadrul lucrării o importanță mai mult de ordin practic decît teoretic, proprietățile determinate se referă la produse obținute în condiții ne-reproducibile, în urma unui număr mare de șarje de laborator sau pilot și sînt destinate caracterizării acestor compuși în calitate de solvenți (diluwanți). Majoritatea acestor proprietăți au caracter tehnologic și au fost determinate după metode standardizate. În Tab.35 (pag.156/157) sînt cuprinse aceste proprietăți.

### 3.1.2.4. Încercări ca solvenți și diluanți pentru materialele peliculogene<sup>145,146,684</sup>

Atît obținerea, cît și recomandările de utilizare ca solvenți și diluanți pentru materialele peliculogene a produselor studiate, fac obiectul a două brevete de invenție<sup>145,146</sup>.

Miscibilitatea produselor sintetizate cu solvenții apăcrați, folosiți pe scară largă în industria lacurilor, vopselilor și cerne-lurilor poligrafice, prezintă o mare importanță intrinsecă, înscăză direcțiile de folosire a lor ca diluanți în aceste compoziții.

Previziunile făcute anterior (pag.154) asupra compatibilității acetalilor **30** și **31** cu diverși solvenți au fost confirmate și chiar depășite prin numărul mare de parteneri găsiți în urma experimentelor. Astfel, produsele studiate sînt miscibile cu următoarele clase de solvenți:

- alcani: n-hexan, n-heptan, ciclohexan ;
- hidrocarburi aromatice: benzen, toluen, xilen ;
- derivați clorurați: clorură de metilen, cloroform, tetraclo-rură de carbon, tricloretenă, tetracloretenă ;
- eteri: eter etilic, eter izopropilic, 1,4-dioxan ;
- cetone: acetonă, metil-etilcetonă, ciclohexanon ;

Tab. 35. Proprietățile tehnologice ale acetalilor **30** și **31**.

Proprietăți	Valori determinate	
	<b>30</b> <sup>(a)</sup>	<b>31</b> <sup>(a)</sup>
Aspect	lichid incolor, limpede	
Miros	ușor camforat, persistent <sup>(b)</sup>	slab aromă, nepersistent și nederanjant
Densitate relativă (20-22°C), g/cc <sup>(c)</sup>	0,930-0,935	1,038-1,042
Indice de refracție <sup>(d)</sup> (20±0,2°C)	1,4124-1,4126	1,4429-1,4432
Interval de distilare la 760 mmHg <sup>(e)</sup> : -punct inițial, °C: -95% vol. până la, °C:	118,5 <sup>(f)</sup> 125	134 <sup>(g)</sup> 835
Viscozitate (20°C), cP <sup>(h)</sup>	1,15-1,20	11-23
Punct de inflamabilitate, °C	19,5 <sup>(i,j)</sup>	91 <sup>(k)</sup>
Volatilitate (față de eterul etilic) <sup>(l)</sup>	11-14	70-730
Conținut minim în acetal ciclic <sup>(m)</sup> , %	97,5	94

(a) Formulele sînt date la pag.154. Pentru **31** reprezintă un amestec format din 63-69% **A** și 31-37% **B**.

(b) Devine deranjant după operații mai îndelungate.

(c) Picnometru (25 cc); media a 2 determinări.

(d) Refractometru Abbe (VEB Zeiss Jena).

(e) Conform STAS 9161-72.

(f) P. f. 122,5°C/760 mmHg. Se raportează, °C: ref.<sup>15</sup>: 122-3; ref.<sup>44</sup>: 122-3; ref.<sup>149</sup>: 117-21; ref.<sup>173</sup>: 122-3; ref.<sup>180</sup>: 122.

(g) P. f. 111-5°C/10 mmHg și 79-82°C/5 mmHg. Se raportează, °C/mmHg: ref.<sup>74</sup>: **31A**: 69-72/2; **31B**: 55-6/2.

Tab. 35. (Continuare):

- (h) Viscosimetru Höppler, tip BH 2 (VEB MLW Meiningen).
- (i) Aparat Abel-Pensky; conform STAS 32-56.
- (j) Categoria A pericol de incendiu.
- (k) Aparat Pensky-Martens; conform STAS 5488-56.
- (l) Reprezintă raportul dintre durata necesară pentru evaporarea completă a solventului respectiv și cea necesară pentru evaporarea completă a eterului etilic, în condiții identice<sup>685</sup>. Determinarea constă în cronometrarea timpului până la dispariția unei pete produsă de 0,05 cc produs pe o hîrtie de filtru cu pori de mărime mijlocie (bandă galbenă; Filtrak 389), din care s-a îndepărtat în prealabil, prin extracție cu eter etilic, eventualele substanțe organosolubile.
- (m) Determinat prin analiză gaz-cromatografică, în următoarele condiții: **30** : coloană 2m x  $\phi$ 4mm, 3% Carbowax 4000 pe Chromosorb P (60-80 mesh), temperatura în coloană 100°C, detector conductometric, debit de hidrogen 45 ml/min ; **31** : v. pag. 156. În cazul acestui produs, în valoarea dată sînt incluși și acetalii ciclici formați din  $\eta$ -butiraldehida existentă (max. 2%) în izobutiraldehida "oxo" folosită ca materie primă.

- esteri: acetati de metil, etil și n-butil ;
- alcooli: metanol, etanol, n-butanol, ciclohexanol ;
- alți solvenți: white spirit, nitrometan.

Existența grupei hidroxil, îi conferă produsului **31**, în plus, miscibilitate cu: etilenglicol, dietilenglicol și apă.

A fost încercată și solubilitatea câtorva compuși macromoleculari în acetalii ciclici sintetizați. Rezultatele sînt date în Tab.36, comparativ cu performanțele unor solvenți uzuali.

Tab. 36. Efecte comparative de dizolvare asupra unor compuși macromoleculari.

Poli- mer (a, b) Sol- vent	Nitroceluloză	Poli(clorură de vinil)	Poli(acetat de vinil)	Poli(alcool vinilic)	Polistiren	Rășini alchidice	Poli(metacrilat de metil)	Policarbonați
Toluen	N	N	S	X	S	S	S	X
<u>n</u> -Butanol	N	N	X	N	N	S	N	N
Acetat de <u>n</u> -butil	S	S	S	N	S	O	X	S
1,4-Dioxan	O	S	S	N	S	S	S	S
<b>30</b>	N	N	S	X	S	S	N	S
<b>31</b>	X	N	S	S	X	S	N	N

- (a) Prescurtările folosite semnifică: N - nu dizolvă ;  
X - acțiune de dizolvare slabă sau medie ; S -  
solubilitate suficientă pentru scopuri practice ;  
O - dizolvă în condiții speciale.

- (b) Unele date au fost luate din literatură<sup>685</sup>.

Această gamă de compatibilități, atât cu solvenții comuni, cât și cu unii polimeri, sugerează posibilitatea utilizării acetalilor studiați ca și componente ale amestecurilor dizolvante pentru compozițiile destinate obținerii peliculelor (lacuri, vopsele, emeluri poligrafice), cînd pelicula se obține prin evaporarea solventului la rece sau la cald.

Încercările făcute cu 2-izopropil-1,3-dioxolan au arătat că acesta poate înlocui parțial sau total n-butanolul în amestecurile diluante pentru lacurile pe bază de nitroceluloză și rășini alchidice, fără a se constata deficiențe în compatibilitate. Evaluările efectuate la întreprinderea "Policolor" București asupra nitroemulsiunii alb E 1021, în care s-a înlocuit parțial n-butanolul din diluantul D002-7 pînă la o proporție de 2,6% acetal (față de totalul compoziției), au arătat că pelicula obținută corespunde din toate punctele de vedere (aspect, timp de uscare, caracteristici mecanice și de rezistență) cu cerințele standardizate. Rășina nu precipită în timpul evaporării (uscării), întrucît puterea de dizolvare a amestecului de solvenți rămîne nealterată chiar și în ultimele etape ale procesului de uscare.

Produsul **31** a ilustrat proprietăți și mai interesante pentru acest domeniu. El este complet miscibil cu soluțiile în n-butanol a rășinilor aminice de tip ureic și melaminic și se poate prevedea deci posibilitatea înlocuirii parțiale a acestuia în compozițiile cu uscare la cald. Produsul dizolvă mai slab nitroceluloza; s-a determinat că pentru aceeași cantitate de nitroceluloză, care este dizolvată de către un volum oarecare de acetonă, este necesar un volum de 8 ori mai mare din amestecul acetalic **31** și o durată de 40 ori mai mare, pînă la dizolvare completă. Acest lucru sugerează în mod clar un efect de plastifiere. În același timp, deși slabă, puterea de dizolvare arătată (probabil datorată numai componentei **31B**) este totuși suficientă pentru a asigura o toleranță practic nelimitată a produsului în soluțiile de nitroceluloză, deci un raport de diluare cu mult mai mare decît cel caracteristic toluenului, xilenui și n-butanolului. Ca urmare, înlocuirea totală a solvenților menționați în compozițiile de acoperire pe bază de nitroceluloză cu uscare la cald, este de așteptat să ducă la pelicule cu caracteristici bune, cu atît mai mult cu cît datorită volatilității scăzute a amestecului acetalic (v. Tab.35, pag.156/157), puterea de dizolvare a amestecului de solvenți se menține aceeași și în finalul procesului de uscare, astfel că efectele secundare nedorite (opacizare, încrețire etc.) sînt evitate. Înlocuirea unor solvenți propriu-zisi, respectiv max.15% din acetonă și max.20% din acetat de n-butil în compozițiile nitrocelulozice, nu a deranjat compatibilitatea, ceea ce recomandă folosirea produsului **31** într-o proporție și mai mare în cazul acoperirilor cu uscare la cald.

Existența unei părți hidrofile (grupa hidroxil) în structura celor doi acetali din amestecul **31**, face posibilă utilizarea acestui amestec în calitate de cosolvent pentru grunduri și emulsii cu uscare

la cald pe bază de rășini solubile în apă, precum și ca solvent pentru obținerea vopselelor pe bază de dispersii în apă. Cele dintâi câștigă teren din ce în ce mai mare, avându-se în vedere tendința de eliminare a surselor de poluare a mediului ambiant și necesitatea unor procedee de mare productivitate; fiind preparate, printre altele, din diverse tipuri de rășini alchidice, fenolice și aminice solubile în apă, apare atractivă utilizarea produsului **31** în calitate de cosolvent. La noi în țară, rășinile ROMHIDROL (fenolice sau melaminice) sînt destinate scopurilor menționate. Dispersiile apoase pentru vopsire (dintre care la noi se produc cîteva pe bază de poli(acetat) de vinil), cum sînt sortimentele DISPEX și DECOROX) prezintă de asemenea unele calități remarcabile: sînt neinflamabile, lavabile, rezistentă la intemperii și permit "respirația" suprafețelor (pereți, materiale de construcții). Cercetările preliminare efectuate în cadrul acestei lucrări arată faptul că folosirea produsului în amestec cu apa poate lărgi gama acestor tipuri de acoperiri. Astfel, prin adăugarea în compozițiile nitrocelulozice a 25-30% vol. amestec acetalic și 27,5-32,5% apă (exprimate față de partea lichidă), restul fiind constituit din solvenții specifici și stabilizatorii de emulsie, pentru concentrații finale în nitroceluloză de 8,5-9% gr./vol., rezultă dispersii cu o stabilitate foarte bună, la care după 60 zile nu s-a observat nici un fenomen de separare. Aceleași proprietăți bune de stabilitate (urmărire timp de 60 zile) s-au putut constata și la dispersiile obținute prin folosirea în soluțiile butanolice de rășini melaminice, a 10-20% vol. produs **31** cu 45-55% apă, restul fiind butanol și adaosuri adecvate, pentru concentrații finale în rășină de 25-30% gr./vol.

### 3.1.2.5. Folosirea 2-izopropil-1,3-dioxolanului în amestecurile dizolvante pentru compozițiile adezive pe bază de cauciuc policloroprenic și elastomeri poliuretani

Cercetările efectuate au condus la noi amestecuri dizolvante care au în componența lor 2-izopropil-1,3-dioxolan (**30**). Adezivii policloroprenici și poliuretani realizați cu aceste amestecuri au făcut obiectul unui brevet de invenție<sup>686</sup>.

Adezivii pe bază de cauciucuri naturale, regenerato și sintetice au fost și rămîn cei mai răspîndiți adezivi folosiți. Cauciucul policloroprenic s-a remarcat ca fiind foarte potrivit pentru adezivi, datorită tendinței sale de a cristaliza după evaporarea solventului, ceea ce conferă peliculei adezive caracteristici mecanice superioare. Elastomerii poliuretani cristalizabili au avut în asemenea la obținerea unor adezivi cu proprietăți de lipire bune, permițînd și lărgirea gamei de utilizare.

Compozițiile adezive pe bază de cauciuc policloroprenic și cele pe bază de poliuretani și-au găsit aplicații în industria încălțămintelor, a lemnului și a construcției de mașini, putând fi destinate lipirii cauciucului, a foliilor de poli(clorură de vinil) și a pielii naturale sau sintetice pe suporturi textile, de lemn și de hârtie.

O compoziție adezivă de tip soluție conține: polimer, ingrediente și amestec dizolvant. Ingredientele solide în compozițiile policloroprenice sînt: rășina fenolică (mărește lipiciozitatea, îmbunătățește rezistența peliculei și atenuează efectul de decristalizare a cauciucului), oxidul de magneziu (împiedică prevulcanizarea cauciucului în timpul plastifierii pe valț și produce reacția de chelatizare cu rășina), oxidul de zinc (produce reticularea și captează acidul clorhidric eliberat de către cauciucul policloroprenic) și, uneori, cauciucul clorurat (mărește lipiciozitatea).

Amestecul dizolvant prezintă o mare importanță nu numai datorită rolului esențial de dizolvare a polimerului și a altor ingrediente, dar și prin asigurarea unor posibilități de nuanțare a proprietăților peliculei adezive. Solvenții din amestecurile dizolvante folosite curent la prepararea adezivilor policloroprenici și poliuretani sînt în general ușor volatili, prezentînd cifre de volatilitate relativă (față de eter) cuprinse în intervalul 1,5-7. Acest lucru determină ca vitezele de evaporare să fie destul de mari, ceea ce dăunează calității peliculei prin două efecte negative; astfel, evaporarea prea rapidă duce la:

- scăderea accentuată a temperaturii peliculei în timpul uscării, putîndu-se în acest mod depăși punctul de condensare a vaporilor de apă din atmosferă, ceea ce face ca pelicula să se acopere cu un strat de apă. În acest caz, proprietățile de adeziune sînt mult înrăutățite.

- creșterea bruscă a viscozității peliculei, ceea ce împiedică ordonarea macromoleculor, procesul de recristalizare a polimerului fiind astfel perturbat. Datorită acestui fapt, rezistența mecanică a peliculei poate să scadă substanțial.

În legătură cu dizolvanții, se remarcă încă de multă vreme tendința de se renunța cît mai mult la folosirea solvenților aromati în procesele industriale, deci și în fabricarea adezivilor<sup>687</sup>, datorită efectelor grave pe care le prezintă acești solvenți (în special benzenul) asupra organismului uman. Deși toluenul a înlocuit deja total benzenul în aproape toate domeniile (avînd o concentrație maximă admisă de 6 ori mai mare decît a acestuia și fiind cît puțin volatil), există totuși dezavantajul că toluenul tehnic conține benzen, uneori chiar și 10%.

De aceea, una din premisele cercetărilor efectuate a constituit-o înlocuirea toluenului în compozițiile adezive de tip soluție.



Altă idee conducătoare a acestor cercetări a fost, ca prin introducerea unui solvent de volatilitate mai scăzută decât a solventilor uzuali, să se micșoreze viteza de evaporare (uscare), înlăturându-se astfel dezavantajele posibile în aceste cazuri (v. pag. 160). Ambele deziderate sînt îndeplinite prin folosirea 2-izopropil-1,3-dioxolanului ca și component al amestecurilor dizolvante destinate preparării adezivilor tip soluție, policloroprenici și poliuretani. Intr-adevăr, prin volatilitatea sa și prin parametrul de solubilitate determinat (v. pag. 154 și Tab. 35, pag. 156/157), acetalul ciclic **30** apare a fi recomandabil în acest scop. Preliminar, s-au testat solubilitățile realizate cu diverși parteneri asupra polimerilor menționați. În Tab. 37 (pag. 162) sînt arătate efectele de dizolvare ale unor amestecuri formate din 2-izopropil-1,3-dioxolan și alți solvenți sau nesolvenți, asupra unui cauciuc policloroprenic cu un grad de cristalizare de 21,9%, avînd o densitate de 1,2399 g/cc (25°C) și o viscozitate Mooney de 44-52 (100°C), furnizat de firma Denki Kagaku Kogyo Kahishiki Kaisha ca și cauciuc DENKI A-90.

În Tab. 38 (pag. 163) sînt date efectele de dizolvare asupra unui poliuretan elastomer cu grad înalt de cristalizare, de masă moleculară mijlocie, avînd o densitate de 1,23 g/cc (20°C) și un conținut de grupe hidroxil libere de 0,1%, furnizat de firma Bayer ca DESMOCOLL 400.

Pe baza rezultatelor acestor investigații, s-au preparat șase compoziții adezive de tip soluție, trei pe bază de cauciuc policloroprenic și trei pe bază de poliuretani. În Tab. 39 (pag. 163/164), aceste compoziții sînt notate cu C-I...C-III și, respectiv, PU-I...PU-III și se dau cantitățile folosite din fiecare componentă. Ca exemplu al modului de preparare, se descrie în cele ce urmează prepararea adezivului C-I.

Intr-un borcan de 500 ml, prevăzut cu capace rotat, se introduc 120 g toluen și 144 g 2-izopropil-1,3-dioxolan. Prin capul perforat al borcanului se introduce un agitator cu alata și se agită cîteva minute pînă la omogenizarea amestecului dizolvant. Se adaugă sub agitare 8 g rășină fenolică și se agită 2-15 minute, pînă la dizolvarea sa completă. Se adaugă apoi 1,2 g calce de magneziu și se agită intens 4-6 ore. Se introduce 6 g cauciuc alb uscat, care după 30-45 minute de agitare se dizolvă complet. În final, se introduc 57 g cauciuc policloroprenic, în prealabil plastifiat și se toacă pe valț cu 4% oxid de magneziu și 5% oxid de zinc. Dizolvarea completă are loc după 3-4 ore de agitare. Se obțin 300-350 g adeziv. Prepararea adezivilor poliuretani este și mai simplă, datorită numărului mic de ingrediente necesare.

Tab. 37. Efectul de dizolvare al diferitelor amestecuri pe bază de 2-izopropil-1,3-dioxolan (**30**), asupra cauciucului policloroprenic DENKA A-90.

Amestec dizolvant	Raport de amestecare, părți greut.	Efect constat după 48 ore
<b>30</b>	-	dizolvă
<b>30</b> : benzină de extracție	9 : 1	dizolvă
	7 : 3	"
	6 : 4	"
	5 : 5	"
	4 : 6	dizolvă parțial
<b>30</b> : toluen	9 : 1	dizolvă
	1 : 9	"
<b>30</b> : acetonă	9 : 1	dizolvă
	5 : 5	gonflantă
	4 : 6	"
	2 : 8	nu dizolvă
<b>30</b> : metiletilcetonă	9 : 1	dizolvă
	1 : 9	gonflantă
<b>30</b> : acetat de etil	9 : 1	dizolvă
	7 : 3	"
	5 : 5	"
	4 : 6	"
<b>30</b> : benzină de extracție : toluen	8 : 1 : 1	dizolvă
	6 : 2 : 2	"
	3 : 4 : 3	"
<b>30</b> : benzină de extracție : acetonă	1 : 6 : 3	"
	3 : 4 : 3	"
	6 : 2 : 2	"
<b>30</b> : benzină de extracție : metiletilcetonă	6 : 2 : 2	"
	3 : 4 : 3	"
	5 : 1 : 4	"
<b>30</b> : acetonă : toluen	8 : 1 : 1	"
	6 : 2 : 2	"
	5 : 1 : 4	"
	3 : 4 : 3	"

**Tab. 38.** Efectul de dizolvare al diferitelor amestecuri pe bază de 2-izopropil-1,3-dioxolan asupra poliuretanului DESMOCOLL 400.

Amestec dizolvant	Raport de amestecare, părți greut.	Efect constatat după 48 ore
<b>30</b>	-	dizolvă
<b>30:</b> acetonă	9 : 1	dizolvă
	5 : 5	"
	3 : 7	"
<b>30:</b> metiletiletetonă	9 : 1	"
	5 : 5	"
	3 : 7	"
<b>30:</b> acetonă : toluen	8 : 1 : 1	"
	5 : 1 : 4	"
	2 : 2 : 6	"

Caracterizarea compozițiilor adezive preparate în cadrul lucrării este dată în Tab.40 (pag.163/164). Performanțele acestora sînt practic identice cu ale adezivilor de tip soluție comercializate la noi în țară sub denumirile: ICPC-3 (STAS 9351-73), ADEROSIN 5 (N.I. 87017-73) și ADEROPLAST 400-A (N.I. 24413-69). În concluzie, 2-izopropil-1,3-dioxolanul poate fi folosit cu succes ca solvent în amestecurile dizolvante destinate preparării adezivilor policloroprenici și poliuretani. Prin adăugarea lui ca înlocuitor al unor solvenți prea volatili, se îmbunătățește calitatea peliculei adezive (v. pag.161) și se permite reducerea folosirii solvenților acetonici. Se poate observa că adezivul PU-II (v. Tab.39, pag.163/164) conține numai 2-izopropil-1,3-dioxolan și poliuretan; proprietățile sale sînt foarte bune, cu nimic mai prejos decît a adezivilor folosiți în practică.

Tab. 39. Compozițiile adezive policloroprenice și poliuretanică preparate cu amestecuri dizolvante pe bază de 2-izopropil-1,3-dioxolan (30).

Compoziția adezivă	Polimer		Amestec dizolvent		Rășină, fenolică (a), g	Oxid de magneziu, g	Cauciuc clorurat, (b) g
	Tipul	Cantitatea, g	Raport de amestecare, părți greutate	Cantitatea totală, g			
C-I	Cauciuc policloroprenic (87)	57	30: toluen= 5,4 : 4,6	264	8	1,2	6
C-II	"	57	30: toluen= 5,1 : 4,9	245	17	1,2	-
C-III	"	57	30: toluen: benzină de extracție= 1,7 : 5,0 : 3,3	285	8,4	1,2	8,4
PU-I	Poliuretan (d)	62	30: toluen: acetona= 2,5 : 5,0 : 2,5	280	-	-	-
PU-II	"	60	30	400	-	-	-
PU-III	Amestec poliuretanic (e)	68	30: metiletil-etilacetona= 2 : 8	300	-	-	-

Tab. 39. (Continuare: observații la tabel).

- (a) Rășină t-butilfenolformaldehidică termoreactivă de tip SUMILITE PR.
- (b) ALLOPRENE N 20K (I C I) cu conținut de clor 67%.
- (c) DENKA A-90.
- (d) DESMOCOLL 400 (Bayer).
- (e) DESMOCOLL 400 : DESMOCOLL 420 = 1 : 1 (Bayer).

Tab. 40. Caracterizarea compozițiilor adevive preparate.

Compoziția adezivă	Viscozitate cupa Ford, orificiu 8 mm (a), sec.			Rezistență la desprindere (condiționare normală) (b), daN/cm		Substanță uscată (c), %	Timp deschis (d), minute	
	după 1 zi	după 10 zile	după 30 zile	Material epruvetă	după 1 zi			după 30 zile
C-I	90	105	154	cauciuc/cauciuc	4,3	3,8	24,2	15-17
C-II	127	159	181	i d e m	7,1	4,1	25,1	20-25
C-III	141	173	216	i d e m	6,7	4,8	24,1	15-17
PU-I(e)	54	60	71	PCV/cauciuc	4,9	5,5	18,6	10-12
PU-II(e)	68	72	82	i d e m	4,1	4,2	17,5	10-12
PU-III(f)	88	90	97	cauciuc/cauciuc	4,2	4,3	21,1	8-11
				cauciuc/miclo sintetic	3,9	3,7		

(a) conform STAS 6615-62.

(b) Conform STAS 6651-67.

(c) Conform STAS 6614-62.

(d) Acest timp în care se evaporă cea mai mare parte din solvenții componenți ai amestecului dizolvanț, măsurându-se prin metoda de activare cu sursă de activare directă.

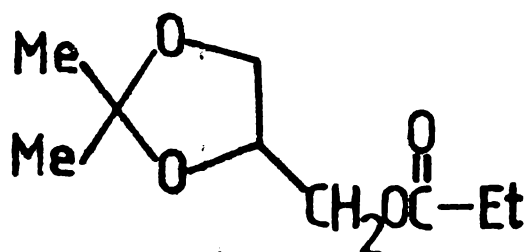
(e) După depunerea stratului de adeziv, la care s-a adăugat în prealabil 8-10% DESMODUR R, se face o activare cu sursă de infraroșu timp de 5 minute la 60-70°C. (f) Același lucru, dar 1 minut la 80-90°C.

### 3.2.1.3 - Dioxolani ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil)

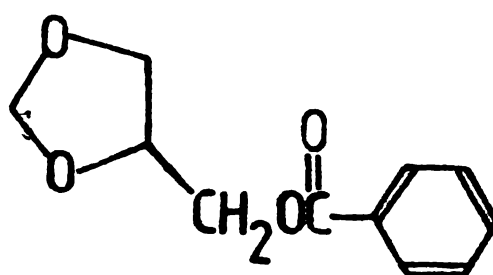
#### 3.2.1.1. Stadiul actual al problemei

S-a putut constata că literatura referitoare la folosirea 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor ca plastifianți pentru prelucrarea compuşilor macromoleculari este mai bogată decât cea dedicată folosirii lor ca solvenți (v. §1.4). Totuși, (a)cetalii ciclici nu prezintă proprietăți de plastifiere spectaculoase, dar sînt competitivi cu multe clase de plastifianți din gama foarte largă a acestor importanți auxiliari<sup>688</sup>.

Incepînd cu anul 1925, au apărut primele preocupări în legătură cu efectul de plastifiere al 1,3-dioxolanilor asupra celulozei și derivaților săi, constatîndu-se<sup>468,469</sup> că (a)cetalii ciclici ai glicerinei, ca de exemplu: **1**, **2** (v. formulele la pag.51), LXVI (v. formula la pag.153), pot funcționa ca plastifianți pentru aceste produse. Esterificarea grupelor hidroxil substituite la ciclu conduce la obținerea unor plastifianți utilizabili în același scop<sup>468,471,472</sup>, cum sînt de exemplu compuşii LXVII și LXVIII.

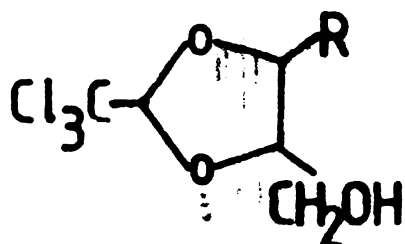


LXVII

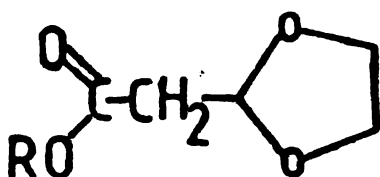


LXVIII

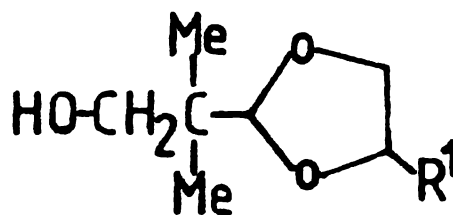
Atît lucrările de început<sup>470,473</sup>, cît și altele mai recente<sup>477</sup>, au recomandat compuşii menționați ca plastifianți destinați exclusiv derivaților celulozici. Mai tîrziu, a fost evidențiat efectul de plastifiere și asupra altor compuşii macromoleculari<sup>474,475,478,688</sup>, ca polimerii vinilici și diversele tipuri de cauciuc, ale unor compuşii cum sînt LXIX (R=H, ClCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), LXX și LXXI.



LXIX



LXX



LXXI

Alături de 1,3-dioxolani, atenția a fost îndreptată și asupra 1,3-dioxanilor, cercetările fiind întreprinse de multe ori în paralel și evidențindu-se capacitatea de plastifiere asemănătoare a celor două heterocicluri față de: celuloză și derivați<sup>477</sup>, poli(clorura de

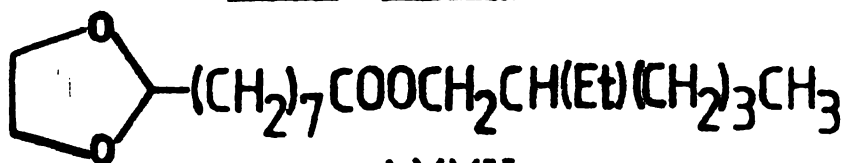
vinil)<sup>479-481</sup> și poliamide<sup>489</sup>. Alte investigații<sup>90,150,476,491,688,689</sup> au indicat că mulți 1,3-dioxani pot funcționa ca plastifianți acceptabili pentru compuşii macromoleculari de interes major.

Intrucât se poate afirma în urma studiului acestei literaturi, că, în general, 1,3-dioxolanii și 1,3-dioxanii nu aduc proprietăți noi și mai bune decât ale plastifianților clasici, ei devin atractivi în acest domeniu numai dacă obținerea lor presupune valorificarea unor produse secundare ale industriei organice de sinteză. Din această cauză, în ultima vreme se constată doar două direcții principale în legătură cu folosirea ca plastifianți a 1,3-dioxolanilor și/sau a 1,3-dioxanilor.

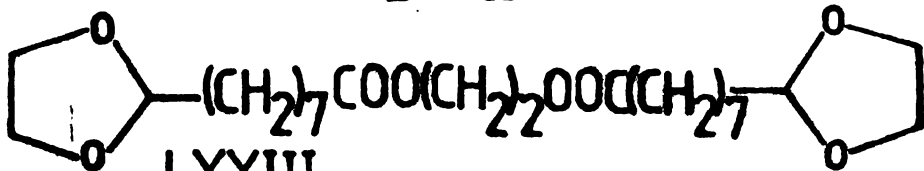
Astfel, unii 1,3-dioxani hidroxilați se obțin ca produse secundare în sinteza Prins a dienelor<sup>257,690</sup>; prin esterificarea directă cu acizi C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> a fracțiunii bogată în acești compuşii, s-au obținut produse destinate ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil)(PCV), comercializate deja sub denumirea de OKSOPLAST<sup>487</sup>.

Ocupându-se de valorificarea uleiurilor vegetale nesaturate, Pryde, Cowan și colaboratorii au indicat alte două direcții de obținere a unor plastifianți pentru PCV:

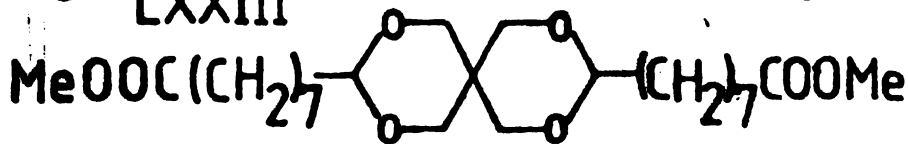
- prin ozonizarea uleiurilor nesaturate, urmată de anumite procese de separare și esterificare, se obține 9-formil-octanoatul de metil (esterul metilic al acidului azelaaldehydic)<sup>239,691</sup>; acest compus, prin acetalizare și transesterificare cu alcooli mono- sau polihidroxilici duce la plastifianți pentru PCV, care conferă proprietăți excepționale la temperatură joasă<sup>240,482,483</sup>, cum sînt de exemplu compuşii LXXII, LXXIII și LXXIV.



