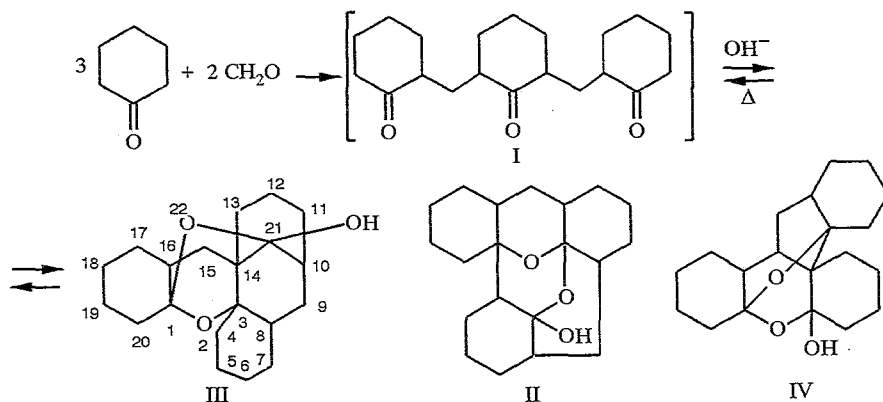


Т. И. Акимова, В. В. Нестеров, М. Ю. Антипин,  
В. И. Высоцкий

СТРУКТУРА «ДИМЕТИЛЕНТРИЦИКЛОГЕКСАНОНА»

Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура продукта конденсации в щелочной среде двух молекул формальдегида с тремя молекулами циклогексанона.

Продукт конденсации в щелочной среде двух молекул формальдегида с тремя молекулами циклогексанона («диметиленцентрициклогексанон») впервые получил и установил его состав (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>) М. Н. Тиличенко [1], который, изучив ИК спектр этого соединения, показал, что вещество не является трикетонном I, как это можно было ожидать исходя из предложенной им схемы дикетонной конденсации [2], поскольку в спектре отсутствует поглощение карбонильных групп, но имеется поглощение группы OH. На этом основании и по аналогии со свойствами ряда замещенных δ-бицикланов для соединения была предложена формула II и показано, что при нагревании выше температуры плавления оно дециклизуется в трикетон I, а последний при действии спиртового раствора щелочи количественно превращается в исходное соединение.



Более позднее исследование [3] позволило на основании анализа спектров <sup>13</sup>C ЯМР и изучения реакций промежуточных продуктов превращений «диметиленцентрициклогексанона» предложить для него структуру 21-гидрокси-2,22-диоксагексацикло[12,6,2,0<sup>1,16</sup>,0<sup>3,8</sup>,0<sup>3,14</sup>,0<sup>11,22</sup>]докозана (III).

Однако недавно [4] был описан продукт конденсации в щелочной среде циклогексанона с параформом, имеющий совпадающие с соединением III температуру плавления и спектр <sup>13</sup>C ЯМР, но для которого была предложена структура IV, отличающаяся от структуры III. Мы воспроизвели методику работы [4] и нашли, что полученное по ней вещество не обнаруживает депрессии температуры плавления при совместном плавлении с соединением III, а ИК и <sup>13</sup>C ЯМР спектры образцов совпадают. Чтобы устранить возникшее противоречие, мы обратились к рентгеноструктурному анализу, с помощью которого однозначно установлено строение соединения III. Общий вид молекулы показан на рис. 1, длины связей, валентные и торсионные углы приведены в табл. 1—3 соответственно.

Таблица 1

Длины связей ( $d$ ) в молекуле соединения III

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
O(1)—C(1)	1,415(2)	C(8)—C(9)	1,543(2)
O(1)—C(19)	1,462(2)	C(8)—C(19)	1,561(2)
O(2)—C(1)	1,436(2)	C(9)—C(10)	1,524(3)
O(2)—C(20)	1,443(2)	C(10)—C(11)	1,527(3)
O(3)—C(20)	1,404(2)	C(11)—C(12)	1,535(3)
C(1)—C(2)	1,511(2)	C(12)—C(13)	1,530(3)
C(1)—C(6)	1,523(2)	C(12)—C(20)	1,530(2)
C(2)—C(3)	1,525(3)	C(13)—C(14)	1,522(2)
C(3)—C(4)	1,514(4)	C(14)—C(15)	1,529(2)
C(4)—C(5)	1,522(4)	C(14)—C(19)	1,543(2)
C(5)—C(6)	1,530(2)	C(15)—C(16)	1,516(3)
C(6)—C(7)	1,534(3)	C(16)—C(17)	1,513(3)
C(7)—C(8)	1,542(2)	C(17)—C(18)	1,530(2)
C(8)—C(20)	1,532(2)	C(18)—C(19)	1,532(2)

