

В. А. Мамедов, С. Цубой^а, Л. В. Мустакимова, Х. Хамамото^а,
А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, Я. А. Левин

**1,4-ДИОКСИНЫ ИЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
ФЕНИЛХЛОРПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ. КОНКУРЕНЦИЯ
РЕАКЦИЙ ДАРЗАНА, ФАВОРСКОГО И ГАБРИЭЛЯ**

Взаимодействие метилового эфира фенилхлорпировиноградной кислоты с фталимидом калия и имидазолидом натрия приводит к изомерным 2,5-диметоксикарбонил-3,6-дифенил- и 2,6-диметоксикарбонил-3,5-дифенил-1,4-диоксинам.

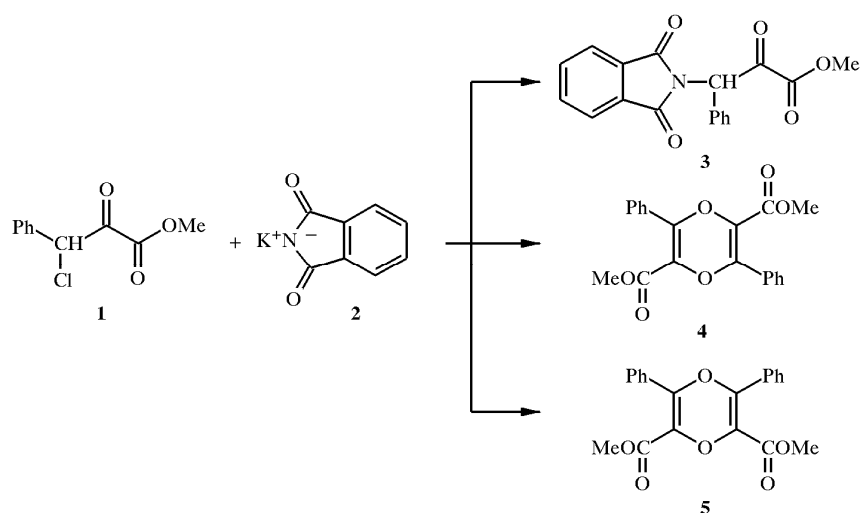
Ключевые слова: 1,4-диоксены, 1,4-диоксины, метиловый эфир фенилхлорпировиноградной кислоты, реакция Дарзана, реакция Фаворского, реакция Габриэля, реакция присоединения-отщепления, СН-π-взаимодействие, π,π-взаимодействие, внутри- и межмолекулярные короткие контакты.

Нами показано, что реакции производных 2-оксо-3-фенил-3-хлорпропионовой (фенилхлорпировиноградной) кислоты с нуклеофилами в зависимости от природы последних и условий взаимодействия приводят к различным типам продуктов. В реакциях метилового и этилового эфиров этой кислоты с алкоголями натрия в спиртовых растворах получают эфиры 3-алкоксифенилпировиноградной кислоты или 3-алкокси-2,5-диалкоксикарбонил-3,6-дифенил-2,3-дигидро-1,4-диоксины [1–4]. При взаимодействии метилового эфира и диметиламида той же кислоты с трифенилфосфином образуются О- и С-фосфониевые соли [5], а с фосфитами имеет место реакция только по кислороду с образованием замещенных винилфосфатов по Перкову [6]. При взаимодействии метилового и этилового эфиров и диизопропиламида фенилхлорпировиноградной кислоты с азидом натрия образуются функционализированные 1,3-оксазолы [7].

В настоящей работе приводим результаты исследования поведения метилового эфира фенилхлорпировиноградной кислоты (**1**) по отношению к фталимиду калия (**2**) и имидазолиду натрия.

При взаимодействии α-хлоркетона **1** с фталимидом **2** в условиях реакции Габриэля [8] вместо ожидаемого N-замещенного фталимида **3** в качестве основного продукта образуется вещество, не содержащее азота. Проведение реакции в различных растворителях (формамид, ДМФА, ацетон, хлорбензол) во всех случаях приводит к кристаллическому продукту, в спектре ЯМР ¹Н которого имеется только два сигнала при 3.67 (с) и 7.47–7.70 м. д. (м) с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 5. Химические сдвиги и интенсивности этих сигналов соответствуют содержащимся в спектре ЯМР ¹Н исходного α-хлоркетона **1** сигналам протонов метоксикарбонильной и фенильной групп. Следовательно, в образующемся продукте нет структурных фрагментов фталимида, а также метинового протона исходного хлоркетона. По элементному составу полученное соединение соответствует диметоксикарбонилдифенил-1,4-диоксину. Учитывая упомянутую способность

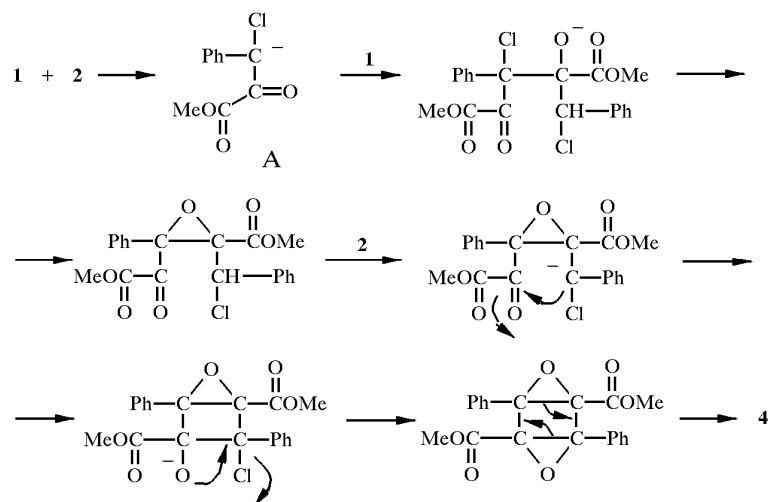
α -хлоркетона **1** претерпевать под действием анионных нуклеофилов (MeONa и EtONa) конденсацию в 2-алкокси-3,5-диалкоксикарбонил-3,6-дифенил-2,3-дигидро-1,4-диоксины [1, 2], это, скорее всего, должен быть 2,5-диметоксикарбонил-3,6-дифенил-1,4-диоксин (**4**). ИК спектр полученного соединения не противоречит такому выводу. Для подтверждения его строения проведено рентгеноструктурное исследование, которое показало, что реакция α -хлоркетона **1** с фталимидом калия действительно протекает с образованием гетероцикла **4**.