LXXII



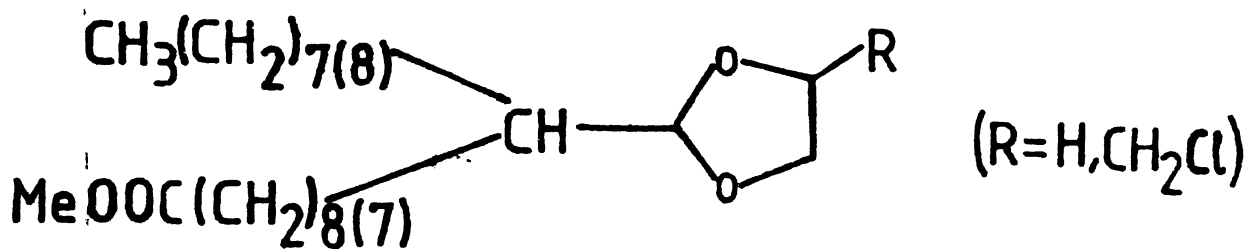
LXXIII



LXXIV

- prin hidroformilarea oleatului de metil, în prezența catalizatorului pe bază de rhodiu-trifenilfosfină, se obține 9(10)-formilstearatul de metil. Acetalizarea ciclică a acestuia conferă plastifianți secundari pentru PCV (LXXV), care în amestec cu di(2-etilhexil) (DOF), conferă proprietăți foarte bune de prelucrare la temperatură joasă.<sup>484</sup>





LXXV

3.2.2. Incercări preliminare cu unii compuși sintetizați

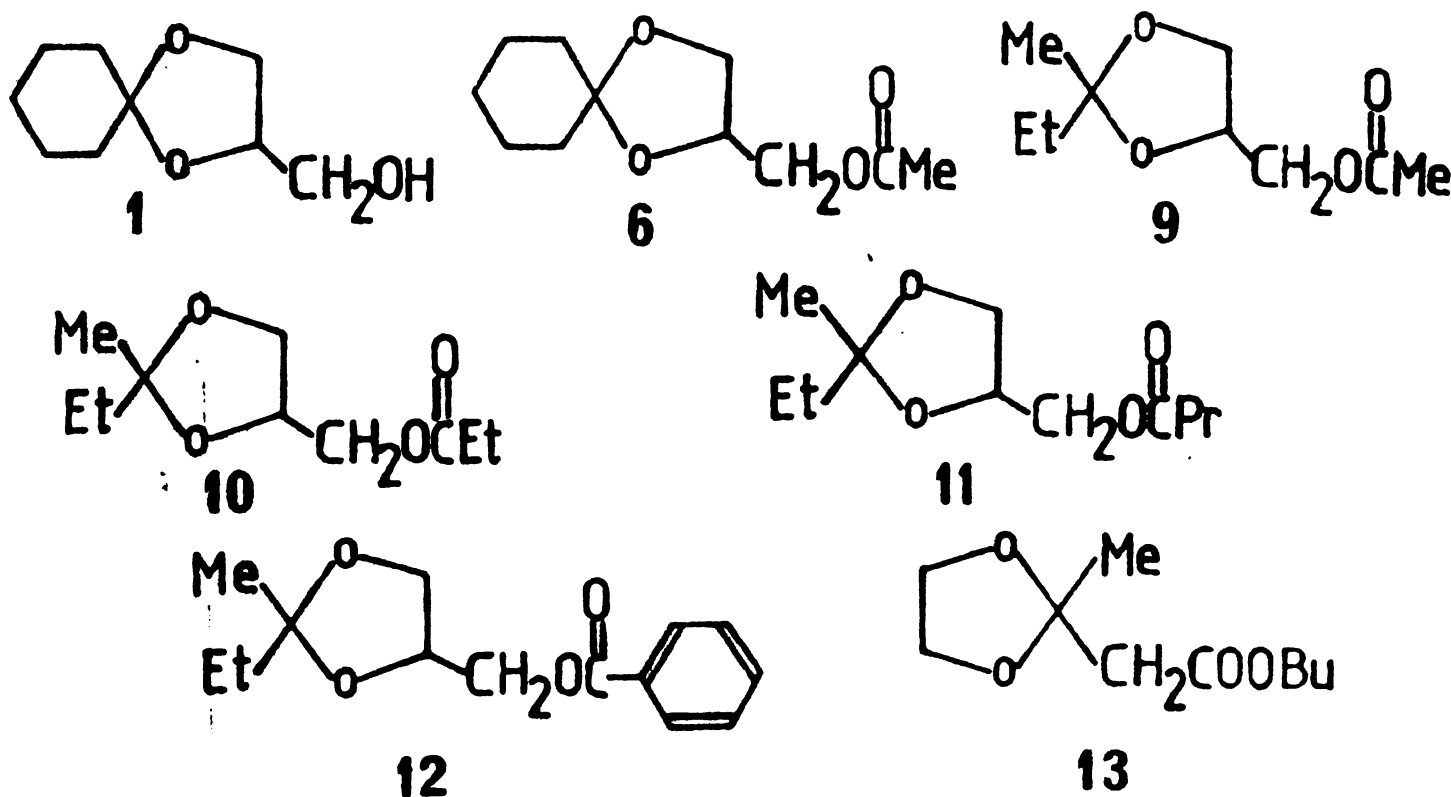
Dintre 1,3-dioxolanii și 1,3-dioxanii sintetizați și studiați în lucrare, au fost selecționați câțiva pentru a li se evalua proprietățile de plastifiere față de PCV.

Determinarea proprietăților tehnologice în compundurile cu polimerul, s-a efectuat după o metodică bazată pe lucrări consacrate în acest domeniu<sup>688b,692</sup>.

Ca și criteriu eliminatoriu, care caracterizează compatibilitatea produselor testate cu PCV, s-a considerat temperatura critică de solubilizare (TCS, KLT), determinată cu microscopul cu masă încălzitoare tip Boetius.

1,3-Dioxanii **17-23** (v. formulele la pag.113) au prezentat valori ale TCS cuprinse între 135 și 180°C, ceea ce indică o slabă solubilizare a polimerului și recomandă compușii eventual ca plastifianți secundari. Ca urmare, spre a nu măzi volumul lucrării, nu s-a mai continuat evaluarea 1,3-dioxanilor menționați.

Dintre 1,3-dioxolanii sintetizați, cei de mai jos au fost testați în calitate de plastifianți, pe baza valorilor foarte bune ale TCS (v. Tab.41, pag.167/168).



3.2.3. Proprietățile tehnologice ale unor 1,3-dioxolani în compounduri de PCV

Evaluarea posibilităților de utilizare a 1,3-dioxolanilor selecționați, ca plastifianți pentru PCV, s-a efectuat, conform procedurii uzuale, în comparație cu un plastifiant primar de referință: DOF. S-a utilizat un sort tipic de PCV pentru plastifiere: tip suspensie, cu valoare  $K=67$ . Toate probele au fost testate în aceleași condiții, rezultatele fiind prezentate în Tab.41 (pag.167/168).

În cazul proprietăților care caracterizează compatibilitatea (TCS, alura curbei de plastifiere și valoarea cuplului maxim) și eficiența (duritatea Shore și valoarea modulului la 100% alungire), s-au obținut valori care demonstrează că toți 1,3-dioxolanii testați sînt plastifianți pentru PCV. Cu excepția compusului **1**, care are o comportare tipică de plastifiant secundar, ceilalți pot fi considerați plastifianți primari. Evident, în funcție de structura lor, se pot constata variații ale compatibilității și eficienței. Într-o încercare de inseriere a 1,3-dioxolanilor studiați pe baza compatibilității și eficienței lor, cea mai bună comportare o prezintă compusul **12** (TCS mică și cuplu maxim mare: compatibilitate bună; valori mici ale durității Shore și ale modulului de 100%; eficiență mare), care poate fi comparat chiar cu DOF. Acest lucru reiese și prin compararea puterii de gelifiere a trei 1,3-dioxolani testați, prin urmărirea alurii curbei de gelifiere înregistrată cu plastograful Brabender, în condițiile indicate în Tab.41. Curbele din Fig.95 (pag.163) arată clar caracteristicile de plastifiere superioare ale compusului **12**, față de cele ale compuşilor **1** și **10** (care, de altfel, este cel mai slab din acest punct de vedere). Comportarea mai bună a esterilor aromatici est cunoscută în domeniul plastifianților. Urmază, în ordine, compuşii **6** și **13**, cu caracteristici ceva mai slabe, și, în sfîrșit, **11**, **10** și **9**; la acești trei 1,3-dioxolani se constată o scădere continuă a eficienței, paralel cu scăderea lungimii catenii R din substituentul RCOO-. Se mai poate observa diferența foarte importantă dintre proprietățile de plastifiere ale celor doi acetati **6** (foarte bune) și **9** (foarte slabe în cadrul plastifianților primari). Astfel, se remarcă influența favorabilă a creșterii numărului de atomi din restul alcoolic, cînd acidul organic precursor al esterului plastifiant rămîne același (în acest caz,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Proprietățile care caracterizează permanența în compound și rezistența față de diverși agenți chimici a plastifianților amotă de asemenea o comportare diferențiată. Cu excepția xtr. în benzină, aceste proprietăți sînt în general inferioare celor răspunzătoare DOF, în special în privința volatilității, unde se constată o

Tab. 41. Proprietățile de plastifianți în compoundurile de PCV ale 1,3-dioxolanilor testați.

Determinare	Metodă oficială	DOF	1	6	9	10	11	12	13
Temperatură critică de solubilizare, °C (KLT)(a)	DIN 53408/66	114	145	112	128	-26	132	120	92
Cuplul maxim, Kgn <sup>(b)</sup>	ASTM 2538/69	3,50	2,85	3,10	2,80	1,80	2,60	3,65	2,70
Duritate Shore <sup>(c)</sup> , °Sh									
-la 3 secunde	STAS 5441-65	82	96	77,5	85,5	82	76,5	75	82
-la 10 secunde		80	93	75	83,5	79,5	74,5	72,5	80,5
Alungire la rupere, %	STAS 6642-62	195	173	240	200	193	235	247	230
Modul la 100% alungire, kgf/cm <sup>2</sup>	STAS 6642-62	98	229	100	118	163	103	98	97
Rezistență la rupere, kgf/cm <sup>2</sup>	STAS 6642-62	183	317	202	229	216	207	219	165
<b>Volatilitate, %</b>									
-24 ore la 70°C	STAS 6216-60	0,19	4,46	8,05	5,55	6,34	9,04	4,77	9,84
-24 ore la 100°C		0,53	2,82	17,67	12,30	14,25	17,75	10,43	13,00
Modul la rupere la 100°C, %	STAS 6690-67	-0,00	-0,62	-1,29	-1,16	-1,48	-2,94	-0,55	-2,64
Alungire la rupere la 100°C, %	STAS 6690-67	+0,01	+0,51	-0,20	-0,36	-0,27	-1,10	-0,05	-0,35
Duritate la rupere la 100°C, 7 zile	STAS 6339-61	0,79	0,66	1,23	0,71	0,92	3,53	0,76	3,92
Duritate la rupere la 100°C, 7 zile	STAS 6339-61	14,73	0,85	1,45	0,97	1,11	3,76	0,60	1,27
Alungire la rupere la 100°C, 7 zile	STAS 6339-61	0,52	1,46	5,40	3,72	4,54	1,57	4,76	7,55
Modul la rupere la 100°C, 7 zile	ASTM D 1043-69	-27	-19	-12	-7	-7	-18	-13	-9

Tab. 41. ( Continuare: observații la tabel).

- (a) Determinată cu microscopul Boetius; viteză de încălzire  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , rețetură: 1 p. PCV + 19 p. plastifiant.
- (b) Determinat cu plastograful Brabender: cuvă de malaxare de 50 cc; temperatura cuvei  $140^{\circ}\text{C}$ ; rețetură: 100 p. PCV + 50 p. plastifiant + 0,6 p. stabilizator (ștearat dibazic de plumb).
- (c) Toate celelalte proprietăți s-au determinat pe plăci realizate prin presarea foliilor obținute în urma vâlțuirii (temperatură  $145-150^{\circ}\text{C}$ , timp de vâlțuire după prinderea pe valț: 5 minute, coeficient de fricțiune 1:1,2) amestecurilor având următoarea rețetură: 100 p. PCV + 50 p. plastifiant + 2 p. stabilizator (ștearat de bariu-cadmiu).

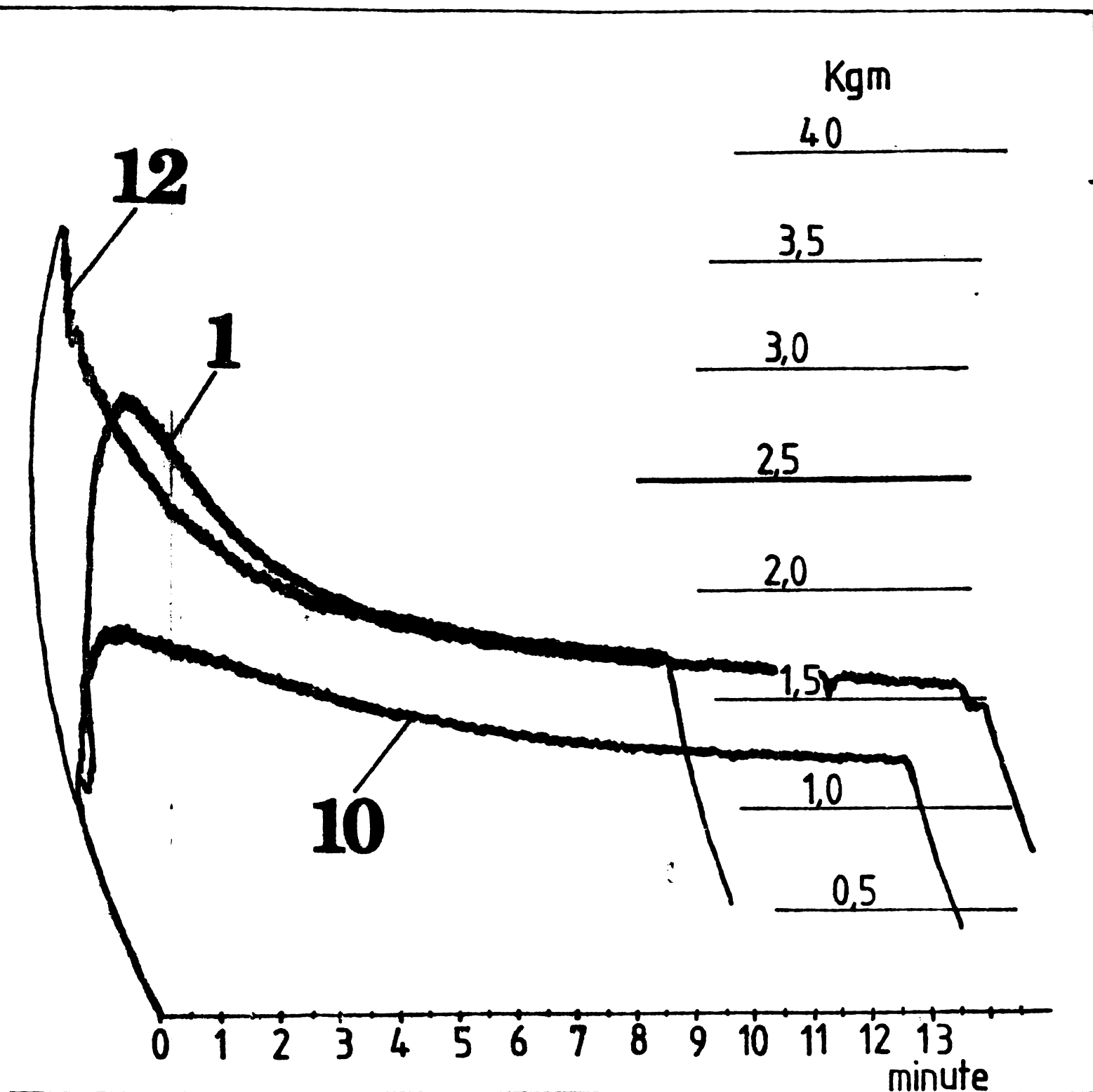


Fig. 95. Curbele de gelifiere a trei 1,3-dioxolani în compoun-  
duri cu PCV, înregistrate cu plastograful Brabender.

diferență drastică. Volatilitatea foarte mare a 1,3-dioxolanilor cer-  
cetati constituie un impediment serios pentru utilizarea lor ca plas-  
tifianti. Făcînd abstracție de 1,3-dioxolanul **1** (plastifiant secun-  
dar), cea mai mică volatilitate (deci cea mai bună comportare) o are  
1,3-dioxolanul **12**, scîzînd la ceilalți compuși în ordinea: **13, 6, 11,**  
**10, 9**. Se observă deci o variație inversă față de cea constatată  
la aceeași serie în privința compatibilității și eficienței.

Valorile determinărilor de extracție în apă sînt mult mai mari  
decît cele corespunzătoare DOF. De aceea, la determinările absorbției  
de apă se obțin valori negative (cantitatea de 1,3-dioxolan extras în  
apă este mai mare decît cea de apă absorbită). Aceasta este cazul  
**1**, la care se observă valoare mare pozitivă, datorită structurii sale

de alcool, care trebuie să fie evident hidrofil.

Din punct de vedere al rezistenței la apă, comportarea cea mai bună o prezintă, în calitate de plastifiant, compusul **12**.

Extracția în ulei mineral la cîtiva 1,3-dioxolani (**12, 9** și **1**) prezintă valori mai mici decît cea corespunzătoare DOF. Același trei compuși prezintă de asemenea cele mai mici valori ale probei de extracție în benzină (de cca 25 ori mai bune decît ale DOF). Se remarcă în general rezistența deosebită față de benzină a 1,3-dioxolanilor studiați ca plastifianți, la toți fiind mai bună decît a DOF. Migrarea față de cauciuc este de asemenea acceptabilă, la **1** și **11** fiind chiar mai bună decît cea corespunzătoare DOF.

Valorile temperaturii de casanță pentru modulul rigid 9490 kgf/cm<sup>2</sup> (testul Clash-Berg) indică o comportare la temperatură joasă mai slabă decît a PCV plastifiat cu DOF, dar în cîteva cazuri, diferența nu este atît de importantă.

Tabloul de proprietăți prezentat mai sus demonstrează că 1,3-dioxolanii selecționați (v. formulele la pag.166) sînt plastifianți primari (cu o singură excepție) pentru PCV. Compromisul optim de proprietăți necesare unui plastifiant primar este îndeplinit de compusul **12**. Datorită rezistenței mari la benzină, toți 1,3-dioxolanii investigați se recomandă pentru utilizarea lor în recepturile de PCV plastifiată destinată fabricării reperelor rezistente la produse petroliere (cizme, mănuși, furtunuri). Probabil că folosirea lor în amestec cu plastifianți secundari care să aducă proprietăți ameliorate de permanență, este și mai recomandabilă.

#### 3.2.4. Studiul prin termogravimetrie a stabilității termice a PCV plastifiat cu 1,3-dioxolani

Studiul stabilității termice a PCV plastificate, în scopul precizării limitelor termice maxime la care poate fi utilizat materialul, a fost efectuat prin termogravimetrie. În ciuda volumului imens de cercetare dedicat plastifierii PCV, se remarcă încă un surprinzător numărul foarte mic de studii prin termogravimetrie asupra stabilității termice a sistemelor PCV-plastifiant<sup>533</sup>.

S-au analizat probele de PCV plastifiată cu 1,3-dioxolani **9-12** și cu DOF (referință), precum și PCV neplastifiată (stabilități cu aceleași tip și concentrație de stabilizator). S-a utilizat o termobalanță MOM (Budapesta) tip Paulik-Paulik-Erdelyi. Descompunerea probelor a fost efectuată în mediu inert (N<sub>2</sub> l/min), cu o viteză constantă de încălzire (10°C/min), cantitatea de probă pusă în lucru fiind de 100 mg. Descompunerea termică a probelor a fost urmărită numai în primul domeniu de descompunere<sup>534</sup>, adică până la 400°C, restul neprezentînd interes pentru polimerul plastifiat destinat

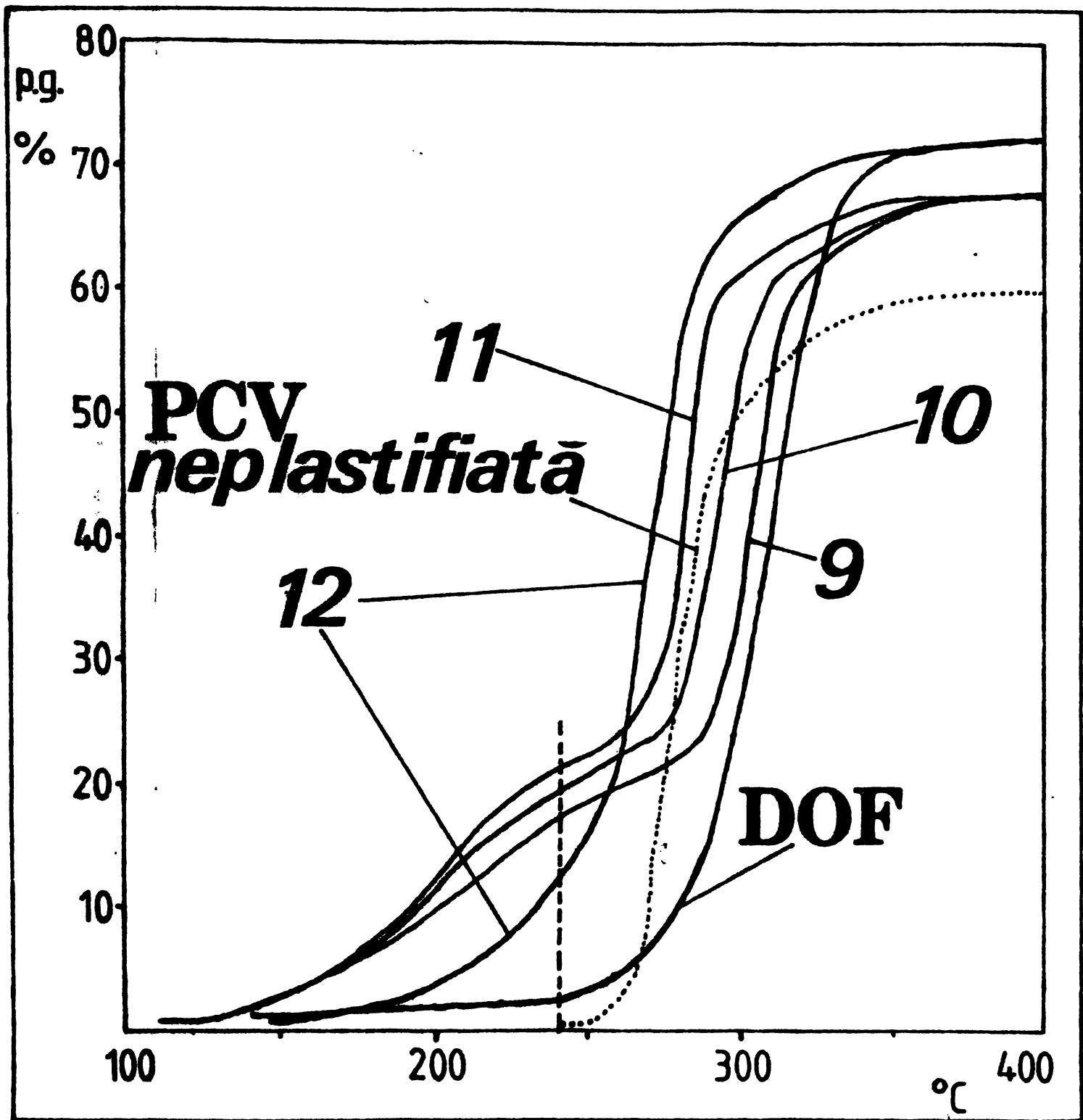


Fig. 96. Termogramele dinamice ale PCV neplastifiat și a PCV plastifiat cu DOF și cu patru 1,3-dioxolani.

În Fig.96 sînt prezentate termogramele dinamice ale probelor analizate. Urmărind variația pierderilor în greutate (pg.) în funcție de temperatură, se constată că la toate probele de PCV plastifiată cu 1,3-dioxolani, stabilitatea termică este mai mică decît la polimerul plastificat cu DOF (temperatura inițială de descompunere este mai mare și la această temperatură pierderea în greutate este mai mică decît la probele plastifiat cu 1,3-dioxolani).

În seria esterilor dioxolanici alifatici **9, 10, 11** stabilitatea termică scade cu creșterea lungimii catenei alifatice din acidul părinte. Alura termogramelor indică existența a două domenii distincte

de descompunere:

- (a) 140-240°C, cu viteza maximă de descompunere la 200°C ;
- (b) 260-370°C, cu viteza maximă de descompunere la 290°C.

Temperaturile corespunzătoare vitezelor maxime de descompunere au fost determinate din curbile DTG, care reprezintă variația vitezei de descompunere în funcție de temperatură. Aceste curbe nu s-au reprodus în lucrare, alura și interpretarea lor fiind foarte cunoscute.

După fiecare domeniu de descompunere, termogramele prezintă un palier, iar pierderile în greutate (la aceeași temperatură) cresc paralel cu creșterea numărului atomilor de carbon din restul R al substituenților alifatici RCOO-.

Din alura termogramei corespunzătoare PCV plastifiată cu esterul aromatic **12**, se constată o comportare diferită. Temperatura inițială de descompunere este mai mare (cca 180°C), iar descompunerea are loc într-o singură etapă, fapt demonstrat și de curba DTG care indică o singură viteză maximă (la 280°C). Comportarea este similară cu cea a PCV plastifiate cu DOF, termograma corespunzătoare indicând însă o stabilitate termică mult mai mare. În acest caz, temperatura inițială de descompunere este de cca 240°C, iar descompunerea se produce într-o singură etapă, cu viteza maximă la 310°C.

Existența celor două etape distincte de descompunere a PCV plastifiată cu esterii dioxolanici alifatici **9-11** poate fi explicată urmărind termograma PCV neplastifiată. În prima etapă (până la 240°C) pierderile în greutate sînt datorate doar 1,3-dioxolanilor, întrucît PCV nu se descompune în acest interval<sup>694</sup>. Peste 260°C (temperatură la care polimerul se descompune rapid cu o viteză maximă la 275°C), la pierderile în greutate datorate 1,3-dioxolanilor se adaugă cele cauzate de descompunerea PCV. În cazul PCV plastifiate cu DOF sau cu esterul dioxolanic aromatic, pierderile în greutate datorită plastifiantului și cele datorită dehidroclorurării PCV apar în același domeniu de temperatură și se suprapun, astfel că alura termogramei este continuă, descompunerea fiind caracterizată dintr-o singură viteză maximă.

Limitîndu-ne doar la intervalul de temperatură pînă la 240°C, deci înainte de descompunerea PCV (acesta este, de altfel, singurul domeniu care prezintă interes practic în prelucrarea PCV plastifiate), se observă (Fig.96, pag.170) că stabilitatea termică scade într-o serie: DOF, **12, 9, 10, 11**. Creșterea pierderilor în greutate (la aceeași temperatură) în seria ultimilor trei compasi (esterii dioxolanici alifatici) urmărește creșterea pierderilor în greutate constatate pentru aceeași serie în cazul materialului neat de



volatilitate efectuate cu probele de PCV plastificate (v. Tab.41, pag. 167/168).

În concluzie, variația stabilității termice a PCV plastificate în funcție de tipul plastifiantului, poate fi atribuită unui efect de diluare pe care acesta îl exercită în compoulul de polimerul. Aceasta este, de altfel, singura ipoteză luată în considerare în momentul de față<sup>693</sup>. Datorită volatilității mari a 1,3-dioxolanilor, deși nu se produce o descompunere termică a acestora, temperaturile maxim admisibile în prelucrarea PCV plastificate sînt mai mici decît cele corespunzătoare plastifiantului de referință uzual, ACP.



## 4. PARTEA EXPERIMENTALĂ

### 4.1. Materii prime, auxiliari și solvenți

Proveniența tuturor substanțelor folosite în lucrare, ca: materii prime, auxiliari (agenți de neutralizare, spălare, uscare; reactivi pentru analize etc.) și ca solvenți (în sinteze și în analizele spectrometrice), este dată în Tab.42.

Tab. 42. Substanțe și materiale folosite în lucrare.

Denumire	Proveniență
Etilenglicol (1,2-etandiol) <sup>(a)</sup> .....	Comb. Petrochimic Brazi-Ploiești
1,2-Propandiol <sup>(a)</sup> .....	Comb. Petrochimic Râmnicu Vâlcea
2,3-Butandiol .....	Fluka
Glicerină .....	Dow Chemical
Trimetilolpropan <sup>(a)</sup> .....	Bayer; entedison
1-Clor-2,3-propandiol .....	Riedel-de Haën ; Merck
Metanol .....	"Reactivul"
Etanol .....	"Reactivul"
n-Butanol .....	"Reactivul"
n-Octanol .....	Austran I.
2-Etilhexanol <sup>(a)</sup> .....	Comb. Petrochimic Râmnicu Vâlcea
Dodecanol .....	Merck
-----	
Ciclohexanonă .....	"Reactivul"
Metiletiletună (2-butanonă) .....	"Reactivul"
Acetonă .....	"Reactivul"
Izobutiraldehidă (2-metilpropanal) <sup>(a)</sup> .....	Comb. Petrochimic Râmnicu Vâlcea
Paraformaldehidă <sup>(a)</sup> .....	Comb. Chimic Vietnam
Metil-izobutilcetonă (4-metil-2-pentanonă) ..	Austran I.
Diethylcetonă (3-pentanonă) .....	Merck
Metilpropilcetonă (2-pentanonă) .....	Merck

Tab.42 (Continuare).

Acetofenonă .....	Merck
<hr/>	
Benzen <sup>(b)</sup> .....	"Reactivul"
Toluen <sup>(b)</sup> .....	"Reactivul"
Xilen (orto, para sau amestec) <sup>(b)</sup> .....	"Reactivul"
Eter etilic .....	"Reactivul"
Eter izopropilic .....	Riedel-de Haën; Merck
Tetraclorură de carbon <sup>(b)</sup> .....	"Reactivul"
Cloroform <sup>(b)</sup> .....	"Reactivul"
Fluortriclormetan .....	Rhône-Poulenc
Clorură de metilen <sup>(b)</sup> .....	"Reactivul"
1,2-Diclorețan <sup>(b)</sup> .....	"Reactivul"
Acetat de etil <sup>(a)</sup> .....	Comb. Petrochimic "Solventul" Timișoara
Acetat de <u>n</u> -butil <sup>(a,b)</sup> .....	Comb. Petrochimic "Solventul" Timișoara
Sulfură de carbon .....	Merck
Ciclohexan .....	Merck
<u>n</u> -Pentan .....	Merck
Piridină .....	Fluka
1,4-Dioxan .....	Merck
<hr/>	
Clorură de acetil .....	Marie Engel
Clorură de propionil .....	Merck
Clorură de butiril .....	Merck
Clorură de benzoil .....	Austranal
Clorhexadecan .....	Fluka
Anhidridă acetică .....	Merck; Chemapol
<hr/>	
Sodiu .....	W.R.S.S.
Hidroxid de sodiu .....	Chemapol
Hidroxid de potasiu .....	Chemapol
Carbonat de sodiu .....	"Reactivul"
Bicarbonat de sodiu .....	"Reactivul"
Clorură de sodiu .....	"Reactivul"
Bisulfat de potasiu .....	"Reactivul"
Clorură de calciu siccum .....	"Reactivul"
Sulfat de sodiu anh. ....	"Reactivul"
Vionit CS 3, CS 32, CS 32A .....	Comb. Sări Victoria

Tab.42 (Continuare).

