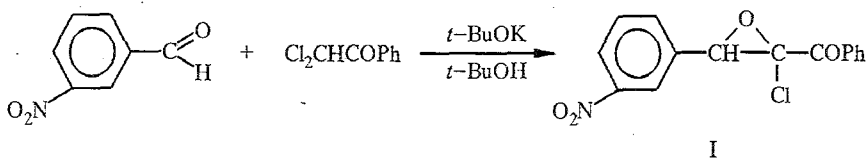


И. А. Литвинов, В. А. Мамедов, О. Н. Катаева

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1-ФЕНИЛ-2-ХЛОР-3-(*мета*-НИТРОФЕНИЛ)-2,3-ЭПОКСИПРОПАНОНА

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение 1-фенил-2-хлор-3-(*м*-нитрофенил)-2,3-эпоксипропанона, полученного при взаимодействии фенацилдихлорида с *м*-нитробензальдегидом в условиях реакции Дарзана. Объемистые *м*-нитрофенильный и бензоильный заместители расположены в *транс*-положении по отношению к хлорэпоксидному фрагменту. Показано, что стабилизация хлорэпоксидного фрагмента обусловлена введением *м*-нитрофенильного заместителя.

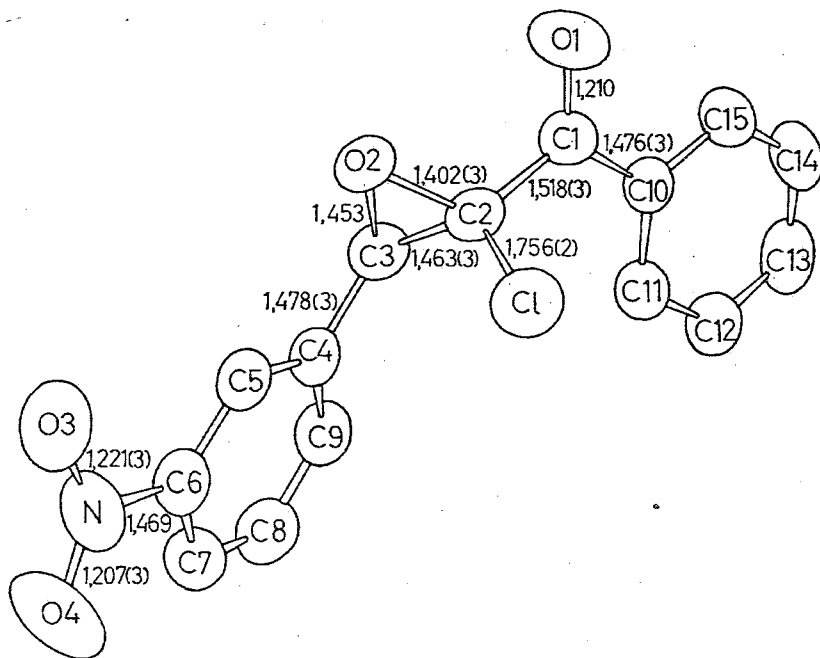
Ранее нами показано [1], что карбанион типа $\text{Cl}_2\text{C}^-\text{COPh}$, генерируемый *in situ* из фенацилдихлорида в условиях реакции Дарзана, при взаимодействии с *м*-нитробензальдегидом образует 1-фенил-2-хлор-3-(*м*-нитрофенил)-2,3-эпоксипропанон (I).



В большинстве случаев структура α -хлорэпоксидов из-за их нестабильности устанавливается на основе строения полученных изомеров [2] или продуктов превращения [3]. Следует отметить, что в некоторых случаях α -хлорэпоксиды и их изомеры — α -хлоркетоны — взаимодействуют с одним и тем же реагентом, дают один и тот же продукт [4], а в других случаях результаты реакций различаются [5]. В отсутствие модельных структур применение спектроскопических (ИК, ЯМР) методов также не обеспечивает однозначный выбор между возможными изомерными структурами, которые могли бы образоваться при одних и тех же условиях [6]. Поэтому установление структуры α -хлорэпоксидов этими методами не всегда может быть однозначно. Нами были получены стабильные кристаллы соединения I, его молекулярную и пространственную структуру удалось установить методом рентгеноструктурного анализа.