При использовании вместо фталимида калия имидазолида натрия также образуется диоксин **4**. Кроме получающегося с хорошим выходом диоксина **4** из реакционной смеси дробной кристаллизацией удалось выделить в чистом виде минорный продукт, который, судя по его элементному составу и спектрам (ЯМР ¹H и ИК), почти не отличающимся от спектров основного продукта реакции, является его изомером – диоксином **5**. Этот вывод также был подтвержден данными рентгеноструктурного анализа.

В исследуемой реакционной смеси в небольших количествах (не более 5%) присутствует и ожидаемый продукт реакции Габриэля, который выделить не удалось, однако в пользу его присутствия говорит наличие в спектре ЯМР ¹H смеси синглетов карбометоксильной группы при 3.84 м. д. и метинового протона при 4.75 м. д., фталимидных мультиплетов в области 7.15–7.20 и 7.25–7.30 м. д. (несколько искаженная система AA'BB') и мультиплета фенила около 7.50 м. д. с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 1 : (2+2) : 5.

К образованию диоксина **4** может приводить несколько путей. Один из них представляет собой двойную самоконденсацию α -хлоркетона **1** по типу реакции Дарзана. На первой стадии одна из молекул хлоркетона обеспечивает генерирование аниона А, другая реагирует с ним своей кетонной группой. В образующемся оксирановом интермедиате те же роли играют 1- α -хлорбензильный и 2-метоксикарбонилформильный заместители.



Другая возможность – замещение хлора в α -хлоркетоне **1** мезомерным анионом A на первой стадии и отщепление гидрохлорида в результате внутримолекулярной реакции присоединения-отщепления на второй.

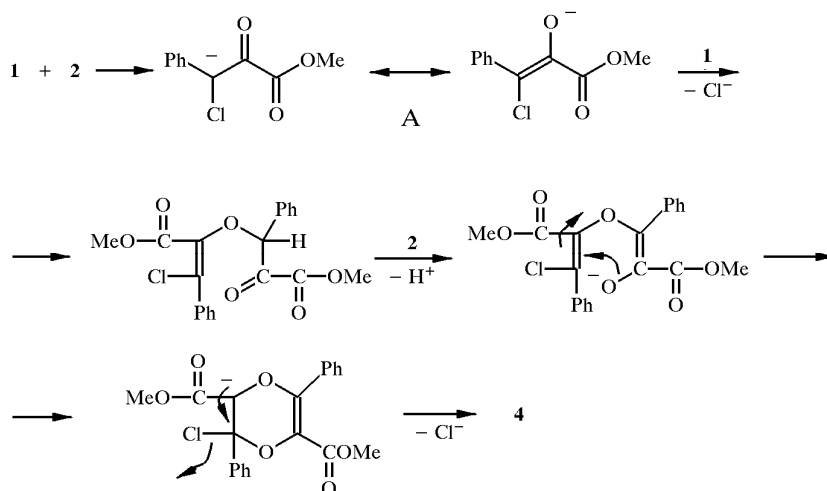
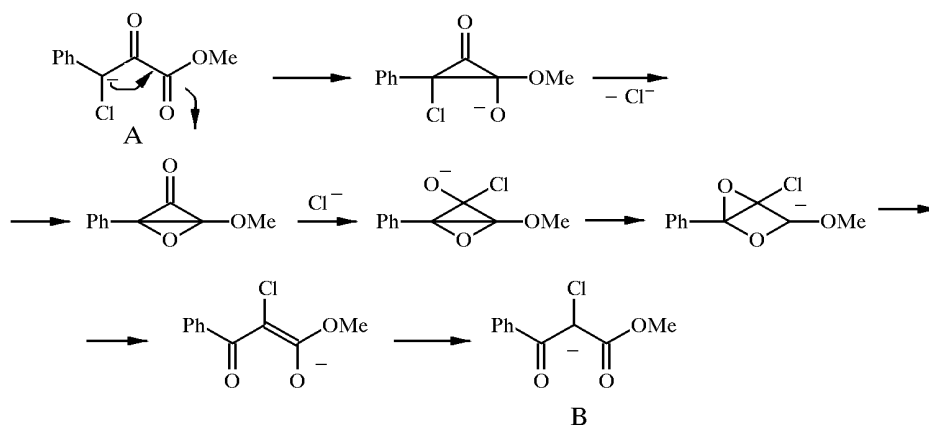
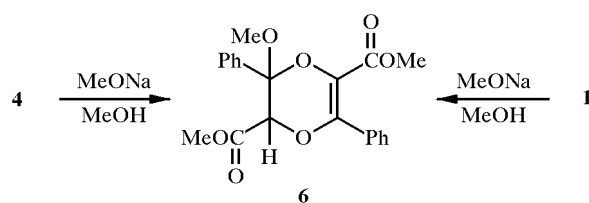


Схема образования изомерного 3,5-дифенилдиоксина **5**, как и диоксина **4**, может быть представлена двумя способами (показано выше) с той лишь разницей, что для диоксина **5** исходным, по-видимому, является анион метилового эфира 3-оксо-3-фенил-2-хлорпропионовой кислоты (B), а не анион A. Образование аниона B как побочного интермедиата в основных условиях реакции Габриэля может быть объяснено перегруппировкой аниона A по схеме, обычно рассматриваемой для перегруппировки Фаворского [9–12].



При обработке диоксина **4** метилатом натрия в метаноле происходит присоединение MeOH по одной двойной связи с образованием 3-метокси-2,5-диметоксикарбонил-3,6-дифенил-2,3-дигидро-1,4-диоксина (**6**), идентичного соединению, полученному непосредственно из α -хлоркетона **1** аналогичной обработкой [3].



Отметим, что продолжительность реакции или повышение концентрации основания не влияет на конечный результат – присоединение второй молекулы метанола не наблюдается. Это, возможно, объясняется стерическими и электронными факторами: присоединение одной молекулы метанола приводит к трансформации плоской молекулы диоксина **4** (свободной для атаки с обеих сторон) в молекулу **6**, гетероцикл которой имеет конформацию полукресла, и подход второй молекулы метанола к двойной связи диоксена стерически блокируется.

Рассмотрим пространственное строение диоксинов **4** и **5** по данным рентгеноструктурного исследования их кристаллов.

Молекула диоксина **4** находится в кристалле в частном положении в центре симметрии, поэтому симметрически независимую часть кристаллической ячейки составляет половина молекулы этого соединения (рис. 1).