Acid p-toluensulfonic monohidrat .....	BDH ; Merck ; Fluka
Acid clorhidric conc. (d=1,17) .....	Fluka
Acid sulfuric (d=1,84) .....	Merck
Acid bromhidric 40% .....	Austranal
Iod .....	Merck
Fosfor alb și roșu .....	Proveniență necunoscută
-----	
Deuterocloroform .....	Merck
Oxid de deuteriu (apă grea) .....	Merck
Tetrametilsilan (TMS) .....	Merck
Hexametildisiloxan (HMDS) .....	Merck
$\text{Eu}(\text{thd})_3$ .....	Merck
$\text{Eu}(\text{fod})_3$ .....	Stohler Isotope Chemicals
$\text{Eu}(\text{HFC})_3$ .....	Aldrich

(a) Produs tehnic. Celelalte substanțe utilizate prezintă, în funcție de necesități, gradele de puritate uzuale (pur., purum, puriss., pro synthesisi).

(b) Pentru studiile spectrometrice, acest solvent a fost purificat suplimentar prin metodele corespunzătoare.

#### **4.2. Sinteze**

Compușii ale căror metode de sinteză se descriu, cu formulele date la paginile: 33, 43, 50, 51, 66, 95, 102, 113, 143 și 154 și sînt caracterizați în Tabelele: 4 (pag.34/35), 20 (pag. 95/96), 24 (pag.103/104), 26 (pag.112/113), 30 (pag.144/145) și 35 (pag.156/157).

In continuare, sînt indicați compușii cu sintezile corespunzătoare.

## **1,2,4,5,7,XX,31:**

- Instalația de laborator: Balon (capacități uzuale 1, 0,5, 1 și 2 litri) prevăzut cu agitare (agitator cu palete), control de temperatură (termometru) și separator de gaze cu răcire cu refrigerent (preferabil de tip Liebig).

- Distilarea s-a efectuat aproape în toate cazurile in vacuo, folosindu-se coloane cu  $\phi$  25-30 mm, tip Vigreux (lungime: 50 și 100 cm) sau umplute cu spirală Fenske (lungime: 50

- Modul de lucru: În balonul de reacție se introduce compusul carbonilic și compusul polihidroxilic, fie primul, fie celălalt în exces, valorile rapoartelor molare respective fiind situate în același interval : 1,1-1,5/1 (Obs.1). Se introduce apoi catalizatorul, care este acid p-toluensulfonic monohidrat (0,1-0,5% față de cantitatea totală de reactanți) (Obs.2). și 100-120 ml benzen (Obs.3. pentru 1 mol de compus carbonilic. Se pornește agitarea și încălzirea. În funcție de sistemul de reacție, în intervalul de temperatură 75-85°C începe fierberea, simultan cu condensarea primei cantități de azeotrop benzen-apă în fiola separatorului. Fierberea continuă, menținându-se încălzirea, pînă se scurge întreaga cantitate de apă care se poate forma în reacție; 1 mol de apă se elimină în 1-4 ore de reflux (Obs.4). Temperaturile maxime ce se ating în finalul perioadei de reflux sînt cuprinse în intervalul 95-110°C. După colectarea integrală a apei în fiolă (Obs.5), amestecul din balon, se răcește pînă la 30-35°C, cînd se introduc 2-3 g hidroxid de potasiu (pentru 1 mol compus carbonilic) sub formă de granule și se agită intens încă 30-45 minute. Amestecul se filtrează și se prelucrează apoi prin eliminarea prin distilare a benzenu- lui, urmată de distilarea fracționată cu vid.

Obs.1: Compușii **1**, **4** și **XX** au fost sintetizați cu exces de compus hidroxilic, iar ceilalți cu exces de compus carbonilic.

Obs.2: Alți catalizatori folosiți cu rezultate bune sînt: cationitul VIONIT CS 32 sau CS 32A (10-15 g / 1 mol compus carbonilic) și acidul clorhidric conc. (1-2 ml / 1 mol compus carbonilic).

Obs.3: Se poate folosi ca solvent de antrenare toluenul sau xilenul (orto, para sau amestec), în aceleași cantități ca și benzenul. În aceste cazuri, temperaturile de reflux sînt mai mari, iar duratele necesare eliminării apei formate, ceva mai mici.

Obs.4: Compusul **XX** necesită cea mai lungă perioadă de reflux.

Obs.5: Este evident că în general se realizează o cantitate de apă situată în jurul valorii teoretice, uneori chiar mai mică, dar de obicei mai mare.

## **6,8-12** (Varianta Birhorn):

- Instalația de laborator: Balon de 2 litri, cu două gîturi, la care se adaptează agitator, două fiolă separatorului și termometru și refrigerent Liebigs.

- Distilarea: v. pag.175.

- Modul de lucru: În balon se introduce 4-5 mol piridină. Balonul este plasat într-o baie de răcire cu alcool (cuplată la criostat) sau într-un vas cu gheață și sare (NaCl). În funcție de solubilitatea în apă a alcoolului dioxolanic care se supune esterificării, în cele două pîlnii de picurare se introduc următoarele cantități (Obs.1):

-în pîlnia nr.1 se introduc 2-2,1 mol alcool **2** dizolvat în 2 mol piridină, iar în pîlnia nr.2, 1,8 mol clorură de acil (Obs.2); respectiv,

-în pîlnia nr.1 se introduce 2 mol alcool **1** dizolvat în 2 mol piridină, iar în pîlnia nr.2, 2,3-2,5 mol clorură de acil.

Se pornește agitarea și cînd temperatura în piridina aflată în balonul de reacție a atins o valoare de cca  $-15^{\circ}\text{C}$ , se începe picurarea materialului din cele două pîlnii, clorura de acil din pîlnia nr.2 adăugîndu-se cu o viteză ceva mai mare. Durata totală a adăugării este de 1,5-2 ore, timp în care temperatura nu trebuie să depășească  $+10^{\circ}\text{C}$ , iar agitarea să fie foarte eficace. Se mai agită amestecul timp de o oră la temperatură mică, iar apoi se încălzește treptat (cu recirculare de apă caldă în baie) pînă la  $65-70^{\circ}\text{C}$ . La această temperatură, se menține amestecul sub agitare încă 2-3 ore. De obicei, în această perioadă amestecul se colorează în brun sau brun-roșcat. După răcirea amestecului la temperatura ambiantă, se poate proceda în două moduri, principial similare (Obs.3):

(a) Se introduce soluție 10% carbonat de sodiu (200 ml) în balon și se agită pînă la dizolvare completă. Amestecul parțial emulsionat se introduce într-o pîlnie de separare de 2 litri, în care se mai adaugă 200 ml eter etilic sau eter izopropilic și se agită bine. Faza organică de la partea superioară se separă și se spală bine de 2-3 ori cu cîte 200 ml soluție 10% carbonat de sodiu, iar apoi de 2-3 ori cu cîte 300 ml soluție 5% bicarbonat de sodiu. Fazele apoase după fiecare spălare se extrag cu cîte 50 ml eter etilic (izopropilic) și toate aceste extracte se reunesc în pîlnie cu faza organică.

(b) Se introduce soluție 5% carbonat de sodiu (200 ml) și, după dizolvarea completă, emulsia se trece într-o pîlnie de separare de 2 litri, în care se adaugă 200 ml cloroform. Faza organică de la partea inferioară se separă și se spală în continuare de 2-3 ori cu cîte 200 ml soluție 5% bicarbonat de sodiu; extractele organice (cloroform) rezultate de la spălarea fazelor apoase se reunesc în faza organică inițială.

Soluția eterică (sau cloroformică), care conține alcoolul acrilic, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează și se distilizează prin distilare la presiune atmosferică. Concentrația obținută se distilă cu vid, în modul cunoscut. În raportul 1:1, produselor distilate indică prezența bandei OH, în pîlnia de separare.

Obs.1: Rațiunea acestei diferențieri constă în asigurarea consumului integral al unuia dintre reactanți: alcoolul **2**, fiind solubil în apă, excesul care rămâne după reacție se dizolvă în fazele apoase de la spălare și nu deranjează prelucrarea ulterioară; la fel, alcoolul **1**, insolubil în apă, este consumat integral în reacție prin excesul de clorură de acil, al cărei surplus trece în faza apoasă sub formă de săruri alcaline. Astfel, se asigură tot timpul și un pH bazic care protejează ciclul cetalic față de hidroliză.

Obs.2: Se recomandă ca aceste materiale să fie în prealabil răcite în frigider.

Obs.3: Se recomandă două variante de extracție pentru a asigura o cât mai bună separare a fazelor, dată fiind densitatea esterilor obținuți, care este apropiată mult de densitatea apei. Pentru esterii cu densitate mai mare (**6,8,12**) se recomandă varianta (b).

## **12**(varianta Schotten-Baumann):

- Instalația de sinteză și de distilare: v. pag. 79, cu observația că este suficientă o singură pîlnă de separare.

- Modul de lucru: În balonul de reacție amplasat într-o instalație de răcire, se introduce 2 mol clorură de benzol în acetat, într-o soluție obținută prin dizolvarea a 120-150 g hidroxid de potasiu în 800 ml apă, se introduc 2,15 mol 2-metil-2-etil-4-hidroxi-1,3-dioxolan și se omogenizează cu bagheta. Acest amestec, răcit în frigider, se introduce într-o pîlnă de separare. Cînd în balon temperatura este de  $-5^{\circ}\text{C}$ , se începe picurarea soluției alcaline în pîlnie. În toată perioada adăugării, se urmărește ca:

-temperatura să nu depășească  $+10^{\circ}\text{C}$  ;

-pH-ul să nu coboare sub valoarea 6,5.

Ori de cîte ori pH-ul trece de această valoare, se adaugă cîtiva mililitri de soluție 25% hidroxid de potasiu. Controlul pH se poate face cu hîrtie indicator, o dată la 30-40 minute, sau, mai bine, ori de cîte ori se simte miros de clorură de benzol. În toate cazurile, se adaugă soluție alcalină sau se mărește viteza de picurare, cu grijă spre a nu mări prea mult temperatura. După fiecare operație de acest fel, mirosul de clorură de benzol va dispărea. Operația se repetă de mai multe ori, pînă cînd, după 4-5 ore, întreg conținutul pîlnii a fost introdus în balon. În final, amestecul trebuie să fie alcalin (pH=7,5).

Se încălzește apoi lent, cu agitare, amestecul la  $70^{\circ}\text{C}$  și se lasă să se ajungă la maximum  $70^{\circ}\text{C}$ . În timpul încălzirii, pH-ul se menține în modul descris, ajustându-se la valori de 6,5-7.

După răcire la temperatură ambiantă, amestecul se transva-zează într-o pîlnie de separare de 2 litri. De obicei, faza organică este parțial emulsionată în faza apoasă. De aceea, este necesar să se adauge cca 100 ml soluție saturată de clorură de sodiu. După pri-ma separare, faza organică (superioară) se dizolvă în 500 ml eter etilic. Soluția se spală apoi de 2-3 ori cu câte 200 ml soluție 5% bicarbonat de sodiu și o dată cu 300 ml apă distilată. După uscare pe sulfat de sodiu anhidru, urmează prelucrările uzuale (v. pag.176).

## 6,9-11 (Varianta cu alcoxid):

- Instalația de sinteză și de distilare: v. pag.176.

- Modul de lucru: În balon se introduce 700 ml xilen și 1 at-g sodiu tăiat cât mai mic. Sub agitare intensă, se încălzește conținutul pînă cînd toată cantitatea de sodiu s-a topit ( $99-100^{\circ}\text{C}$ ) și se pre-zintă sub formă perlată. În pîlnia de separare se introduc 0,56 mol alcool dioxolanic și se începe picurarea sa lentă în amestecul din balon, evitîndu-se o reacție prea violentă. În cea o oră, se intro-duce întreaga cantitate de alcool. Se încălzește apoi amestecul pînă la temperatura de reflux ( $135^{\circ}\text{C}$ ), la care se menține timp de 1 oră. Se-lasă să se răcească pînă la  $50-55^{\circ}\text{C}$ , cînd se introduce, pe un suport gîl-buie, se introduce într-un alt balon pîlnia provizorie cu același accesorii, decantîndu-se atent de pe perlele de sodiu ne-reacționat. În acest balon, la  $50^{\circ}\text{C}$  (Obs.1), se începe introducerea într-o pîl-nie de picurare a clorurii de acil (0,5 mol), foarte lent, cu agita-re intensă și răcire a balonului (Obs.2). În cea o oră, se introduce întreaga cantitate din pîlnie, urmărindu-se ca temperatura finală să nu depășească  $70-95^{\circ}\text{C}$  (în funcție de volatilitatea clorurii de acil). În această fază, se constată apariția precipitatului alb de clorură de sodiu, care determină o decolorare aparentă a amestecului (de la brun la galben lăptos). Se mai menține încă o oră amestecul la tempe-ratura corespunzătoare, agitînd intens.

După răcirea amestecului la temperatură ambiantă, se intro-duc în balon 500 ml apă distilată și se agită pînă la dizolvarea com-pletă a clorurii de sodiu. Faza organică se separă în partea superioa-ră a unei pîlnii de separare, se spală de 2-3 ori cu câte 200-300 ml soluție 5% bicarbonat de sodiu și o dată cu 500 ml apă distilată. Apoi, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se prelucurează ca și în instala- de distilare, începînd cu eliminarea xilenului.

Obs.1: Uneori este necesară încălzirea pîlniei de separare la tempe-ratură.

Obs.2: Este suficientă răcire cu curent de aer răcit din laborator.



## 13-15:

- Instalația de sinteză: v. pag.175; capacitatea balonului: 1 litru.

- Distilarea: v. pag.175.

- Modul de lucru: În balon se introduc: 2,2 mol 3-oxobutanoat de butil, 2,5-3 mol diol, 20-30 g cationit VIONIT CS 32 și 200-250 ml benzen. Cu agitare intensă, se încălzește balonul și în 5-6 ore de reflux, se elimină din sistem 40-50 ml apă (condensată în fiola separatorului Dean-Stark), atingându-se în final o temperatură cuprinsă în intervalul 103-106°C (Obs.1). Produsul brut se răcește la temperatura ambiantă și se transvazează într-o pîlnie de separare. Se spală de 2-3 ori cu soluție 5% bicarbonat de sodiu. Faza organică (superioară) se usucă pe clorură de calciu, se filtrează și se supune operațiilor uzuale de distilare.

Obs.1: Cantitatea de apă rezultată este funcție de conținutul de apă al schimbătorului de ioni, iar temperatura finală de reflux, funcție de cantitatea de benzen introdusă.

## 16:

- Instalația de sinteză și de distilare: v. pag.175; capacitatea balonului de reacție: 1 litru.

- Modul de lucru: În balon se introduce 2,1 mol 3-oxobutanoat de etil, 2,3-2,4 mol glicerină, 20 g VIONIT CS 32 și 200 ml benzen. Reacția se conduce în același mod ca și în cazul (a) etă izomerilor precedente. La 92-93°C, în balon începe fierberea și în fiola separatorului Dean-Stark apar primele cantități de apă. După 9-10 ore de reflux, timp în care temperatura poate atinge valoarea maximă de 100°C, în fiolă se colectează 48-53 ml apă (Obs.1). Produsul se răcește, se decantează de pe catalizator și se trece direct la operațiile de distilare.

Obs.1: Este valabilă Obs.1 de la sinteza precedentă.

## 19-23:

- Instalația de sinteză și de distilare: v. pag.175.

- Modul de lucru: Într-un balon de capacitate de 1 litru, se introduc un amestec de trimetilolpropion și compus carbonilic, în

raport molar respectiv de 1,06-1,2/1,0. Se mai introduce catalizatorul (acid p-toluensulfonic monohidrat: 0,3-0,5 g pentru 1 mol compus carbonilic) și 40-60 ml (pentru 1 mol compus carbonilic) benzen sau toluen. Reacția decurge în modul cunoscut. În Tab.43, se dau limitele extreme ale intervalului de temperatură în timpul refluxului, precum și duratele necesare scoaterii din sistem a apei formate în reacție (2-4 mol apă), constatate în urma mai multor sinteze.

**Tab. 43.** Date asupra sintezei 5-hidroxi-1,3-dioxanilor.

Compus	Interval de reflux, °C	Durată de reflux, ore
<b>19</b>	74-96	2-3
<b>20</b>	79-94	4-6
<b>21</b>	87-100	9-10
<b>22</b>	85-97	5-6
<b>23<sup>(a)</sup></b>	112-123	20-22

(a) Se folosește toluen.

După scoateră completă a apei de reacție, se răcește amestecul din balon la 30-40°C și se agită timp de o oră cu soluție 8-10% carbonat de sodiu sau hidroxid alcalin. Se transferază apoi totul într-o pîlnie de separare, în care faza organică, care se acumulează la partea superioară, se mai spală de 2-3 ori cu soluție de bicarbonat de sodiu. Se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează, iar apoi se supune prelucrărilor uzuale.

## 17:

- Instalația de sinteză: Balon de 1 literă, prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent Liebig.

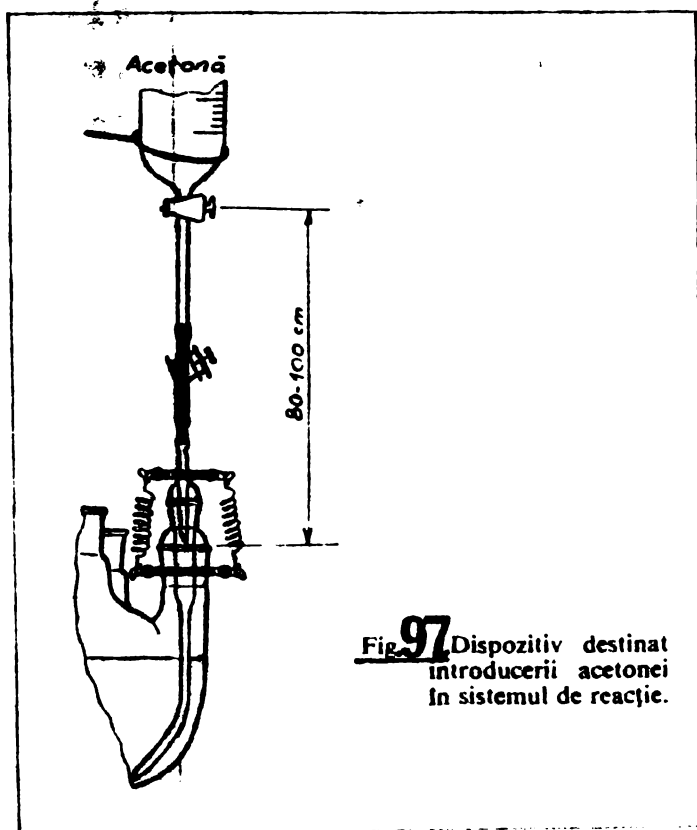
- Distilarea: v. pag.175.

- Modul de lucru: În balon se introduce cantitatea de formaldehidă corespunzătoare la 5 mol formaldehidă, 4,4 mol trietilolpropan și 5 ml acid sulfuric concentrat (catalizator). Se încălzește amestecul pînă la 105-106°C, cînd se transformă într-un lichid lipicios și începe fierberea. După 12-14 ore de reflux tot amestecul se răcește la temperatura ambiantă și se introduce într-o pîlnie de separare de 2 litri, în care se spală de 2-3 ori cu soluție de apă caldă.

de hidroxid de sodiu (cca 15%) care s-a saturat cu clorură de sodiu (cîte 400-500 ml soluție). În final, faza organică se mai spală de 2-3 ori cu cîte 200 ml soluție saturată de clorură de sodiu. Apoi, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează și se purifică în modul cunoscut.

## 18:

- Instalația de sinteză: Balon de 1 litru, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent Liebig și pîlnie de picurare. La pîlnia de picurare se adaptează piesa din Fig.97 care va permite



introducerea acetonei la partea inferioară a balonului de reacție, cît mai aproape de fund, situație impusă de volatilitatea prea mare a acetonei. În montaj, se înglobează de asemenea și un separator Dean-Stark.

- Distilarea: vezi pag.175.

- Modul de lucru: În balon se introduce: 3 mol trimetilolpropan, 250 ml toluen și 3 g acid p-toluensulfonic monohidrat. Se încălzește amestecul înă la 107-110°C, cînd începe fierberea. Din pîlnie, se începe introducerea

acetonei cu o viteză în așa fel potrivită încît în separatorului să se colecteze în mod continuu apa de reacție. După 10-12 ore, perioadă în care s-au introdus în sistem cea 6 mol acetone, practic nu se mai poate observa separare de apă în flacără. În această situație, se răcește conținutul balonului, care se transferă apoi într-o pîlnie de separare. Se spală de 2-3 ori cu cîte 200-300 ml soluție 8-10% carbonat de sodiu. Se usucă apoi pe sulfat de sodiu anhidru și se purifică în continuare în modul cunoscut.

!

## 24-29:

- Instalația de sinteză: Balon de 2 litri, prevăzut cu : agitator, termometru, refrigerent Liebig și pîlnie de picurare.

- Distilarea: v. pag.175.

- Modul de lucru: In balon, 1,25 at-g sodiu (tăiat mărunt) se transformă în perle prin agitare intensă în 300 ml xilen, la cca 100°C (v. și pag.179). La 130-135°C, se adaugă cu grijă (mai încet inițial și mai repede în final) 1,5-1,6 mol 2-izopropil-5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxan. In 30-40 minute, adăugrea este practic terminată și se mai încălzește la reflux total (cca 140°C) timp de 2 ore. Soluția limpede rezultată se răcește la o temperatură cuprinsă între 40° și 120°C, în funcție de natura halogenurii de alchil ce urmează să ia parte la reacție. La amestecul din balon, astfel răcit, se adaugă în picături, sub agitare, 1,14-1,20 mol halogenură de alchil. Reacția este puternic exotermă la început. In aprox. o oră, întreaga cantitate de halogenură se introduce în balon, după care, se mai menține amestecul la reflux timp de 1-5 ore (v. Tab.29, pag. 144). In această perioadă, se observă apariția cristalelor fine de halogenură de sodiu.

Amestecul heterogen se răcește și se adaugă în balon 800-1000 ml apă, agitându-se intens. Stratul organic se separă și se spală într-o pîlnie de separare, de 2-3 ori cu câte 250-300 ml apă. După o uscare cu sulfat de sodiu anhidru, faza organică se prelucurează în continuare prin distilare, în modul cunoscut.

## 3:

- Instalația de sinteză și de distilare: v. sinteza precedentă.

- Modul de lucru: In balon se introduce 1100-1200 ml xilen și 3,4-3,6 at-g sodiu tăiat mărunt și, în modul cunoscut, se obține prin agitare intensă perle de sodiu. La 130-140°C, se introduce 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan prin pîlnia de picurare (4,2-4,3 mol în 40-50 minute); soluția de alcoxid rezultată se răcește pînă la 60-70°C, cînd din pîlnia de picurare se începe adăugrea lentă (Obs.1) a 2,9-3,0 mol iodură de metil. După consumarea integrală a conținutului pîlniei, se menține amestecul heterogen 2-2,5 ore la maximum 80°C. Se răcește conținutul balonului și se transvazează într-un pahar de 3 litri, în care se adaugă 700-800 ml apă; cu agitare intensă, se dizolvă iodura de sodiu existentă, iar

faza organică se supune apoi la 2-3 spălări cu câte 200-300 ml apă în pîlnia de separare, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se distilă în modul cunoscut.

Obs.1: La cantități mai mici de xilen, alcoxidul se prezintă în stare de gel. Temperatura este limitată de volatilitatea icurii de metil.

## 30:

- Instalația de sinteză și de distilare: v. pag.175.

- Modul de lucru: In balonul de reacție se introduce izobutiraldehidă și etilenglicol, în raport molar de 1,1-1,2/1, precum și catalizator (sulfat acid de potasiu: 0,2-0,5% greut. față de etilenglicolul introdus). Reacția decurge în continuare ca orice acetali-zare ciclică. Intre 75° și 120°C , în 1,5-2 ore de reflux, în fiola separatorului se colectează 1 mol apă formată în reacție. După răcire la temperatura ambiantă, se filtrează produsul, care apoi se distilă fracționat la presiune atmosferică, făcînd uz de coloane corespunzătoare.

### 4.3. Determinarea maselor moleculare

Dintre metodele destinate determinării maselor moleculare, bazate pe proprietățile coligative ale soluțiilor ideale, metoda osmometrică în fază de vapori sau metoda vaporometrică<sup>695,696</sup> dobîndeste un loc tot mai important și a fost folosită în cadrul lucrării. Aparatul utilizat, denumit de obicei vaporometru, este de tip Knauer (R.F.G.) și prezintă ca părți principale doi termisteri (senzori termici punctiformi) și un vas termostatat (37°C); ca aparat anexă, mai există un aparat de măsurare exactă a diferenței de temperatură (precizie 10<sup>-4</sup> °C) și un înregistrator.

In legătură cu principiul metodei, menționăm că la bază se află legea lui Van't Hoff, care enunță proporționalitatea între variația parametrului T sau P și numărul particulelor prezente în soluție, independent de natura acestora:

$$\theta = k x_2 i ; \quad i - \text{factorul lui Van't Hoff};$$

$\theta$  - semnal proporțional sau egal cu  $\Delta T$  ( $\Delta P$ );  
 $x_2$  - fracția molară a substanței dizolvate.

Orice metodă coligativă poate fi utilizată la limită (soluții diluate) în scopul determinării masei moleculare ( $M$ ) a unei substanțe dizolvate într-un solvent adecvat. Metoda vaporometrică se poate aplica în acest sens, avînd la bază o relație de tipul:

$$\theta = a w ; \quad a - \text{constanta vaporometrică};$$

$w$  - concentrația substanței dizolvate (g probă/kg solvent).

In același timp,  $\theta = K m$ , în care  $m$  este concentrația în mol/kg, iar

K este o constantă determinabilă din caracteristicile solventului cu ajutorul vaporometrului. Masa moleculară a substanței supusă determinării reprezintă :  $M = K/a$ . Evaluarea constantei vaporometrice va permite deci aflarea masei moleculare necunoscute.

#### 4.4. Determinarea volumetrică a unor grupe funcționale

Determinarea conținutului de grupe hidroxil în heterociclurile rezultate din glicerină, s-a efectuat prin metoda de acetilare Verley-Bölsing<sup>697</sup>, care folosește un amestec de acetilare constând din 12% greutății anhidridă acetică în piridină. Varianta Wilson-Hughes a condus la rezultate bune.

Pentru determinarea conținutului de grupe ester, s-a folosit o variantă a metodei Koettstorfer<sup>698</sup>, care prevede etanolul ca mediu de saponificare.

#### 4.5. Reprezentarea spectrelor RMP calculate

Programul folosit este adaptat pentru reprezentarea spectrelor calculate, cunoscând frecvențele și intensitățile liniilor. Pentru aceasta, se folosește o ecuație Bloch:

$$y = \frac{a}{b^2 - (\nu_i - \nu)^2}$$

în care:

$$a = \frac{1}{4\pi^2 T_2} k ; \quad k = \frac{I_i}{T_2} ; \quad b = \frac{1}{2\pi T_2}$$

$\nu_i$  și  $I_i$  reprezintă frecvența, respectiv, intensitatea liniilor calculate, iar  $T_2$  timpul de relaxare transversal (cu o valoare obișnuită între 0,5 și 1,0).

Calculatorul calculează valoarea funcției "y" în intervale de 0,2 Hz pentru fiecare pereche de valori  $\nu_i$  și  $I_i$ , adunând valorile calculate pentru toate aceste perechi și reprezintă grafic pe y funcție de  $\nu$ .

Programul este scris în limbajul specific calculatorului Hewlett-Packard Model 9810 și conține 848 pași de program (v. în anexă). Reprezentarea s-a efectuat cu un plotter tip X-Y, iar pentru înmagazinarea datelor s-a folosit o memorie cu casetă.

