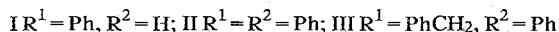
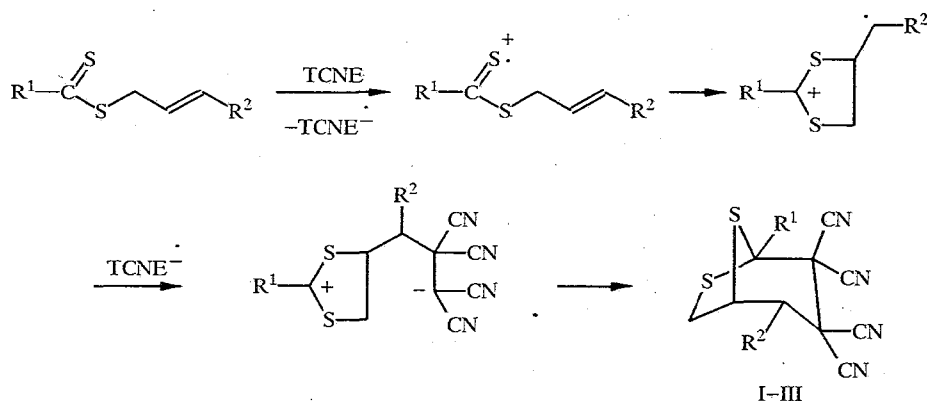


И. В. Магедов, С. Ю. Шапакин, В. Н. Дрозд, А. С. Бацанов,
Д. С. Юфит, Ю. Т. Стручков

**2,2,3,3-ТЕТРАЦИАНО-7,8-ДИТИАБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАНЫ:
СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

При взаимодействии аллиловых и циннамиловых эфиров дитиокарбоновых кислот с тетрацианоэтиленом образуются 2,2,3,3-тетрациано-7,8-дитиабицикло[3.2.1]октаны, строение которых определено комплексом физико-химических методов, включая рентгеноструктурное исследование.

Недавно нами была обнаружена новая реакция аллиловых эфиров дитиокарбоновых кислот с тетрацианоэтиленом (TCNE), приводящая к образованию 2,2,3,3-тетрациано-7,8-дитиабицикло[3.2.1]октанов [1].



Структура реперных соединений I—III однозначно определена на основании данных рентгеноструктурных исследований, о чем сообщается в данной статье. Изучение структуры этих соединений другими расчетными и физико-химическими методами, в частности методом молекулярной механики и спектральными методами, особенно с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, позволяет использовать полученные данные для определения строения и конформаций других соединений этого класса.

Общий вид молекул I—III показан на рис. 1—3, длины связей и валентные углы (экспериментальные и рассчитанные по методу молекулярной механики) приведены в табл. 1 и 2.

Шестиленный тиациклогексановый цикл в 7,8-дитиабицикло[3.2.1]октановом каркасе молекул I—III имеет конформацию несимметричного кресла с перегибом от выполняющейся с точностью 0,01 Å плоскости C(1)C(2)C(4)C(5) по линиям C(1)...C(5) и C(2)...C(4) на 63, 64, 64,4° и 39,9, 45, 40,4° соответственно, причем цианогруппы C(9)N(9) и C(12)N(12) находятся в экваториальных, а C(10)N(10) и C(11)N(11) — в аксиальных положениях.

Пятиленный цикл имеет конформацию, промежуточную между конвертом с отгибом атома S(8) и полукреслом: атомы S(8) и C(5) отклоняются от плоскости остальных трех атомов C(1)S(7)C(6) на 0,796 и -0,214 Å, 0,86 и -0,20 Å, 0,735 и -0,292 Å соответственно для молекул I—III.

Длины связей (Å) в структурах I—III

Связь	Эксперимент			Расчет		
	I	II	III	I	II	III
S(7)—C(1)	1,826(2)	1,817(4)	1,811(2)	1,833	1,828	1,833
S(7)—C(6)	1,832(3)	1,822(4)	1,817(3)	1,825	1,822	1,825
S(8)—C(1)	1,813(2)	1,814(4)	1,803(2)	1,832	1,829	1,832
S(8)—C(5)	1,819(3)	1,823(3)	1,818(2)	1,821	1,829	1,832
N(9)—C(9)	1,134(3)	1,138(6)	1,130(3)	1,166	1,166	1,166
N(10)—C(10)	1,135(3)	1,125(5)	1,132(2)	1,166	1,166	1,166
N(11)—C(11)	1,133(3)	1,123(5)	1,130(3)	1,166	1,166	1,166
N(12)—C(12)	1,133(3)	1,138(6)	1,132(3)	1,165	1,166	1,166
C(1)—C(2)	1,607(3)	1,610(6)	1,585(3)	1,566	1,564	1,568
C(1)—C(13)	1,516(3)	1,528(5)	—	1,523	1,524	—
C(1)—C(25)	—	—	1,545(3)	—	—	1,550
C(2)—C(3)	1,603(3)	1,599(4)	1,604(2)	1,572	1,576	1,582
C(2)—C(9)	1,483(3)	1,479(5)	1,483(3)	1,489	1,490	1,487
C(2)—C(10)	1,483(3)	1,482(5)	1,481(2)	1,489	1,487	1,491
C(3)—C(4)	1,557(3)	1,568(5)	1,571(3)	1,546	1,550	1,551
C(3)—C(11)	1,493(3)	1,506(5)	1,481(2)	1,488	1,485	1,487
C(3)—C(12)	1,492(3)	1,484(5)	1,481(3)	1,490	1,489	1,491
C(4)—C(5)	1,531(3)	1,537(5)	1,532(3)	1,542	1,548	1,550
C(4)—C(19)	—	1,520(4)	1,525(2)	—	1,523	1,522
C(5)—C(6)	1,515(4)	1,532(5)	1,519(3)	1,537	1,538	1,542
C(13)—C(14)	1,396(3)	1,387(6)	1,370(3)	—	—	—
C(13)—C(18)	1,396(3)	1,399(6)	1,371(3)	—	—	—
C(13)—C(25)	—	—	1,506(3)	—	—	1,511
C(14)—C(15)	1,380(4)	1,390(6)	1,387(5)	—	—	—
C(15)—C(16)	1,375(4)	1,375(7)	1,355(5)	—	—	—
C(16)—C(17)	1,381(4)	1,364(8)	1,350(5)	—	—	—
C(17)—C(18)	1,383(3)	1,403(6)	1,375(4)	—	—	—
C(19)—C(20)	—	1,386(6)	1,380(3)	—	—	—
C(19)—C(24)	—	1,381(6)	1,372(3)	—	—	—
C(20)—C(21)	—	1,387(6)	1,386(3)	—	—	—
C(21)—C(22)	—	1,356(8)	1,360(3)	—	—	—
C(22)—C(23)	—	1,382(7)	1,358(4)	—	—	—
C(23)—C(24)	—	1,383(6)	1,384(3)	—	—	—