Поиск аналогичных структур [13] привел к единственному соединению этого типа – исследованному нами 2,5-дibenзоил-3,5-бис(4'-метоксифенил)-1,4-диоксину [14]. Как и в последнем, в молекуле соединения **4** диоксиновый цикл плоский (отклонения атомов от плоскости кольца не превышают 0.006(2) Å). При этом двойные связи $C_{(2)} = C_{(3)}$ (1-x, -y, -z) несколько удлинены

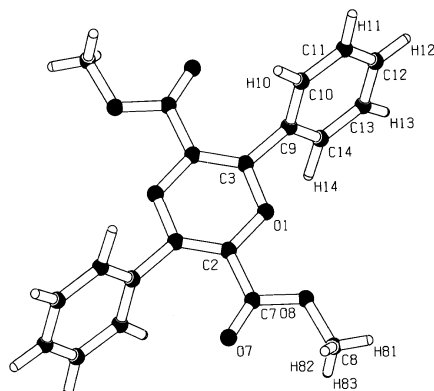


Рис. 1. Геометрия молекулы соединения 4 в кристалле

(1.341(3) Å) по сравнению с этими связями в 2,5-дibenзоильном аналоге (1.327(5) Å) [14] и циклогексене (1.326 Å) [15]; связи C–O также удлинены по сравнению со связями $C_{(sp^2)}-O_{(2)}$ в шестичленных гетероциклах и равны 1.396(3) и 1.386(3) Å (среднее в аналогичных циклических системах, по данным КБСД, 1.368 Å [13]), но в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с найденными в молекуле дибензоильного аналога (1.394(4) Å). Плоскости фенильного заместителя и метоксикарбонильной группы составляют с плоскостью диоксинового цикла диэдральные углы 70.2(1) и 3.5(3)° соответственно. В молекуле соединения 4 не обнаружено

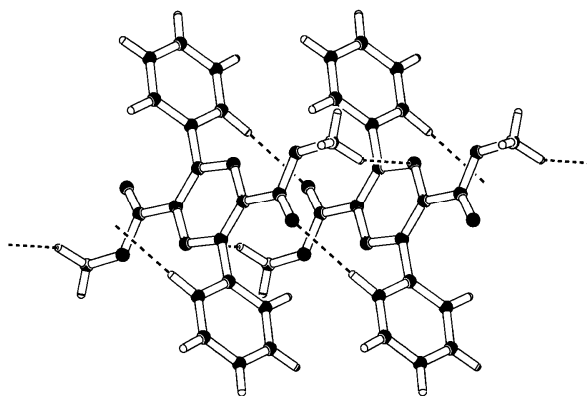


Рис. 2. Система водородных связей в кристалле соединения 4 (Н-связи показаны пунктиром)

коротких внутримолекулярных контактов; из межмолекулярных взаимодействий следует отметить водородные связи типа C–H...O: протона $H_{(14)}$ в *орто*-положении фенильного фрагмента с атомом кислорода сложноэфирной группы $O_{(7'')}$ ($1-x, 1-y, -z$) с параметрами: $C_{(14)}\cdots O_{(7'')}$ 3.500(3), $H_{(14)}\cdots O_{(7'')}$ 2.48(3) Å, $\angle C_{(14)}-H_{(14)}-O_{(7'')}$ 176(2)° и водорода $H_{(83)}$ метильной группы с атомом кислорода диоксинового цикла $O_{(1''')}$ ($x, 1+y, z$) со следующими параметрами: $C_{(8)}\cdots O_{(1''')}$ 3.607(3) Å, $H_{(83)}\cdots O_{(1''')}$ 2.44(5) Å, $\angle C_{(8)}-H_{(83)}-O_{(1''')}$ 156(4)° (рис. 2).

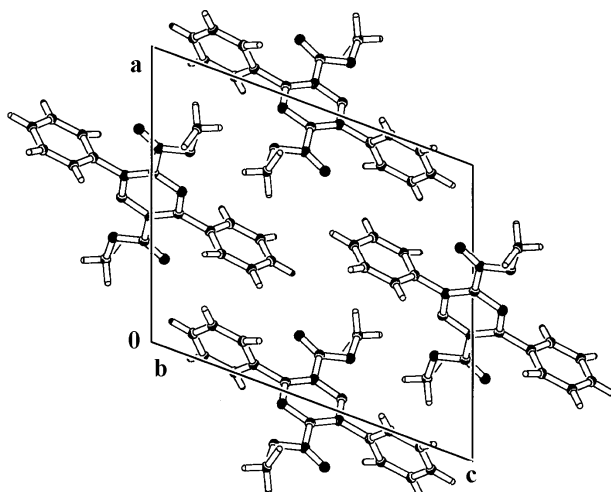


Рис. 3. Вид вдоль оси OY на упаковку молекул соединения **4** в кристалле

Упаковка молекул в кристаллической ячейке (рис. 3) характеризуется наличием π - π -взаимодействий между диоксиновыми циклами молекул, связанных центром симметрии, со следующими параметрами: диэдральный угол между плоскостями циклов $0.2(2)^\circ$, расстояние между плоскостями циклов $3.436(3) \text{ \AA}$. При этом каждый диоксиновый цикл принимает участие в двух таких взаимодействиях. Интересно также отметить наличие $\text{C}\text{H}\dots\pi$ -взаимодействия между протоном фенильной группы $\text{H}_{(13)}$ и π -системой фенильного заместителя молекулы, связанной с ней операцией симметрии $(1/2-x, 1/2+y, 1/2-z)$ (расстояние от $\text{H}_{(13)}$ до центра фенильного цикла ($\text{Cg}2$) 3.144 \AA , угол ($\text{C}_{(13)}-\text{H}_{(13)}\dots\text{Cg}1$) 129.5°) и протоном метоксильной группы как с диоксиновыми ($\text{Cg}1$), так и фенильными циклами ($\text{Cg}2$) соседних молекул со следующими характеристиками:

Связь	Операция симметрии	$d(\text{H}\dots\text{Cg}), \text{ \AA}$	$\angle\text{D-H}\dots\text{Cg}, \text{ град.}$
$\text{C}_{(8)}\text{H}_{(82)}\dots\text{Cg}2$	$(3/2-x, 1/2+y, 1/2-z)$	2.74	146.2
$\text{C}_{(8)}\text{H}_{(83)}\dots\text{Cg}1$	$(x, 1+y, z)$	2.48	158.2