PROGRAM PENTRU REPREZENTAREA SPECTRELOR CALCULATE

0000--XTO---23			
0001-- 3 ---03	0056-- 3 ---03	0113--XTO---23	0171-- 0 ---00
0002-- 9 ---11	0057-- 9 ---11	0114-- a ---13	0172-- 7 ---07
0003--CNT---47	0058--XEY---30	0115--YTO---40	0173--XTO---23
0004--CLX---37	0059-- - ---34	0116-- b ---14	0174-- 4 ---33
0005--STP---41	0060--YTO---40	0117--XEY---30	0175-- 1 ---01
0006--XTO---23	0061-- a ---13	0118--XFR---67	0176-- 0 ---00
0007-- 8 ---10	0062--RUP---22	0119-- 3 ---03	0177-- 6 ---10
0008-- 0 ---00	0063--XEY---30	0120-- 9 ---11	0178--XFR---67
0009--YTO---40	0064-- 1 ---01	0121--XEY---30	0179-- 8 ---10
0010-- 8 ---10	0065--X=Y---50	0122-- - ---34	0180-- 6 ---10
0011-- 1 ---01	0066--GTO---44	0123--YTO---40	0181--UP ---27
0012--CNT---47	0067--LBL---51	0124-- a ---13	0182--XFR---67
0013-- 2 ---02	0068-- B ---66	0125--CNT---47	0183-- 1 ---01
0014-- * ---36	0069--CNT---47	0126--CNT---47	0184-- 0 ---00
0015--PI ---56	0070--CNT---47	0127--DN ---25	0185-- 6 ---06
0016-- * ---36	0071--CNT---47	0128--CNT---47	0186--X+Y---50
0017--DN ---25	0072--CNT--- 7	0129--LBL---51	0187--GTO---44
0018--1/X---17	0073--CNT---47	0130-- 5 ---05	0188--LBL---51
0019--XSQ---12	0074--CNT---47	0131--CNT---47	0189--STP---76
0020--XTO---23	0075--CNT---47	0132--CNT---47	0190--CNT---47
0021-- 8 ---10	0076--CNT---47	0133--CNT---47	0191--GTO---44
0022-- 2 ---02	0077--CNT---47	0134--CNT---47	0192--LBL---51
0023--CNT---47	0078--LBL---51	0135--CNT---47	0193-- 4 ---04
0024-- 4 ---04	0079-- 1 ---01	0136--CNT---47	0194--CLX---47
0025-- 0 ---00	0080--CNT---47	0137--CNT---47	0195--LBL---51
0026--XTO---23	0081--CNT---47	0138--CNT---47	0196--STP---76
0027-- 8 ---10	0082--YTO---40	0139--CNT---47	0197--CLX---37
0028-- 4 ---04	0083-- 1 ---01	0140--CNT---47	0198-- 5 ---11
0029--CNT---47	0084-- 0 ---00	0141--CNT---47	0199-- 1 ---01
0030--YTO---40	0085-- 6 ---06	0142--CNT---47	0200--XTO---23
0031-- 9 ---11	0086--CNT---47	0143--CNT---47	0201-- 1 ---01
0032-- 8 ---10	0087-- 9 ---11	0144--CNT---47	0202-- 0 ---00
0033--CNT---47	0088-- 1 ---01	0145--CNT---47	0203-- 7 ---07
0034--CNT---47	0089--XTO---23	0146-- a ---13	0204-- 5 ---11
0035--CNT---47	0090-- 1 ---01	0147--XTO---23	0205-- 6 ---11
0036--CNT---47	0091-- 0 ---00	0148--IND---31	0206--XTO---23
0037--CNT---47	0092-- 7 ---07	0149-- 1 ---01	0207-- 1 ---01
0038--CNT---47	0093-- 9 ---11	0150-- 0 ---00	0208-- 0 ---00
0039--CNT---47	0094-- 9 ---11	0151-- 7 ---07	0209-- 1 ---10
0040--CNT---47	0095--XTO---23	0152-- b ---14	0210--XTO---23
0041--CNT---47	0096-- 1 ---01	0153--XTO---23	0211-- 0 ---02
0042--CNT---47	0097-- 0 ---00	0154-- 4 ---33	0212--XFR---67
0043--CNT---47	0098-- 8 ---10	0155-- 8 ---30	0213-- 7 ---10
0044--CNT---47	0099--XFR---67	0156-- 9 ---11	0214-- 5 ---11
0045--CLR---20	0100-- 8 ---10	0157--YTO---40	0215--UP ---27
0046--CNT---47	0101-- 8 ---10	0158--IND---31	0216--UP ---27
0047--LBL---51	0102--UP ---27	0159-- 1 ---01	0217--XFR---67
0048-- A ---62	0103--CNT---47	0160-- 0 ---00	0218--IND---31
0049--STP---41	0104--CLX---37	0161-- 8 ---10	0219-- 1 ---01
0050--XTO---23	0105--X=Y---50	0162--CNT---47	0220-- 0 ---00
0051-- a ---13	0106--GTO---44	0163-- 1 ---01	0221-- 6 ---10
0052--YTO---40	0107--LBL---51	0164--XTO---23	0222--XTO---23
0053-- b ---14	0108-- 5 ---05	0165-- 1 ---33	0223-- 7 ---35
0054--XEY---30	0109--CNT---47	0166-- 3 ---10	0224-- 8 ---67
0055--XFR---67	0110--LBL---51	0167-- 8 ---10	0225-- 9 ---31
	0111-- 4 ---04	0168--XTO---23	
	0112--STP---41	0169-- + ---37	
		0170-- 1 ---01	

0226-- 1 ---01	0282--XTO---23	0339--XTO---23	0395-- 8 ---10
0227-- 0 ---00	0283-- b ---14	0340-- 1 ---01	0396-- 3 ---03
0228-- 7 ---07	0284--CNT---47	0341-- 0 ---00	0397--CNT---47
0229-- * ---36	0285--CLX---37	0342-- 2 ---02	0398-- 1 ---01
0230--YTO---40	0286--XTO---23	0343--XTO---23	0399--XTO---23
0231-- + ---33	0287-- 1 ---01	0344-- 1 ---01	0400-- + ---33
0232-- 9 ---11	0288-- 0 ---00	0345-- 0 ---00	0401-- 8 ---10
0233-- 0 ---00	0289-- 7 ---07	0346-- 3 ---03	0402-- 3 ---03
0234--CNT---47	0290--XTO---23	0347--XTO---23	0403--XTO---23
0235-- 1 ---01	0291-- 1 ---01	0348-- 1 ---01	0404-- + ---33
0236--XTO---23	0292-- 0 ---00	0349-- 0 ---00	0405-- 8 ---10
0237-- + ---33	0293-- 8 ---10	0350-- 4 ---04	0406-- 4 ---04
0238-- 1 ---01	0294--XTO---23	0351--XTO---23	0407--CNT---47
0239-- 0 ---00	0295-- 1 ---01	0352-- 1 ---01	0408--IFG---43
0240-- 7 ---07	0296-- 0 ---00	0353-- 0 ---00	0409--GTO---44
0241--XTO---23	0297-- 6 ---06	0354-- 5 ---05	0410--LBL---51
0242-- + ---33	0298--XTO---23	0355--GTO---44	0411-- C ---61
0243-- 1 ---01	0299-- 8 ---10	0356--LBL---51	0412--CNT---47
0244-- 0 ---00	0300-- 8 ---10	0357-- B ---66	0413--GTO---44
0245-- 8 ---10	0301--XTO---23	0358--CNT---47	0414--LBL---51
0246--XFR---67	0302-- 8 ---10	0359--CNT---47	0415-- A ---62
0247-- 1 ---01	0303-- 9 ---11	0360--LBL---51	0416--CNT---47
0248-- 0 ---00	0304--XTO---23	0361-- B ---66	0417--LBL---51
0249-- 7 ---07	0305-- 9 ---11	0362--CNT---47	0418-- C ---61
0250--UP ---27	0306-- 0 ---00	0363-- E ---14	0419--CLX---37
0251-- 9 ---11	0307--XTO---23	0364--UF ---27	0420--XTO---23
0252-- 1 ---01	0308-- 9 ---11	0365--XFR---67	0421-- 8 ---10
0253-- - ---34	0309-- 1 ---01	0366-- S ---10	0422-- 3 ---03
0254--XFR---67	0310--XTO---23	0367-- 1 ---01	0423--CNT---47
0255-- 1 ---01	0311-- 9 ---11	0368--XSQ---12	0424-- 4 ---04
0256-- 0 ---00	0312-- 2 ---02	0369--DIV---35	0425-- 0 ---00
0257-- 6 ---06	0313--XTO---23	0370-- 4 ---04	0426--XTO---23
0258--X=Y---50	0314-- 9 ---11	0371--DIV---35	0427-- 8 ---10
0259--GTO---44	0315-- 3 ---03	0372--PI ---56	0428-- 4 ---04
0260--LBL---51	0316--XTO---23	0373--XSQ---12	0429--LBL---51
0261-- 3 ---03	0317-- 9 ---11	0374--DIV---35	0430-- D ---63
0262--CNT---47	0318-- 4 ---04	0375--CNT---47	0431--CNT---47
0263--GTO---44	0319--XTO---23	0376--CNT---47	0432--XFR---67
0264--LBL---51	0320-- 9 ---11	0377--CNT---47	0433--IND---31
0265-- 2 ---02	0321-- 6 ---06	0378--CNT---47	0434-- 8 ---10
0266--CNT---47	0322--XTO---23	0379--CNT---47	0435-- 3 ---03
0267--LBL---51	0323-- 9 ---11	0380--YTO---40	0436--UP ---27
0268-- 3 ---03	0324-- 7 ---07	0381--IND---31	0437--XFR---67
0269--XFR---67	0325--XTO---23	0382-- 8 ---10	0438--IND---31
0270-- 9 ---11	0326-- 9 ---11	0383-- 4 ---04	0439-- 8 ---10
0271-- 0 ---00	0327-- 8 ---10	0384--CNT---47	0440-- 4 ---04
0272--XTO---23	0328--XTO---23	0385--CNT---47	0441--XTO---23
0273-- a ---13	0329-- 9 ---11	0386--CNT---47	0442-- a ---13
0274--CNT---47	0330-- 9 ---11	0387--CNT---47	0443--CLX---37
0275--CNT---47	0331--XTO---23	0388--CNT---47	0444-- Y ---50
0276--CNT---47	0332-- 1 ---01	0389--CNT---47	0445--GTO---44
0277--CNT---47	0333-- 0 ---00	0390--CNT---47	0446--LBL---51
0278--CNT---47	0334-- 0 ---00	0391--CNT---47	0447-- I ---65
0279--XFR---67	0335--XTO---23	0392-- a ---13	0448--CNT---47
0280-- 8 ---10	0336-- 1 ---01	0393--XTO---23	0449--LBL---51
0281-- 9 ---11	0337-- 0 ---00	0394--IND---31	0450-- C ---15
	0338-- 1 ---01		0451--XFR---67



0452--IND---31	0508--XTO---23	0565--GTO---44	0623--LBL---51
0453-- 8 ---10	0509-- 8 ---10	0566--LBL---51	0624--PSE---57
0454-- 4 ---04	0510-- 6 ---06	0567-- D ---63	0625--CLX---37
0455--XTO---23	0511--UP ---27	0568--CNT---47	0626--X=Y---50
0456-- a ---13	0512-- . ---21	0569--LBL---51	0627--GTO---44
0457--CLX---37	0513-- 2 ---02	0570-- H ---74	0628--LBL---51
0458--XFR---67	0514--DIV---35	0571--CLX---37	0629--STP---41
0459-- 8 ---10	0515--DN ---25	0572--XTO---23	0630--CNT---47
0460-- 5 ---05	0516--FMT---42	0573-- 8 ---10	0631--CNT---47
0461-- - ---34	0517-- 5 ---05	0574-- 3 ---03	0632--XFR---67
0462--DN ---25	0518-- 5 ---05	0575--XTO---23	0633-- 8 ---10
0463--XSQ---12	0519--CLX---37	0576-- 8 ---10	0634-- 6 ---06
0464--UP ---27	0520-- 2 ---02	0577-- 6 ---06	0635--UP ---27
0465--XFR---67	0521--UP ---27	0578--XTO---23	0636--XFR---67
0466-- 8 ---10	0522-- 8 ---10	0579-- 8 ---10	0637-- 8 ---10
0467-- 2 ---02	0523-- 6 ---06	0580-- 7 ---07	0638-- 0 ---00
0468-- + ---33	0524--FMT---42	0581--XTO---23	0639--X=Y---50
0469-- a ---13	0525-- 5 ---05	0582-- 8 ---10	0640--GTO---44
0470--KEY---30	0526-- 5 ---05	0583-- 5 ---05	0641--LBL---51
0471--DIV---35	0527--XTO---23	0584--CNT---47	0642-- K ---55
0472--CNT---47	0528--XFR---67	0585-- 4 ---04	0643--CNT---47
0473-- . ---21	0529-- 8 ---10	0586-- 0 ---00	0644--LBL---51
0474-- 0 ---00	0530-- 5 ---05	0587--XTO---23	0645-- L ---72
0475-- 0 ---00	0531--UP ---27	0588-- 8 ---10	0646--CLX---37
0476-- 1 ---01	0532--XFR---67	0589-- 4 ---04	0647--X=Y---50
0477--X>Y---53	0533-- 8 ---10	0590--CNT---47	0648--GTO---44
0478--GTO---44	0534-- 0 ---00	0591--MPT---47	0649--LBL---51
0479--LBL---51	0535--CNT---47	0592--STP---41	0650-- M ---70
0480-- F ---16	0536--X=Y---50	0593--MPT---42	0651--CNT---47
0481--CNT---47	0537--GTO---44	0594-- 1 ---01	0652--LBL---51
0482--YTO---40	0538--LBL---51	0595-- 2 ---02	0653-- M ---73
0483-- + ---33	0539-- H ---74	0596--CLR---20	0654--XFR---67
0484-- 8 ---10	0540--CNT---47	0597--STP---41	0655-- 8 ---10
0485-- 7 ---07	0541--CNT---47	0598--MPT---42	0656-- 7 ---07
0486--CNT---47	0542-- . ---21	0599-- 1 ---01	0657--UP ---27
0487--LBL---51	0543-- 2 ---02	0600-- 3 ---03	0658--XFR---67
0488-- F ---16	0544--XTO---23	0601--CLR---20	0659-- 8 ---10
0489-- 1 ---01	0545-- + ---33	0602--CNT---47	0660-- 6 ---06
0490--XTO---23	0546-- 8 ---10	0603--LBL---51	0661--MPT---42
0491-- + ---33	0547-- 5 ---05	0604-- J ---75	0662-- 1 ---01
0492-- 8 ---10	0548--CNT---47	0605--XFR---67	0663--DN ---25
0493-- 3 ---03	0549--CLX---37	0606-- 8 ---10	0664--CLR---20
0494--XTO---23	0550--XTO---23	0607-- 9 ---09	0665--GTO---44
0495-- + ---33	0551-- 8 ---10	0608--STP---27	0666--LBL---51
0496-- 8 ---10	0552-- 3 ---03	0609-- . ---21	0667-- 0 ---71
0497-- 4 ---04	0553--XTO---23	0610-- 2 ---02	0668--CNT---47
0498--GTO---44	0554-- 8 ---10	0611--DIV---35	0669--LBL---51
0499--LBL---51	0555-- 6 ---06	0612--DN ---25	0670-- M ---70
0500-- D ---63	0556--XTO---23	0613--MPT---42	0671--CLR---67
0501--CNT---47	0557-- 8 ---10	0614-- 5 ---05	0672-- 8 ---10
0502--CNT---47	0558-- 7 ---07	0615-- 5 ---05	0673-- 7 ---07
0503--LBL---51	0559--CNT---47	0616--CLX---37	0674--UP ---27
0504-- I ---65	0560-- 4 ---04	0617-- 8 ---10	0675--XFR---67
0505--XFR---67	0561-- 0 ---00	0618-- 6 ---06	0676-- 8 ---10
0506-- 8 ---10	0562--XTO---23	0619--MPT---42	0677-- 3 ---03
0507-- 5 ---05	0563-- 8 ---10	0620-- 5 ---05	0678--CNT---47
	0564-- 4 ---04	0621-- 5 ---05	0679--MPT---42
		0622--XFR---67	0680-- 1 ---01

0681--UP---27	0738--CNT---47	0795--FMT---42
0682--CLR---20	0739--CNT---47	0796-- 2 ---02
0683--LBL---51	0740--CNT---47	0797--FMT---42
0684-- 0 ---71	0741--UP ---27	0798--CLR---20
0685-- . ---21	0742-- F ---16	0799--FMT---42
0686-- 2 ---02	0743-- a ---13	0800--FMT---42
0687--XTO---23	0744--CNT---47	0801-- 2 ---02
0688-- + ---33	0745--CNT---47	0802-- 1 ---01
0689-- 8 ---10	0746--CNT---47	0803-- 5 ---05
0690-- 5 ---05	0747--CNT---47	0804-- . ---21
0691--GTO---44	0748--CNT---47	0805-- 5 ---05
0692--LBL---51	0749--CNT---47	0806--PNT---45
0693-- J ---75	0750--CNT---47	0807--XFR---67
0694--LBL---51	0751--CNT---47	0808--IND---31
0695--STP---41	0752--CNT---47	0809-- 8 ---10
0696--CNT---47	0753--CNT---47	0810-- 4 ---04
0697-- . ---21	0754--CNT---47	0811--FMT---42
0698-- 2 ---02	0755--CNT---47	0812-- 2 ---02
0699--XTO---23	0756--CNT---47	0813--FMT---42
0700-- + ---33	0757--CNT---47	0814--CNT---47
0701-- 8 ---10	0758--CNT---47	0815--CNT---47
0702-- 5 ---05	0759--CNT---47	0816--CNT---47
0703--XFR---67	0760--CNT---47	0817--CNT---47
0704-- 8 ---10	0761--CNT---47	0818--PNT---45
0705-- 5 ---05	0762--CNT---47	0819--FMT---42
0706--CNT---47	0763--CNT---47	0820-- 1 ---01
0707--FMT---42	0764--UP ---27	0821--XTO---23
0708-- 1 ---01	0765-- I ---65	0822-- 1 ---33
0709--UP ---27	0766--CLR---20	0823-- 8 ---10
0710--GTO---44	0767--FMT---42	0824-- 3 ---03
0711--LBL---51	0768--CLX---37	0825--XTO---23
0712-- J ---75	0769--XTO---23	0826-- + ---33
0713--CNT---47	0770-- 8 ---10	0827-- 8 ---10
0714--CNT---47	0771-- 3 ---03	0828-- 4 ---04
0715--LBL---51	0772--CNT---47	0829--CNT---47
0716-- K ---55	0773-- 4 ---04	0830--GTO---44
0717--CNT---47	0774-- 0 ---00	0831--LBL---51
0718--XFR---67	0775--XTO---23	0832--PI ---56
0719-- 9 ---11	0776-- 8 ---10	0833--CNT---47
0720-- 8 ---10	0777-- 4 ---04	0834--CNT---47
0721--CNT---47	0778--CNT---47	0835--CNT---47
0722--UP ---27	0779--LBL---51	0836--IBL---51
0723--CLX---37	0780--PI ---56	0837-- b ---14
0724--X=Y---50	0781--XFR---67	0838--CLX---37
0725--GTO---44	0782--IND---31	0839--XTO---23
0726--LBL---51	0783-- 8 ---10	0840-- 8 ---10
0727-- b ---14	0784-- 3 ---03	0841-- 5 ---05
0728--CNT---47	0785--UP ---27	0842--CNT---47
0729--FMT---42	0786--CLX---37	0843--CNT---47
0730-- 2 ---02	0787--CNT---47	0844--STP---41
0731--FMT---42	0788--X=Y---50	0845-- K ---55
0732--CLR---20	0789--GTO---44	0846--CLX---37
0733--CNT---47	0790--LEL---51	0847--CNT---47
0734--CNT---47	0791-- b ---14	0848--END---46
0735--CNT---47	0792--CNT---47	
0736--CNT---47	0793--CNT---47	
0737--CNT---47	0794--DN ---25	

## 5. CONCLUZII

Abordînd chimia 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor (sinteză, structură, analiză conformațională, direcții de utilizare), lucrarea și-a propus elucidarea unor aspecte insuficient de clare sau contradictorii, urmărind să contribuie, în același timp, cu cîteva idei noi în domeniul acestor compuși. Rezultatele obținute pot fi rezumate în următoarele concluzii:

**1.** S-a efectuat un studiu critic exhaustiv asupra posibilităților de sinteză a 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor, reușindu-se depistarea în literatură a peste patruzeci de reacții <sup>de formare</sup> acetali (cetali) ciclici, ceea ce depășește cu mult numărul de reacții dat în monografiile consacrate domeniului. De asemenea, în scopul unei abordări cît mai clare a problemelor, s-a încercat, pe baza datelor de literatură, sistematizarea aspectelor fundamentale ale stereochemiei acestor heterocicluri, cu accent asupra ciclurilor pentaatomice, mai puțin investigate din acest punct de vedere decît analogii hexaatomice.

**2.** Folosindu-se ca metodă de sinteză ediția nucleofilă a alcoolilor polihidroxicici la compuși carbonilici, în prezența acidă, au fost sintetizați doi cetali ciclici ai glicerei: 2-hidroximetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanul și 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolanul. Prin studiul, în spectrele RMN, al semnalelor protonului hidroxilic, s-a demonstrat formarea ciclurilor pentaatomice (1,3-dioxolani) în reacțiile sintezei eterice și cetone.

**3.** Din raportul intensităților integrate ale anumitor semnale din spectrele RMN, s-au determinat pozițiile protonice ale amestecurilor constînd din perechi de diastereozomeri 3 și 4, care iau naștere în cadrul sintezei unor 1,3-dioxolani (2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan, 2-metil-2-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxolan și 2,4-dimetil-2-carbobutoxinimetil-1,3-dioxolan) și 1,3-dioxani (2-izopropil-5-etil-5-hidroximetil-1,3-dioxan). Valoarea

obținute, care exprimă situația la echilibrul stabilit în condițiile catalitice din sinteză, confirmă previziunile asupra stabilității mai mari a unora dintre diastereoizomeri (în baza energiilor conformaționale ale substituenților și a relațiilor sterice existente în moleculă).

**4.** Folosindu-se un reactiv de deplasare chimică și înregistrându-se spectrul RMP al 2-metil-2-etil-4-hidroxi-1,3-dioxolanului cu diverse cantități de reactiv adăugate în probă, s-a confirmat existența a doi diastereoizomeri și s-a făcut atribuirea precisă a semnalelor substituenților de la atomul C(2) din ciclu. Atribuirile sînt în concordanță cu faptul (dedus și prin integrarea unor semnale adecvate din spectrul RMP fără adăos de reactiv de deplasare) că diastereoizomerul Z predomină într-o mică măsură în echilibrul configurațional stabilit în condițiile sintezei compusului.

**5.** S-a făcut o examinare critică a stadiului actual al analizei structurale prin spectrometria de vibrație-rotăție a 1,3-dioxolanilor și 1,3-dioxanilor, conchizîndu-se că apariția acestor compuși este constituită din mai multe benzi care apar în regiunea  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ , care se datorază vibrațiilor de valență și de deformare ale ciclului. Toți derivații cu caracter alcool, ester și eter sintetizați în cadrul lucrării, au fost investigați în regiunea respectivă, găsindu-se 6-10 benzi caracteristice. S-a confirmat că spectrometria de infraroșu nu poate fi folosită în spectre 1,3-dioxolanii de 1,3-dioxani, precum nici să se distinga izomerii Z de E.

**6.** Pentru rezolvarea sistemelor de cinci spini (nezelvate pînă în prezent), care intervin în spectrele RMP ale 1,3-dioxolanilor proveniți din glicerină, au fost sintetizați doi spirodioxolani cu structură înrudită: 2,3-dimetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan și 2-metil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan. Analiza spectrului RMP al celui dintîi (izomerul "trans", conformarea 4e, 5e') a permis precizarea comportării magnetice a protonilor  $\alpha$ -tîrîi  $-\text{C}(4)\text{H}-\text{C}(5)\text{H}-$ , care sînt de tip axial. Folosindu-se noua rezultate în analiza RMP a celui de al doilea compus menționat, s-a dedus că protonii geminali de la atomul endociclic ne substituie C(5) prezintă următoarea comportare magnetică: protonul pseudoeatorial are o deplasare chimică mai mare decît a protonului pseudoeaxial.

**7.** Spectrul RMP al 2,3-dimetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanului prezintă în regiunea corespunzătoare protonilor  $\text{CH}_3\text{-C(4)H-C(5)H-CH}_3$  un sistem  $\text{X}_3\text{AA}'\text{X}'_3$ , care a fost rezolvat prin compararea spectrului experimental cu unul calculat pe baza datelor reale, făcându-se uz de programe de calculator, atât pentru simularea iterativă a spectrului calculat, cât și pentru reprezentarea grafică a acestuia. Spectrul RMP al 2-metil-1,4-dioxaspiro [4,5] decanului în regiunea  $\text{CH}_3\text{-C(4)H-C(5)H}_2$  prezintă un sistem  $\text{ABX}_3$ , care a fost analizat prin metoda subspectrală. Spectrul experimental a fost comparat cu un spectru simulat cu ajutorul programului NMR-LAOCN-4A. Aceste analize au avut ca rezultat obținerea valorilor tuturor parametrilor RMP, caracteristice celor doi compuși.

**8.** Analiza sistemelor de cinci spini ABCDE din spectrele RMP ale compușilor: 2-hidroximetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan, 2-acetoximetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan și 2-clormetil-1,4-dioxaspiro [4,5] decan, nereușită pînă în prezent, a fost realizată în lucrare prin: metoda subspectrală, folosirea reactivilor de deplasare chimică, aplicarea unor experimente de dublă rezonanță și simularea unor spectre calculate, cu ajutorul tehnicilor de calculator menționate.

**9.** Principalele rezultate de ordin conformațional ale analizelor RMP întreprinse sînt:

- s-a justificat luarea în considerare a unei conformații de tip "semi-scaun" pentru 1,3-dioxolani ;
- s-a dedus preferința evidentă a substituenților alchilici de a se situa în orientări de tip ecuatorial ;
- grupele  $\text{CH}_2\text{Y}$  substituie la atomul C(4) al 1,3-dioxolanilor sînt orientate axial cînd  $\text{Y = CH}$ , și ecuatorial cînd  $\text{Y = OR}$ .

Aceste concluzii au fost furnizate din datele analizei RMP, corelate cu datele din literatură și făcînd un larg apel la ecuația lui Karplus.

**10.** Prin studiul modificării frecvenței vibrației fundamentale a legăturii O-H din 4-hidroximetil-1,3-dioxolani cercetați, s-a dedus că, la concentrații suficient de mici încît legăturile de hidrogen intermoleculare să nu mai intervină, grupele hidroxil sînt integral asociate intramolecular cu atomii de oxigen endociclici, grupele hidroxil libere fiind absente. Deși acest rezultat vine în contradicție cu părerile altor autori, în lucrare a fost confirmat și prin aplicarea unei metode spectrometrice de efect în solvent (după Dyll), în zece solvenți anhidri, de polarități diferite. Rezultatul poate constitui o explicație pentru preferința axială a grupei hidroximetil în 4-hidroximetil-1,3-dioxolani.

**11.** Folosind trei variante de esterificare, au fost sintetizați șase esteri (4-aciloximetil-1,3-dioxolani), nesemnalați în literatură, ai 1,3-dioxolanilor hidroxiilați. S-a făcut o comparație între performanțele celor trei variante, diferențiat aplicabile, și s-au caracterizat compușii obținuți.

**12.** Analiza RMP, efectuată prin metoda subspectrală și prin folosirea unui reactiv de deplasare chimică, a 2-benzoiloximetil-1,4-dioxaspiro[4,5]decanului a indicat orientarea ecuatorială a grupei benzoiloximetil.

**13.** Prin cetalizarea directă, în cataliză acidă cu schimbători de ioni, a unor  $\beta$ -cetoesterei cu: etilenglicol, 1,2-propandiol, 2,3-butandiol și glicerină, s-au obținut patru 2-metil-2-carboalecoxi-metil-1,3-dioxolani, dintre care trei sînt nesemnalați în literatură. Analiza RMP a acestor compuși a confirmat structura și conformațiile propuse. S-a dovedit, de asemenea, formarea exclusivă a ciclului pentaatomic în reacția dintre 3-oxobutanonă de etil și glicerină.

**14.** Au fost sintetizați, prin (a)cetalizare directă în cataliză acidă a trimetilolpropanului, șapte 5-etil-5-hidroxi-metil-1,3-dioxani, dintre care doi sînt nesemnalați în literatură. Au fost discutate variantele de lucru adoptate în funcție de volatilitatea compusului carbonilic. Compușii sintetizați au fost complet caracterizați.

**15.** Analiza RMP a 1,3-dioxanilor sintetizați, care s-a dovedit a fi mai simplă decît a 1,3-dioxolanilor, a condus la concluzii importante din punct de vedere conformațional. 1,3-Dioxanii studiați prezintă o conformație "scaun" neperturbată. Disubstituiția la atomul C(5) al ciclului implică o rigidizare a conformației, echilibrele conformaționale și configuraționale fiind deplasate în favoarea conformerilor și, respectiv, diastereoisomerilor în care grupele substituite la C(2) și C(5) adoptă orientarea preferată în ciclohexan. Acest fenomen s-a manifestat în spectrele RMN prin sesizarea unor quartete AB pentru protonii eterici, chiar și la temperaturi mai mari decît cea de coalescență. Disubstituiția la C(2) cu grupe identice sau foarte apropiate din punct de vedere al energiilor conformaționale, introduce mobilitate conformațională, manifestată în spectre prin atenuarea diferenței dintre deplasările chimice ale protonilor eterici ecuatoriali și axiali, astfel încît quartetele se transformă în singlete aproximative.

**16.** Prin studii IR asupra frecvenței vibrației fundamentale a legăturii O-H, s-a dovedit absența legăturilor de hidrogen intramoleculare în 5-etil-5-hidroxi-1,3-dioxanii sintetizați, confirmându-se astfel rezultatele găsite de majoritatea cercetătorilor.

**17.** Prin eterificarea cu diverși alcooli a grupei hidroxil din 2-izopropil-5-etil-5-hidroxi-1,3-dioxan, s-au obținut șase compuși nesemnalați în literatură, care au fost complet caracterizați din punct de vedere fizic și structural.

**18.** Prin acetalizarea izobutiraldehidei cu etilenglicol și cu glicerină, au fost obținute două produse, care au fost testate în calitate de solvenți pentru compușii macromoleculari. Încercările au arătat că acetali ciclici rezultați pot fi utilizați cu succes ca solvenți și diluanți în compozițiile de lacuri, vopsele și cerneluri poligrafice, când pelicula se obține prin evaporarea solventului la rece sau la cald. Produsul o rezultat din izobutiraldehidă și glicerină (amestec de 2-izopropil-4-hidroxi-1,3-dioxolan și 2-izopropil-5-hidroxi-1,3-dioxan) s-a dovedit a fi utilizabil și în grunduri sau emailuri cu uscarea la cald pe bază de rășini solubile în apă, precum și în vopselele pe bază de dispersii în apă. Celălalt compus, 2-izopropil-1,3-dioxolanul a funcționat cu succes ca diluant în compozițiile adezive de tip soluție poliepoxyrenice și poliuretanică. Sinteza și utilizările acestor produse fac obiectul a trei brevete de invenție.

**19.** Dintre 1,3-dioxolanii sintetizați și studiați în lucrare, au fost selecționați un număr de șapte compuși, care au fost evaluați ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil). Proprietățile tehnologice ale acestor compuși în compozițiile cu polimerul au indicat că șase dintre ei (esteri) pot funcționa ca plastifianți primari, iar unul (alcool), ca plastifiant secundar. 2-izopropil-2-etil-4-benzoiloximetil-1,3-dioxolanul prezintă cel mai bun rezultat ca plastifiant. Întrucât toți compușii testați au prezentat rezistență mare față de benzină, mult mai bună decât a plastifiantului de referință - ftalatul de di(2-etilhexil), sînt recomandate pentru utilizarea ca plastifianți în compozițiile pe bază de poli(clorura de vinil) destinate fabricării reperelor rezistente la pînă și petroliere (cizme, mănuși, furtunuri).

**20.** Pentru patru dintre 1,3-dioxolanii caracterizați ca plastifianți, s-a făcut un studiu termogravimetric asupra stabilității termice a polimerului plastificat. Temperaturile maxime de oxidare în prelucrarea compozițiilor astfel obținute, sînt acceptabile, în

special în cazul 2-metil-2-etil-4-benzoiloximetil-1,3-dioxolanului, însă totuși inferioare celor oferite de ftalatul de di(2-etilhexil). Compararea termogramelor dinamice cu cea corespunzătoare poli(clorurii de vinil) neplastificate indică existența unui efect de diluare, responsabil pentru variația stabilității termice a compunșurilor studiate.





# Bibliografie

1. J. Liebig, Ann., 1 , 182 (1832).
2. A. Städel, Ann., 61 , 101 (1847).
3. A. Kekulé, Ann., 105 , 293 (1858).
4. O. Wallach, Ber. deut. chem. Ges., 8 , 1578 (1875).
5. O. Wallach, Ann., 193 , 1 (1878) ;  
O. Wallach, Th. Heymer, Ber. deut. chem. Ges., 9 , 545 (1876) ;  
O. Wallach, idem, 9 , 1212 (1876) ;  
O. Wallach, J. Busch, idem, 10 , 1525 (1877) ;  
O. Wallach, J. Reincke, idem, 10 , 2128 (1877).
6. R. C. Elderfield, F. W. Short, în "Heterocyclic Compounds",  
R. C. Elderfield (editor), vol. 5, trad. lb. rusă, N. K. Kochetkov  
(redactor), Izd. Inostrannoi Lit., Moskva, 1961, p. 7-17, 25-32.
7. R. Brette, J. Chem. Soc. Perkin I, 1972 , 611 ;  
Y. Asabe, Sh. Takitani, Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 46 ,  
661 (1973).
8. A. Wurtz, Ann., 120 , 328 (1861).
9. Th. Harnitzky, N. Menschutkine, Ann., 136 , 126 (1865).
10. "I U P A C Nomenclature of Organic Chemistry" , Sections A & B,  
2nd Ed., Butterworths, London, 1966, p.51.
11. R. S. Cahn, "An Introduction to Chemical Nomenclature", 4th Ed.,  
Butterworths, London, 1974 , p.85.
12. A. Hantzsch, J. H. Weber, Ber. deut. chem. Ges., 20 , 3118 (1887);  
O. Widman, J. prakt. Chem. **[2]**, 38 , 185 (1888).
13. A. V. Bogatskii, N. L. Garkovik, Usn. Khim., 37 , 581 (1968).
14. H. Meerwein, în "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl),  
4. Aufl., Bd. VI/3, Georg Thieme Verl., Stuttgart, 1965, p.199-293.
15. G. Pruckmayr, "Cyclic Ethers" (offprint), în "High Polymers",  
K. C. Frisch (editor), vol. 26, Wiley, New York, 1972, p.114-138.
16. M. L. Bender, "Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons  
to Proteins", Wiley-Interscience, New York, 1971, p.95-101,  
107-108, 122-129.
17. H. Adkins, A. E. Broderick, J. Am. Chem. Soc., 50 , 178 (1928);  
C. Z., 1928, I , 1383.