Таблица 2

Валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения III

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C(1)—O(1)—C(19)	114,70(10)	C(10)—C(11)—C(12)	113,90(2)
C(1)—O(2)—C(20)	113,18(11)	C(13)—C(12)—C(20)	109,19(13)
O(1)—C(1)—O(2)	108,54(11)	C(13)—C(12)—C(11)	115,00(2)
O(1)—C(1)—C(2)	107,46(12)	C(20)—C(12)—C(11)	108,60(2)
O(2)—C(1)—C(2)	107,23(13)	C(14)—C(13)—C(12)	114,90(2)
O(1)—C(1)—C(6)	110,02(12)	C(13)—C(14)—C(15)	112,00(2)
O(2)—C(1)—C(6)	110,00(12)	C(13)—C(14)—C(19)	113,00(13)
C(2)—C(1)—C(6)	113,43(14)	C(15)—C(14)—C(19)	110,15(14)
C(1)—C(2)—C(3)	111,00(2)	C(16)—C(15)—C(14)	111,40(2)
C(4)—C(3)—C(2)	111,30(2)	C(17)—C(16)—C(15)	111,30(2)
C(3)—C(4)—C(5)	111,50(2)	C(16)—C(17)—C(18)	112,30(2)
C(4)—C(5)—C(6)	112,00(2)	C(17)—C(18)—C(19)	112,00(2)
C(1)—C(6)—C(5)	111,01(14)	O(1)—C(19)—C(18)	106,80(12)
C(1)—C(6)—C(7)	107,46(13)	O(1)—C(19)—C(14)	106,74(12)
C(5)—C(6)—C(7)	113,60(2)	C(18)—C(19)—C(14)	108,60(13)
C(6)—C(7)—C(8)	109,95(13)	O(1)—C(19)—C(8)	106,88(11)
C(20)—C(8)—C(7)	107,55(13)	C(18)—C(19)—C(8)	114,09(13)
C(20)—C(8)—C(9)	108,26(12)	C(14)—C(19)—C(8)	113,27(12)
C(7)—C(8)—C(9)	110,32(14)	O(3)—C(20)—O(2)	108,78(11)
C(20)—C(8)—C(19)	106,42(12)	O(3)—C(20)—C(12)	112,41(13)
C(7)—C(8)—C(19)	108,61(12)	O(2)—C(20)—C(12)	107,18(12)
C(9)—C(8)—C(19)	115,35(13)	O(3)—C(20)—C(8)	108,17(12)
C(10)—C(9)—C(8)	116,50(2)	O(2)—C(20)—C(8)	109,22(11)
C(9)—C(10)—C(11)	113,40(2)	C(12)—C(20)—C(8)	111,02(13)

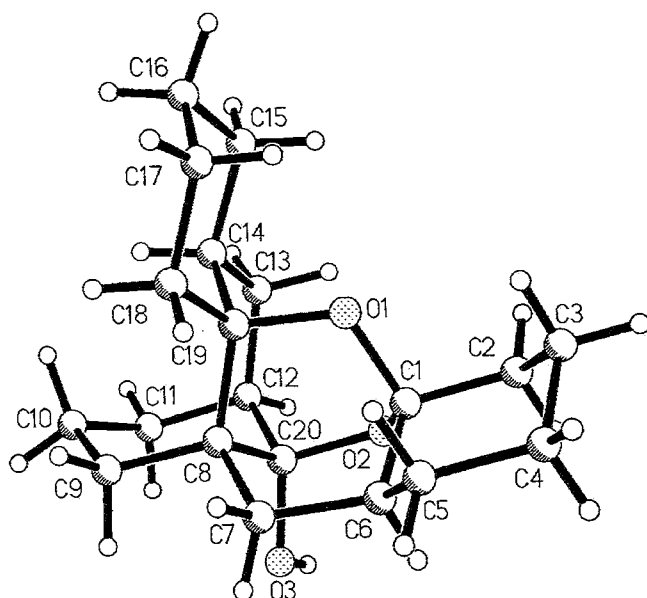


Рис. 1. Общий вид молекулы III

Как видно из рис. 1 и табл. 4, в молекуле вещества III тетрагидропирановые циклы находятся в конформации ванны, а циклогексановые имеют конформацию кресла. Геометрические параметры молекулы (длины связей и валентные углы) обычны [5].