Гетероцикл молекулы диоксина **5** обладает собственной (некристаллографической) плоскостью симметрии, проходящей через атомы кислорода диоксинового цикла (рис. 4). Однако в кристаллической ячейке молекула теряет этот элемент симметрии. Наиболее значительным конформационным отличием от молекулы диоксина **4** является неплоский диоксиновый цикл, имеющий форму ванны (диэдральный угол между плоскостями $\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(5)}-\text{O}_{(4)}$ и $\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}-\text{O}_{(4)}$ равен $32.2(1)^\circ$). Основание цикла – фрагмент $\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}\text{C}_{(5)}\text{C}_{(6)}$ – плоский в пределах $0.004(2) \text{ \AA}$, отклонения атомов $\text{O}_{(1)}$ и $\text{O}_{(4)}$ от этой плоскости $0.384(1)$ и $0.293(1) \text{ \AA}$ по одну от нее сторону, но на разные расстояния. Двугранные углы между этой плоскостью и плоскостями $\text{C}_{(6)}-\text{O}_{(1)}-\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(3)}-\text{O}_{(4)}-\text{C}_{(5)}$ равны $29.7(2)$ и $23.2(2)^\circ$ соответственно. Плоскости фенильных заместителей $\text{C}_{(15)}-\text{C}_{(20)}$ и $\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(14)}$ составляют диэдральные углы с плоскостью основания диоксинового цикла

36.9(1)° и 55.7(1)° соответственно, а метоксикарбонильные C₍₂₁₎-O₍₂₁₎-O₍₂₂₎-C₍₂₂₎ группы 26.6(2)° и C₍₇₎-O₍₇₎-O₍₈₎-C₍₈₎ 21.4(2)°. При этом метоксикарбонильные заместители по-разному развернуты относительно гетероцикла – если в одном заместителе в заслонении находятся связи С=О и С–О цикла, то в другом эндоциклической связью заслоняется связь С–О метоксигруппы (торсионные углы O₍₁₎-C₍₂₎-C₍₇₎-O₍₇₎ 6.8(2)°, O₍₁₎-C₍₆₎-C₍₂₁₎-O₍₂₂₎ 10.6(2)°). Таким образом, именно различие в развороте метоксикарбонильных заместителей при атомах цикла приводит к понижению собственной симметрии молекулы.

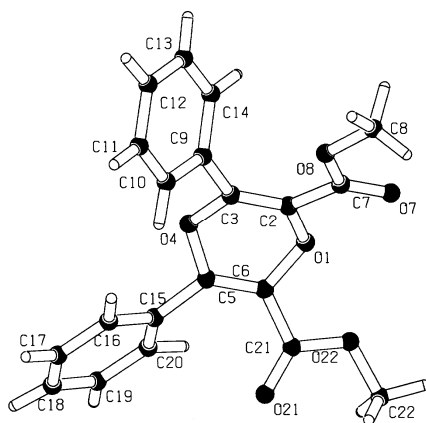


Рис. 4. Геометрия молекулы соединения **5** в кристалле

В молекуле диоксина **5** длины связей С=С в цикле (1.331(2) и 1.326(2) Å) несколько меньше, чем в молекуле диоксина **4**. Наблюдаются некоторые различия в длинах эндоциклических связей О–С: длина связи O₍₁₎-C₍₆₎ 1.394(2) Å совпадает с длинами связей при атоме O₍₄₎ и длинами связей в молекуле диоксина **4**, в то время как связь O₍₁₎-C₍₂₎ несколько удлинена – 1.403(2) Å. По-видимому, в плоском гетероцикле молекулы соединения **4** реализуется сопряжение эндоциклических двойных связей, связей С=О метоксикарбонильных заместителей и НЭП атомов кислорода. В неплоском гетероцикле молекулы диоксина **5** сопряжение менее вероятно и связи имеют локализованный характер.

В кристалле диоксина **5** реализуются следующие внутри- и межмолекулярные короткие контакты (рис.5):

Связь	Элемент симметрии связи молекул	<i>d</i> (D-H), Å	<i>d</i> (H...A), Å	<i>d</i> (D...A), Å	∠D-H...A, град.
C ₍₁₀₎ H _{(10)...} O ₍₂₁₎	1- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , - <i>z</i>	0.96(2)	2.54(1)	3.257(2)	131.3(1)
C ₍₁₄₎ H _{(14)...} O ₍₁₎	- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , - <i>z</i>	0.99(2)	2.41(2)	3.372(2)	164.7(2)
C ₍₂₀₎ H _{(20)...} O ₍₂₁₎	Внутримолек.	1.00(2)	2.58(2)	2.961(2)	102.4(1)

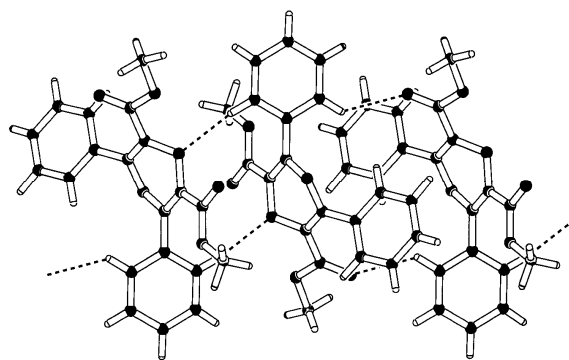


Рис. 5. Межмолекулярные водородные связи в кристалле соединения 5
(Н-связи показаны пунктиром)

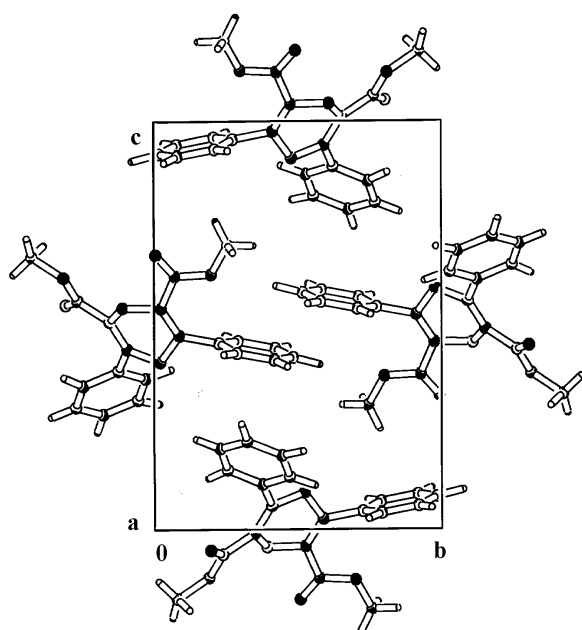


Рис. 6. Вид вдоль оси OX
на кристаллическую ячейку
соединения 5

Упаковка молекул в кристалле соединения 5, в отличие от соединения 4 (рис. 6), характеризуется параллельным расположением фенильных заместителей $C_{(9)}-C_{(14)}(Cg2)$ и $C_{(5)}-C_{(20)}(Cg3)$ у соседних молекул и проявлением следующих $\pi-\pi$ -взаимодействий ($Cg-Cg$ – расстояние между центрами колец; α – угол между плоскостями колец; β – угол между нормалью к плоскости кольца и линией, соединяющей их центры; L – расстояние между плоскостями колец):