Геометрия молекулы I показана на рисунке. Следует обратить внимание на искажение геометрии оксиранового кольца: длины связей $\text{C}(2)-\text{O}(2)$ (1,402(3)) и $\text{C}(3)-\text{O}(2)$ (1,453(3) Å) заметно различаются. Обычное (среднестатистическое) значение длины связи $\text{C}-\text{O}$ в оксирановом кольце равно 1,446(11) Å [6] и варьирует в пределах 1,438...1,456 Å [6]. К сожалению, из 498 кристаллических структур, содержащих оксирановые циклы, не было соединений с α -хлорэпоксидным фрагментом, и мы не можем сравнить полученные нами результаты. По-видимому, сильные электроакцепторные заместители при атоме $\text{C}(2)$ в молекуле I приводят к перераспределению электронной плотности в эпоксидном кольце, что проявляется в сильном укорочении связи $\text{C}(2)-\text{O}(3)$. В свою очередь сильный электроакцепторный заместитель при атоме $\text{C}(3)$ несколько ослабляет влияние заместителей при атоме $\text{C}(2)$ и стабилизирует обычно неустойчивый α -хлорэпоксидный фрагмент.

Следует отметить, что замена *м*-нитрофенильной группы в соединении I на менее электроакцепторную — *п*-хлорфенильную, *п*-бромфенильную или фенильную — приводит к изомеризации продукта с разрывом



Геометрия молекулы I и длины связей в ней (d , Å). Атомы H не показаны

эпоксидного кольца (к α -хлоркетонам) [1]. Длина связи $C(2)-Cl$ (1,756(2) Å) совпадает с найденной в структурах, содержащих хлорзамещенные циклопропильные группы (средняя 1,755(11) Å [6]). Длина связи $C(2)-C(3)$ (1,463(3) Å) в молекуле I также совпадает с найденной в оксирановых циклах (средняя 1,466(15) Å [6]).

Геометрия бензоильного и *m*-нитрофенильного заместителей обычная.

В кристалле I наблюдаются короткие межмолекулярные контакты атома $C(3)$ и $O(2)'$ ($3/2-x, y-1/2, 1/2-z$): $C(3)\dots O(2)'$ 3,279(3) Å, $C(3)-H(3)$ 0,97(2) Å, $H(3)\dots O(2)'$ 2,43(2) Å, угол $C(3)-H(3)\dots O(2)'$ 146(1)°. Эти расстояния удовлетворяют критериям водородной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы I, $C_{15}H_{10}NO_4Cl$, $T_{пл}$ 117...118,5 °C, моноклинные. При 20 °C $a = 10,564(2)$, $b = 8,170(2)$, $c = 15,909(4)$ Å, $\beta = 91,04(2)^\circ$, $Z = 4$, $d_{в\check{y}ч} = 1,47$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$.

Параметры ячейки и интенсивности 3092 отражений, 1511 из которых с $F^2 \geq 3\sigma$, измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре с К-геометрией ENERAF-NONIUS CAD-4 (МоК α , графитовый монохроматор. $\omega(5/3\theta)$ -сканирование, $\theta < 27^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по программе NUTAN и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении. Все атомы водорода выявлены из разностного ряда и уточнены изотропно в заключительных циклах. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0315$, $R_w = 0,0451$ по 1511 отражениям с $F^2 \geq 3\sigma$. Все расчеты проведены на ЭВМ PDP-11/23 по программам комплекса SDP.

Координаты атомов приведены в табл. 1, геометрия молекулы и длины связей в ней показаны на рисунке. Валентные углы приведены в табл. 2.