В кристалле межмолекулярные водородные связи  $O(3) \cdots H(30) \cdots O(2)$  ( $2 - x, -y, 1 - z$ ) [ $O(3) \cdots O(2)$  2,823(2),  $O(3) - H(30)$  0,83(2),  $H(30) \cdots O(2)$  2,00(2) Å, угол  $O(3) - H(30) \cdots O(2)$  167(2)°] объединяют молекулы соединения III в димеры (рис. 2).

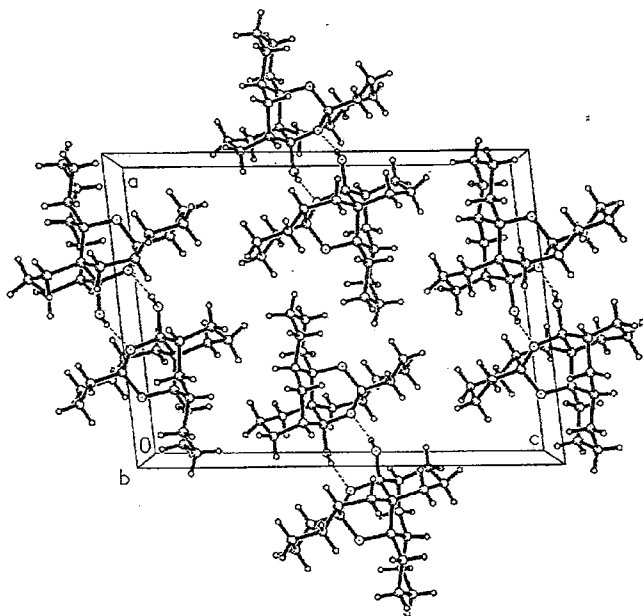


Рис. 2. Проекция  $ac$  кристаллической структуры III.  
Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи  $O \cdots H \cdots O$