Поэтому конформация семичленного цикла может быть описана как искаженная ванна с перегибом по линиям C(1)...C(5) и C(2)...C(4).

Очень важным следствием рентгеноструктурного исследования явилось установление конфигурации расположения заместителя (фенила) в положении 4 соединений II и III: в общем-то, как и следовало ожидать, он занимает наиболее выгодное экваториальное положение в триаццлогексановом цикле и, следовательно, имеет *эндо*-конфигурацию.

Длины связей C(1)—S(8) и C(5)—S(8) в бицикле I близки к стандартному значению 1,817 Å для связей типа S—C(sp³) [2], тогда как связи C(1)—S(7) и C(6)—S(7) несколько удлинены. Подобное неравенство для таких связей не является необычным в каркасных соединениях и наблюдалось, например, в производных 3,6,7-триабицикло[2.2.1]гептана [3], 7-тиа-2,3,8-триабицикло[3.2.1]октана [4] и 6,8-диокса-3-тиабицикло[3.2.1]октана [5]. С другой стороны, в структуре II длины этих связей более выравнены и их

Валентные углы (град) в молекулах I—III

Угол	Эксперимент			Расчет		
	I	II	III	I	II	III
C(1)—S(7)—C(6)	96,3(1)	95,6(2)	96,2(1)	98,3	98,2	97,2
C(1)—S(8)—C(5)	90,2(1)	90,2(2)	90,1(1)	92,0	92,4	91,8
S(7)—C(1)—S(8)	106,6(1)	106,8(2)	107,3(1)	102,9	101,9	103,9
S(7)—C(1)—C(2)	107,7(1)	109,4(2)	108,2(1)	110,7	111,1	109,3
S(8)—C(1)—C(2)	109,0(1)	107,7(2)	108,4(1)	109,6	109,9	109,6
S(7)—C(1)—C(13)	112,5(1)	110,9(2)		111,3	110,8	
S(8)—C(1)—C(13)	110,8(1)	112,7(3)		110,9	111,8	
C(2)—C(1)—C(13)	110,0(2)	109,2(3)		111,2	111,1	
S(7)—C(1)—C(25)			111,2(1)			107,6
S(8)—C(1)—C(25)			112,1(1)			110,7
C(2)—C(1)—C(25)			109,5(2)			115,1
C(1)—C(2)—C(3)	113,7(1)	113,4(3)	114,0(2)	115,0	115,4	115,2
C(1)—C(2)—C(9)	109,8(2)	111,5(3)	109,7(1)	109,9	108,1	109,7
C(3)—C(2)—C(9)	108,0(2)	106,8(3)	108,5(1)	109,2	109,1	109,1
C(1)—C(2)—C(10)	108,7(2)	107,9(3)	108,9(1)	108,3	109,7	109,0
C(3)—C(2)—C(10)	108,2(2)	108,7(3)	108,0(1)	109,0	109,3	107,4
C(9)—C(2)—C(10)	108,3(2)	108,4(3)	107,6(2)	104,9	104,7	105,9
C(2)—C(3)—C(4)	112,9(2)	112,4(3)	112,9(2)	113,3	112,3	111,5
C(2)—C(3)—C(11)	112,0(2)	111,9(3)	112,2(1)	112,7	111,8	113,5
C(4)—C(3)—C(11)	110,4(2)	112,0(3)	111,3(2)	108,7	111,2	111,1
C(2)—C(3)—C(12)	108,6(2)	106,6(3)	107,0(2)	110,8	109,9	109,9
C(4)—C(3)—C(12)	108,7(2)	109,8(3)	107,9(1)	107,5	108,0	108,2
C(11)—C(3)—C(12)	103,8(2)	103,5(3)	105,1(2)	103,1	103,1	102,7
C(3)—C(4)—C(5)	114,4(2)	111,2(3)	112,9(1)	117,0	115,7	115,6
C(3)—C(4)—C(19)		111,5(3)	111,7(2)		113,4	112,8
C(5)—C(4)—C(19)		116,3(3)	116,3(2)		114,2	115,0
S(8)—C(5)—C(4)	109,9(2)	109,4(3)	109,3(1)	107,4	107,0	106,4
S(8)—C(5)—C(6)	106,7(2)	104,9(2)	105,2(1)	106,0	103,2	103,5
C(4)—C(5)—C(6)	116,1(2)	119,1(3)	119,4(2)	114,7	118,2	118,5
S(7)—C(6)—C(5)	109,3(2)	110,7(3)	109,4(2)	109,4	110,1	110,4
N(9)—C(9)—C(2)	178,2(2)	175,7(4)	179,1(2)	179,0	179,0	179,6
N(10)—C(10)—C(2)	179,7(3)	179,0(4)	179,1(2)	178,6	178,3	177,3
N(11)—C(11)—C(3)	171,3(2)	171,4(4)	171,6(2)	178,2	179,4	178,6
N(12)—C(12)—C(3)	178,3(2)	178,0(4)	177,5(2)	179,3	179,1	179,3
C(1)—C(13)—C(14)	121,2(2)	120,5(3)				
C(1)—C(13)—C(18)	120,8(2)	120,2(3)				
C(14)—C(13)—C(18)	118,0(2)	119,3(3)	118,3(2)			
C(14)—C(13)—C(25)			121,0(2)			
C(18)—C(13)—C(25)			120,7(2)			
C(13)—C(14)—C(15)	120,5(2)	120,5(4)	120,3(2)			
C(14)—C(15)—C(16)	120,8(2)	120,2(5)	120,1(3)			
C(15)—C(16)—C(17)	119,7(2)	119,9(4)	120,1(3)			
C(16)—C(17)—C(18)	119,9(2)	121,2(5)	120,1(3)			
C(13)—C(18)—C(17)	121,1(2)	118,8(4)	121,0(2)			
C(4)—C(19)—C(20)		123,8(3)	124,7(2)			
C(4)—C(19)—C(24)		119,1(3)	117,6(2)			
C(20)—C(19)—C(24)		117,1(3)	117,7(2)			
C(19)—C(20)—C(21)		121,1(5)	120,9(2)			
C(20)—C(21)—C(22)		120,9(5)	120,4(2)			
C(21)—C(22)—C(23)		119,2(4)	119,3(2)			
C(22)—C(23)—C(24)		119,8(5)	120,7(2)			
C(19)—C(24)—C(23)		121,9(4)	121,0(2)			
C(1)—C(25)—C(13)			114,5(2)			117,5