$Cg-Cg$	Операция симметрии	$d(Cg-Cg)$, Å	α , град.	β , град.	L , Å
$Cg2-Cg2$	$-x, 2-y, -z$	5.74	0.0	57.4	3.09
$Cg3-Cg3$	$1-x, -y, -z$	5.72	0.2	59.6	2.91

Кроме того, в кристалле диоксина **5** наблюдаются короткие межмолекулярные контакты CН...π типа:

C—H...Cg	Симметрия	$d(\text{H}\cdots\text{Cg}), \text{Å}$	$\angle\text{C—H—Cg}, \text{град.}$
C ₍₁₀₎ —H ₍₁₀₎ ...Cg3	1-x, 1-y, -z	3.14	130.2
C ₍₁₈₎ —H ₍₁₈₎ ...Cg2	1-x, y-1/2, 1-z	2.77	140.9
C ₍₂₂₎ —H ₍₂₂₃₎ ...Cg3	x, y-1/2, z-1/2	3.28	156.9

Расчеты невозмущенной конформации диоксинового цикла методом MNDO указывают на то, что, по-видимому, основной причиной искажения плоской конформации цикла в молекуле диоксина **5** является влияние кристаллического поля, включающего как оптимизацию упаковки молекул в кристаллической ячейке, так и наиболее полную реализацию всех приведенных выше межмолекулярных взаимодействий. Об этом же свидетельствует и несколько меньшая величина вычисленной плотности кристалла диоксина **5** по сравнению с плотностью кристалла диоксина **4**. Авторы работ [16, 17], выполнившие теоретический анализ конформаций неароматических гетероциклов, пришли к аналогичному выводу.

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов структуры диоксина 4, эквивалентные изотропные температурные параметры неводородных атомов ($B = 4/3 \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) B(i, j)$, Å²) и изотропные температурные параметры атомов водорода

Атом	x	y	z	B
1	2	3	4	5
C ₍₂₎	0.5758(2)	0.1862(4)	1.0058(1)	2.53(4)
O ₍₁₎	0.5458(2)	0.1303(3)	1.0926(1)	3.76(3)
O ₍₇₎	0.7056(2)	0.4561(4)	0.9609(1)	4.98(4)
O ₍₈₎	0.6925(2)	0.4774(3)	1.1178(1)	3.18(3)
C ₍₃₎	0.5306(2)	0.0632(4)	0.9167(2)	2.41(4)
C ₍₇₎	0.6652(2)	0.3854(4)	1.0232(2)	2.58(4)
C ₍₈₎	0.7786(2)	0.6748(5)	1.1422(2)	3.66(6)
C ₍₉₎	0.5520(2)	0.1052(4)	0.8187(1)	2.33(4)
C ₍₁₀₎	0.5016(2)	0.3073(5)	0.7574(2)	3.18(5)
C ₍₁₁₎	0.5167(3)	0.3331(5)	0.6630(2)	3.75(5)
C ₍₁₂₎	0.5798(2)	0.1636(5)	0.6288(2)	3.59(5)
C ₍₁₃₎	0.6315(2)	-0.0329(5)	0.6899(2)	3.58(5)
C ₍₁₄₎	0.6159(2)	-0.0639(5)	0.7841(2)	3.01(4)
H ₍₁₀₎	0.462(2)	0.432(5)	0.782(2)	3.4(5)*
H ₍₁₁₎	0.492(3)	0.477(6)	0.621(3)	7.0(9)*

1	2	3	4	5
H ₍₁₂₎	0.594(2)	0.178(5)	0.563(2)	4.4(6)*
H ₍₁₃₎	0.676(2)	-0.143(4)	0.665(2)	2.8(5)*
H ₍₁₄₎	0.638(2)	-0.209(6)	0.834(2)	5.4(7)*
H ₍₈₁₎	0.809(3)	0.705(6)	1.210(2)	6.3(8)*
H ₍₈₂₎	0.856(3)	0.618(7)	1.135(3)	8(1)*
H ₍₈₃₎	0.701(4)	0.831(9)	1.101(4)	12(1)*

* Уточнены в изотропном приближении.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов структуры диоксина 5, эквивалентные изотропные температурные параметры неводородных атомов ($B = 4/3 \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (a_i \cdot a_j) B(i, j)$, Å²) и изотропные температурные параметры атомов водорода

Атом	x	y	z	B
1	2	3	4	5
O ₍₁₎	0.85233(9)	-0.1084(1)	0.54307(8)	3.98(2)
O ₍₄₎	0.7272(1)	0.0217(1)	0.41068(7)	3.69(2)
O ₍₇₎	0.9912(2)	0.0058(1)	0.6717(1)	6.33(3)
O ₍₈₎	0.9354(1)	0.1978(1)	0.62373(8)	5.09(3)
O ₍₂₁₎	0.5971(1)	-0.3046(1)	0.5514(1)	5.29(3)
O ₍₂₂₎	0.7809(1)	-0.3123(1)	0.61834(9)	4.82(3)
C ₍₂₎	0.8599(1)	0.0237(1)	0.5412(1)	3.24(3)
C ₍₃₎	0.8009(1)	0.0881(1)	0.4743(1)	3.19(3)
C ₍₅₎	0.6804(1)	-0.0915(1)	0.4421(1)	3.26(3)
C ₍₆₎	0.7402(1)	-0.1531(1)	0.5104(1)	3.31(3)
C ₍₇₎	0.9354(1)	0.0728(2)	0.6196(1)	3.55(3)
C ₍₈₎	1.0098(2)	0.2553(2)	0.6955(1)	6.50(5)
C ₍₉₎	0.7983(1)	0.2255(1)	0.45610(9)	3.11(3)
C ₍₁₀₎	0.6925(1)	0.2920(2)	0.4608(1)	3.70(3)
C ₍₁₁₎	0.6891(2)	0.4205(2)	0.4435(1)	4.39(4)
C ₍₁₂₎	0.7907(2)	0.4839(2)	0.4210(1)	4.55(4)
C ₍₁₃₎	0.8957(2)	0.4176(2)	0.4149(1)	4.57(4)
C ₍₁₄₎	0.9004(1)	0.2890(2)	0.4319(1)	3.97(3)
C ₍₁₅₎	0.5679(1)	-0.1235(2)	0.3903(1)	3.40(3)
C ₍₁₆₎	0.4841(2)	-0.0289(2)	0.3711(1)	3.98(3)
C ₍₁₇₎	0.3802(2)	-0.0558(2)	0.3192(1)	4.87(4)