Торсионные углы ( $\tau$ ) в соединении III

Угол	$\tau$ , град.	Угол	$\tau$ , град.
C(19)—O(1)—C(1)—O(2)	54,4(1)	C(16)—C(17)—C(18)—C(19)	54,0(2)
C(19)—O(1)—C(1)—C(2)	170,1(1)	C(1)—O(1)—C(19)—C(18)	129,7(1)
C(19)—O(1)—C(1)—C(6)	-66,0(1)	C(1)—O(1)—C(19)—C(14)	-114,3(1)
C(20)—O(2)—C(1)—C(2)	-63,2(1)	C(1)—O(1)—C(19)—C(8)	7,2(2)
C(20)—O(2)—C(1)—C(2)	-179,0(1)	C(17)—C(18)—C(19)—O(1)	58,4(2)
C(20)—O(2)—C(1)—C(6)	57,2(1)	C(17)—C(18)—C(19)—C(14)	-56,4(2)
O(1)—C(1)—C(2)—C(3)	68,1(2)	C(17)—C(18)—C(19)—C(8)	176,2(2)
O(2)—C(1)—C(2)—C(3)	-175,4(1)	C(13)—C(14)—C(19)—O(1)	70,1(2)
C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	-53,7(2)	C(15)—C(14)—C(19)—O(1)	56,0(2)
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	55,1(2)	C(13)—C(14)—C(19)—C(18)	-175,1(1)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	-56,2(2)	C(15)—C(14)—C(19)—C(18)	58,8(2)
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	55,0(2)	C(13)—C(14)—C(19)—C(8)	-47,3(2)
O(1)—C(1)—C(6)—C(5)	-68,2(2)	C(15)—C(14)—C(19)—C(8)	-173,4(1)
O(2)—C(1)—C(6)—C(5)	172,3(1)	C(20)—C(8)—C(19)—O(1)	-61,0(1)
C(2)—C(1)—C(6)—C(5)	-52,2(2)	C(7)—C(8)—C(19)—O(1)	54,5(1)
O(1)—C(1)—C(6)—C(7)	56,6(1)	C(9)—C(8)—C(19)—O(1)	178,9(1)
O(2)—C(1)—C(6)—C(7)	-62,9(1)	C(20)—C(8)—C(19)—C(18)	-178,8(1)
C(2)—C(1)—C(6)—C(7)	177,0(1)	C(7)—C(8)—C(19)—C(18)	-63,3(2)
C(4)—C(5)—C(6)—C(1)	52,2(2)	C(9)—C(8)—C(19)—C(18)	61,1(2)
C(4)—C(5)—C(6)—C(7)	-173,4(2)	C(20)—C(8)—C(19)—C(14)	56,2(2)
C(1)—C(6)—C(7)—C(8)	5,5(2)	C(7)—C(8)—C(19)—C(14)	171,8(1)
C(5)—C(6)—C(7)—C(8)	128,7(2)	C(9)—C(8)—C(19)—C(14)	-63,8(2)
C(6)—C(7)—C(8)—C(20)	54,1(2)	C(1)—O(2)—C(20)—O(3)	-111,3(1)
C(6)—C(7)—C(8)—C(9)	171,9(1)	C(1)—O(2)—C(20)—C(12)	126,9(1)
C(6)—C(7)—C(8)—C(19)	-60,7(2)	C(1)—O(2)—C(20)—C(8)	6,6(1)
C(20)—C(8)—C(9)—C(10)	-49,2(2)	C(13)—C(12)—C(20)—O(3)	-176,4(1)
C(7)—C(8)—C(9)—C(10)	-166,7(1)	C(11)—C(12)—C(20)—O(3)	57,6(2)
C(19)—C(8)—C(9)—C(10)	69,8(2)	C(13)—C(12)—C(20)—O(2)	-56,9(2)
C(8)—C(9)—C(10)—C(11)	41,7(2)	C(11)—C(12)—C(20)—O(2)	177,1(1)
C(9)—C(10)—C(11)—C(12)	-43,8(3)	C(13)—C(12)—C(20)—C(8)	62,3(2)
C(10)—C(11)—C(12)—C(13)	-68,1(2)	C(11)—C(12)—C(20)—C(8)	-63,7(2)
C(10)—C(11)—C(12)—C(20)	54,5(2)	C(7)—C(8)—C(20)—O(3)	55,6(2)
C(20)—C(12)—C(13)—C(14)	-51,2(2)	C(9)—C(8)—C(20)—O(3)	-63,5(2)
C(11)—C(12)—C(13)—C(14)	71,1(2)	C(19)—C(8)—C(20)—O(3)	171,9(1)
C(12)—C(13)—C(14)—C(15)	169,5(1)	C(7)—C(8)—C(20)—O(2)	-62,6(1)
C(12)—C(13)—C(14)—C(19)	44,4(2)	C(9)—C(8)—C(20)—O(2)	178,2(1)
C(13)—C(14)—C(15)—C(16)	174,1(1)	C(19)—C(8)—C(20)—O(2)	53,6(1)
C(19)—C(14)—C(15)—C(16)	-59,2(2)	C(7)—C(8)—C(20)—C(12)	179,4(1)
C(14)—C(15)—C(16)—C(17)	55,3(2)	C(9)—C(8)—C(20)—C(12)	60,2(2)
C(15)—C(16)—C(17)—C(18)	-52,4(2)	C(19)—C(8)—C(20)—C(12)	-64,3(1)

Координаты ( $\times 10^4$ ) и изотропные эквивалентные  
(для H — изотропные) тепловые параметры атомов в соединении III