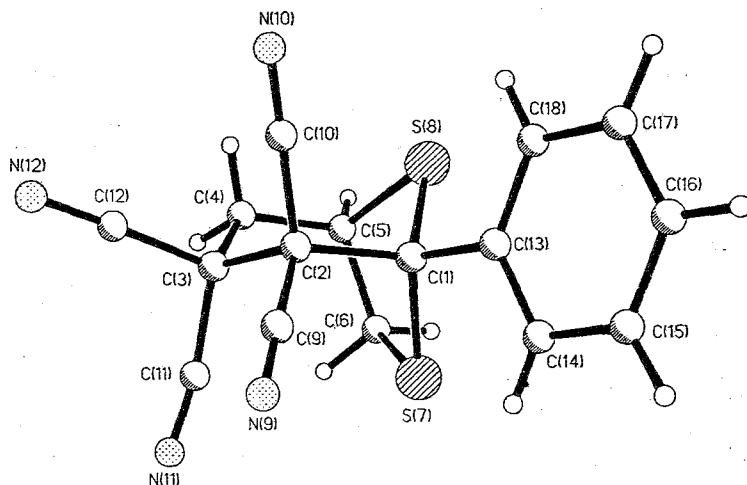


Рис. 1. Строение молекулы 1-фенил-2,2,3,3-тетрациано-7,8-дитиабигцикло[3.2.1]октана (I)

среднее значение (1,817 Å) практически совпадает со стандартным; наоборот, в структуре III укорочены связи $C(1)-S(7)$ и $C(1)-S(8)$.

Длины связей $C-C$ в каркасе, в соответствии с обычной закономерностью [2], увеличиваются симбатно числу заместителей. Значительное удлинение связей $C(1)-C(2)$ [1,607(3) и 1,610(6) Å] в бициклах I и II по сравнению со средней длиной связи между третичными атомами углерода (1,588 Å) [2] может быть связано не только со стерическим отталкиванием заместителей у атомов $C(1)$, $C(2)$ и $C(3)$, но и обусловлено электроноакцепторным характером цианогрупп и эффективным смещением электронной плотности со связей $C(sp^3)-C(sp^3)$ на связи $C(sp^3)-CN$, кратность которой повышена. Очевидно, такое перераспределение электронной плотности приводит к тому, что в ИК спектрах не наблюдаются полосы поглощения в области $2150...2300\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания связей $C\equiv N$. Однако, вероятно, не только электронные, но и стерические факторы способствуют укорочению связи $C(1)-C(2)$ [1,585(3) Å] в бицикле III по