18. A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 56, 60 (1934); C. Z., 1934, I, 1948.
19. J. W. Baker, E. Rothstein, "Phenomena of acid-base catalysis", in "Handbuch der Katalyse", G.-M. Schwab (editor), Bd. II, Springer Verl., Wien, 1940, p.169-171.
20. Sa-Le-Thi-Thuan, J. Wiemann, Bull. soc. chim. France, 1963, 4550
21. J. M. O'Gorman, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 72, 5489 (1950) C. Z., 1951, II, 1567.
22. M. M. Kreevoy, R. W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 3146 (1955).
23. A. Kankaanperä, Ann. Univ. Turkuensis, Ser. A, I, 95 (1966).
24. M. S. Newman, R. E. Dickson, J. Am. Chem. Soc., 92, 6880 (1970)
25. F. A. Long, M. A. Paul, Chem. Rev., 57, 935 (1957).
26. E. H. Cordes, H. G. Bull, Chem. Rev., 74, 531 (1974).
27. "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", S. Coffey (editor), 2nd Ed., vol. I, part C, Elsevier, Amsterdam, 1969, p.27-29.
28. J. D. Roberts, M. C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", Benjamin, New York, 1965, p.443-446.
29. R. T. Morrison, R. N. Boyd, "Organic Chemistry", 2nd Ed., Allyn and Bacon, Boston, 1969, **a**: p.641-643, **b**: p.278-298.
30. J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, "Chimie organică" (trad. după ed.III), Ed. St. Encicl., București, 1976, p.483-486, 495-497.
31. C. A. Buehler, D. E. Pearson, "Survey of Organic Syntheses", Wiley-Interscience, New York, 1970, **a**: p.514-538, **b**: p.836-840.
32. F. Badea, "Mecanisme de reacție în chimia organică", ca.II, Ed. Șt., București, 1973, **a**: p.536-537, **b**: p.265, 278.
33. K. B. Wiberg, "Physical Organic Chemistry", Wiley, New York, 1964, **a**: p.397, **b**: p.201-205.
34. R. W. Alder, R. Baker, J. M. Brown, "Mechanism in Organic Chemistry", Wiley-Interscience, London, 1971, p.315-317.
35. R. S. Juvet, J. Chiu, J. Am. Chem. Soc., 83, 1560 (1961).
36. F. Stasiuk, W. A. Sheppard, A. N. Bourns, Can. J. Chem., 34, 123 (1956); C. A., 50, 11272 (1952).

37. C. K. Ingold, "Structur and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, 1969, p.1003.
38. J. H. Kastle, P. Murrill, J. C. Frazer, Amer. Chem. J., 19, 894 (1897); C. Z., 1898, I, 329.
39. W. Cocker, A. Lapworth, A. T. Peters, J. Chem. Soc., 1931, 1382.
40. G. E. Lienhard, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 88, 3982 (1966).
41. M. L. Bender, A. Williams, J. Am. Chem. Soc., 88, 2502 (1966).
42. H. S. Hill, L. M. Pidgeon, J. Am. Chem. Soc., 50, 2713 (1928); C. Z., 1928, II, 2640 ;  
H. S. Hill, G. J. C. Porter, J. Am. Chem. Soc., 51, 1509 (1929); C. Z., 1929, II, 305.
43. A. Blaga, R. Vlădea, T. Chirilă, Bul. Stiint. Teh. Inst. Politehnic Timișoara, Ser. Chim., 19, 139 (1974).
44. M. J. Astle, J. A. Zaslowsky, P. G. Lafyatis, Ind. Eng. Chem., 46, 787 (1954).
45. R. F. Fischer, C. W. Smith, J. Org. Chem., 28, 594 (1963); C. A., 58, 10066 (1963).
46. Gj. Stefanović, Dj. Petrović, Tetrahedron Lett., 1967, 3153.
47. M. Haslanger, R. G. Lawton, Synth. Commun., 4, 165 (1974).
48. E. Fischer, Ber. deut. chem. Ges., 27, 1524 (1894).
49. E. Fischer, idem, 28, 1145, 1167 (1895).
50. M. Delépine, Compt. rend., 131, 745 (1900); C. Z., 1900, II, 1261.
51. J. Read, J. Chem. Soc., 101, 2090 (1912); C. Z., 1912, I, 601.
52. I. Tănăsescu, E. Macovski, Bull. soc. chim. France [4], 45, 1022 (1929).
53. A. Dupire, Compt. rend., 214, 359 (1942); C. A., 21, 3737 (1943).
54. J. Lichtenberger, L. Martin, Bull. soc. chim. France, 1947, 468.
55. A. C. Neish, F. J. Macdonald, Can. J. Research, 25 B, 70 (1947); C. A., 41, 4449 (1947).
56. G. Tsatsas, Ann. pharm. franç., 8, 273 (1950); C. A., 45, 551 (1951).

57. F. J. Bellringer, T. Bewley (Distillers Co.), Brev. Anglia 713 833, 18 aug. 1954; C. A., 50 , 6501 (1956).
58. R. F. Fischer, C. W. Smith (Shell), Brev. S.U.A. 2 888 492, 26 mai 1959; C. A., 54 , 2193 (1960).
59. H. van Risseghem, Bull. soc. chim. France , 1960 , 1192.
60. E. Calderon Contreras, Anales Fac. Quim. Farm. Univ. Chile, 15 , 106 (1963); C. A., 63 , 4282 (1965).
61. G. Schneider, O. Kovács, M. Chinorai, Acta Univ. Szegediensis, Acta Phys. Chem., 10 , 95 (1964).
62. F. Andreas, G. Raue, J. prakt. Chem. [4], 36 , 170 (1967).
63. T. Kagiya, T. Nakayama, Y. Nakai, K. Fukui, J. Polymer Sci.A-1, 5 , 2351 (1967).
64. J. Gelas, S. Michaud, Bull. soc. chim. France, 1972 , 2445.
65. A. Verley, Compt. rend., 128 , 314 (1899); C. Z., 1899 , I , 564.
66. J. Böseken, P. H. Hermans, Ber. deut. chem. Ges. , 55 , 3758 (1922); C. Z., 1923 , I U , 824.
67. H. S. Hill, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., 45 , 3124 (1923); C. Z., 1924 , I , 2511.
68. D. Rădulescu, I. Tănăsescu, Bul. Soc. Stiinte Cluj, 2(1) , 216 (1924).
69. I. Tănăsescu, E. Tănăsescu, Bul. Soc. Stiinte Cluj, 2(1) , 369 (1925).
70. D. Rădulescu, I. Tănăsescu, Bul. Soc. Stiinte Cluj, 1 , 192 (1922).
71. D. Rădulescu, I. Tănăsescu, Bul. Soc. Stiinte Cluj, 1 , 528 (1923).
72. H. Hibbert, J. A. Timm, J. Am. Chem. Soc., 46 , 1283 (1924); C. A., 18 , 1989 (1924).
73. H. S. Hill, M. S. Whelen, H. Hibbert, idem , 50 , 2235 (1928); C. A., 22 , 3132 (1928).
74. S. M. Trister, H. Hibbert, Can. J. Research, 14 B , 415 (1936); C. Z., 1937 , I , 3341.
75. M. Kühn, J. prakt. Chem. [2], 156 , 103 (1940).
76. R. Panradl, Riechstoffe u. Aromen, 6 , 33, 65 (1955); C. A., 50 13796 (1956).

77. J. A. Lambrech (Union Carbide), Brev. Anglia 776 423, 5 iun. 1957; C. A., 52, 1281 (1958).
78. P. Salomaa, A. Kankaanperä, Acta Chem. Scand., 15, 871 (1961).
79. F. Alderweireldt, M. Anteunis, Bull. soc. chim. Belges, 74, 488 (1965).
80. S. A. Vartanyan, S. K. Pirenyan, R. V. Tokmadzhyan, Arm. Khim. Zhur., 19, 702 (1966); C. A., 67, 64323 (1967).
81. A. Bărbat, D. Șandru, V. Duma, Rev. chim. (Bucharest), 19, 78 (1968).
82. H. Fuchs, H. Sperber, Brev. R.F.G. 1 914 209 (Cl. C07c), 8 oct. 1970; C. A., 73, 120523 (1970).
83. J. Gelas, Bull. soc. chim. France, 1970, 2341.
84. R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, D. L. Nicol, R. Scattergood, J. Chem. Soc. Perkin II, 1973, 337.
85. J. Böeseken, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, 35, 1084 (1926); C. A., 21, 1962 (1927).
86. J. Böeseken, B. B. C. Felix, Ber. deut. chem. Ges., 61, 787 (1928).
87. H. W. Coles, L. D. Goodhue, R. M. Hixon, J. Am. Chem. Soc., 51, 519 (1929); C. A., 23, 1391 (1929);  
L. D. Goodhue, A. White, R. M. Hixon, idem, 52, 3191 (1930);  
C. A., 24, 4766 (1930);  
A. White, R. M. Hixon, idem, 55, 2438 (1933); C. A., 27, 3453 (1933).
88. H. Hibbert, J. G. Morazain, A. Paquet, Can. J. Research, 2, 131 (1930); C. A., 24, 2109 (1930).
89. T. C. Butler, J. Pharmacol., 81, 72 (1944); C. A., 36, 4033 (1944).
90. H. Jones, J. K. Aiken (Geigy); Brev. S.U.A. 2 525 681, 10 oct. 1950; C. A., 45, 903 (1951).
91. C. Opreșiu, F. Danciu, Acad. Rep. Populare Române (Cluj), Studii cercetări științ., 3, 345 (1952); C. A., 50, 11247 (1956).
92. A. Borovanský, A. Sekera, Brev. Cehoslov. 85 596, 15 mar. 1956; C. A., 52, 2902 (1958).
93. R. M. Roberts, J. Corse, R. Boschan, L. Seymour, S. Weinstein, J. Am. Chem. Soc., 80, 1247 (1958).

94. Geigy A.-G., Brev. Olanda 6601476 (Cl. D04h), 8 aug. 1966; C. A., 65, 18790 (1966).
95. A. M. Syrkin, D. L. Rakhmankulov, R. T. Akhmatdinov, Brev. U.R.S.S. 642 312 (Cl. C07D317/16), 15 ian. 1979; C. A., 90,
96. W. F. Bruce (American Home Prod.), Brev. S.U.A. 2 784 237, 5 martie 1957; C. A., 51, 12133 (1957); American Home Prod., Brev. Anglia 768 778, 20 feb. 1957; C. A., 51, 15555 (1957); R. Tislow, W. F. Bruce (American Home Prod.), Brev. S.U.A. 2 78 180, 5 martie 1957; C. A., 51, 13913 (1957); Danske Med. Kem. Komp., Brev. Dan. 86 631, 9 martie 1959; C. A., 53, 14943 (1959).
97. C. S. Rondestvedt, Jr., J. Org. Chem., 26, 2247 (1961).
98. A. Verley, Bull. soc. chim. France [3], 21, 275 (1899); C. Z., 1899, I, 919.
99. H. T. Clarke, J. Chem. Soc., 101, 1788 (1912); C. Z., 1913, I, 163.
100. F. F. Blicke, F. E. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 74, 1733 (1952); F. F. Blicke, E. L. Schumann, idem, 74, 2613 (1952); F. F. Blicke, Brev. S.U.A. 2 606 908, 2 606 909, 12 aug. 1952; C. A., 41, 4917 (1953).
101. P. A. Laurent, P. Tarte, B. Rodrigues, Bull. soc. chim. France, 1959, 946; C. A., 54, 14254 (1960).
102. B. W. Kiff, J. T. Adams (Union Carbide), Brev. S. U. A. 3 250 788 (Cl. 260-340.9), 10 mai 1966; C. A., 65, 719 (1966).
103. S. Komori, Sh. Hattori, Y. Ohshiro, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 1332 (1967); C. A., 68, 48978 (1968).
104. M. J. Molera, J. A. Garcia Dominguez, A. U. Acuña, An. Quim., 70, 559 (1974).
105. S. Rakhit (Ayerst, McKenna & Harrison), Brev. S.U.A. 3 840 560 (Cl. 260-340.9; C07d), 8 oct. 1974; C. A., 83, 58786 (1975).
106. E. J. Salmi, Ber. deut. chem. Ges., 71, 1803 (1938).
107. M. S. Newman, M. Renoll, J. Am. Chem. Soc., 67, 1621 (1945); Org. Synth., coll. vol. 3, Wiley, 1965, p.502.
108. M. Sulzbacher, E. Bergmann, E. R. Pariser, J. Am. Chem. Soc., 70, 2827 (1948).
109. K. Balenović, N. Bregant, T. Galijan, Arhiv kem., 26, 233 (1954); C. A., 50, 1054 (1956).

110. R. F. Fischer (Shell), Brev. S.U.A. 2 895 962, 21 iul. 1959; C. A., 53 , 20088 (1959).
111. R. I. Meltzer, A. D. Lewis, J. Volpe, D. M. Lustgarten, J. Org. Chem., 25 , 712 (1960).
112. R. F. Fischer, C. W. Smith, J. Org. Chem., 25 , 319 (1960).
113. W. E. Conrad, B. D. Gesner, L. A. Levasseur, R. F. Murphy, H. M. Conrad, J. Org. Chem., 26 , 3571 (1961).
114. U. Avico, F. de Martiis, F. Toffoli, Farmaco (Pavia) Ed. Sci., 17 , 73 (1962); C. A., 57 , 16605 (1962).
115. M. Anteunis, F. Alderweireldt, Bull. soc. chim. Belges, 73 , 903 (1964).
116. F. Weiss, A. Isard, R. Bensa, Bull. soc. chim. France, 1965 , 1355; C. A., 63 , 11545 (1965);  
F. Weiss, A. Isard (Ugine), Brev. Fr. 1 387 099 (Cl. C07cd), 29 ian. 1965; C. A., 63 , 13276 (1965).
117. A. V. Bogatskii, N. L. Garkovik, Zhur. Obshch. Khim., 34 , 1689 (1964);  
A. V. Bogatskii, N. L. Garkovik, Probl. Organ. Sintez, Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Obshch. i Tekhn. Khim., 1965 , 48; C. A., 64 , 5077 (1966);  
K. A. Bogdanov, Maslozhir. Prom., 32 , 24 (1966); C. A., 64 , 19397 (1966).
118. K. Kulka, Perfum. Essent. Oil Res., 57 , 427 (1966); C. A., 66 , 37850 (1967).
119. J. Freimanis, V. A. Usov, G. Vanags, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser., 1966 , 224; C. A., 65 , 12142 (1966).
120. J. Gelas, R. Rambaud, Bull. soc. chim. France, 1969, 1200.
121. M. Anteunis, F. Borremans, J. Gelan, L. Heyndrickx, W. Vandenbroucke, Bull. soc. chim. Belges, 76 , 533 (1967).
122. E. Hannig, H. Wilhelm, Pharmazie, 24 , 32 (1969); C. A., 70 , 115085 (1969).
123. J. Gelas, M. Teppaz-Misson, Compt. rend., 271 , 218 (1970).
124. M. Anteunis, G. Swaelens, Org. Magn. Resonance, 2 , 329 (1970).

125. A. A. Schlepplik, J. B. Wilson (Monsanto), Brev. R.F.G. 2 108 567 (Cl. C07d, C11b), 14 oct. 1971; C. A., 76 , 34233 (1972).
126. W. J. Houlihan (Sandoz-Wander), Brev. S.U.A. 3 621 033 (Cl. 260-332.3; C07d), 16 nov. 1971; C. A., 76 , 34264 (1972).
127. P. Yates, E. G. Lewars, J. Chem. Soc. D, 1971 , 1537; C. A., 76 , 72083 (1972) ;  
B. Corbier, P. Teisseire, Recherches, 1971 , 81; C. A., 76 , 139989 (1972).
128. W. J. Baumann, T. H. Madson, B. J. Weseman, J. Lipid Res., 13 , 640 (1972); C. A., 77 , 139910 (1972).
129. L. O. Ryrfors (Perstorp AB), Brev. S.U.A. 3 657 277 (Cl. 260-340.9; C07d), 18 apr. 1972; C. A., 77 , 48437 (1972).
130. J. Gelas, D. Petrequin, Bull. soc. chim. France, 1972 , 3471.
131. B. F. Hahn, J. Org. Chem., 38 , 2092 (1973).
132. A. W. Mc-Collum, Off. Gaz. U.S. Pat. Off., 909 , 8 (1973); C. A., 78 , 147936 (1973).
133. F. Chastrette, M. Hassambay, M. Chastrette, Bull. soc. chim. France, 1976 , 601, 613.
134. J. Wolinski, A. Czerwinska, Acta Pol. Pharm., 33 , 696 (1976); C. A., 88 , 22717 (1978).
135. K. Fraunberg, H. Siegel (BASF), Brev. R.F.G. 2 541 438 (Cl. C07D317/26), 31 martie 1977; C. A., 87 , 23255 (1977).
136. T. Chirilă, R. F. Pape, Rev. chim. (Bucharest), 28 , 827 (1977).
137. J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 57 , 925 (1935); C. Z., 1935 , II , 825.
138. L. Williams (Spence & Sons), Brev. Anglia 802 022, 24 sept. 1958; C. A., 53 , 6252 (1959).
139. G. B. Linden, M. H. Gold, J. Org. Chem., 21 , 1175 (1956); C. A., 52 , 2019 (1958).
140. P. Mastagli, P. Lambert, D. Baladie, Compt. rend., 255 , 2978 (1962); C. A., 59 , 605 (1963).
141. N. P. Soloveva, I. A. Terekhina, A. G. Livshits, S. A. Voitkevich, Maslozhir. Prom., 34 , 31 (1968); C. A., 61 , 96605 (1968).



142. H. O. L. Fischer, C. Taube, Ber. deut. chem. Ges., 60, 485 (1927).
143. H. Meerwein, Ann., 455, 227 (1927); C. Z., 1927, II, 896.
144. H. K. Garner, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 72, 5497 (1950); C. Z., 1951, II, 1568.
145. A. Blaga, St. Ferenczi, R. F. Pape, R. V. Vlădea, T. V. Chirilă (Intr. Chim. "Solventul"), Brev. R.S.R. 62 685 (Cl. C07D317/08; C07D317/12), 14 martie 1974; apărut 1 oct. 1977.
146. A. Blaga, St. Ferenczi, R. F. Pape, M. A. Vincze, R. V. Vlădea, T. V. Chirilă (Intr. Chim. "Solventul"), Brev. R.S.R. 63 233 (Cl. C07C43/30), 17 apr. 1974; apărut 28 febr. 1978.
147. J. Habeshaw, C. J. Geach (Brit. Petr.), Brev. R.F.G. 940 824 (Cl. 12o,7), 29 martie 1956; C. A., 53, 13064 (1959).
148. J. Egyed, P. Demerseman, R. Royer, Bull. soc. chim. France, 1972, 2287; C. A., 77, 139911 (1972).
149. Mathieson Chem. Corp., Brev. Anglia 730 022, 26 oct. 1955; C. A., 50, 15592 (1956).
150. T. N. Shakhtakhtinskii, L. V. Andreev, Dokl. Akad. Nauk Azerb. S.S.R., 18, 17 (1962); C. A., 59, 3762 (1963).
151. B. G. Yasnitskii, S. A. Sarkisyants, E. G. Yvanyuk, Med. Prom. S.S.S.R., 17, 32 (1963); C. A., 59, 6242 (1963).
152. N. L. Garkovik, A. V. Bogatskii, S. A. Andronati, Zhur. Vses. Khim. Obshch. im. D. I. Mendeleeva, 10, 231 (1965); C. A., 63, 1783 (1965).
153. K. Ko, Sh. Kunimoto, Y. Shimono, T. Yamaguchi (Jap. Gas-Chem.), Brev. Jap. 66-16 867 (Cl. 16E44), 24 sept. 1966; C. A., 66, 10943 (1967).
154. V. I. Isagulyants, V. R. Melikyan, Zhur. Prikl. Khim., 40, 2859 (1967); C. A., 69, 27346 (1968).
155. A. P. Gelbein (Lummas), Brev. Fr. 1 534 288 (Cl. C07B), 26 iul. 1968; C. A., 71, 81379 (1969).
156. Z. I. Zelikman, V. G. Kulnevich, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 12, 916 (1969); C. A., 72, 12555 (1970)
157. M. S. Newman, C. H. Chen, J. Am. Chem. Soc., 94, 2149 (1972); M. S. Newman, C. H. Chen, J. Org. Chem., 38, 1473 (1973).
158. V. I. Stenberg, G. F. Vesley, D. Kubik, J. Org. Chem., 36, 2550 (1971).

159. P. Martinet, G. Mousset, M. Colineau, Compt. rend.; 268 , 1303 (1969) ;  
P. Martinet, G. Mousset, Bull. soc. chim. France, 1970 , 1071.
160. H. Hibbert, H. S. Hill, J. Am. Chem. Soc., 45 , 734 (1923);  
C. Z., 1923 , III , 27.
161. H. Ohle, I. Koller, Ber. deut. chem. Ges., 57 , 1566 (1924).
162. L. Orthner, idem , 61 , 116 (1928).
163. M. E. Platt, H. Hibbert, Can. J. Research, 7 , 629 (1932);  
C. Z., 1933 , I , 3922.
164. B. Koechlin, T. Reichstein, in W. Theilheimer, "Synthetische Methoden der Organischen Chemie", 2. Repertorium, Karger Verl., Basel, 1948, p.199.
165. R. M. Lukes, J. Org. Chem. , 26 , 2515 (1961).
166. E. Fischer, E. Pfähler, Ber. deut. chem. Ges., 53 , 1606 (1920);  
C. Z., 1920 , III , 826.
167. R. Leutner, Monatsh. Chem., 60 , 317 (1932); C. Z., 1932 , II , 2812.
168. J. R. Roach, H. Wittcoff, J. Am. Chem. Soc., 71 , 3944 (1949).
169. E. J. Salmi, V. Rannikko, Ber. deut. chem. Ges., 72 , 600 (1939).
170. M. M. Maglio, C. A. Burger, J. Am. Chem. Soc., 68 , 529 (1946).
171. L. Smith, J. Lindberg, Ber. deut. chem. Ges., 64 , 505 (1931).
172. G. Slooff, Rec. trav. chim., 54 , 995 (1935); C. Z., 1936 , I , 4427.
173. E. Lavrinovics, I. Rubenis, Brev. U.R.S.S. 576 319 (Cl. C07D317/16), 15 oct. 1977; C. A., 88 , 50876 (1978).
174. A. Trillat, R. Cambier, Compt. rend., 118 , 1277 (1894); C. Z., 1894 , II , 78.
175. L. Henry, A. Dewael, Bull. Acad. roy. Belg., 1902 , 445;  
C. Z., 1902 , II , 928.
176. P. Calinaud, J. Gelas, Compt. rend., 273 , 722 (1971).
177. J. Brugidou, H. Christol, R. Sales, Compt. rend., 278 , 725 (1974)
178. M. Senkus, J. Am. Chem. Soc., 63 , 2635 (1941).
179. G. Gryniewicz (Polska Akad. Nauk), Brev. Pol. 96 714 (Cl. C07D319/06), 30 iun. 1978; C. A., 90 , 103969 (1979).

180. A. S. Atavin, N. P. Vasiliev, R. I. Dubova, Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. S.S.R., 1966, 471; C. A., 65, 8899 (1966).
181. W. Hardie (Cutter Lab.), Brev. S.U.A. 3 256 289 (Cl. 260-294.7), 14 iun. 1966; C. A., 65, 7190 (1966); Sandoz Ltd., Brev. Olanda 6601380 (Cl. C07d), 9 aug. 1966; C. A., 66, 65481 (1967).
182. E. Coene, M. Anteunis, Bull. soc. chim. Belges, 79, 37 (1970).
183. F. S. H. Head, J. Chem. Soc., 1960, 1778.
184. R. Epsztein, S. Holand, I. Marszak, Bull. soc. chim. France, 1968, 4175.
185. G. Giusti, Bull. soc. chim. France, 1972, 753.
186. M. Schulz, B. Tollens, Ann., 289, 20 (1896); C. Z., 1896, I, 195.
187. H. Hibbert, M. G. Sturrock, J. Am. Chem. Soc., 50, 3374 (1928); C. Z., 1929, I, 632.
188. H. Hibbert, N. M. Carter, J. Am. Chem. Soc., 50, 3376 (1928); C. Z., 1929, I, 632.
189. H. Hibbert, N. M. Carter, J. Am. Chem. Soc., 50, 3120 (1928); C. Z., 1929, I, 378.
190. J. D. van Roon, Rec. trav. chim., 48, 173 (1929); C. Z., 1929, I, 1461.
191. G. Aksres, P. Albriktzen, P. Juvvik, Acta Chem. Scand., 19, 920 (1965); C. A., 63, 9772 (1965).
192. N. Baggett, J. M. Duxbury, A. B. Foster, J. M. Webber, Carbohydrate Research, 2, 216 (1956); C. A., 65, 5455 (1966).
193. I. Tănăsescu, E. Macovski, Bull. soc. chim. France [4], 51, 1556 (1932).
194. M. Apel, B. Tollens, Ann., 289, 34 (1896); C. Z., 1896, I, 196.
195. T. Jacobiec, Arch. Immunol. Therap. Exptl., 14, 114 (1956); C. A., 64, 19598 (1966).
196. E. Schipper, E. Chinery, J. Nichols, J. Org. Chem., 26, 4145 (1961).
197. J. N. Street, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 50, 162 (1928); C. Z., 1928, I, 1383.
198. Chem. Werke Huels, Brev. Fr. 1 507 444 (Cl. C07d), 29 dec. 1967; C. A., 70, 37817 (1969).

199. H. Hibbert, E. O. Houghton, K. A. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 51, 611 (1929); C. Z., 1929, I, 1798;  
H. Hibbert, M. S. Whelen, idem, 51, 620 (1929); C. Z., 1929, I, 1799.
200. E. J. Salmi, I. J. Jansson, Suomen Kemistilehti, 12 B, 28 (1939)  
C. A., 34, 423 (1940);  
E. J. Salmi, K. Kyrki, idem, 19 B, 97 (1946); C. A., 41,  
5480 (1947).
201. V. Petrow, O. Stephenson, J. Chem. Soc., 1960, 1048;  
F. R. Galiano, D. Rankin, G. J. Mantell, J. Org. Chem., 29,  
3424 (1964); C. A., 62, 4026 (1965);  
J. Gelas, D. Petrequin, Bull. soc. chim. France, 1972, 1101;  
G. Giusti, C. Morales, idem, 1973, 382;  
M. R. Skurko, S. S. Zlotskii, P. S. Belov, D. L. Rakhmankulov,  
R. A. Karakhanov, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 52, 233 (1979);  
C. A., 90, 168517 (1979).
202. B. Fuchs, Tetrahedron Lett., 1970, 1747; C. A., 73, 24468  
(1970);  
M. Erez, B. Fuchs, idem, 1971, 4931; C. A., 76, 72463 (1972).
203. E. G. Sander, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 90, 6154 (1968).
204. M. Anteunis, Chr. Becu, Synthesis, 1974, 23.
205. H. M. Walborsky, R. H. Davis, D. R. Howton, J. Am. Chem. Soc.,  
73, 2590 (1951).
206. H. E. Simmons, D. W. Wiley, J. Am. Chem. Soc., 82, 2208 (1960);  
R. J. Stedman, L. D. Davis, L. S. Miller, Tetrahedron Lett.,  
1967, 4915; C. A., 68, 21594 (1968);  
B. M. Johnson, J. W. Taylor, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972,  
99;  
B. Capon, Org. Reaction Mech., 1972, 393.
207. C. Fauran, J. Eberle, G. Raynaud, C. Gouret, J. Thomas, G. Hugue  
(Delalande S. A.), Brev. Rep. Sud-Afr. 71-02 214, 23 nov. 1971;  
C. A., 77, 88472 (1972).
208. M. T. Bogert, R. O. Roblin, Jr., J. Am. Chem. Soc., 55, 3741  
(1933); C. Z., 1933, II, 3130.
209. T. Bersin, G. Willfang, Ber. deut. chem. Ges., 70, 2267 (1937);  
G. Willfang, idem, 74, 145 (1941).
210. I. Ribas, E. Tapia, Anales Soc. Espanola Fisica Quim., 28, 636  
(1932); C. Z., 1932, II, 3862.

211. A. Robert, J. J. Pommeret, A. Foucaud, Tetrahedron, 28, 2085 (1972).
212. C. Fauran, J. Eberle, G. Raynaud, B. Pourrias (Delalande S. A.), Brev. R.F.G. 2 210 116 (Cl. C07d, A61k), 21 sept. 1972; C. A., 77, 152394 (1972).
213. T. I. Kupriyanova, V. V. Tatarchuk, Tr. Khim.-Met. Inst., Akad. Nauk Kaz. S.S.R., 18, 64 (1972); C. A., 79, 42392 (1973); F. G. Ponomarev, N. N. Chernousova, Deposited Doc. 1975, VINITI 1597-75; C. A., 87, 102211 (1977).
214. T. I. Temnikova, B. A. Gontarev, R. Gissel, Zhur. Obshch. Khim., 30, 2457 (1960); C. A., 55, 12385 (1961).
215. K. Suga, Sh. Watanabe, T. Fujita, Chem. and Ind., 1974, 496; I. G. Tishchenko, O. N. Bubel, G. Z. Stasevich, A. F. Abramov, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1975, 907; C. A., 83, 193135 (1975).
216. B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, A. J. Lewis, G. R. Little, G. J. Wright, Tetrahedron, 26, 1311 (1970); J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, B. L. S. Sutherland, Australian J. Chem., 27, 679 (1974).
217. M. Lichtenwalter, J. F. Cooper (Jefferson), Brev. S.U.A. 2 773 070, 4 dec. 1956; C. A., 51, 7408 (1957).
218. F. Nerdel, J. Buddrus, Brev. Olanda 6400031 (Cl. C07bed), 8 iul. 1964; C. A., 62, 2720 (1965); F. Nerdel, J. Buddrus, G. Scherowsky, D. Klamann, M. Fligge, Ann., 710, 85 (1967).
219. J. Dockx, Synthesis, 1973, 441.
220. S. B. Zotov, V. V. Smirnov, F. V. Kvasnyuk-Mudryi, Khim. Geterotsikl. Soedin., Sb.2, Kislorodsoderzh. Geterotsikly, 1970, 257; C. A., 76, 140669 (1972).
221. Y. Nakajima, Brev. Jap. 77-95669 (Cl. C07D317/22), 11 aug. 1977; C. A., 88, 50834 (1978).
222. H. Steinbrink (Huels), Brev. R.F.G. 1 086 241 (Cl. 12 q), 19 sept. 1959; C. A., 56, 5969 (1962).
223. D. G. Coe, D. B. Pattison (Du Pont), Brev. S.U.A. 3 324 144 (Cl. 260-340.9), 6 iun. 1967; C. A., 68, 49585 (1968).
224. E. E. Gilbert, E. J. Rumanowsky, Brev. S.U.A. 3 285 936 (Cl. 260-340.9), 15 nov. 1966; C. A., 66, 75986 (1967).
225. N. L. Madison (Dow), Brev. S.U.A. 3 324 145 (Cl. 260-340.9), 6 iun. 1967; C. A., 68, 39610 (1968).