Атом	x	y	z	U
O(1)	7044(1)	2066(1)	4961(1)	30(1)
O(2)	8686(1)	895(1)	4877(1)	31(1)
O(3)	10119(1)	1957(2)	5636(1)	41(1)
C(1)	7911(1)	2116(2)	4538(1)	30(1)
C(2)	7559(1)	1401(3)	3759(1)	44(1)
C(3)	6796(2)	2697(3)	3329(1)	58(1)
C(4)	7251(2)	4577(4)	3296(1)	75(1)
C(5)	7592(2)	5305(3)	4082(1)	59(1)
C(6)	8349(1)	4026(2)	4535(1)	38(1)
C(7)	8615(1)	4601(2)	5360(1)	40(1)
C(8)	8450(1)	3001(2)	5889(1)	31(1)
C(9)	8863(1)	3477(3)	6709(1)	49(1)
C(10)	8981(2)	1913(3)	7268(1)	59(1)
C(11)	9436(2)	212(3)	6945(1)	57(1)
C(12)	8970(1)	-249(2)	6139(1)	39(1)
C(13)	7831(1)	-842(2)	6068(1)	43(1)
C(14)	7058(1)	658(2)	6184(1)	37(1)
C(15)	5936(1)	61(3)	5964(1)	48(1)
C(16)	5171(1)	1497(3)	6158(1)	58(1)
C(17)	5391(1)	3291(3)	5799(1)	52(1)
C(18)	6524(1)	3878(3)	5977(1)	42(1)
C(19)	7285(1)	2421(2)	5768(1)	29(1)
C(20)	9081(1)	1401(2)	5636(1)	31(1)
H(30)	10451(15)	1029(26)	5547(10)	46(5)
H(21)	7271(15)	155(29)	3822(11)	57(6)
H(22)	8155(15)	1336(24)	3496(10)	45(5)
H(31)	6578(16)	2187(27)	2819(13)	64(6)
H(32)	6171(17)	2798(27)	3587(11)	57(6)
H(41)	6756(19)	5470(33)	3036(13)	80(7)
H(42)	7868(19)	4490(31)	3009(14)	77(7)
H(51)	7880(18)	6488(32)	4075(12)	73(7)
H(52)	6960(17)	5446(27)	4367(12)	58(6)
H(61)	8982(14)	3946(22)	4288(9)	37(4)
H(71)	8195(16)	5671(27)	5490(11)	58(6)
H(72)	9322(15)	5003(26)	5461(10)	48(5)
H(91)	8443(16)	4462(29)	6882(12)	64(6)
H(92)	9559(16)	4003(27)	6670(11)	60(6)
H(101)	9461(17)	2262(28)	7709(13)	65(6)
H(102)	8306(16)	1603(25)	7473(10)	51(5)
H(111)	9358(17)	-813(31)	7286(13)	70(7)
H(112)	10165(18)	375(29)	6941(12)	63(6)
H(12)	9347(13)	-1256(24)	5957(9)	41(5)
H(131)	7742(16)	-1856(28)	6417(11)	59(6)
H(132)	7635(15)	-1422(26)	5540(12)	56(5)
H(14)	7077(14)	1009(24)	6700(11)	46(5)
H(151)	5831(16)	-1146(29)	6196(11)	60(6)
H(152)	5858(14)	-253(27)	5424(12)	54(5)
H(161)	4481(17)	1079(27)	5981(11)	60(6)
H(162)	5227(17)	1613(29)	6708(13)	69(6)
H(171)	4978(17)	4333(31)	5944(12)	69(6)
H(172)	5230(15)	3156(26)	5263(12)	57(6)
H(181)	6630(14)	5069(28)	5716(11)	51(5)
H(182)	6651(15)	4127(26)	6522(12)	55(6)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Бесцветные кристаллы соединения III ( $C_{20}H_{30}O_3$ ) моноклинные, при 25 °C:  $a = 12,936(6)$ ,  $b = 7,400(4)$ ,  $c = 17,807(9)$  Å,  $\beta = 95,96(4)^\circ$ ,  $V = 1696(2)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1,247$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пространственная группа P2(1)/п. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3471 отражения измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/Pc (МОК $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ ). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы объективно в разностном Фурье-синтезе и уточнены в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости  $R^1 = 0,043$  по 2436 независимым отражениям. Все расчеты проведены по программам SHELXTL PLUS и SHELXL-93. Координаты и изотропные (для неводородных атомов — эквивалентные) температурные параметры атомов приведены в табл. 4.

*Рентгеноструктурное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 97-03-33783 и 96-15-97367).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тиличенко М. Н. // Научный ежегодник Саратов. ун-та. — 1954. — С. 500.
2. Тиличенко М. Н. // ЖОрХ. — 1966. — Т. 2. — С. 1615.
3. Акимова Т. И., Косенко С. В., Тиличенко М. Н. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 2553.
4. Федотова О. В., Капитонова Е. В., Решетов П. В., Цимбаленко Д. А. // ХГС. — 1997. — № 7. — С. 887.
5. Allen F. H., Kennard O., Watson D. C., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. 51.

Дальневосточный государственный  
университет, Владивосток 690600, Россия  
e-mail: vlad@chem.dvgu.ru

Поступило в редакцию 02.07.98

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Москва 117813, Россия

---