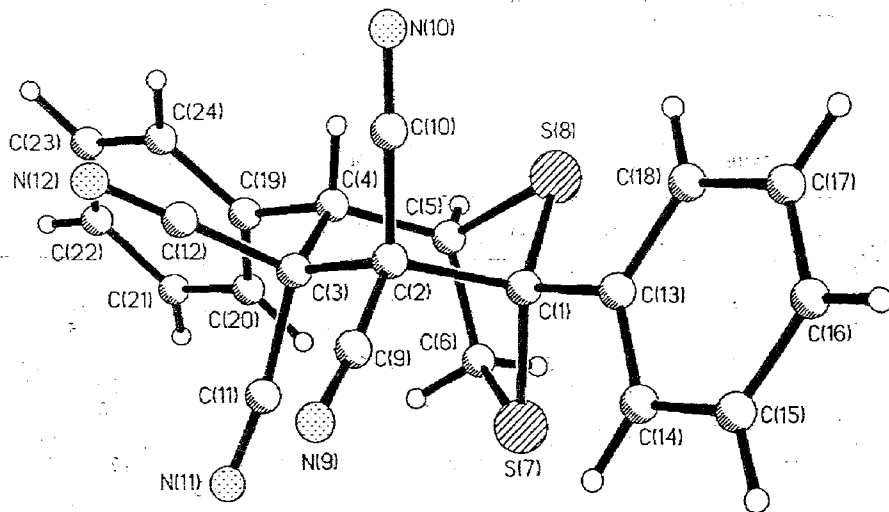


Рис. 2. Строение молекулы 1,эндо-4-дифенил-2,2,3,3-тетрациано-7,8-дитиабигцикло[3.2.1]октана (II)

Таблица 3

Экспериментальные ($\theta_{\text{эксп}}$) и расчетные ($\theta_{\text{расч}}$) торсионные углы, вицинальные КССВ, рассчитанные по уравнению Карплуса для соответствующих углов, определенных методом РСА ($^3J_{\text{Х}}$, Гц) или молекулярной механики ($^3J_{\text{М}}$, Гц) и КССВ, измеренные по спектрам ПМР соединений I—III ($^3J_{\text{ПМР}}$, Гц)

Соединение	Торсионный угол	$\theta_{\text{эксп}}$	$^3J_{\text{Х}}$	$\theta_{\text{расч}}$	$^3J_{\text{М}}$	$^3J_{\text{ПМР}}$
I	H _(4a) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	-59,20	3,15	-61,50	2,54	4,0
	H _(4b) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	59,50	2,85	51,84	4,47	2,9
	H _(6a) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	37,50	6,59	38,06	6,51	5,6
	H _(6b) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	-88,20	0,93	-78,85	1,03	—
II	H _(4a) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	-72,90	1,04	-72,31	1,14	1,8
	H _(6a) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	34,80	7,20	38,86	6,38	5,5
	H _(6b) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	-83,50	0,91	-77,85	1,07	0,6
III	H _(4a) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	-69,20	1,43	-72,96	1,02	—
	H _(6a) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	38,00	6,51	40,52	6,10	4,7
	H _(6b) —C ₍₄₎ —C ₍₅₎ —H ₍₅₎	-80,90	0,98	-76,01	1,16	—

Таблица 4

Химические сдвиги (δ , м. д.) в спектрах ПМР соединений I—III

Соединение	H _(4a)	H _(4b)	H ₍₅₎	H _(6a)	H _(6b)	1-R ¹	4-R ^h
I	3,03	3,80	4,98	3,98	4,00	7,65...7,77	—
II	4,62	—	5,12	4,18	4,66	7,61...7,83	7,69...7,85
III	6,22	—	5,37	3,59	3,75	7,50...7,60*	7,70...7,85

* Ароматические протоны бензильной группы; ее CH₂-протоны образуют АВ-систему, δ 3,92 и 3,98 м. д. $^2J = 14,3$ Гц.

Таблица 5

Химические сдвиги (δ , м. д.) в спектрах ЯМР ¹³C соединений I—III

Соединение	C ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C ₍₄₎	C ₍₅₎	C ₍₆₎	CN	C _{Ph}
I	74,05	55,05	41,97	38,48	48,70	44,88	111,51 112,35 113,69 113,73	129,74 130,03 131,65 135,10
II	74,15	57,14	48,63	52,35	53,22	42,91	111,43 111,96 112,23 113,14	129,87 130,82 130,05 131,86 130,18 134,71 130,24 134,98
III*	73,65	56,40	48,48	52,63	52,91	42,70	111,28 111,77 112,21 113,22	128,92 130,71 128,92 131,80 129,97 133,35 130,09 135,03

* $\delta(\text{CH}_2)$ бензильной группы 40,97 м. д.

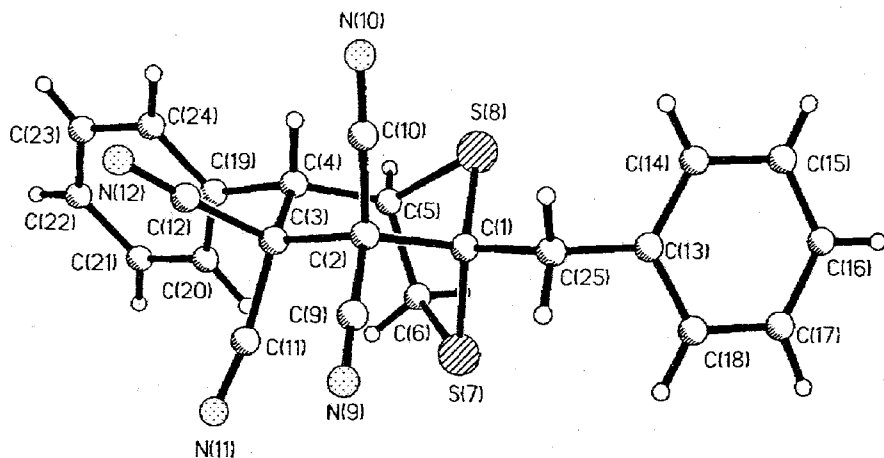


Рис. 3. Строение молекулы 1-бензил-эндо-4-фенил-2,2,3,3-тетрациано-7,8-дитиабicyclo[3.2.1]октана (III)

сравнению с двумя предыдущими структурами, поскольку фенильная группа у узлового атома C(1) заменяется на бензильную, обладающую меньшими стерическими требованиями, в то время как длина связи C(2)—C(3) практически сохраняется [1,604(2) Å].