226. D. L. Rakhmankulov, B. G. Galkin, B. M. Vyrypaev, R. Kh. Murieva, A. M. Syrkin, E. A. Kantor, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 51, 1356 (1978); C. A., 89, 146848 (1978);  
O. B. Chalova, A. M. Syrkin, E. A. Kantor, A. S. Kozmin, D. L. Rakhmankulov, Zh. Org. Khim., 15, 318 (1979); C. A., 90, 203986 (1979).
227. L. Claisen, Ber. deut. chem. Ges., 29, 1095 (1896).
228. L. Claisen, Ber. deut. chem. Ges., 40, 3903 (1907);  
L. Claisen, idem, 47, 3171 (1914);  
C. A. MacKenzie, J. H. Stocker, J. Org. Chem., 20, 1695 (1955).
229. D. G. Kundiger, J. H. Hennes (Dow), Brev. S.U.A. 3 000 904, 3 iul. 1958; C. A., 56, 1459 (1962);  
R. A. Braun, J. Org. Chem., 31, 1147 (1966).
230. H. Baganz, L. Domaschke, Chem. Ber., 91, 650 (1958); C. A., 52, 13708 (1958);  
M. S. Newman, C. H. Chen, J. Am. Chem. Soc., 95, 278 (1973);  
H. K. Hall, Jr., F. DeBlauwe, T. Pyriadi, idem, 97, 3854 (1975);  
C. A., 83, 97098 (1975).
231. M. Delépine, Compt. rend., 132, 958 (1901); C. Z., 1901, I, 1146;  
M. Delépine, Bull. soc. chim. France [3], 25, 574 (1901);  
C. Z., 1901, II, 185.
232. W. R. Hardie, I. F. Halverstadt (Cutter Lab.), Brev. S.U.A. 3 262 938 (Cl. 260-294.7), 26 iul. 1966; C. A., 69, 12207 (1966).
233. J. Radell, R. Rondeau, J. Chem. Eng. Data, 16, 104 (1971).
234. R. S. Musavirov, E. A. Kantor, U. B. Inashev, D. L. Rakhmankulov, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 50, 1609 (1977); C. A., 97, 152091 (1977).
235. G. P. Sokolov, S. Hillers, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1969, 32; C. A., 71, 2916 (1969).
236. C. Piantadosi, C. E. Anderson, E. A. Brecht, C. L. Yarbrow, J. Am. Chem. Soc., 80, 6613 (1958).
237. C. Piantadosi, C. E. Anderson, C. L. Yarbrow, E. A. Brecht, J. Org. Chem., 28, 242 (1963).
238. U. Faass, H. Hilgert, Chem. Ber., 87, 1343 (1954); C. A., 50, 1021 (1956).
239. E. H. Pryde, D. J. Moore, H. M. Teeter, J. L. Cowan, J. Chem. Eng. Data, 10, 62 (1965).

240. E. H. Pryde, J. C. Cowan, D. J. Moore, Brev. S.U.A. 3 330 840 (Cl. 260-340.9), 11 iul. 1967; C. A., 67, 65044 (1967).
241. P. Mastagli, G. Lagrange, Compt. rend., 248, 254 (1959); C. A., 53, 15424 (1959).
242. S. M. McElvain, M. J. Curry, J. Am. Chem. Soc., 70, 3781 (1948).
243. H. J. Dauben, Jr., B. Löken, H. J. Ringold, J. Am. Chem. Soc., 76, 1359 (1954); C. Z., 1956, 2759.
244. D. L. Rakhmankulov, V. P. Nayanov, S. S. Zlotskii, R. S. Musavirov, M. S. Klyavlin, Zhur. Prikl. Khim. (Leningrad), 47, 1171 (1974); C. A., 81, 37522 (1974);  
D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, V. I. Isagulyants, Brev. U.R.S.S. 416 353 (Cl. C07d), 25 febr. 1974; C. A., 81, 49690 (1974).
245. K. Weissermel, H. D. Hermann, K. H. Burg, Makromol. Chem., 107, 149 (1967); C. A., 67, 109033 (1967).
246. O. Kriewitz, Ber. deut. chem. Ges., 32, 57 (1899).
247. H. J. Prins, Chem. Weekblad, 14, 627 (1917); C. Z., 1917, II, 289; idem, 14, 932 (1917); C. Z., 1918, I, 163;  
H. J. Prins, Koninkl. Akad. van Wetenschappen Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., 27, 1496 (1919); C. Z., 1919, III, 1001;  
H. J. Prins, Chem. Weekblad, 16, 1510 (1919); C. Z., 1920, I, 423.
248. E. Arundale, L. A. Mikeska, Chem. Rev., 51, 505 (1952); Usp. Khim., 33, 223 (1964).
249. V. I. Isagulyants, T. G. Khaimova, V. N. Malikyan, S. V. Pokrovskaya, Usp. Khim., 37, 61 (1968).
250. M. M. Wirth (Brit. Hydroc. Chem.), Brev. Anglia 882 925, 6 oct. 1959; C. A., 56, 10352 (1959);  
A. M. Kutiin, M. I. Farberov, E. P. Verneva, H. K. Shemyakina, Zhur. Prikl. Khim., 32, 2782 (1959); C. A., 54, 10825 (1960);  
Compaigne Franç. de Raffinage, Brev. Fr. 1 251 969, 31 martie 1960; C. A., 56, 14073 (1962).
251. M. Hellin, F. Coussemant, D. Lombroso, J. F. Servaud, M. Alexandre (Inst. Franç. Petr. Carbur. Lubrif.), Brev. Anglia 879 728, 11 oct. 1961; Brevete Fr. 1 294 709, 1 294 710, 1 294 711, 1 297 106, iun. 1962; C. A., 56, 11444; 57, 13947, 16395 (1962).

252. M. Asfazadourian, Brev. Fr. 1 191 848, 22 oct. 1959; C. A., 56, 1460 (1962);  
Ya. M. Paushkin, S. V. Lagashin, Khim. Prom., 46, 618 (1970);  
C. A., 73, 88474 (1970).
253. L. J. Dolby, J. Org. Chem., 27, 2971 (1962).
254. A. T. Blomquist, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 6025 (1957).
255. J. Maurin, E. Weisang, Bull. soc. chim. France, 1964, 3080.
256. L. J. Dolby, C. Wilkins, T. G. Frey, J. Org. Chem., 31, 1110 (1966);  
C. Boçard, M. Hellin, M. Davidson, F. Coussebant, Bull. soc. chim. France, 1971, 490.
257. M. Hellin, G. Parc, J. Denis, M. Davidson, F. Coussebant, idem, 1962, 2725.
258. C. C. Price, J. V. Krishnamurti, J. Am. Chem. Soc., 72, 5334 (1950);  
R. Nakanishi, K. Kitamura (Toyo Rayon), Brev. Jap. 67-03795 (Cl. 26B1), 17 febr. 1967; C. A., 57, 11946 (1967);  
K. Fukui, H. Kitano, Y. Yamada (Mitsui Toatsu), Brev. Jap. 69-28310 (Cl. 16E44), 21 nov. 1969; C. A., 72, 43695 (1970).
259. M. G. J. Beets, Rec. trav. chim., 70, 20 (1951); C. A., 45, 9502 (1951);  
W. Friedrichsen (BASF), Brev. R.F.G. 250 472 (Cl. 12a, 25), 15 dec. 1952; C. A., 52, 9225 (1958);  
R. Lombard, M. Asfazadourian, Bull. soc. chim. France, 1961, 1311; C. A., 56, 9928 (1962);  
V. A. Dzisko, A. D. Makarov (Akad. Nauk), Brev. U.R.S.S. 163 434 (Cl. C07c), 12 oct. 1964; C. A., 62, 5283 (1965);  
idem, Brev. U.R.S.S. 184 826 (Cl. C07f), 30 iul. 1966; C. A., 67, 32690 (1967);  
Y. Watanabe, T. Nishizawa, Y. Tokumaru, H. Yoshihara, Y. Ando (Sumitomo), Brev. Jap. 72-00069, 72-00070 (Cl. C07a, B01j), 5 ian. 1972; C. A., 76, 72530, 72531 (1972).
260. K. Ley, U. Eholzer, R. Wegler, Brev. R.F.G. 1 226 585 (Cl. C07d), 13 oct. 1966; C. A., 66, 28783 (1967).
261. H. Griengl, K. Dax, H. Schwarz, Tetrahedron Lett., 1962, 2309; C. A., 69, 13869 (1968);  
H. Griengl, W. Sieber, Monatsh. Chem., 104, 1008 (1973).



262. A. Seib (BASF), Brev. R.F.G. 355 864 (Cl. 12q), 17 nov. 1952; C. Z., 1954 , 2053.
263. P. Mastagli, P. Lambert, G. Francois, Bull. soc. chim. France, 1957 , 764; C. A., 52 , 2795 (1958).
264. C. S. Marvel, J. Harmon, E. H. Kiddle, J. Org. Chem., 4 , 252 (1939); C. Z., 1940 , I , 39.
265. N. P. Soloveva, I. A. Terekhina, S. A. Voitkevich, T. B. Gerasimovich, Maslozhir. Prom., 1973 , 25; C. A., 79 , 115 509 (1973).
266. N. K. Kochetkov, E. E. Nifantiev, Usp. Khim., 30 , 31 (1961).
267. N. K. Kochetkov, E. E. Nifantiev, A. N. Nesmeyanov, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1957 , 949 ;  
N. K. Kochetkov, E. E. Nifantiev, S. D. Sokolov, Zhur. Obshch. Khim., 29 , 2570 (1959) ;  
N. K. Kochetkov, E. E. Nifantiev, V. N. Shibaev, idem , 29 , 2324 (1959) ; 30 , 2275 (1960).
268. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Brev. Germania 271 381 (Cl. 12o), 13 martie 1914; C. Z., 1914 , I , 1316.
269. J. A. Nieuwland, R. H. Vogt, W. L. Foehy, J. Am. Chem. Soc., 52 , 1018 (1930); C. Z., 1930 , I , 2370.
270. J. D. Billimoria, N. F. MacLagan, J. Chem. Soc., 1954 , 3257.
271. H. S. Hill, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., 45 , 3108, 3117 (1923); C. Z., 1924 , I , 2509 ;  
H. S. Hill, A. C. Hill, H. Hibbert, idem , 50 , 2241 (1928); C. A., 22 , 3132 (1928).
272. Yu. M. Skvortsov, A. N. Volkov, S. B. Olenikova, M. F. Shostakovskii, Zhur. Org. Khim., 7 , 232 (1971); C. A., 75 , 63023 (1971) ;  
Yu. M. Skvortsov, A. N. Volkov, S. B. Olenikova, idem , 8 , 1159 (1972); C. A., 77 , 101433 (1972).
273. M. F. Shostakovskii, P. V. Tyupacov, in "Synthesen Organischer Verbindungen", A. N. Nesmeyanov, P. A. Behrov (redactori), Bd. II, VEB Verl. Techn. u. Post-Verl., Berlin u. München, 1956, p. 42-46.
274. Deutsche Solvay, Brev. Anglia 773 331, 24 apr. 1957; C. A., 52 , 1199 (1958).

- 275.** A. S. Atavin, N. P. Vasiliev, Sint. Svoistva Monom., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Neft. Sint., Sb. Rab. 12-oi Konf. Vysokomol. Soedin., 1962 , 264; C. A., 62 , 6283 (1965) ; M. P. Shostakovskii, A. S. Atavin, N. P. Vasiliev, R. I. Dubova, A. A. Vasilieva, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1966 , 133; C. A., 64 , 19598 (1966) ; N. Schacht, J. L. Bagnell, Jr. (Röhm & Haas), Brev. S.U.A. 3 165 556 (Cl. 260-615), 12 ian. 1965; C. A., 62 , 7640 (1965).
- 276.** H. J. Dietrich, R. J. Raynor, J. V. Karabinos (Mathieson), Brev. S.U.A. 3 379 736 (Cl. 260-340.9), 23 apr. 1968; C. A., 69 , 2949 (1968) ; A. N. Volkov, Yu. M. Skvortsov, Zh. A. Ovsepyan, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1972 , 586.
- 277.** W. S. Allen, M. J. Weiss, J. Org. Chem., 26 , 4153 (1961).
- 278.** J. S. Brimacombe, A. B. Foster, B. D. Jones, J. J. Willard, J. Chem. Soc. C , 1967 , 2404.
- 279.** E. Behr (Dynamit Nobel), Brev. Fr. 2 009 779 (Cl. 007c), 6 febr. 1970; C. A., 73 , 45136 (1970) ; G. K. Chizh, V. M. Vishnevetskii, N. K. Konovalova, V. G. Ivanov, Zhur. Org. Khim., 8 , 736 (1972); C. A., 77 , 34391 (1972).
- 280.** E. Behr (Dynamit Nobel), Brev. R.F.G. 2 014 310 (Cl. 007d), 14 oct. 1971; C. A., 76 , 34263 (1972).
- 281.** M. Ratier, B. Delmond, J.-C. Pommier, Bull. soc. chim. France, 1972 , 1593.
- 282.** J.-C. Pommier, J. Valade, Compt. rend., 260 , 4549 (1965) ; J.-C. Pommier, B. Delmond, J. Valade, Tetrahedron Lett., 1967 , 5289.
- 283.** M. Vogel, D. Rhum, J. Org. Chem., 31 , 1775 (1966); C. A., 65 , 3863 (1966).
- 284.** S. A. Sarkisyants, B. G. Yasnitskii, Metody Poluch. Khim. Reaktivov Prep., 1970 , 42; C. A., 76 , 14448 (1972).
- 285.** E. A. Shilov, Zhur. Prikl. Khim., 8 , 931 (1935); C. E., 1935 , II , 2879.
- 286.** E. Späth, H. Schmid, Ber. deut. chem. Ges., 74 , 859 (1941) ; E. Späth, R. Lorenz, E. Freund, ibidem , 75 , 97 (1942) ; E. Hanschke, ibidem , 76 , 180 (1943).

- 287.** E. Späth, I. v. Szilágyi, Ber. deut. chem. Ges., 76, 349 (1943);  
 F. G. Fischer, idem, 76, 734 (1943);  
 H.-J. Arpe, Chemiker Ztg., 97, 53 (1973);  
 C. Uglea, F. Georgescu, A. Romantov, G. Bălănescu (CIPA),  
 Brev. R.S.R. 63 405 (Cl. C07D319/04), 12 dec. 1977; C. A.,  
90, 103968 (1979).
- 288.** J. L. E. Erickson, G. N. Grammer, J. Am. Chem. Soc., 80, 5466  
 (1958); C. A., 53, 8049 (1959).
- 289.** J. M. Kliegman, S. B. Whipple, M. Ruta, R. K. Barnes,  
J. Org. Chem., 37, 1276 (1972); C. A., 77, 5390 (1972).
- 290.** W. Dieckmann, Ber. deut. chem. Ges., 43, 1024 (1910).
- 291.** G. Wittig, K. Henkel, Ann., 542, 130 (1939);  
 R. A. Braun, J. Org. Chem., 31, 2303 (1966);  
 A. Terada, Y. Toyoshima, T. Yamaji, K. Sekine, Chem. Lett.,  
1972, 331; C. A., 76, 153642 (1972);  
 L. E. Overman, C. B. Campbell, J. Org. Chem., 39, 1474 (1974).
- 292.** W. C. Lloyd, J. Org. Chem., 32, 2816 (1967).
- 293.** M. Lj. Mihailovic, M. Miloradovic, Bull. Acad. Serb. Sci. Arts,  
Cl. Sci. Math. Natur., Sci. Natur., 39, 99 (1967); C. A.,  
69, 67296 (1963).
- 294.** D. V. Banthorpe, M. R. Young, W. L. Fitcham, Chem. and Ind.,  
1972, 901.
- 295.** H. J. Backer, Rec. trav. chim., 55, 1147 (1936); C. A., 1937,  
 I, 1147;  
 A. C. Neish, V. C. Haskell, F. J. Macdonald, Can. J. Research,  
23 B, 281 (1945); C. A., 40, 1785 (1946);  
 T. Yve:nault, M. Mazet, Bull. soc. chim. France, 1967, 4755;  
 C. A., 68, 12918 (1968);  
idem, idem, 1968, 3352; C. A., 70, 3056 (1969);  
 P. Maroni, Y. Maroni-Barnaud, L. Cazaux, Compt. rend., 197,  
 1715 (1963); C. A., 59, 13970 (1963);  
 W. H. Brader (Jefferson Chem. Co.), Brev. U.S.A. 3 408 363  
 (Cl. 260-340.9), 29 oct. 1963; C. A., 70, 20045 (1969).
- 296.** W. Baker, J. Chem. Soc., 1931, 1766; C. A., 1931, D, 1559;  
 D. Martin, H. G. Nauthal, "Dimethylsulfoniol", Akademie-Verl.,  
 Berlin, 1971, p.273-274;  
 V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, H. T. Hansen, E. L. Vali-  
 centi, J. Org. Chem., 29, 123, 221 (1964); C. A., 62, 4081,  
 7910 (1964);

- (296. continuare)
- C.-H. Wang, Y.-H. Yuan, Bull., Inst. Chem., Acad. Sinica, 1967, 50; C. A., 69, 52045 (1968);  
M. R. Johnson, B. Rickborn, Org. Synth., 51, 11 (1971);  
C. A., 76, 72071 (1972).
297. G. Gatti, C. Morandi, J. Org. Chem., 30, 4393 (1965); C. A., 64, 8162 (1966).
298. H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, E. A. Schmidt, R. H. Smithers, J. Am. Chem. Soc., 94, 3201 (1972).
299. I. I. Lapkin, N. A. Samoïlovskikh, Uch. Zap., Perm. Gos. Univ., 178, 237 (1968); C. A., 74, 3565 (1971);  
I. I. Lapkin, N. A. Samoïlovskikh, V. I. Proshutinskii, Zhur. Org. Khim., 8, 1416 (1972).
300. J. Falbe, "Synthesen mit Kohlenmonoxyd", Springer-Verl., Berlin, 1967, p.52;  
L. Roos, R. E. Goetz, M. Orchin, J. Org. Chem., 30, 3023 (1965).
301. H. Sachse, Ber. deut. chem. Ges., 23, 1363 (1890);  
E. Mohr, Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss., Mathem.-naturwiss. Kl., A, 1915; C. Z., 1915, II, 1065;  
E. Mohr, Ber. deut. chem. Ges., 55, 230 (1922);  
E. Mohr, J. prakt. Chem.[2], 103, 316 (1922); C. Z., 1922, III, 490.
302. J. Böeseken, Ber. deut. chem. Ges., 46, 2612 (1913); 56, 2409, 2411 (1923);  
J. Böeseken, Rec. trav. chim., 39, 178 (1920); C. Z., 1921, I, 895; 41, 722 (1922); C. Z., 1923, I, 892;  
J. Böeseken, Koninkl. Akad. van Wetenschappen Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., 30, 216 (1921); C. Z., 1922, I, 1331;  
J. Böeseken, P. H. Hermans, Rec. trav. chim., 40, 525 (1921); C. Z., 1922, III, 549; 42, 1104 (1923); C. Z., 1924, I, 2778;  
J. Böeseken, H. G. Derx, Rec. trav. chim., 40, 519 (1921); C. Z., 1922, III, 549;  
P. H. Hermans, Z. physik. Chem., 113, 337 (1924); C. Z., 1925, I, 502.
303. D. Cremer, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 97, 1354, 1358 (1975).
304. U. Burkert, Tetrahedron, 33, 2337 (1977).
305. O. Hassel, E. Viervoll, Tids. Kjemi, Bergv. Vet., 6, 31 (1946); C. A., 40, 4580 (1946).

- 306.** J. G. Aston, S. C. Schumann, H. L. Fink, P. M. Doty, J. Am. Chem. Soc., 63 , 2029 (1941) ;  
J. G. Aston, H. L. Fink, S. C. Schumann, idem , 65 , 341 (1943).
- 307.** J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc. ,  
69 , 2483 (1947) ;  
K. S. Pitzer, W. E. Donath, idem , 81 , 3213 (1959).
- 308.** C. Romers, C. Altona, H. R. Buys, E. Havinga, in "Topics in Stereochemistry", E. L. Eliel, N. L. Allinger (editori), vol.4, Wiley-Interscience, New York, 1969 , p.39-97.
- 309.** E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, "Conformational Analysis", Wiley-Interscience, New York, 1965, **a**: p.200 , **b**: p.191.
- 310.** F. V. Brutcher, Jr., T. Roberts, S. J. Barr, H. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 81 , 4915 (1959).
- 311.** J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. , 83 , 4537 (1961) ;  
F. V. Brutcher, Jr., W. Bauer, Jr., idem , 84 , 2233 , 2236 (1962).
- 312.** C. Altona, in "Conformational Analysis. Scope and Present Limitations", G. Chiurdoglu (editor), Academic Press, New York, 1971 , p.1-13.
- 313.** M. M. Otto, J. Am. Chem. Soc., 59 , 1590 (1937).
- 314.** J. A. Mills, Chem. and Ind., 1954 , 633 ; C. Z., 1955 , 11581;  
J. A. Mills, Advances in Carbohydrate Chem., 10 , 1 (1955);  
C. A., 50 , 2435 (1956).
- 315.** S. A. Barker, E. J. Bourne, R. M. Pinkard, D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1959 , 802.
- 316.** i d e m , J. Chem. Soc., 1959 , 807.
- 317.** B. A. Arbuzov, L. K. Yuldasheva, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk, 1962 , 1728, 1734; C. A., 58 , 12392 (1963).
- 318.** R. U. Lemieux, J. D. Stevens, R. E. Fraser, Can. J. Chem., 40 , 1955 (1962); C. A., 57 , 15089 (1962).
- 319.** M. Antonis, F. Alderweireldt, Bull. soc. chim. Belges, 73 , 889 (1964).
- 320.** W. E. Willy, G. Binsch, E. L. Eliel, J. Am. Chem. Soc., 92 , 5394 (1970).
- 321.** K. Pihlaja, Kemia-Kemi, 1 , 492 (1974).

322. R. O. Hutchins, L. D. Kopp, E. L. Eliel, J. Am. Chem. Soc., 90, 7174 (1968);  
E. L. Eliel, Kem. Tidskr., 81 (6/7), 22 (1969); C. A., 71, 90440 (1969);  
K. Pihlaja, M.-L. Tuomi, Acta Chem. Scand., 25, 465 (1971).
323. K. Pihlaja, J. Heikkilä, Acta Chem. Scand., 23, 1053 (1969).
324. i d e m, Acta Chem. Scand., 21, 2390 (1967).
325. K. Pihlaja, Acta Chem. Scand., 25, 451 (1971).
326. L. M. Jackman, S. Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1969, p. 55-60, 130, 235-240, 270-277, 280-304, 316, 334-341.
327. F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc., 84, 747 (1962).
328. R. R. Fraser, R. U. Lemieux, J. D. Stevens, J. Am. Chem. Soc., 83, 3901 (1961).
329. E. Caspi, Th. A. Wittstruck, D. M. Piatak, J. Org. Chem., 27, 3183 (1962), correction: J. Org. Chem., 27, 4719 (1962).
330. M. F. Shostakovskii, A. S. Atavin, A. N. Miroskova, G. A. Kalabin, T. S. Proskurina, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 173, 1350 (1967).
331. Y. Rommelaere, M. Anteunis, Bull. soc. chim. Belges, 79, 11 (1970)
332. M. Anteunis, M. Vandewalle, L. Van Wijnsberghe, Bull. soc. chim. Belges, 80, 423 (1971).
333. Yu. Yu. Samitov, R. M. Aminova, Zhur. Strukt. Khim., 5, 207, 538 (1964).
334. R. J. Abraham, J. Chem. Soc., 1965, 256.
335. F. G. Riddell, M. J. T. Robinson, Tetrahedron, 27, 4163 (1971); C. A., 75, 117886 (1971).
336. M. Farines, J. Soulier, R. Soulier, Bull. soc. chim. France, 1972, 1066.
337. T. M. Filippova, B. D. Lavrukhin, I. K. Shayrov, Org. Magn. Resonance, 6, 92 (1974).
338. D. Chambenois, G. Musset, Compt. rend., 278, 1731 (1974).
339. M. Gibas, J. Lukaszczyk, Roczniki Chem., 49, 1627 (1974); C. A., 82, 97553 (1975).
340. P. Salomaa, A. Kankkanperä, Acta Chem. Scand., 16, 1031 (1962).

341. O. Hassel, Quarterly Rev., 7 , 221 (1953).
342. D. H. R. Barton, R. C. Cookson, Quarterly Rev., 10 ,
343. F. Badea, F. Kerek, "Stereochemie", Ed. Şt., Bucureş  
a: p.200-217, b: p. 119-132.
344. R. Walker, D. W. Davidson, Can. J. Chem., 37 , 492 (C. A., 53 , 12772 (1959)).
345. B. A. Arbuzov, Bull. soc. chim. France, 1960 , 1311.
346. H. Friebolin, S. Kabuss, W. Maier, A. Luettringhaus, Lett., 1962 , 683; C. A., 58 , 2342 (1963).
347. J. E. Anderson, J. C. D. Brand, Trans. Faraday Soc., (1966); C. A., 64 , 12528 (1966).
348. J. E. Anderson, J. Chem. Soc. D , 1970 , 417; C. A., 14000 (1970).
349. M. J. O. Anteunis, D. Tavernier, F. Borremans, Heter 4 , 293 (1976).
350. K. Pihlaja, Ann. Univ. Turkuensis, Ser. A, I , 114
351. K. Pihlaja, J. Heikkilä, Acta Chem. Scand., 21 , 4
352. K. Pihlaja, Acta Chem. Scand., 22 , 716 (1968).
353. K. Pihlaja, Suomen Kemistilehti, B , 41 , 289 (1968)
354. K. Pihlaja, S. Luoma, Acta Chem. Scand., 22 , 2401 (
355. K. Pihlaja, P. Äyräs, Suomen Kemistilehti, B , 42 ,
356. K. Pihlaja, idem , 42 , 74 (1969).
357. K. Pihlaja, T. Launosalo, P. Äyräs, Acta Chem. Scand 2299 (1969).
358. K. Pihlaja, A. Mauriala, Suomen Kemistilehti, B , 43
359. K. Pihlaja, P. Äyräs, idem , 43 , 171 (1970).
360. K. Pihlaja, A. Tenhosaari, idem , 43 , 175 (1970).
361. K. Pihlaja, K.-J. Teinonen, idem , 43 , 200 (1970).
362. i d e m, Acta Chem. Scand., 25 , 323 (1971).
363. K. Pihlaja, P. Äyräs, Acta Chem. Scand., 24 , 204 (1

364. K. Pihlaja, P. Äyräs, Acta Chem. Scand., 24 , 531 (1970).
365. K. Pihlaja, G. M. Kellie, F. G. Riddell, J. Chem. Soc. Perkin II, 1972 , 252.
366. K. Pihlaja, M. Ala-Tuori, Acta Chem. Scand., 26 , 1891 (1972).
367. *i d e m*, idem , 26 , 1904 (1972).
368. F. G. Riddell, M. J. T. Robinson, Tetrahedron, 23 , 3417 (1967); L. K. Yuldasheva, R. P. Arshinova, Teor. Eksp. Khim., 3 , 641 (1967); C. A., 68 , 95218 (1968) ; Z. D. Bogatskaya, L. A. Litvinova, V. P. Mamontov, Nguyen Van Diep, Vop. Stereokhim., 1971 , 48; C. A., 78 , 15313 (1973).
369. R. M. Clay, G. M. Kellie, F. G. Riddell, J. Am. Chem. Soc., 95 , 4632 (1973).
370. P. C. Hamblin, R. F. M. White, E. Wyn-Jones, J. Chem. Soc. D, Chem. Commun., 1968 , 1058; C. A., 69 , 89836 (1968) ; *i d e m*, J. Mol. Struct., 4 , 275 (1969); C. A., 71 , 112246 (1969) ; G. Eccleston, E. Wyn-Jones, J. Chem. Soc. D, Chem. Commun., 1969, 1511 ; V. M. Gittins, J. A. Ladd, E. Wyn-Jones, M. Baron, J. Mol. Struct., 15 , 307 (1973); C. A., 78 , 110391 (1973).
371. R. Kewley, Can. J. Chem., 50 , 1690 (1972); C. A., 77 , 81525 (1972).
372. K. Pihlaja, J. Jalonen, Org. Mass Spectrom., 5 , 1363 (1971).
373. E. L. Eliel, R. J. L. Martin, J. Am. Chem. Soc., 90 , 682 (1968).
374. E. L. Eliel, M. C. Knoeber, J. Am. Chem. Soc., 90 , 3444 (1968).
375. E. L. Eliel, M. K. Kaloustian, J. Chem. Soc. D, Chem. Commun. , 1970 , 290; C. A., 73 , 3362 (1970).
376. E. L. Eliel, D. I. C. Raileanu, idem , 1970 , 291; C. A., 73 , 131907 (1970).
377. E. L. Eliel, F. W. Nader, J. Am. Chem. Soc., 92 , 584 (1970) ; F. W. Nader, E. L. Eliel, idem , 92 , 3045 , 3050 (1970).
378. R. J. Abraham, H. D. Banks, E. L. Eliel, O. Hofer, M. K. Kaloustian, idem , 94 , 1913 (1972).
379. E. L. Eliel, R. M. Enanoza, idem , 94 , 8072 (1972).
380. E. L. Eliel, S. A. Evans, idem , 94 , 8587 (1972).
381. E. L. Eliel, O. Hofer, idem , 95 , 8041 (1973).