1	2	3	4	5
C ₍₁₈₎	0.3592(2)	-0.1762(2)	0.2853(1)	5.31(4)
C ₍₁₉₎	0.4423(2)	-0.2701(2)	0.3026(1)	5.38(4)
C ₍₂₀₎	0.5466(2)	-0.2449(2)	0.3547(1)	4.49(4)
C ₍₂₁₎	0.6969(1)	-0.2633(2)	0.5613(1)	3.53(3)
C ₍₂₂₎	0.7456(2)	-0.4222(2)	0.6701(1)	5.99(5)
H ₍₁₀₎	0.622(1)	0.247(2)	0.474(1)	4.4(4)*
H ₍₁₁₎	0.616(2)	0.465(2)	0.448(1)	6.9(5)*
H ₍₁₂₎	0.786(2)	0.575(2)	0.405(1)	6.2(5)*
H ₍₁₃₎	0.960(2)	0.464(2)	0.399(2)	6.7(5)*
H ₍₁₄₎	0.977(2)	0.243(2)	0.428(1)	5.3(4)*
H ₍₁₆₎	0.500(2)	0.058(2)	0.393(1)	5.3(4)*
H ₍₁₇₎	0.321(2)	0.018(2)	0.309(1)	6.6(5)*
H ₍₁₈₎	0.290(2)	-0.196(2)	0.241(2)	6.9(5)*
H ₍₁₉₎	0.428(2)	-0.354(2)	0.280(1)	5.7(5)*
H ₍₂₀₎	0.606(2)	-0.311(2)	0.375(1)	4.7(4)*
H ₍₈₁₎	1.009(2)	0.214(3)	0.754(2)	9.5(7)*
H ₍₈₂₎	0.981(2)	0.344(2)	0.694(2)	9.0(7)*
H ₍₈₃₎	1.091(3)	0.274(4)	0.677(3)	14(1)*
H ₍₂₂₁₎	0.721(2)	-0.486(2)	0.628(2)	7.9(6)*
H ₍₂₂₂₎	0.817(2)	-0.439(2)	0.716(2)	7.6(6)*
H ₍₂₂₃₎	0.679(3)	-0.381(3)	0.698(2)	12.1(9)*

* Уточнены в изотропном приближении.

Т а б л и ц а 3

Длины связей (*d*) в структурах диоксинов 4 и 5

Структура 4		Структура 5			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
1	2	3	4	5	6
O ₍₁₎ —C ₍₂₎	1.396(3)	O ₍₁₎ —C ₍₂₎	1.394(2)	C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎	1.383(3)
O ₍₁₎ —C ₍₃₎	1.373(3)	O ₍₁₎ —C ₍₆₎	1.403(2)	C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	1.381(3)
C ₍₂₎ —C _(3⁺)	1.341(3)	O ₍₄₎ —C ₍₃₎	1.394(2)	C ₍₁₃₎ —C ₍₁₄₎	1.378(2)
C ₍₂₎ —C ₍₇₎	1.482(3)	O ₍₄₎ —C ₍₅₎	1.394(2)	C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎	1.472(2)
O ₍₈₎ —C ₍₇₎	1.183(3)	C ₍₂₎ —C ₍₃₎	1.331(2)	C ₍₁₅₎ —C ₍₁₆₎	1.388(2)
O ₍₇₎ —C ₍₇₎	1.330(2)	C ₍₅₎ —C ₍₆₎	1.336(2)	C ₍₁₅₎ —C ₍₂₀₎	1.395(2)
O ₍₈₎ —C ₍₈₎	1.447(3)	C ₍₂₎ —C ₍₇₎	1.475(2)	C ₍₁₆₎ —C ₍₁₇₎	1.382(2)
C ₍₃₎ —C ₍₉₎	1.476(3)	O ₍₇₎ —C ₍₇₎	1.188(2)	C ₍₁₇₎ —C ₍₁₈₎	1.377(3)
C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	1.399(3)	O ₍₈₎ —C ₍₇₎	1.318(2)	C ₍₁₈₎ —C ₍₁₉₎	1.373(3)

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6
C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	1.382(3)	O ₍₈₎ —C ₍₈₎	1.434(2)	C ₍₁₉₎ —C ₍₂₀₎	1.383(3)
C ₍₁₀₎ —C ₍₁₁₎	1.380(3)	C ₍₃₎ —C ₍₉₎	1.472(2)	C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎	1.478(2)
C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎	1.375(4)	C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	1.387(2)	O ₍₂₁₎ —C ₍₂₁₎	1.206(2)
C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	1.377(4)	C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	1.396(2)	O ₍₂₂₎ —C ₍₂₁₎	1.324(2)
C ₍₁₃₎ —C ₍₁₄₎	1.384(3)	C ₍₁₀₎ —C ₍₁₁₎	1.377(2)	O ₍₂₂₎ —C ₍₂₂₎	1.452(3)

Т а б л и ц а 4

Основные валентные углы (ω) в структуре диоксина 4

Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
C ₍₂₎ —O ₍₁₎ —C ₍₃₎	116.4(2)	O ₍₇₎ —C ₍₇₎ —O ₍₈₎	124.4(2)
C ₍₇₎ —O ₍₈₎ —C ₍₈₎	115.3(2)	C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	120.4(2)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C _(3')	122.4(2)	C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	119.8(2)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎	113.7(2)	C ₍₁₀₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	119.7(2)
C _(3') —C ₍₂₎ —C ₍₇₎	123.9(2)	C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎ —C ₍₁₁₎	119.0(2)
O ₍₁₎ —C ₍₃₎ —C _(2')	121.2(2)	C ₍₁₀₎ —C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎	121.0(2)
O ₍₁₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	110.5(2)	C ₍₁₁₎ —C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	120.0(2)
C _(2') —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	128.3(2)	C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎ —C ₍₁₄₎	119.8(3)
C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₇₎	124.6(2)	C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎ —C ₍₁₃₎	120.4(2)
C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₈₎	110.9(2)		