Таблица 1

Координаты атомов структуры I, эквивалентные изотропные температурные факторы неводородных атомов*² и изотропные температурные факторы атомов H ($B_{\text{изо}}$, Å²)

Атом	X	Y	Z	B
Cl	0,64106(6)	0,16727(8)	0,04448(4)	4,58(1)
O(1)	0,4518(2)	0,1379(2)	0,2163(1)	6,68(5)
O(2)	0,7033(1)	0,2363(2)	0,2045(1)	4,13(3)
O(3)	1,0693(2)	0,5155(2)	0,0817(1)	6,52(5)
O(4)	1,1991(2)	0,3846(3)	0,0052(2)	8,82(6)
N	1,1142(2)	0,3884(3)	0,0549(2)	5,39(5)
C(1)	0,5237(2)	0,0474(3)	0,1805(1)	3,79(5)
C(2)	0,6488(2)	0,1172(2)	0,1518(1)	3,37(4)
C(3)	0,7710(2)	0,0833(3)	0,1930(1)	3,51(4)
C(4)	0,8943(2)	0,0895(3)	0,1508(1)	3,37(4)
C(5)	0,9439(2)	0,2357(3)	0,1210(1)	3,54(4)
C(6)	1,0603(2)	0,2335(3)	0,0846(1)	3,96(5)
C(7)	1,1292(2)	0,0916(3)	0,0744(2)	4,64(5)
C(8)	1,0801(2)	-0,0528(3)	0,1036(2)	4,61(5)
C(9)	0,9638(2)	-0,0538(3)	0,1423(2)	4,01(5)
C(10)	0,4964(2)	-0,1271(3)	0,1640(1)	3,34(4)
C(11)	0,5816(2)	-0,2293(3)	0,1252(1)	3,65(4)
C(12)	0,5523(4)	-0,3929(3)	0,1120(2)	4,33(5)
C(13)	0,4379(2)	-0,4527(3)	0,1387(2)	5,08(6)
C(14)	0,3818(2)	-0,35623(3)	0,1770(2)	4,95(6)
C(15)	0,3814(2)	-0,1907(3)	0,1906(2)	4,14(5)
H(3)	0,769(2)	0,013(2)	0,242(1)	3,7(4)*
H(5)	0,899(2)	0,327(2)	0,126(1)	3,8(5)*
H(7)	1,209(2)	0,097(3)	0,046(2)	5,9(6)*
H(8)	1,123(2)	-0,151(2)	0,096(1)	4,5(5)*
H(9)	0,928(2)	-0,153(2)	0,162(1)	4,1(5)*
H(11)	0,660(2)	-0,192(2)	0,110(1)	3,4(4)*
H(12)	0,610(2)	-0,458(3)	0,080(2)	5,5(6)*
H(13)	0,419(2)	-0,552(3)	0,130(2)	6,4(6)*
H(14)	0,271(2)	-0,388(3)	0,196(2)	6,5(7)*
H(15)	0,325(2)	-0,122(2)	0,220(1)	4,8(5)*

* Атомы уточнялись изотропно.

*2

$$B_{\text{изо}}^{\text{эке}} = 4/3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (a_i a_j) B(i, j) (\text{Å}^2).$$

Таблица 2

Валентные углы ω (град.)

Угол	ω	Угол	ω
C(2)O(2)C(3)	61,6(1)	O(2)C(2)C(1)	115,6(2)
O(1)C(1)C(2)	118,0(2)	O(2)C(2)C(3)	60,9(1)
O(1)C(1)C(10)	123,4(2)	C(1)C(2)C(3)	124,0(2)
C(2)C(1)C(10)	118,5(2)	O(2)C(3)C(3)	57,5(1)
ClC(2)O(2)	115,5(2)	O(2)C(3)C(4)	117,9(2)
ClC(2)C(1)	110,8(2)	C(2)C(3)C(4)	124,5(2)
ClC(2)C(3)	120,4(2)		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов В. А., Полушина В. Л., Мерцалова Ф. Ф., Нуретдинов И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 1. — С. 204.
2. Tsuboi S., Furutani H., Takeda A. // Synthesis. — 1987. — N 3. — P. 292.
3. Catsoulacos P., Camoutsis Ch. // J. Heterocycl. Chem. — 1981. — Vol. 18. — P. 1485.
4. Catsoulacos P., Kallias D. // J. Heterocycl. Chem. — 1979. — Vol. 16. — P. 763.
5. Gasteiger J., Herzig Ch. // Tetrah. Lett. — 1980. — Vol. 21. — P. 2687.
6. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. 1—19.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного
центра РАН, Казань 420083

Поступило в редакцию 05.05.94