Интересной особенностью соединений I—III является заметный изгиб аксиальной цианогруппы, расположенной у атома C(3): угол C(3)C(11)N(11) равен $171,4 \pm 0,2^\circ$, что, без сомнения, вызвано двумя короткими внутримолекулярными 1,3-диаксиальными контактами в кресловидном триаццилогексановом цикле между этой цианогруппой и мостиком S(7)—C(6) (например, для соединения I расстояние S(7)...C(11) равно 3,024(3) Å, C(6)...C(11) — 3,099(4) Å).

Эти же взаимодействия приводят к уменьшению валентного угла между геминальными цианогруппами у атома C(3): 103,8(2), 103,5(3) и 105,1(2)° для соединений I—III соответственно, в то время как такой же угол у атома C(2) практически равен 108°. Соответственно примерно до 112°

Таблица 6

Кристаллоструктурные данные для соединений I—III

	I	II	III
Брутто-формула	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ S ₂	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ S ₂	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ S ₂
M	322,4	398,5	412,5
Простр. группа	P2 ₁ /n	Pna2	P $\bar{1}$
a (Å)	8,628(3)	19,631(6)	8,686(3)
b (Å)	8,143(2)	12,206(5)	11,112(4)
c (Å)	21,408(6)	8,023(2)	12,082(5)
α (°)	90	90	68,13(3)
β (°)	90,83(3)	90	72,83(3)
γ (°)	90	90	75,98(3)
V (Å ³)	1503(1)	1922(1)	1022,4(7)
Z	4	4	2
$d_{\text{выч}}$ (г/см ³)	1,424	1,377	1,340
Дифрактометр	Siemens P3/PC	Siemens P3/PC	Syntex P21
$2\theta_{\text{max}}$	55°	55°	50°
Число отражений	2665	2504	2871
R	0,048	0,062	0,032
R _w	0,049	0,059	0,033

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы U ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) неводородных атомов в структуре I

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
S ₍₇₎	4261(1)	1784(1)	7167(1)	40(1)	C ₍₆₎	3952(4)	-413(3)	7028(1)	49(1)
S ₍₈₎	5926(1)	369(1)	6119(1)	40(1)	C ₍₉₎	2935(2)	4307(2)	6141(1)	31(1)
N ₍₉₎	2410(2)	5505(2)	6306(1)	51(1)	C ₍₁₀₎	4191(3)	2905(2)	5299(1)	32(1)
N ₍₁₀₎	4633(3)	3042(3)	4805(1)	48(1)	C ₍₁₁₎	1191(3)	1564(3)	6472(1)	37(1)
N ₍₁₁₎	246(3)	1621(3)	6834(1)	55(1)	C ₍₁₂₎	1231(3)	1692(3)	5377(1)	38(1)
N ₍₁₂₎	426(3)	1923(3)	4963(1)	59(1)	C ₍₁₃₎	6211(2)	3635(2)	6418(1)	32(1)
C ₍₁₎	5042(2)	2245(2)	6398(1)	30(1)	C ₍₁₄₎	6153(3)	4849(3)	6877(1)	42(1)
C ₍₂₎	3611(2)	2718(2)	5944(1)	28(1)	C ₍₁₅₎	7209(3)	6121(3)	6882(1)	51(1)
C ₍₃₎	2252(2)	1377(2)	5932(1)	31(1)	C ₍₁₆₎	8331(3)	6226(3)	6434(1)	51(1)
C ₍₄₎	2870(3)	-416(3)	5896(1)	39(1)	C ₍₁₇₎	8416(3)	5033(3)	5978(1)	45(1)
C ₍₅₎	4221(3)	-790(3)	6345(1)	41(1)	C ₍₁₈₎	7366(3)	3749(3)	5970(1)	38(1)

увеличивается угол C₍₂₎C₍₃₎C₍₁₁₎ и до 110,5...112° — угол C₍₄₎C₍₃₎C₍₁₁₎; углы C₍₂₎C₍₃₎C₍₁₂₎ и C₍₄₎C₍₃₎C₍₁₂₎ практически не деформированы.

Остальные геометрические параметры имеют обычные значения, в кристаллах молекулы I—III объединены только ванд-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Вследствие того, что заместители при атомах углерода C₍₆₎ и C₍₄₎ могут занимать *эндо*- и *экзо*-положения, возникает необходимость поиска надежного метода определения их конфигурации, альтернативного рентгеноструктурному исследованию*.

По нашему мнению, наиболее подходящим общим методом может служить спектроскопия ПМР в совокупности с модифицированным уравнением Карплуса [6] и расчетами по методу силового поля (в связи с тем, что соединения ряда 7,8-дйтиабицикло[3.2.1]октана содержат до 30 неводородных атомов, оптимизация геометрии методами квантовой химии представляется проблематичной).