382. W. F. Bailey, E. L. Eliel, J. Am. Chem. Soc., 96 , 1798 (1974).
383. E. L. Eliel, F. Alcudia, J. Am. Chem. Soc., 96 , 1939 (1974).
384. G. Binsch, E. L. Eliel, S. Mager, J. Org. Chem., 38 , 4079 (1973).
385. S. Mager, E. L. Eliel, Rev. Roumaine Chim., 18 , 1379 (1973).
386. S. Mager, E. L. Eliel, idem , 18 , 2097 (1973).
387. M. K. Kaloustian, N. Dennis, S. Mager, S. E. Evans, F. Alcudia, E. L. Eliel, J. Am. Chem. Soc., 98 , 956 (1976).
388. M. Anteunis, E. Coene, D. Tavernier, Tetrahedron Lett., 1966 , 4579.
389. D. Tavernier, M. Anteunis, idem , 1966 , 5851.
390. i d e m, Bull. soc. chim. Belges, 76 , 157 (1967).
391. J. Gelan, M. Anteunis, idem , 77 , 423 (1968).
392. i d e m, idem , 78 , 599 (1969).
393. M. Anteunis, J. Van Beeumen, A. De Bruyn, J. De Hey, idem , 78 , 651 (1969).
394. E. Coene, M. Anteunis, idem , 79 , 25 (1970).
395. J. Gelan, M. Anteunis, idem , 79 , 313 (1970).
396. J. Gelan, G. Swaelens, M. Anteunis, idem , 79 , 321 (1970).
397. E. Coene, M. Anteunis, Tetrahedron Lett., 1970 , 595.
398. G. Swaelens, M. Anteunis, D. Tavernier, Bull. soc. chim. Belges, 79 , 441 (1970).
399. D. Tavernier, M. Anteunis, idem , 80 , 219 (1971).
400. M. Anteunis, G. Swaelens, F. Anteunis-De Kotelaere, P. Dirinck, idem , 80 , 409 (1971).
401. D. Tavernier, M. Anteunis, Tetrahedron, 27 , 1677 (1970).
402. P. Dirinck, M. Anteunis, Can. J. Chem., 50 , 412 (1972).
403. M. Anteunis, P. Dirinck, idem , 50 , 423 (1972).
404. D. Tavernier, M. Anteunis, N. Hosten, Tetrahedron Lett., 1973 , 75 .

405. C. Barbier, M. Davidson, J. Delmau, Bull. soc. chim. France, 1964 , 1046; C. A., 61 , 5489 (1964).
406. J. Delmau, C. Barbier, J. Chem. Phys., 41 , 1106 (1964).
407. J. Delmau, Compt. Rend. Congr. Natl. Soc. Savantes, Sect. Sci., 90(I) , 123 (1964); C. A., 64 , 17387 (1966).
408. J. J. Delmau, Rev. Inst. Franc. Petrole Ann. Combust. Liquides, 20 , 94 (1965); C. A., 62 , 14066 (1965).
409. J. Delmau, J. Duplan, Tetrahedron Lett., 1966 , 559; C. A., 64 , 12517 (1966).
410. J. Delmau, J. Duplan, M. Davidson, Tetrahedron, 23 , 4371 (1967).
411. J. E. Anderson, Tetrahedron Lett., 1965 , 4713.
412. J. E. Anderson, F. G. Riddell, M. J. T. Robinson, Tetrahedron Lett., 1967 , 2017; C. A., 67 , 81720 (1967).
413. W. J. Mijs, Rec. trav. chim., 86 , 220 (1967).
414. J. E. Anderson, J. Chem. Soc. B , 1967 , 712.
415. Yu. Yu. Samitov, A. V. Bogatskii, A. V. Aganov, Zhur. Org. Khim., 4 , 1306 (1968); C. A., 69 , 67292 (1968) ;  
Z. I. Zelikman, Yu. Yu. Samitov, T. P. Kosulina, V. G. Kulnevich, B. A. Tertov, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1978 , 1172; C. A., 90 , 54884 (1979).
416. A. V. Bogatskii, Yu. L. Vikhlyaev, T. A. Klygul, A. I. Gren, Z. D. Bogatskaya, N. L. Garkovik, G. I. Goryashina, S. P. Egorova, Khim.-Farm. Zhur., 2 , 3 (1968); C. A., 70 , 10106 (1969).
417. B. Pedersen, J. Schaug, Acta Chem. Scand., 22 , 1705 (1968); C. A., 69 , 105620 (1968).
418. R. K. Harris, R. A. Spragg, J. Chem. Soc. B , 1968 , 634.
419. P. Maroni, J.-P. Maffraud, J.-P. Gorrichon, Compt. rend., 270 , 740 (1970); C. A., 72 , 105689 (1970) ;  
P. Maroni, L. Cazaux, J.-P. Gorrichon, P. Tisnes, G.-G. Wolf, Compt. rend., 274 , 528, 646 (1972); C. A., 76 , 119546 (1972).
420. A. V. Bogatskii, A. I. Gren, Yu. Yu. Samitov, Z. D. Bogatskaya, Teor. Eksp. Khim., 6 , 530 (1970); C. A., 74 , 36730 (1971).
421. P. Desaulles, J. P. Fleury, Org. Magn. Resonance, 2 , 245 (1970); C. A., 75 , 75988 (1971).

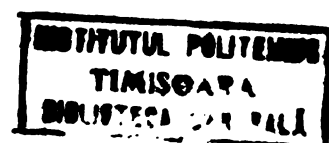
422. A. I. Gren, S. G. Soboleva, G. F. Tantsyura, Vop. Stereokhim., 1971, 52; C. A., 77, 139351 (1972).
423. R. C. Cookson, T. A. Crabb, Tetrahedron, 28, 2139 (1972).
424. J. K. Porter, L. C. Martinelli, J. P. La Rocca, J. Heterocycl. Chem., 8, 867 (1971); C. A., 76, 46150 (1972).
425. J. A. Ladd, V. I. P. Jones, J. Chem. Soc. B, 1971, 567.
426. S. G. Soboleva, A. I. Gren, Zhur. Vses. Khim. Obschestva im. D. I. Mendeleeva, 17, 237 (1972); C. A., 77, 74769 (1972).
427. P. Maroni, L. Cazaux, J.-P. Gorrichon, P. Tisnes, J.-G. Wolf, Org. Magn. Resonance, 5, 517, 523 (1973).
428. H. Libert, Fresenius' Z. Anal. Chem., 265, 328 (1973).
429. A. Greenberg, P. Laszlo, Tetrahedron Lett., 1974, 2355.
430. F. G. Riddell, J. Chem. Soc. B, 1970, 331; C. A., 72, 95035 (1970);  
F. G. Riddell, G. M. Kellie, idem, 1971, 1030.
431. A. J. Jones, E. L. Eliel, D. M. Grant, M. C. Knoeber, W. F. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 93, 4772 (1971).
432. E. Bock, L. Wiebe, Acta Chem. Scand., 27, 2676 (1973).
433. K. Pihlaja, K.-J. Teinonen, P. Äyräs, Suomen Kemistilehti B, 43, 41 (1970);  
P. Äyräs, K. Pihlaja, Tetrahedron Lett., 1970, 4095;  
P. Äyräs, Advan. Mol. Relaxation Processes, 5, 219 (1973);  
P. Äyräs, K. Pihlaja, Tetrahedron, 29, 1311 (1973);  
idem, Acta Chem. Scand., 27, 2511 (1973);  
P. Äyräs, idem, 27, 2837 (1973);  
P. Äyräs, K. Pihlaja, Tetrahedron, 29, 3369 (1973);  
P. Äyräs, "Conformational Analysis of Alkyl-Substituted 4-Oxo-1,3-Dioxans by <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy and Chemical Equilibration" (Thesis), University of Turku, Turku, 1973.
434. J. B. Lambert, J. Am. Chem. Soc., 89, 1836 (1967);  
J. B. Lambert, R. G. Keske, D. K. Weary, idem, 89, 5921 (1967);  
H. R. Buys, Rec. trav. chim., 88, 1003 (1969); C. A., 71, 123295 (1969).
435. H. M. Flowers, "Protection of the hydroxyl group", in "The chemistry of the hydroxyl group", S. Patai (editor), Part 2, Wiley-Interscience, London, 1971, p. 1021-1038.
436. K. Conrow, R. N. McDonald, "Reactive Organic Chemistry", Addison-Wesley, Reading, 1966, p.257-259.

437. H. O. L. Fischer, E. Baer, H. Pollock, H. Midecker, Helv. Chim. Acta, 20 , 1213 (1937); C. Z., 1938 , I , 4633.
438. C. E. Kornfeld, J. E. Fornefeld, G. Bruce Kline, J. M. Mann, G. R. Jones, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 76 , 5256 (1954).
439. H. J. Kabbe, E. U. Koecher, O. Bayer (Bayer A.-G.), Brev. Belg. 632756, 21 oct. 1963; C. A., 61 , 577 (1964).
440. R. Barner, N. Cohen, G. Saucy, M. Schmid (Hoffmann-La Roche), Brev. R.F.G. 2 820 861 (Cl. C07D493/08), 23 nov. 1978; C. A., 90 , 152200 (1979).
441. T.-P. Dang, H. B. Kagan, J. Chem. Soc. D, Chem. Commun., 1971 , 481 ;  
 H. B. Kagan, T.-P. Dang, J. Am. Chem. Soc., 94 , 6429 (1972) ;  
 R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, Chem. Rev., 73 , 21 (1973) ;  
 J. Manassen, in "Catalysis. Heterogeneous and Homogeneous", Proceeding of the International Symposium on the Relations between Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Phenomena, Brussels (Oct. 1974), B. Delmon, G. Janes (editors), Elsevier, Amsterdam, 1975 , p.296 ;  
 J. D. Morrison, W. F. Masler, S. Hathaway, in "Catalysis in Organic Syntheses 1976", P. N. Rylander, H. Greenfield (editors), Academic Press, New York, 1976 , p.203-233.
442. M. Senkus, Ind. Eng. Chem., 38 , 913 (1946) ;  
 J. Schierholt, Brev. Anglia 933 714 (Cl. C07cd), 14 aug. 1963; C. A., 60 , 2760 (1964).
443. J. R. Roach, H. Wittcoff, S. E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 69 , 2651 (1947); C. A., 42 , 1267 (1948).
444. E. Kasper, Plaste u. Kautschuk, 13 , 45 (1966).
445. C. K. Ikeda (Du Pont), Brev. S.U.A. 3 248 927 (Cl. 260-23), 12 apr. 1966; C. A., 65 , 4111 (1966).
446. E. G. Zey, W. A. Hoffmann (Celanese), Brev. S.U.A. 4 076 727 (Cl. 260-340.7, C07D319/04), 28 febr. 1978; C. A. , 88 , 190847 (1978).
447. Chem. Werke Albert, Brev. Olanda 6402930 (Cl. C03f), 24 sept. 1964; C. A., 62 , 10632 (1965) ;  
 G. F. D'Alelio, R. J. Caiola, J. Polymer Sci., A-1, 5 , 287 (1967).
448. Yu. E. Ermilova, I. M. Shologon, A. E. Pator, Brev. U.S.S.S. 477 173 (Cl. C08g, C07d), 11 Jul. 1975; C. A., 31 , 146333 (1975).

449. P. A. Laurent, J. L. Cardoso Pereira, Bull. soc. chim. France, 1963, 1158 ;  
 K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiller, H. D. Hermann,  
 H. Cherdron, Angew. Chem. Internat. Edit., 6, 526 (1967) ;  
 G. Pruckmayr, T. K. Wu, Macromolecules, 6, 33 (1973) ;  
 T. Saegusa, J. Macromol. Sci.-Chem., A-6, 997 (1972) ;  
 P. H. Plesch, P. H. Westermann, Polymer, 10, 105 (1969) ;  
 S. Penczek, Makromol. Chem., 175, 1217 (1974).
450. P. H. Plesch, I U P A C Internat. Symp. Macromol. Chem.,  
 Budapest, 1969, 213.
451. P. H. Plesch, P. H. Westermann, J. Polymer Sci., C, 1968, 3837.
452. M. Okada, Kogyo Kagaku asshi, 65, 691 (1962); C. A., 57,  
 15345 (1962) ;  
 F. R. Jones, P. H. Plesch, J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.,  
1969, 1230 ;  
 M. Goodman, A. Abe, J. Polymer Sci., A-1, 2, 3471 (1964);  
 C. A., 61, 12098 (1964) ;  
 Hoechst A.-G., Brev. Belg. 610391, 16 mai 1962; C. A., 57,  
 16894 (1962) ;  
 Hoechst A.-G., Brev. Olanda 6404631 (Cl. C08g), 2 nov. 1964;  
 C. A., 62, 11938 (1965) ;  
 Hoechst A.-G., Brev. Fr. 2 012 454 (Cl. C08g), 20 martie 1970;  
 C. A., 73, 110535 (1970) ;  
 A. T. Ponomarenko, L. A. Tkachenko, H. S. Grigolopyan,  
Vysokomol. Soedin., Ser. B, 14, 155 (1972); C. A., 76,  
 154 299 (1972) ;  
 A. G. Karapetyan, B. T. Minasyan, Prom-st. Arm., 1977, 33;  
 C. A., 88, 8080 (1978).
453. R. W. Singleton, H. S. Pulaski (Colanese), Brev. Belg. 619323,  
 15 oct. 1962; C. A., 58, 8084 (1963) ;  
 M. Letort, J. Vergne, Chim. et Ind. Génie chim., 103, 2629  
 (1970) ;  
 M. Mihalcu, "Materiale plastice armate", Ed. Tehn., Bucuresti,  
 1973, p.57-59.
454. A. A. Strepikheev, V. A. Derevitskaya, "Chimia compuzilor  
 macromoleculari", Ed. Tehn., Bucuresti, 1968, p.144-149.
455. F. H. Sexsmith (Johnson & Johnson), Brev. S.U.A. 3 085 910  
 (Cl. 117-138.8), 16 apr. 1963; C. A., 59, 1316 (1963) ;  
 N. W. Schuler (Polaroid), Brev. S.U.A. 3 186 970 (Cl. 160-73),  
 1 iun. 1965; C. A., 63, 11729 (1965).

456. S. Fuzesi, J. V. Karabinos (Olin Mathieson), Brev. S.U.A. 3 201 420 (Cl. 260-340.7), 17 aug. 1965; C. A., 63, 16359 (1965).
457. W. Olczyk, H. Szpakowska, E. Smarzynski, T. Ciesla, S. Harnacki, Brev. Pol. 96 099 (Cl. C07C119/042), 31 iul. 1978; C. A., 90, 88917 (1979).
458. K. Tanabe, K. Iki (Kurashiki Rayon), Brev. Jap. 68-637 (Cl. 26D6), 10 ian. 1968; C. A., 68, 115643 (1968).
459. A. Mifune, S. Ishida (Teikoku Rayon), Brev. Jap. 51-17628, 28 sept. 1961; C. A., 56, 14498 (1962).
460. H. Nishikawa, S. Asano, Sh. Takahashi, Y. Kanai, M. Kase, H. Kobayashi, T. Kawamura (Dainippon), Brev. Jap. 69-29268 (Cl. 26D2), 28 nov. 1969; C. A., 72, 67680 (1970).
461. J. Amort, H. Nestler (Dynamit Nobel), Brev. S.U.A. 4 118 540 (Cl. 428-447, B32B15/08), 3 oct. 1978; C. A., 90, 305196 (1979).
462. H. Nestler, J. Amort (Dynamit Nobel), Brev. R.F.G. 2 559 259 (Cl. B05D7/24), 14 iul. 1977; C. A., 87, 119455 (1977);  
D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, U. . . . . , M. E. Maksimova, S. N. Zlotskii, V. N. Uzikova (Ufa. N.-F. Inst.), Brev. U.R.S.S. 609 757 (Cl. C07B19/06), 9 iul. 1977; C. A., 89, 131142 (1978).
463. W. R. Adams (Sun Chem. Corp.), Brev. S.U.A. 4 037 021 (Cl. 428-522, C08F2/46), 19 iul. 1977; C. A., 87, 118431 (1977);  
H. G. Heine, H. J. Rosenkranz, H. Radel (Lay. . . . .), Brev. R.F.G. 2 648 685 (Cl. C07D317/30), 3 mart. 1977; C. A., 89, 112680 (1978);  
G. Rosen (Sun Chem. Corp.), Brev. S.U.A. 4 130 567 (Cl. 260-340.9R, C07D317/26), 19 dec. 1978; C. A., 90, 335175 (1979).
464. W. Thuemmler, J. Weber, Zs. Wagner (V.I.S. Chem. Werke Buna), Brev. R.D.G. 130 151 (Cl. C08F2/38), 3 mart. 1977; C. A., 91, 5682 (1979).
465. A. Heslinga, A. Schors (R.O.F.-N.O.M. Handel Bank), Brev. Anglia 920 413, 6 martie 1963; C. A., 92, 3342 (1963).
466. A. P. Dowling, D. F. Holicky, R. W. Lotz (Fluaden), Brev. Belg. 622369, 11 martie 1963; C. A., 92, 4175 (1963).

467. W. B. Lawson (ICI), Brev. Anglia 318 980 , 6 nov. 1929;  
C. Z. , 1930 , I , 3489 ;  
British Celanese Ltd., Brev. Anglia 440 962, 6 febr. 1936;  
C. Z., 1936 , I , 3584 ;  
J. F. Walker, T. J. Mooney (Du Pont), Brev. S.U.A. 2 532 044, -  
28 nov. 1950; C. A., 45 , 3407 (1951) ;  
H. Wagner (Roessler), Brev. R.F.G. 908 795 (Cl. 39b), 8 apr.  
1954; C. Z., 1955 , 227 ;  
F. H. Sexsmith (Johnson & Johnson), Brev. S.U.A. 3 100 135  
(Cl. 8-116), 6 aug. 1963; C. A., 59 , 8933 (1963).
468. Soc. Chim. Usines du Rhône, Brev. Fr. 589 732, 4 iun. 1925;  
C. Z., 1925 , II , 1826.
469. Soc. Chim. Usines du Rhône, Brev. Ger. 442 764 (Cl. 22h),  
6 apr. 1927; C. Z., 1927 , I , 3037.
470. K. H. Hoover (Assoc. Amer. Soap & Glycerine), Brev. S.U.A.  
1 934 309, 7 nov. 1933; C. Z., 1934 , I , 1399.
471. J. R. Mares (Monsanto), Brev. S.U.A. 2 028 403, 21 ian. 1936;  
C. A., 30 , 1460 (1936).
472. G. W. Seymour (Celanese), Brev. S.U.A. 2 099 757, 23 nov. 1937;  
C. A., 32 , 267 (1938) ;  
G. W. Seymour (Camille Dreyfus), Brev. Can. 368 772, 21 sept.  
1937; C. A., 31 , 8750 (1937).
473. A. Rieche, A. Gnüchtel (I. G. Farben), Brev. Ger. 737 949  
(Cl. 39b 12.01), 1 iul. 1943; C. A., 38 , 4130 (1944).
474. H. Jones, J. K. Aiken (Geigy), Brev. S.U.A. 2 609 304 ,  
2 sept. 1952; C. A., 47 , 4654 (1952).
475. Dehydag, Brev. Anglia 816 528, 15 iul. 1959; C. A., 53 ,  
20905 (1959) ;  
W. Stein, W. Offermann (Lehydag), Brev. S.U.A. 2 985 536,  
23 mai 1961; C. A., 55 , 25354 (1961).
476. K. Plohocka, S. Penczek, T. Lewinski, P. Penczek, Brev. Pol.  
52 398 (Cl. C08b), 15 dec. 1966; C. A., 68 , 30681 (1968).
477. G. Blumenfeld, G. Daum, H. Richtzenhain (Dynamit Nobel),  
Brev. R.F.G. 1 957 621 (Cl. C07d, C08B), 27 mai 1971; C. A.,  
75 , 36060 (1971).
478. H. Jones, J. K. Aiken (Geigy), Brev. Anglia 646 918, 29 nov.  
1950; C. Z., 1953 , 9352.



479. H. Wagner (Degussa), Brev. R.F.G. 879 104 (Cl. 12q), 11 iun. 1953; C. Z., 1953, 7189 ;  
H. Wagner, H. Bickel (Degussa), Brev. R.F.G. 926 326 (Cl. 39b 22), 14 apr. 1955; C. A., 52, 798 (1958).
480. W. H. Holst (Atlas Powder), Brev. S.U.A. 2 387 662, 23 oct. 1945; C. A., 40, 499 (1946).
481. C. Wulff, M. Dohr (Dehydag), Brev. S.U.A. 2 922 776, 26 ian. 1960; C. A., 54, 7236 (1960).
482. E. H. Pryde, D. J. Moore, J. C. Cowan, W. E. Palm, L. P. Witnauer, Am. Chem. Soc., Div. Org. Coatings, Plastics Chem., Preprints, 23, 144 (1963); C. A., 63, 4465 (1965).
483. E. H. Pryde, D. J. Moore, J. C. Cowan, W. E. Palm, L. P. Witnauer, Polymer Eng. Sci., 6, 60 (1966); C. A., 65, 5597 (1966).
484. R. A. Awl, E. N. Frankel, E. H. Pryde, J. C. Cowan, J. Am. Oil Chemists' Soc., 49, 222 (1972).
485. D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, H. A. Maksimova, V. N. Uzikova, S. N. Zlotskii, E. Kh. Kravets, O. G. Safiev (Ufim. Neft. Inst.), Brev. U.R.S.S. 568 649 (Cl. C07D319/06), 15 aug. 1977; C. A., 87, 152937 (1977) ;  
D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, Sh. M. Samirkhanov, V. N. Uzikova (Ufim. Neft. Inst.), Brev. U.R.S.S. 603 644 (Cl. C07D317/16), 25 apr. 1978; C. A., 89, 25435 (1978).
486. M. B. Khaikina, V. N. Yavlinskaya, O. M. Somotyuk, în "Tezisy dokladov na mezhvuzovskoi konferentsii po khimii kislorodsoderzhashchikh geterotsiklov", Izd. Kievsk. Univ., Kiev, 1966, p.11-12.
487. B. I. Mashkin, L. I. Ratkevich, N. K. Podlesnyi, Prom-st. Sint. Kauch., 1978, 3; C. A., 89, 130207 (1978) ;  
L. I. Ratkevich, B. I. Mashkin, V. A. Romankov, Neftepererab. Neftekhim. (Moskow), 1978, 34; C. A., 89, 147325 (1978).
488. D. H. Russell (Atlantic Refining Co.), Brev. S.U.A. 3 011 989, 10 apr. 1961; C. A., 56, 8934 (1962).
489. Chem. Werke Huels, Brev. Fr. 1 597 086 (Cl. C08g), 31 iul. 1970; C. A., 74, 64923 (1971).
490. L. L. Wood (W. R. Grace), Brev. Fr. 1 483 543 (Cl. C08f), 13 iul. 1967; C. A., 68, 69695 (1968).



491. R. V. Albanino, E. P. Otocka (Western Electric), Brev. R.F.G. 2 259 747 , 2 259 748 (Cl. C03f), 28 iun. 1973; C. A., 79 , 93024, 127034 (1973).
492. K. Miyamoto, M. Maki, Sh. Hayashi, T. Watanabe, Y. Yamamoto, M. Iwata, H. Ichihashi (Mitsui Toatsu), Brev. Jap. 74-109439 (Cl. 25(1) C111, A231.24), 17 oct. 1974; C. A., 82 , 172026 (1975).
493. N. Fukuoka (Sankyo Co.), Brev. Jap. 77-31987 (Cl. C09K15/30), 10 martie 1977; C. A., 87 , 24215 (1977).
494. R. Ritter, Peintures-Pigments-Vernis, 45 , 132 (1969).
495. W. Teuber, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955 , 463.
496. E. Mikschik (Chemomedica CAV Creutzberg), Brev. Austria 185 796, 11 iun. 1956; C. A., 50 , 10947 (1956).
497. J. A. Lambrech (Union Carbide), Brev. S.U.A. 2 816 898, 17 dec. 1957; C. A., 52 , 17294 (1958).
498. P. Valls, Y. Étienne (Eastman Kodak), Brev. S.U.A. 2 987 409, 6 iun. 1961; C. A., 55 , 24009 (1961).
499. E. S. Wheeler, C. A. Signorino (Atlantic Refining Co.), Brev. S.U.A. 3 216 963 (Cl. 26C-30.4), 9 nov. 1963; C. A., 64 , 2237 (1966).
500. M. Matsumoto, K. Tanabe, K. Imai, O. Fukushima, A. Mitsuya (Kurashiki Rayon), Brev. Jap. 65-937, 20 ian. 1965; C. A., 63 , 13476 (1965).
501. R. Ritter, Rev. Inst. Franc. Petrole Ann. Combust. Liquides , 23 , 1285 (1968); C. A., 70 , 30091 (1969).
502. C. Fauran, J. Eberle, M. Turin, G. Raynaud, J. Thomas (Delalande), Brev. Fr. 2 244 461 (Cl. A61k, C07d), 18 apr. 1975; C. A., 83 , 179031 (1975).
503. J. D. Mc Coll, W. B. Rice, Toxicol. Appl. Pharmacol., 4 , 263 (1962); C. A., 56 , 14888 (1962).

- 504.** G. P. Sokolov, A. F. Danilov, M. Mikelson, L. L. Protas, Khim.-Farm. Zh., 11, 47 (1977); C. A., 87, 23114 (1977); D. D. Denson, E. T. Uyeno, H. McDowell Peters, R. L. Simon (Stanford Res. Inst.), Brev. R.F.G. 2 604 350 (Cl. C07D319/06), 24 martie 1977; C.A., 87, 23254 (1977); J. Bassus, H. Pacheco, J. Legheand, Eur. J. Med. Chem.-Chim. Ther., 12, 35 (1977); C. A., 87, 53177 (1977); T. S. T. Wang, J. A. Vida (Bristol-Myers Co.), Brev. S.U.A. 4 029 800 (Cl. 424-263, A61K31), 14 iun. 1977; C. A., 87, 102309 (1977); T. Kutsuma, S. Sugai, H. Ikawa, Y. Hasegawa (Ota Pharm. Co.), Brev. Jap. 77-78875 (Cl. C07D405/06), 2 iul. 1977; C. A., 87, 168008 (1977); R. D. Bagnall, W. Bell, K. Pearson, J. Fluorine Chem., 9, 359 (1977); C. A., 87, 167923 (1977); M. Alhadef și alții, Med. Actual., 14, 97 (1978); C. A., 89, 43203 (1978); V. V. Belogorodskii, A. L. Remizov, Zh. Org. Khim., 14, 1078 (1978); C. A., 89, 163510 (1978); A. Ilczuk, Acta Pol. Pharm., 35, 1, 129 (1978); C. A., 90, 6320, 22925 (1979); J. Wolinski, A. Czerwinska, Acta Pol. Pharm., 35, 265 (1978); C. A., 90, 72093 (1979); Intermunti Pharma G.m.b.H., Brev. R.F.G. 2 740 041 (Cl. C07D319/04), 8 martie 1979; C. A., 90, 204109 (1979).
- 505.** E. Berger, F. A. Fries (Huels), Brev. R.F.G. 1 008 877 (Cl. 30i), 23 mai 1957; C. A., 54, 12501 (1960).
- 506.** O. Isaac (Roessler), Brev. R.F.G. 2 340 914 (Cl. A61k), 27 febr. 1975; C. A., 83, 33024 (1975).
- 507.** D. M. Sanderson, J. Pharm. and Pharmacol., 11, 150 (1959); C. A., 53, 14323 (1959).
- 508.** R. H. Johnson, D. P. Wallach (Upjohn), Brev. S.U.A. 3 004 894, 7 apr. 1959; C. A., 56, 2518 (1962); F. Melson, K. H. Luedde, Pharmazie, 17, 614 (1962); C. A., 58, 5456 (1963); Y. Kuang Chang, J. K. Haleblan (Syntex), Brev. R.F.G. 2 306 311 (Cl. A61k), 16 aug. 1973; C. A., 79, 139659 (1973).

- 509.** J. G. Horsfall, R. J. Lukens, Conn. Agr. Expt. Sta., New Haven, Bull., No. 673, 1 (1965); C. A., 64, 5689 (1965);  
 A. V. Bogatskii, N. L. Garkovik, E. D. Popova, S. A. Vvedenskaya, E. B. Naidich, M. S. Mishnaevskii, Fiziol. Aktiv. Veshchestva, Akad. Nauk Ukr. S.S.R., Respub. Mezhdovom. Sb., 1966, 125;  
 C. A., 66, 104268 (1967);  
 L. C. Lappas, C. A. Hirsch (Lilly, Eli & Co.), Brev. S.U.A. 4 025 533 (Cl. 260-340.7, C07D319/06), 24 mai 1977; C. A., 87, 68370 (1977);  
 J. Heerex, L. J. J. Backx, J. H. Mostmans (Janssen Pharm. N.V.), Brev. R.F.G. 2 803 870 (Cl. C07D405/14), 2 804 096 (Cl. C07D405/06), 3 aug. 1978; C. A., 89, 180014 (1978), 90, 6400 (1979).
- 510.** S. B. Richter, J. Krenzer (Velsicol), Brev. S.U.A. 4 012 222 (Cl. 71-88, A01N9/00), 15 martie 1977; C. A., 87, 5941 (1977);  
 R. D. Hotz, L. J. Stach, S. B. Richter (Velsicol), Brev. S.U.A. 4 097 491 (Cl. 260-340.7, C07D319/04), 27 iun. 1978; C. A., 90, 6402 (1979);  
 i d e m, Brev. S.U.A. 4 118 216 (Cl. 71-88, A01N9/24), 3 oct. 1978; C. A., 90, 137 795 (1979);  
 L. J. Stach, R. D. Hotz, S. B. Richter (Velsicol), Brev. S.U.A. 4 116 670 (Cl. 71-88, A01N9/00), 26 sept. 1978; C. A., 90, 72208 (1979);  
 M. J. Konz (FMC Corp.), Brev. S.U.A. 4 035 178 (Cl. 71-88, A01N9/28), 12 iul. 1977; C. A., 87, 184514 (1977).
- 511.** Sumitomo Chem. Co., Brev. Anglia 1 194 727 (Cl. A01n), 10 iun. 1970; C. A., 73, 76157 (1970);  
 G. Y. Leshner, K. O. Gelotte, A. K. Surrey (Sterling Drug), Brev. S.U.A. 3 901 920 (Cl. 260-340.7; C07a, A01n), 26 aug. 1975; C. A., 84, 17376 (1976).
- 512.** S. Farooq, Fr. Karrer (Ciba-Geigy), Brev. R.F.G. 2 655 910, 16 iun. 1977; 2 655 843, 23 iun. 1977 (Cl. C07B17/22);  
 C. A., 87, 102310, 168004 (1977).
- 513.** J. H. McAteer, Brev. S.U.A. 2 509 374, 30 mai 1950; C. A., 45, 3867 (1951);  
 R. Auffray, F. LeBouc (Inst. Franc. Petr. Carbur. Lubrif.), Brev. Fr. 1 294 174, 25 mai 1962; C. A., 59, 7367 (1963).
- 514.** C. L. Cormany, W. R. Dial, B. O. Fray (Pittsburg Plate Glass), Brev. Anglia 912 118, 5 dec. 1967; C. A., 56, 13512 (1963).
- 515.** D. R. McCoy (Texaco), Brev. S.U.A. 3 909 460 (Cl. 260-532, C11d), 30 sept. 1975; C. A., 83, 17343 (1975).