Т а б л и ц а 5

Основные валентные углы (ω) в структуре диоксина 5

Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
1	2	3	4
C ₍₂₎ —O ₍₁₎ —C ₍₆₎	112.6(1)	O ₍₁₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎	114.4(1)
C ₍₃₎ —O ₍₄₎ —C ₍₅₎	115.6(1)	C ₍₅₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎	126.2(1)
C ₍₇₎ —O ₍₈₎ —C ₍₈₎	117.0(1)	O ₍₇₎ —C ₍₇₎ —O ₍₈₎	124.4(1)
C ₍₂₁₎ —O ₍₂₂₎ —C ₍₂₂₎	115.5(1)	O ₍₇₎ —C ₍₇₎ —C ₍₂₎	122.9(1)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎	119.6(1)	O ₍₈₎ —C ₍₇₎ —C ₍₂₎	112.7(1)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎	111.6(1)	C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	119.6(1)
C ₍₃₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎	128.8(1)	C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	120.7(1)
O ₍₄₎ —C ₍₃₎ —C ₍₂₎	118.8(1)	C ₍₁₀₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	119.7(1)
O ₍₄₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	111.7(1)	C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₁₆₎	119.3(1)
C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	129.5(1)	C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₂₀₎	121.6(1)

1	2	3	4
O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₆₎	118.6(1)	C ₍₁₆₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₂₀₎	118.9(1)
O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎	111.1(1)	O ₍₂₁₎ —C ₍₂₁₎ —O ₍₂₂₎	123.8(2)
C ₍₆₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎	130.4(1)	O ₍₂₁₎ —C ₍₂₁₎ —C ₍₆₎	124.0(1)
O ₍₁₎ —C ₍₆₎ —C ₍₅₎	119.3(1)	O ₍₂₂₎ —C ₍₂₁₎ —C ₍₆₎	112.2(1)

Т а б л и ц а 6

Основные торсионные углы (τ) в структуре диоксина 4

Угол	τ, град.	Угол	τ, град.
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —O ₍₁₎	-1.8(3)	O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —O ₍₁₎	1.8(3)
C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —O ₍₁₎ —C ₍₂₎	1.7(3)	C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —O ₍₁₎ —C ₍₂₎	-1.7(3)
C ₍₃₎ —O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎	-1.7(3)	C ₍₃₎ —O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎	1.7(3)
C ₍₇₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	-4.0(3)	C ₍₈₎ —O ₍₈₎ —C ₍₇₎ —C ₍₂₎	-179.6(2)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₇₎	177.6(2)	C ₍₈₎ —O ₍₈₎ —C ₍₇₎ —O ₍₇₎	-0.7(3)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₈₎	-3.4(2)	O ₍₁₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	-108.3(2)
C ₍₃₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₇₎	0.0(4)	C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	72.0(3)
C ₍₃₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₈₎	178.9(2)		

Т а б л и ц а 7

Основные торсионные углы (τ) в структуре диоксина 5

Угол	τ, град.	Угол	τ, град.
1	2	3	4
C ₍₆₎ —O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎	-34.3(2)	C ₍₃₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₇₎	-174.2(2)
C ₍₆₎ —O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎	144.8(1)	C ₍₃₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₈₎	4.6(2)
C ₍₂₎ —O ₍₁₎ —C ₍₆₎ —C ₍₅₎	35.1(2)	O ₍₄₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	62.5(2)
C ₍₂₎ —O ₍₁₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎	-141.4(1)	O ₍₄₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	-115.8(1)
C ₍₅₎ —O ₍₄₎ —C ₍₃₎ —C ₍₂₎	27.1(2)	C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	-116.2(2)
C ₍₅₎ —O ₍₄₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	-151.7(1)	C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₄₎	65.5(2)
C ₍₃₎ —O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₆₎	-26.2(2)	O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₆₎ —O ₍₁₎	-5.3(2)
C ₍₃₎ —O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎	154.3(1)	O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎	170.7(1)
C ₍₈₎ —O ₍₈₎ —C ₍₇₎ —O ₍₇₎	1.2(3)	C ₍₁₅₎ —C ₍₅₎ —C ₍₆₎ —O ₍₁₎	174.1(1)
C ₍₈₎ —O ₍₈₎ —C ₍₇₎ —C ₍₂₎	-177.6(1)	C ₍₁₅₎ —C ₍₅₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎	-9.9(3)
C ₍₂₂₎ —O ₍₂₂₎ —C ₍₂₁₎ —O ₍₂₁₎	0.1(2)	O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₁₆₎	-43.6(2)

1	2	3	4
C ₍₂₂₎ —O ₍₂₂₎ —C ₍₂₁₎ —C ₍₆₎	-179.3(1)	O ₍₄₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₂₀₎	132.1(2)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —O ₍₄₎	3.8(2)	C ₍₆₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₁₆₎	136.9(2)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	-177.6(1)	C ₍₆₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₅₎ —C ₍₂₀₎	-47.4(2)
C ₍₇₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —O ₍₄₎	-175.2(1)	O ₍₁₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎ —O ₍₂₁₎	170.0(1)
C ₍₇₎ —C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₉₎	3.5(3)	O ₍₁₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎ —O ₍₂₂₎	-10.6(2)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₇₎	6.8(2)	C ₍₅₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎ —O ₍₂₁₎	-6.2(3)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₇₎ —O ₍₈₎	-174.4(1)	C ₍₅₎ —C ₍₆₎ —C ₍₂₁₎ —O ₍₂₂₎	173.1(1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определены на столике типа Voetius. ИК спектры сняты на спектрометрах UR-20 и JASCO Model A-102 в вазелиновых пастах, спектры ЯМР ¹H – на приборе Bruker 250.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы диоксина **4**, C₂₀O₆H₁₆, т. пл. 211–212° С, моноклинные. При 20° С $a = 11.808(8)$, $b = 5.4988(9)$, $c = 13.794(6)$ Å, $\beta = 110.22(4)^\circ$, $V = 840.5(7)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.39$ г/см³, пространственная группа P2₁/n. Проведен эмпирический учет поглощения ($\mu_{\text{Cu}} 8.2$ см⁻¹).

Кристаллы диоксина **5**, C₂₀O₆H₁₆, т. пл. 145–147° С, моноклинные. При 20° С $a = 11.264(2)$, $b = 10.533(6)$, $c = 14.610(6)$ Å, $\beta = 93.71(3)^\circ$, $V = 1729.7(9)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.35$ г/см³, пространственная группа P2₁/c. Проведен эмпирический учет поглощения ($\mu_{\text{Cu}} 8.0$ см⁻¹).

Параметры ячеек и интенсивности 1978 (**4**) и 7416 (**5**) отражений, из которых 1380 (**4**) и 5924 (**5**) с $I \geq 3\sigma$, измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при 20° С ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418$ Å, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование, $\theta \leq 56^\circ$). Падения интенсивностей трех контрольных отражений за время съемки образцов не наблюдалось.

Структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR [18] и уточнены в изотропном, затем в анизотропном приближении. Из разностных рядов электронной плотности выявлены все атомы водорода и уточнены в изотропном приближении на заключительной стадии. Окончательные значения факторов расходимости следующие: в структуре диоксина **4** $R = 0.0582$, $R_w = 0.0748$ по 1195 отражениям, в структуре диоксина **5** $R = 0.0606$, $R_w = 0.0897$ по 5405 отражениям с $F^2 \geq 3\sigma$. Все расчеты выполнены по комплексу программ MolEN [19] на компьютере DEC Alpha Station 200. Для расчетов межмолекулярных взаимодействий и графического представления геометрии молекул использована программа PLATON [20]. Координаты атомов структур для молекулы диоксина **4** приведены в табл. 1, для молекулы диоксина **5** – в табл. 2. Основные геометрические параметры молекул диоксинов **4** и **5** (длины связей, валентные и торсионные углы) приведены в табл. 3–7.

Взаимодействие метилового эфира фенилхлорпировиноградной кислоты **1 с фталимидом калия.** К суспензии 2.80 г (15 ммоль) фталимида калия в 10 мл хлорбензола при 20° С добавляют при перемешивании 1.60 г (7.5 ммоль) α -хлоркетона **1**, температуру реакционной смеси поднимают до 100° С и продолжают перемешивание еще 8 ч. После охлаждения растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из метанола и отделяют 1.90 г (86 %) фталимида, маточный раствор упаривают досуха. Перекристаллизацией остатка из пропанола-2 получают 2,5-диметоксикарбонил-3,6-дифенил-1,4-диоксин **4**; выход 0.95 г (72 %). Т. пл. 211–212° С (из метанола). ИК спектр: 1735, 1650, 1450, 1360, 1305, 1200, 1140, 1100, 1030, 840, 770, 720 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО + ацетон-d₆): 3.67(3H, с, CH₃); 7.47–7.70 (5H, м, C₆H₅). Найдено, %: С 68.31; Н 4.50. C₂₀H₁₆O₆. Вычислено, %: С 68.19; Н 4.54.

Маточный раствор пропанола-2 после выделения диоксина **4** упаривают и перекристаллизацией остатка из пропанола-2 получают 2,6-диметоксикарбонил-3,5-дифенил-1,4-диоксин **5**; выход 65 мг (5 %). Т. пл. 145–147° С. ИК спектр: 1735, 1655, 1450, 1355, 1300, 1210, 1145, 1100, 1035, 840, 775 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.69 (3H, с, CH₃); 7.45–7.72 (5H, м, C₆H₅). Найдено, %: С 68.45; Н 4.41. C₂₀H₁₆O₆. Вычислено, %: С 68.19; Н 4.54.

Взаимодействие α -хлоркетона 1 с имидазolidом натрия. Аналогичным образом заменой фталимида калия на имидазolid натрия получают диоксин 4 (выход 63%), идентичный описанному выше.

Присоединение метанола к диоксину 4. В метанольном растворе метилата натрия, приготовленном растворением 0.05 г натрия в 15 мл метанола, растворяют 0.80 г диоксина 4 и кипятят смесь 30 мин. После охлаждения кристаллизуется 3-метокси-2,5-диметоксикарбонил-3,6-дифенил-2,3-дигидро-1,4-диоксин (6). Выход 0.67 г (77%). Т. пл. 158.5–160 °С (из метанола), что соответствует температуре плавления заведомого образца [2]. Смешанная проба с этим образцом депрессии температуры плавления не дает.

Работа поддержана Японским обществом содействия науке в мире (JSPS), грант RC 39626110.

СП ИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Мамедов, И. А. Литвинов, И. А. Нуретдинов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, № 10, 2454 (1990).
2. В. А. Мамедов, И. А. Литвинов, А. Т. Х. Ленстра, Ю. А. Ефремов, В. А. Наумов, И. А. Нуретдинов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, № 6, 1427 (1991).
3. В. А. Мамедов, И. А. Нуретдинов, Ю. А. Ефремов, Ф. Г. Сибгатуллина, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, № 7, 1695 (1988).
4. В. А. Мамедов, И. А. Нуретдинов, Ю. А. Ефремов, Ф. Г. Сибгатуллина, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, № 4, 962 (1989).
5. В. А. Мамедов, И. А. Нуретдинов, В. А. Полушина, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, № 6, 1395 (1989).
6. V. A. Mamedov, L. V. Krokhtina, Ya. A. Levin, *XI International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds*, Abstr., Kazan, 1996, 140.
7. V. A. Mamedov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, S. Tsuboi, *Heterocycles*, **52**, N 3, 1385 (2000).
8. M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem.*, **80**, 986 (1968).
9. T. Sakai, A. Yamawaki, T. Katayama, H. Okada, M. Utaka, A. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1067 (1987).
10. C. Rappe, L. Knutson, N. J. Turro, R. B. Gagosian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2032 (1970).
11. J. F. Pazos, J. G. Pacifici, G. O. Pierson, D. B. Sclore, F. D. Greene, *J. Org. Chem.*, **39**, 1930 (1974).
12. J. C. Craig, A. Dinner, P. J. Mulligan, *J. Org. Chem.*, **37**, 3539 (1972).
13. *Cambridge Structural Database System. Version 5.14.* November 1997.
14. V. A. Mamedov, I. A. Litvinov, O. N. Kataeva, I. Kh. Rizvanov, I. A. Nuretdinov, *Monatsh. Chem.*, **125**, 427 (1994).
15. F. N. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, N 12, S1 (1987).
16. V. S. Mastyukov, K.-H. Chen, S. H. Simonsen, N. L. Allinger, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.*, 413–414, 1 (1997).
17. O. Y. Borbulevych, O. V. Shishkin, *J. Mol. Struct.*, **446**, 11 (1998).
18. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, D. Viterbo, *Acta crystallogr. A*, **47**, 744 (1991).
19. L. H. Straver, A. J. Schierbeek, *MolEN. Structure Determination System. Vol.1. Program Description*. Nonius B.V., 1994, 180.
20. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A*, **46**, 34 (1990).

*Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
Казань 420088, Россия
e-mail: mamedov@iopc.kcn.ru*

Поступило в редакцию 05.01.99

*^a Department of Environmental Chemistry and Materials,
Okayama University,
Tsushima, Okayama 700, Japan*