В первую очередь необходимо продемонстрировать применимость данной схемы отнесений на примере модельных соединений, для чего нами были проведены расчеты геометрии соединений I—III методом силового поля (программа MMP2 [7, 8]), а также рассчитаны вицинальные КССВ для протонов H_(4a)—H₍₅₎, H_(4b)—H₍₅₎, H_(6a)—H₍₅₎ и H_(6b)—H₍₅₎ с использованием торсионных углов, полученных как расчетными методами, так и рентгеноструктурными исследованиями (табл. 3). Как видно из таблицы, расчет удовлетворительно воспроизводит геометрию соединений данного

Таблица 8

Координаты ($\times 10^3$) и изотропные температурные факторы U ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) атомов водорода в структуре I

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
H _(4a)	323(3)	-63(3)	547(1)	5(1)	H ₍₁₄₎	538(3)	481(3)	717(1)	4(1)
H _(4b)	196(3)	-114(3)	598(1)	5(1)	H ₍₁₅₎	718(3)	697(3)	720(1)	6(1)
H ₍₅₎	452(3)	-192(3)	629(1)	5(1)	H ₍₁₆₎	911(3)	710(3)	645(1)	5(1)
H _(6a)	471(3)	-100(3)	729(1)	5(1)	H ₍₁₇₎	926(3)	508(3)	567(1)	4(1)
H _(6b)	283(3)	-66(3)	714(1)	5(1)	H ₍₁₈₎	744(3)	294(3)	564(1)	5(1)

* Далее для удобства *экзо*-протоны обозначены как H_(4a) и H_(6a), *эндо*-протоны — как H_(4b) и H_(6b).

Таблица 9

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы U ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) неводородных атомов в структуре II

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
S(7)	2236(1)	6459(1)	1545	34(1)	C ₍₁₁₎	3287(2)	5989(3)	4171(5)	30(1)
S(8)	1953(1)	4130(1)	1117(2)	34(1)	C ₍₁₂₎	3133(2)	4435(3)	5855(5)	26(1)
N(9)	1889(2)	6563(3)	6461(7)	56(1)	C ₍₁₃₎	1036(2)	5542(3)	2672(5)	33(1)
N(10)	1593(2)	3194(3)	5310(6)	48(1)	C ₍₁₄₎	817(2)	6589(3)	3079(7)	44(1)
N(11)	3612(2)	6744(3)	4261(6)	48(1)	C ₍₁₅₎	128(2)	6809(4)	3284(8)	56(2)
N(12)	3278(2)	4105(3)	7133(5)	44(1)	C ₍₁₆₎	-344(2)	5987(5)	3101(8)	57(2)
C(1)	1795(2)	5297(3)	2463(5)	26(1)	C ₍₁₇₎	-138(2)	4958(5)	2669(8)	58(2)
C(2)	2121(2)	5028(3)	4258(5)	24(1)	C ₍₁₈₎	555(2)	4708(4)	2457(7)	44(1)
C(3)	2931(2)	4897(3)	4216(5)	21(1)	C ₍₁₉₎	3945(2)	3974(3)	2804(5)	28(1)
C(4)	3176(2)	4119(3)	2780(5)	23(1)	C ₍₂₀₎	4390(2)	4583(4)	1834(8)	57(2)
C(5)	2860(2)	4451(3)	1101(5)	29(1)	C ₍₂₁₎	5087(2)	4401(5)	1897(9)	72(2)
C(6)	2900(2)	5649(3)	545(6)	37(1)	C ₍₂₂₎	5353(2)	3618(4)	2905(8)	55(2)
C(9)	1967(2)	5900(3)	5482(6)	33(1)	C ₍₂₃₎	4920(2)	2986(4)	3862(7)	47(1)
C(10)	1817(2)	3990(3)	4864(6)	29(1)	C ₍₂₄₎	4225(2)	3169(3)	3801(6)	36(1)

ряда; в отдельных случаях отклонения от эксперимента могут быть скорректированы оптимизацией соответствующих параметров.

На первый взгляд, для предсказания конфигурации соединений достаточно сравнить расчетные теплоты образования двух изомеров, однако это верно лишь в предположении термодинамического контроля.

Располагая результатами расчета геометрии и КССВ, можно отнести сигналы в спектре ПМР соединения I (табл. 4). После выделения сигналов ароматических протонов и мультиплета, соответствующего протону H(5), остаются две пары сигналов с геминальными КССВ (2J) 16 и 11 Гц соответственно. Как видно из табл. 4, протоны при атоме C(4) должны иметь близкие вицинальные КССВ (3J) на протоне H(5). На основании этого пара сигналов с $^2J = 16$ Гц и $^3J = 4,0$ и 2,9 Гц соответственно была отнесена к протонам при атоме C(4), что подтверждается отсутствием КССВ 16 Гц в спектрах ПМР соединений II и III, в которых протон H(4b) замещен на фенил. Другая пара сигналов была отнесена к протонам при атоме C(6), причем сигнал при 3,98 м. д. с $^3J = 5,6$ Гц однозначно относится к *экзо*-протону H(6a), а при 4,00 м. д. с нулевой 3J — к *эндо*-протону H(6b). Аналогично относятся сигналы протонов при атоме C(6) и в спектрах ПМР соединений II и III.