516. A. E. Rheineck, S. Shulman, Fette, Seifen, Anstrichm., 70 , 239 (1968); C. A., 69 , 3903 (1968).
517. A. M. Zeliznyi, R. G. Makitra, E. N. Zaitsev, R. V. Galkiv, Neftepererab. Neftekhim. (Kiev), 1974 , 11, 88; C. A., 83 , 45596 (1975) ;  
M. N. Pultsin, A. A. Gaile, V. A. Proskuryakov, A. P. Zakharov Zhur. Prikl. Khim., 48 , 853 (1975); C. A., 83 , 48993 (1975).
518. V. N. Petukhov, V. P. Avdeenko, Sb. Nauch. Tr., Magnitogorsk. Gornometall. Inst., 142 , 3 (1974); C. A., 83 , 166706 (1975) ;  
V. N. Petukhov, D. L. Rakhmankulov, A. V. Medvedev, V. T. Pimenova, Brev. U.R.S.S. 476 896 (Cl. B03d), 15 iul. 1975; C. A., 83 , 181602 (1975).
519. R. Rosen (Standard Oil), Brev. S.U.A. 2 335 029, 23 nov. 1944; C. A., 38 , 3834 (1944).
520. V. I. Isagulyants, V. R. Melikyan, Brev. U.R.S.S. 243 121 (Cl. C10m), 5 mai 1969; C. A., 71 , 72683 (1969).
521. Unilever Ltd., Brev. Anglia 981 205 (Cl. C07d), 20 ian. 1965; C. A., 62 , 12026 (1965) ;  
(Anon.), Soap, Perfum. Cosmet., 50 , 133, 137 (1977); C. A., 87 , 44111 (1977) ;  
J. Conrad, U. A. Schaper, K. Bruns (Henkel), Brev. F.R.G. 2 734 295 (Cl. C07D319/06), 8 febr. 1979; C. A., 90 , 152204 (1979) ;  
L. A. Kheifits, N. E. Kologrigova, I. V. Shumskaya, Z. V. Kamaeva, A. G. Belfer, T. E. Greshneva, S. L. Kuznetsova, Brev. U.R.S.S. 644 773 (Cl. C07C43/30), 30 ian. 1979; C. A., 90 , 209960 (1979).
522. K. Hofer, A. Voykowitsch (Sandoz), Brev. R.F.G. 2 251 962 (Cl. C07d, B01j), 10 mai 1973; C. A., 79 , 32061 (1973).
523. Soc. Accumulateurs Fixes & Traction, Brev. Fr. 1 490 726 (Cl. H01m), 4 aug. 1967; C. A., 68 , 101894 (1968).
524. V. A. Litvinov, V. A. Yarosh, S. I. Bagaev, Ya. K. Vesnin, I. P. Shakotko, N. N. Bashmakov, Brev. U.R.S.S. 607 582 (Cl. A62D1/00), 25 mai 1978; C. A., 89 , 45953 (1978).
525. J. C. Irvine, J. L. A. Macdonald, G. W. Soutar, J. Chem. Soc., 107 , 337 (1915); C. Z., 1915 , I , 1253.
526. H. Hibbert, J. G. Morazain, Can. J. Research, 2 , 214 (1930); C. A., 24 , 2988 (1930).

527. N. M. Carter, Ber. deut. chem. Ges., 63, 2399 (1930); M. Bergmann, N. M. Carter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 191, 211 (1930); C. Z., 1931, I, 70.
528. V. Boekelheide, L. Liberman, J. Figueras, C. Krespan, F. C. Pennington, D. S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., 71, 3303 (1949).
529. C. D. Nenitzescu, I. P. Cantuniari, Ber. deut. chem. Ges., 66, 1097 (1933).
530. C. D. Nenitescu, "Chimie organică", ed. VI, vol. I, Ed. Did. Pedag., București, 1966, p.232.
531. R. Dworzak, K. Herrmann, Monatsh. Chem., 52, 83 (1929); C. Z., 1929, II, 1008.
532. A. Skrabal, M. Zlatewa, Z. physik. Chem., 119, 305 (1926); C. Z., 1926, II, 181; A. Skrabal, I. Sawiuk, idem, 122, 357 (1926); C. Z., 1926, II, 1922.
533. O. Ceder, Arkiv Kemi, 6, 523 (1954); C. Z., 1955, 7173.
534. B. E. Leggeter, U. E. Diner, R. K. Brown, Can. J. Chem., 42, 2113 (1964); C. A., 61, 10565 (1964).
535. U. E. Diner, R. K. Brown, idem, 45, 1207 (1967); C. A., 67, 21273 (1967).
536. M. Anteunis, Y. Rommelaere, Bull. soc. chim. belges, 79, 523 (1970).
537. E. W. Dean, D. D. Stark, J. Ind. Eng. Chem., 12, 401 (1920).
538. S. A. Barker, E. J. Bourne, R. M. Finkbein, L. Sealey, D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1950, 3232.
539. C. T. Bishop, F. P. Cooper, K. K. Murray, Can. J. Chem., 41, 2245 (1963).
540. F. Kametani, Y. Sumi, Chem. Pharm. Bull., 20, 1470 (1972); C. A., 77, 100319 (1972).
541. A. V. Bogatskii, Yu. Yu. Samitov, N. L. Markovik, Zhur. Org. Khim., 2, 1335 (1966); C. A., 66, 9458 (1967).
542. T. Chirilă, C. Csunderlik, B. Demian, Bul. Stiint. Ech. Inst. Politehnic Timișoara, Ser. Chim., în curs de apariție.
543. S. Milosavljevic, R. Petrovic, B. Jovanic, Glas. Hem. Mus. Beograd, 43, 507 (1976); C. A., 60, 130127 (1976).

544. N. Bărbulescu, I. Sebe, Rev. chim. (Bucharest), 30 , 18 (1979).
545. F. Lefevre, M. L. Martin, Org. Magn. Resonance, 4 , 737 (1972).
546. J. S. Waugh, E. L. Wei, J. Chem. Phys., 43 , 2308 (1965).
547. T. Chirilă, Rev. chim. (Bucharest), 28 , 730 (1977).
548. T. Chirilă, N. Proșteanu, Analele Univ. Timișoara, Ser. St. fiz.-chim., 17 (1) , 53 (1979).
549. E. D. Bergmann, S. Pinchas, Rec. trav. chim., 71 , 161 (1952); C. Z., 1953 , 192.
550. E. D. Bergmann, A. Kaluszynor, Rec. trav. chim., 78 , 337 (1959); C. A., 54 , 545 (1960).
551. G. Lagrange, P. Mastagli, Compt. rend., 241 , 1947 (1955).
552. K.-D. Ledwoch, Fresenius' Z. Anal. Chem., 197 , 323 (1963).
553. H. Wunderlich, idem , 241 , 234 (1968).
554. O. Saur, A. Janin, J. C. Lavalley, H. Sheppard, Compt. rend., 276 , 725 (1973); C. A., 79 , 47352 (1973) ; J. R. Durig, K. L. Kizer, J. M. Karriker, J. Raman Spectroscopy, 1 ; 17 (1973); C. A., 79 , 77641 (1973).
555. A. I. Gren, Vop. Stereokhim., 1972 ; 76; C. A., 79 , 31367 (1973).
556. K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy, Practical", Holden-Day, San Francisco, 1962 ; N. B. Colthup, L. H. Daly, S. W.iberlag, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2nd ed., Academic Press, New York, 1975 ; M. Avram, Gh. D. Mateescu, "Spectroscopie în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. Tehn., București, 1966.
557. J. Chucho, G. Dana, M.-R. Monot, Bull. soc. chim. France, 1967 , 3300.
558. V. Usieli, A. Pilersdorf, S. Shor, J. Natzhander, E. Sarel, J. Org. Chem., 39 , 2073 (1974).
559. H. L. Goering, J. H. Eikenberry, G. S. Koerner, J. Am. Chem. Soc., 93 , 5913 (1971).
560. M. Kainosho, K. Ajisaka, W. H. Pirkle, E. J. Beare, idem , 94 , 5924 (1972).
561. A. F. Cockerill, G. L. C. Davies, R. C. Haran, D. H. Mackham,

562. A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc., 84 , 743 (1962).
563. J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959 ,  
a: p.103-164, b: p.31-40.
564. P. L. Corio, Chem. Rev., 60 , 363 (1960).
565. C. Csunderlik, Date nepublicate.
566. J. C. Jochims, G. Taigel, Chem. Ber., 103 , 448 (1970) ;  
L. A. Sternson, A. W. Sternson, R. S. Egan, Tetrahedron Lett.,  
1973 , 1315.
567. P. Martinet, G. Mousset, Bull. soc. chim. France, 1971 , 4093 ;  
G. Mousset, idem , 1972 , 1983 ;  
M. Colineau, P. Martinet, G. Mousset, Compt. rend., 269 , 1048  
(1969) ;  
D. Chambenois, G. Mousset, idem , 274 , 715 (1972); 275 , 1287  
(1972).
568. C. Csunderlik, T. Chirilă, Bul. Stiinț. Teh. Inst. Politehnic  
Timișoara, Ser. Chim., în curs de apariție.
569. M. Karplus, J. Chem. Phys., 30 , 11 (1959) ;  
M. Karplus, J. Am. Chem. Soc., 85 , 2870 (1963).
570. D. H. Williams, N. S. Bhacca, J. Am. Chem. Soc., 86 , 2742 (1964).
571. H. Booth, Tetrahedron Lett., 1965 , 411.
572. D. R. Davis, R. P. Lutz, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 83 ,  
246 (1961) ;  
D. R. Davis, J. D. Roberts, idem , 84 , 2252 (1962).
573. R. Freeman, K. Pachler, Mol. Phys., 5 , 85 (1962); C. A., 56 ,  
13695 (1962).
574. M. Barfield, J. Chem. Phys., 41 , 3825 (1964).
575. E. J. Salmi, I. J. Jansson, Suomen Kemistilehti, B , 12 , 28  
(1939); C. Z., 1940 , I , 368.
576. A. R. Patel, J. F. Oneto, J. pharmac. Sci., 52 , 588 (1963);  
C. Z., 1964 , 45-1343.
577. M. Anteunis, F. Alderweireldt, Bull. soc. chim. Belges, 73 ,  
889 (1964); C. A., 62 , 16022 (1965).

578. T. D. Inch, N. Williams, J. Chem. Soc. C, 1970, 263; C. A., 72, 78927 (1970).
579. H. J. Lucas, M. S. Guthrie, J. Am. Chem. Soc., 72, 5490 (1950) C. A., 45, 7519 (1951).
580. W. G. Dauben, K. S. Pitzer, M. S. Newman, in "Steric Effects in Organic Chemistry", M. S. Newman (editor), Wiley, New York, 1956, p.39.
581. E. D. Becker, "High Resolution NMR. Theory and Chemical Applications", Academic Press, New York, 1969, p. 135-161.
582. J. A. Musso, A. Isaia, J. Chim. Phys., 66, 1675 (1969); J. A. Musso, QCPE Program No. 232, Indiana University, Bloomington, 1973.
583. S. Castellano, A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys., 41, 3863 (1964).
584. R. C. Ferguson, D. W. Marquardt, idem, 41, 2087 (1964).
585. R. Böhm, E. Hannig, Pharmazie, 26, 396, 598 (1971).
586. Y. Medmid, W. J. Baumann, J. Org. Chem., 42, 3611 (1977).
587. W. B. Jennings, Chem. Rev., 75, 307 (1975).
588. K. R. Hanson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2731 (1966).
589. K. Mislow, M. Raban, in "Topics in Stereochemistry", vol. 1, E. L. Eliel, N. L. Allinger (editors), Wiley-Interscience, New York, 1967, p.1-38.
590. J. Reisse, R. Ottinger, P. Bickart, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 100, 911 (1978).
591. J. J. Drysdale, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 79, 319 (1957); P. M. Nair, J. D. Roberts, idem, 79, 4565 (1957).
592. H. Hart, G. W. Love, Tetrahedron Lett., 1971, 625.
593. J. Gelas, Bull. soc. chim. France, 1970, 4041.
594. P. Calinaud, J. Gelas, Compt. rend., 274, 1091 (1972).
595. L. E. Erickson, J. Am. Chem. Soc., 87, 1857 (1965).
596. H. Finegold, J. Chem. Phys., 41, 1808 (1964).
597. T. Takahashi, Tetrahedron Lett., 1964, 365.



598. A. Hantzsch, Ber. deut. chem. Ges., 43 , 3049 (1910); 44 , 1771 (1911).
599. "The Hydrogen Bond. Recent developments in theory and experiments", P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (editors), North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1976:  
**a:** D. Hadži, S. Bratoš, in vol. II, cap. 12, p.567-611 ;  
**b:** P. Schuster, in vol. I, cap. 1, p.123-127 ;  
**c:** I. Olovsson, P.-O. Jönsson, in vol. II, cap. 8, p.408-410, 440-452 ;  
**d:** C. Sandorfy, in vol. II, cap. 13, p.615-654.
600. H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 79 , 2373 (1957).
601. P. Pfeiffer, Ber. deut. chem. Ges., 47 , 1580 (1914).
602. G. Albrecht, R. B. Corey, J. Am. Chem. Soc., 61 , 1037 (1939).
603. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. N. Rundle, J. Am. Chem. Soc., 77 , 6480 (1955).
604. J. N. Ospenson, Acta Chem. Scand., 4 , 1951 (1951); C. A., 45 , 4043 (1951) ;  
 T. Urbánski, Roczniki Chem., 31 , 37 (1957); C. A., 1959 , 11191 ;  
 T. Urbánski, Tetrahedron, 6 , (1959); C. A., 53 , 16934 (1959) ;  
 J. Dąbrowski, Z. Świstun, J. Chem. Soc. B, 1971 , 818 ;  
 i d e m , Tetrahedron, 29 , 2261 (1973) ;  
 J. Dąbrowski, Z. Świstun, U. Dąbrowska, ibid., 29 , 2257 (1973).
605. L. N. Fergusson, "The Modern Structural Theory of Organic Chemistry", 2nd Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963 , p.527-541.
606. P. A. Kollman, L. C. Allen, Chem. Rev., 72 , 283 (1972).
607. M. M. Davies, G. B. B. M. Sutherland, Nature, 141 , 372 (1938) ;  
 J. J. Fox, A. E. Martin, Nature, 143 , 199 (1939).
608. R. N. Jones, C. Sandorfy, in "Techniques of Organic Chemistry", A. Weissberger (editor), vol. IX, W. M. (editor), Wiley-Interscience, New York, 1966 , p.417-431.
609. "Hydrogen Bonding", D. Hadži, P. Schuster (editors), Pergamon Press, London, 1979: p.99-108 (P. Schuster) ; p.111-114 (S. Bratoš, D. Hadži).

610. L. P. Kuhn, R. A. Wires, J. Am. Chem. Soc., 86 , 2141 (1964) ;  
H. Saitô, T. Yonezawa, S. Matsucka, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 , 989 (1966).
611. L. P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc. , 74 , 2492 (1952) ;  
L. P. Kuhn, idem , 76 , 4323 (1954) ;  
P. von Ragué Schleyer, idem , 83 , 1368 (1961).
612. L. P. Kuhn, R. E. Bowman, Spectrochimica Acta, 17 , 690 (1961).
613. S. A. Barker, J. S. Brimacombe, A. B. Foster, L. H. Whiffen, G. Zweifel, Tetrahedron, 7 , 10 (1959).
614. J. S. Brimacombe, A. B. Foster, A. H. Haines, J. Chem. Soc., 1960 , 2582.
615. N. Baggett, K. W. Buck, A. B. Foster, R. Jeffries, B. H. Rees, J. M. Webber, idem , 1965 , 3382.
616. G. Aksnes, P. Albrigtsen, Acta Chem. Scand., 20 , 1999 (1966);  
C. A., 65 , 19983 (1966).
617. T. Chirilă, N. Proșteanu, Rev. chim. (Bucharest), 2 , 135 (1980)
618. J. A. Riddick, W. B. Bunger, "Organic Solvents", in "Technique of Chemistry", A. Weissberger (editor), vol. II, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley-Interscience, New York, 1970 , chap. V.
619. P. J. Launer, Instrum. News, 13 , 104 (1968) , reproduced in "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", J. G. Grasselli, W. M. Ritchey (editors), 2<sup>nd</sup> Ed., vol. 1, CRC Press, Cleveland, 1975 , p.376.
620. L. J. Bellamy, H. E. Hallam, R. L. Williams, Trans. Faraday Soc., 54 , 1120 (1958); C. A., 53 , 10936 (1958) ;  
L. J. Bellamy, H. E. Hallam, idem , 55 , 220 (1959); C. A., 54 , 69 (1960) ;  
L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, J. Chem. Soc., 1960 , 2218.
621. "Hydrogen Bonding", L. Hadži, H. W. Thompson (editor), Pergamon Press, London, 1959: p.129-137 (M.-A. Joulan, G. Sourisneau) ;  
p.177-182 (R. E. Dodd, G. W. Stephenson).
622. L. K. Dyal, Australian J. Chem., 13 , 230 (1960); C. A., 54 , 14945 (1960) ;  
L. K. Dyal, Spectrochimica Acta, 17 , 192 (1961).
623. J. Galas, Bull. soc. chim. France, 1970 , 1345.
624. E. Fischer, M. Bergmann, H. Mänttä, Bull. Soc. Chim. France, 53 , 1589 (1928); C. Z., 1920 , 211 , 25.

625. P. E. Verkade, J. D. van Roon, Rec. trav. chim., 61, 831 (1942); C. Z., 1943, I, 1768.
626. R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. soc. chim. France, 1943, 197.
627. J. M. Knoblich, J. M. Sugihara, T. Yamazaki, J. Org. Chem., 36, 3407 (1971).
628. M. L. Wolfrom, A. B. Liwadkar, J. Gelas, B. Horton, Carbohydrate Research, 35, 87 (1974).
629. E. Schering (Chem. Fabr. Akt. Berlin), Brev. Germ. 153 513 (Cl. 12q), 30 apr. 1904; C. Z., 1905, II, 1476.
630. M. B. Khaikina, D. M. Vinokurov, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 9, 418 (1966); C. A., 66, 10536 (1967).
631. V. M. Kostyuchenko, L. I. Ratkevich, E. P. Panov, R. Sh. Frenkel, Brev. U.R.S.S. 298 197 (Cl. C07d), 15 mai 1973; C. A., 79, 66370 (1973);  
B. I. Mashkin, L. I. Ratkevich, V. M. Kostyuchenko, B. I. No, Neftepererab. Neftekhim. (Moskva), 1973, 44; C. A., 79, 92125 (1973);  
L. I. Ratkevich, V. M. Kostyuchenko, B. I. No, R. Sh. Frenkel, T. V. Litvinova, Prom-st sintetich. kauchuka. Nauch.-tekhn. sb., 9, 6 (1974); C. A., 83, 98329 (1975);  
V. M. Kostyuchenko, L. I. Ratkevich, L. P. Rozentsvet, T. V. Litvinova, Brev. U.R.S.S. 466 226 (Cl. C07c), 5 apr. 1975; C. A., 83, 43341 (1975);  
Z. I. Zelikman, V. G. Kalashnikova, V. G. Kulnavich, M. M. Kukovitskii, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 20, 1729 (1977); C. A., 88, 121069 (1978).
632. L. I. Ratkevich, V. M. Kostyuchenko, B. I. No, L. P. Rozentsvet, L. A. Tkacheva, Brev. U.R.S.S. 465 396 (Cl. C07c), 30 martie 1975; C. A., 83, 131612 (1975).
633. R. Neč, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 34, 3686 (1969).
634. J. D. Burger, W. L. Howard (Dow), Brev. U.S.A. 3 290 383 (Cl. 260-615), 6 dec. 1966; C. A., 66, 65731 (1967).
635. A. Boeckmann, H. Rudolph (Bayer), Brev. F.R.G. 1 900 263 (Cl. C07d C08d, C11b), 6 aug. 1970; C. A., 77, 17160 (1970).
636. J. Gelas, Bull. soc. chim. France, 1970, 3731, 4040.

- 637.** D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, V. N. Uzikova, V. I. Isagulyants, Zh. Org. Khim., 9, 1309 (1973); C. A., 79, 78703 (1973);  
L. L. Kostyukevich, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, idem., 14, 2454 (1978); C. A., 90, 13774 (1979).
- 638.** W. J. Croxall, J. O. Van Hook (Rohm & Haas), Brev. S.U.A. 2 500 155, 14 martie 1950; C. A., 44, 5335 (1950).
- 639.** S. O. Kobayashi, O. Simamura, Chem. Lett., 1973, 695; C. A., 79, 65657 (1973).
- 640.** J. Kagan, J. T. Przybytek, B. M. Firth, S. P. Singh, Tetrahedron Lett., 1972, 5133; C. A., 78, 123649 (1973).
- 641.** Dehydag, Brev. Fr. 1 166 940, 17 nov. 1958; C. Z., 1959, 13336.
- 642.** Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 295 (1935); C. Z., 1935, II, 2941; 11, 362 (1936); C. Z., 1936, II, 2317; 11, 586 (1936); C. Z., 1937, II, 1553; 12, 427 (1937); C. Z., 1938, I, 2157; 14, 19, 35 (1939); C. Z., 1939, II, 71;  
Y. Tsuzuki, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 35, 466 (1939); 36, 31 (1939).
- 643.** A. Einhorn, F. Hollandt, Ann., 301, 95 (1898); C. Z., 1898, II, 425;  
A. Einhorn, Brev. Ger. 105 346, 16 aug. 1898; C. Z., 1900, I, 270;  
A. Einhorn, H. Pfeiffer, Ber. deut. chem. Ges., 34, 1951 (1901);  
A. Einhorn, C. Mettler, idem., 35, 3632, 3647 (1902).
- 644.** E. L. Eliel, C. A. Lukach, J. Am. Chem. Soc., 79, 5286 (1957);  
E. L. Eliel, F. J. Birros, idem., 83, 3384 (1961).
- 645.** C. Schotten, Ber. deut. chem. Ges., 15, 1947 (1882); 16, 643 (1883); 17, 2544 (1884); 23, 3430 (1890);  
C. Schotten, J. Baum, idem., 17, 346 (1884);  
E. Baumann, idem., 19, 3213 (1886);  
L. v. Udránszky, E. Baumann, idem., 11, 1744 (1878).
- 646.** W. O. Emery, Ber. deut. chem. Ges., 11, 341 (1878);  
R. Meyer, A. Jugilewitsch, idem., 30, 706 (1897);  
J. U. Nef, Ann., 308, 264 (1899); C. Z., 1900, I, 931.
- 647.** J. W. Brühl, Ber. deut. chem. Ges., 35, 471 (1902);  
Hoffmann-La Roche & Co., Brev. Ger. 105 346 (Cl. Int.), 14 martie 1906; C. Z., 1906, I, 1307;  
Lassar-Cohn, J. Löwenstein, Ber. deut. chem. Ges., 41, 3330 (1908).

648. Lassar-Cohn, "Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Spezieller Teil", Fünfte Aufl., Leopold Voss, Leipzig, 1923, p. 152, 159-160.
649. A. Kivinen, in "The Chemistry of Acyl Halides", S. Patai (editor), Wiley-Interscience, New York, 1972, p.203-204.
650. J. Böseken, B. B. C. Felix, Ber. deut. Chem. Ges., 61, 1855 (1928).
651. A. Takeda, H. Hosisima, S. Torii, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1354 (1966).
652. R. E. Leech, J. K. Rose (Union Carbide), Brev. S.U.S. 2 996 517, 30 dec. 1957; C. A., 56, 1459 (1962).
653. T. Kikuchi, T. Aso, Y. Uno, Y. Hara (Nippon Chem. Ind. Co.), Brev. Jap. 76-127 078 (Cl. C07D317/30), 5 nov. 1976; C. A., 87, 68333 (1977).
654. L. Gattermann, "Die Praxis der Organischen Chemikerk", 41. Aufl., Th. Wieland (bearb.), Walter De Gruyter, Berlin, 1931, p.118; C. R. Hauser, B. E. Hudson, Jr., in "Organic Reactions", Vol. 1, R. Adams (editor), 5-th Printing, Wiley, New York, 1954, p.276-284.
655. J. Wentwig, H. Schnell (Bayer), Brev. S.U.S. 1 977 204 (Cl. 12q), 3 apr. 1958; C. Z., 1959, 1607.
656. H. Fikentscher, K. Herrle, W. Gerstner (DABF), Brev. S.U.S. 1 053 778 (Cl. 39b), 26 martie 1958; C. A., 45, 645 (1961).
657. O. Neunhoeffler, H. Neunhoeffler, Chem. Ber., 95, 742 (1962).
658. Chem. Werke Albert, Brev. Fr. 3 369 397 (Cl. C 7c), 14 aug. 1964; C. A., 62, 569 (1965).
659. V. Löcsei, T. Chirilă, C. Crunțelik, Rev. Roum. Chim., 11, 1111 (1966); Politehnic Timisoara, Ser. Chim., în ser. specială.
660. "Atlas of Spectral Data and Physical Constants of Organic Compounds", J. G. Grasselli, J. K. Stille (editors), 2nd ed., vol. 1, CRC Press, Cleveland, 1964, p.347.
661. J. Delmau, J. Luplan, Tetrahedron Lett., 1966, 13; C. A., 65, 7032 (1966).
662. E. L. Eliel, M. C. Knobler, J. Am. Chem. Soc., 88, 53 (1966).
663. Yu. Yu. Samitov, Z. I. Zil'man, V. G. Kiselev, Zhurn. Strukt. Khim., 10, 234 (1969); C. A., 71, 1411 (1970).
664. T. A. Crabb, R. F. Newton, Tetrahedron Lett., 1966, 13.

665. A. B. Foster, A. H. Haines, J. Homer, J. L. Kram, L. W. Thomas, J. Chem. Soc., 1961, 5005.
666. A. V. Bogatskii, Z. D. Bogatskaya, Yu. Yu. Samitov, N. A. Anreeva, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1968, 603; C. A., 70, 37741 (1969);  
O. S. Stepanova, A. S. Yavorskii, Yu. Yu. Samitov, Vop. Stereokhim., 1972, 114; C. A., 79, 41793 (1972).
667. A. V. Bogatskii, N. L. Garkovik, Zhurn. Obshch. Khim., 34, 3850 (1964); C. A., 62, 6476 (1965);  
A. V. Bogatskii, Yu. Yu. Samitov, N. L. Garkovik, N. A. Anrenati, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1967, 195; C. A., 67, 93497 (1967);  
Y. Fujiwara, S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1810 (1964); C. A., 61, 10206 (1964).
668. J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey, Chem. and Ind., 1958, 1228;  
N. Baggett, J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey, N. H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1960, 2971;  
B. Dobinson, A. B. Foster, idem, 1961, 2339;  
N. Baggett, M. A. Bukhari, A. B. Foster, N. H. Whiffen, T. Webber, idem, 1963, 4157;  
S. A. Barker, A. B. Foster, A. H. Haines, J. L. Kram, N. H. Whiffen, T. Webber, G. Zweifel, idem, 1963, 4157.
669. J. C. Jochims, Y. Kobayashi, Tetrahedron Lett., 1970, 2035.
70. R. R. Fraser, M. Kaufman, P. Moroni, G. Scott, Can. J. Chem., 47, 403 (1969).
71. A. B. Foster, M. H. Randall, J. L. Kram, J. Chem. Soc., 1965, 3388.
72. J. Gelas, D. Petrequin, Compt. rend., 273, 8 (1971).
73. J.-C. Duplan, J. Delmau, M. Paviot, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 4081.
74. E. L. Eliel, H. D. Banks, J. Am. Chem. Soc., 94, 1790 (1972); 94, 171 (1972).
75. M. B. Khaikina, Les., Bur. Deterocobins. Khim. (Kiev), 1966, 52; C. A., 62, 96918 (1968).
76. C. D. Hurd, E. M. Filichione, J. Am. Chem. Soc., 59, 1937 (1937);  
C. D. Hurd, C. C. Mack, E. M. Filichione, J. Am. Chem. Soc., 59, 1952 (1937).
77. A. Williamson, Ann., 71, 37 (1852); 31, 7 (1859).

678. N. Baggett, A. B. Foster, M. Stacey, Chem. and Ind., 1958 , 1229.
679. Org. Synth., coll. vol. 1, 25 (1948) ;  
idem , coll. vol. 2, 399 (1948).
680. D. Weichert, Plaste u. Kautschuk, 10 , 579 (1963).
681. H. Beduneau, Rev. Produits Chim., 57 , 445 (1954); 58 ,  
1 (1955) ;  
H.-J. Arpe, Chemiker Ztg., 97 , 53 (1973).
682. E. H. Immergut, H. F. Mark, în "Plasticization and  
Plasticizer Processes", N. A. J. Platzer (editor), American  
Chemical Society, Washington, 1965, p.1-26.
683. M. Banta, I. Cornea, M. Mateescu, "Adezivi sintetici  
moderni", Ed. Tehn., București, 1967, p.29-39.
684. A. Blaga, R. Vlădea, T. Chirilă, "Noi tipuri de solvenți  
în industria de pelicologene", comunicare la Sesiunea  
științifică dedicată celei de a XXX-a aniversări a eliberă-  
rii patriei și Congresului al XI-lea al P.C.R., Institutul  
Politehnic "Traian Vuia", Timișoara, iunie 1974.
685. T. H. Durrans, "Solvents", 8th Ed., Chapman and Hall,  
London, 1971, p.51, 254-260.
686. T. V. Chirilă, A. I. S. Blaga, R. F. Pape, St. Ferenczi,  
E. N. Korek (Intr. Chim. "Solventul"), Brev. R.S.R.  
65 389 (Cl. B01F1/00), 6 iul. 1975; apărut 10 martie 1979.
687. H. Sontag, Kunststoffe, 47 , 561 (1957).
688. K. Thinius, "Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher",  
2. Aufl., VEB Deut. Verlag f. Grundstoffind., Leipzig,  
1963, **a**: p.639-644, **b**: Teil I.
689. L. Bub, H. Steinbrink, W. Roh (Huels), Brev. R.F.G.  
957 125 (Cl. 12q, 25), 31 ian. 1957; C. A., 52 , 11416(1959).
690. M. Davidson, J. Denis, M. Hellin, F. Coussemant, Bull. soc.  
chim. France, 1964 , 1320 ;  
M. Hellin, M. Davidson, D. Lombroso, P. Giuliani, F. Cousse-  
mant, idem , 1964 , 2974 ;  
J. Gaillard, M. Hellin, F. Coussemant, idem , 1964 , 2987.
691. E. H. Pryde, D. E. Anders, M. H. Teeter, J. O. Cowan, J.  
J. Org. Chem., 25 , 618 (1960) ;  
E. H. Pryde, D. E. Anders (U.S. Dept. Agriculture), Brev.  
S.U.A. 3 112 329 (Cl. 260-406), 26 nov. 1963; C. A., 60 ,  
10938,14744 (1964).

- 692.** A. K. Doolittle, "The Technology of Solvents and Plasticizers", Wiley, New York, 1954, p.878-927 ;  
H. Gnam, W. Sommer, "Lösungsmittel und Weichmachungsmittel", Wissenschaftliche Verlag GmbH, Stuttgart, 1958, p.736-759 ;  
"Encyclopedia of PVC", vol. 1, L. T. Nass (editor), Marcel Dekker Inc., New York, 1976, cap. 10, 11.
- 693.** J. R. Darby, J. K. Sears, in "Encyclopedia of PVC", vol. 1, L. T. Nass (editor), Marcel Dekker Inc. , New York, 1976 , p. 452.
- 694.** J. B. Gilbert, J. J. Kipling, B. McNaney, J. H. Sherwood, Polymer , 3 , 1 (1962).
- 695.** R. Vîlcu, Al. Bîrhală, Studii Cerc. Chim., 19 , 647 (1971).
- 696.** C. A. Glover, in "Polymer Molecular Weights", Part I, P. E. Slade, Jr.(editor), Marcel Dekker Inc. , New York, 1975 , p. 142-159.
- 697.** V. C. Mehlenbacher, in "Organic Analysis", Mitchell-Kolthoff-Proskauer-Weissberger (editors), vol. I, Interscience, New York, 1953, p.20-26.
- 698.** R. T. Hall, W. E. Shaefer, in "Organic Analysis", Mitchell-Kolthoff-Proskauer-Weissberger (editors), vol. II, Interscience, New York, 1954, p.21-27.