Таблица 10

Координаты ($\times 10^3$) и изотропные температурные факторы U ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) атомов водорода в структуре II

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
H(4)	299	341	303	5(1)	H(17)	-47	440	250	6(1)
H(5)	307	401	25	5(1)	H(18)	70	398	217	5(1)
H(6a)	285	569	-64	6(1)	H(20)	421	516	115	5(1)
H(6b)	334	594	84	6(1)	H(21)	538	481	117	5(1)
H(14)	115	716	322	7(1)	H(22)	584	352	296	5(1)
H(15)	-2	754	353	6(1)	H(23)	510	242	457	5(1)
H(16)	-82	613	330	6(1)	H(24)	392	273	446	5(1)

В связи с тем, что протоны при атоме С₍₄₎ имеют близкие вицинальные КССВ на протоне Н₍₅₎, их надежное отнесение затруднено, даже с использованием рентгеноструктурной геометрии. Однако в спектрах ПМР соединений I—III наблюдается «дальняя» КССВ ${}^5J = 0,9$ Гц, так называемая W-константа [9], между протоном Н_(6a) и одним из протонов при атоме С₍₄₎. Как видно из рис. 1—3, такая константа может наблюдаться только для двух экзо-протонов и, следовательно, сигнал при 3,03 с ${}^5J = 0,9$ Гц в спектре ПМР соединения I относится к экзо-протону Н_(4a), а при 3,80 м. д. с нулевой 5J , — к эндо-протону Н_(4b).

Очевидно, что, пользуясь вышеизложенной схемой расчетов и рассуждений, можно однозначно установить конфигурацию расположения протонов при атомах С₍₄₎ и С₍₆₎ в ряду 7,8-дигидроиндол[3.2.1]октана и, следовательно, установить конфигурацию соответствующих заместителей.

Заслуживает упоминания интересный факт, который пока не получил логичного объяснения. Сигнал протона Н_(4a) в спектре ПМР соединения III аномально смещен в слабые поля на 1,6 (6,22 вместо 4,62 м. д. для соединения II). Как видно из рисунков и таблиц, геометрия центрального цикла изменяется незначительно, а бензильный заместитель находится слишком далеко, чтобы вызвать столь резкое изменение химического сдвига.

В спектрах ЯМР ${}^{13}\text{C}$ соединений I—III (табл. 5) отнесение сигналов четвертичных С₍₁₎, С₍₂₎ и С₍₃₎ производилось с учетом влияния заместителей и дальних КССВ С—Н. Например, при замещении протона Н_(4b) на фенил при переходе от соединения I к соединению II наблюдаются следующие смещения сигналов $\Delta\delta$ в слабые поля: 13,87 для С₍₄₎, 6,66 для С₍₃₎ и 2,69 м. д. для С₍₂₎. Как видно, введение фенила влияет на химический сдвиг атома С₍₂₎ в значительно меньшей степени, чем на С₍₃₎, и поэтому отнесение этих сигналов к соответствующим атомам сомнений не вызывает. Кроме того, дальние КССВ С—Н₍₄₎ для атомов С₍₂₎ соединений I и II равны 6,5 и 3,6 Гц, а для С₍₃₎ — 9,5, 5,1, 7,5 Гц соответственно. Отнесение триплетов атомов С₍₄₎ (J 140,2 Гц) и С₍₆₎ (J 147,7 Гц) в спектре соединения I производилось с помощью селективной развязки от протонов Н₍₄₎ и Н₍₆₎ соответственно, а дублетов атомов С₍₄₎ (J 136,6 Гц) и С₍₅₎ (J 145,7 Гц) в спектре соединения II — развязкой от протонов Н₍₄₎ и Н₍₅₎. У соединений II и III наблюдается отрицательный γ -сдвиг -1,97 и -2,18 м. д. соответственно для атома С₍₆₎,

Таблица 11

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы U ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) неводородных атомов в структуре III

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
S(7)	-4430(1)	-1325(1)	-6252(1)	44(1)	C(12)	-1747(2)	2235(2)	-8421(2)	42(1)
S(8)	-1934(1)	-1703(1)	-8363(1)	44(1)	C(13)	-1546(2)	-3938(2)	-5890(2)	42(1)
N(9)	-1907(2)	179(2)	-5065(2)	53(1)	C(14)	-522(3)	-4621(2)	-6631(2)	61(1)
N(10)	1361(2)	-167(2)	-8342(2)	55(1)	C(15)	-750(5)	-5871(3)	-6477(3)	86(2)
N(11)	-5416(2)	2101(2)	-6701(2)	58(1)	C(16)	-1988(5)	-6427(3)	-5588(4)	91(2)
N(12)	-959(2)	3038(2)	-8803(2)	67(1)	C(17)	-2999(4)	-5768(3)	-4847(3)	82(2)
C(1)	-2258(2)	-1461(2)	-6912(2)	35(1)	C(18)	-2781(3)	-4528(2)	-4993(2)	58(1)
C(2)	-1691(2)	-113(2)	-7157(2)	33(1)	C(19)	-4027(2)	2142(2)	-9798(2)	39(1)
C(3)	-2719(2)	1147(2)	-7948(2)	33(1)	C(20)	-5708(3)	2391(2)	-9541(2)	52(1)
C(4)	-3027(2)	936(2)	-9076(2)	35(1)	C(21)	-6522(3)	3494(2)	-10271(3)	64(1)
C(5)	-3592(2)	-383(2)	-8748(2)	41(1)	C(22)	-5675(4)	4356(3)	-11254(3)	74(1)
C(6)	-5053(3)	-754(2)	-7695(2)	51(1)	C(23)	-4021(4)	4133(3)	-11508(3)	86(1)
C(9)	-1806(2)	60(2)	-5974(2)	37(1)	C(24)	-3198(3)	3021(2)	-10799(2)	64(1)
C(10)	41(2)	-153(2)	-7824(2)	38(1)	C(25)	-1306(3)	-2584(2)	-6039(2)	43(1)
C(11)	-4262(2)	1603(2)	-7184(2)	39(1)					

Координаты ($\times 10^3$) и изотропные температурные факторы U ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) атомов водорода в структуре III

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
H ₍₄₎	-195(2)	87(2)	-959(1)	3(1)	H ₍₁₈₎	-349(3)	-404(2)	-447(2)	7(1)
H ₍₅₎	-375(2)	-40(2)	-948(2)	5(1)	H ₍₂₀₎	-629(2)	181(2)	-884(2)	6(1)
H _(6a)	-544(3)	-144(2)	-779(2)	7(1)	H ₍₂₁₎	-765(3)	361(2)	-1003(2)	9(1)
H _(6b)	-595(3)	-4(2)	-768(2)	6(1)	H ₍₂₂₎	-621(3)	510(2)	-1177(2)	9(1)
H ₍₁₄₎	36(3)	-423(2)	-717(2)	7(1)	H ₍₂₃₎	-340(3)	466(3)	-1215(2)	11(1)
H ₍₁₅₎	-6(3)	-627(3)	-695(2)	10(1)	H ₍₂₄₎	-199(3)	288(2)	-1100(2)	7(1)
H ₍₁₆₎	-211(4)	-728(3)	-544(3)	13(1)	H _(25a)	-17(2)	-251(2)	-635(2)	5(1)
H ₍₁₇₎	-393(3)	-609(3)	-421(3)	11(1)	H _(25b)	-166(2)	-241(2)	-525(2)	4(1)

которые близки инкременту фенила в γ -положении $\Delta\delta\gamma$ -2,6 м. д., приведенному в работе [9]. Замена фенила у атома C₍₁₎ на бензил при переходе от соединений I и II к соединению III почти не изменяет химического сдвига этого атома. Если сравнить инкременты фенила ($\Delta\delta\alpha$ 22,1) и бензила, рассчитанного по формуле

$$\Delta\delta\alpha\text{-Вп} = \Delta\delta\beta\text{-Ph} + \Delta\delta\alpha\text{-Me} = 9,1 + 9,3 = 18,4 \text{ м. д.},$$

то это наблюдение хорошо объяснимо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Perkin-Elmer 577 в таблетках KCl. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре VXR-Varian-400 в ДМФА-D₇, TMS как внутренний стандарт.

Данные элементного анализа на C, H, N и S соответствуют вычисленным.

Синтез 7,8-дифенилцикло[3.2.1]октанов I и II описан ранее [1].

1-Бензил-эндо-4-фенил-2,2,3,3-тетрациано-7,8-дифенилцикло[3.2.1]октан (III). Раствор 1,71 г (6 ммоль) циннамилового эфира дитиофенилуксусной кислоты и 0,77 г (6 ммоль) тетрацианоэтилена в 5 мл абсолютного ацетонитрила кипятят под аргоном 3 ч, охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок соединения III и кристаллизуют из ацетонитрила. Выход 2,05 г (83%). T_{пл} 221...222 °C (с разл.).

Рентгеноструктурные исследования

Кристаллоструктурные данные для соединений I—III приведены в табл. 6. Измерение параметров ячеек и интенсивностей отражений для соединений I—III проведены при комнатной температуре с использованием $\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073$). Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Объективно выявленные атомы H уточнены изотропно в структурах I и III, а в структуре II учтены с использованием модели «наездника». При уточнении использованы весовые схемы $w^{-1} = \sigma^2(F) + k(F)$, где $k = 0,0001, 0,0003, 0,0001$ для соединений I, II и III соответственно. Уточнение инвертированной структуры II привело к близким значениям R-факторов, что не позволило установить абсолютную структуру соединения II. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS [10]. Координаты атомов приведены в табл. 7—12, длины связей и валентные углы — в табл. 1 и 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, код проекта 93-03-04290, Международного Научного Фонда (International Science Foundation), грант M5Y 000, и ГК РФ по ВО (НТП «Тонкий органический синтез»), шифр проекта ФТ-12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magedov I. V., Drozd V. N., Shapakin S. Yu., Yufit D. S., Struchkov Yu. T. // Sulfur Letters. — 1994. — Vol. 17.
2. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1987. — N 1. — P. 1.
3. Gotthardt H., Huss O. M., Schog-Tribbensee S. // Chem. Ber. — 1981. — Bd 114. — S. 285.
4. Kojic-Prodic B., Ruzic-Toros Z., Herak J. J. // Acta Crystallogr. — 1981. — Vol. B37. — P. 214.
5. Fjeldskaar I. R., Grace D., Romming C., Scattebol L. // Acta Chem. Scand. — 1988. — Vol. B42. — P. 280.
6. Haasnoot C. A. G., de Leeuw F. A. A. M., Altona C. // Tetrahedron. — 1980. — Vol. 36. — P. 2783.
7. Allinger N. L., Sprague J. T. // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95. — P. 3893.
8. Kao J., Allinger N. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 975.
9. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984. — С. 132, 404.
10. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC Version. Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1989.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К.А.Тимирязева, Москва 127550

Поступило в редакцию 18.05.94

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