

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737+547.412

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
1,3,6-ТРИХЛОР-3,6-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕПТАНКАРБОНИТРИЛА
И 2,5-ДИМЕТИЛ-2,5-ДИХЛОРГЕКСАНА — ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
2,5-ДИМЕТИЛ-1,5-ГЕКСАДИЕНА С ТРИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОМ**© 2008 А.А. Карапетян^{1*}, Р.А. Тамазян¹, А.Р. Микаелян^{*2},
А.М. Григорян², А.С. Варданян², Л.Ж. Никогосян²¹Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван²Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Статья поступила 7 декабря 2007 г.

С доработки — 11 марта 2008 г.

Исследована реакция присоединения трихлорацетонитрила к 2,5-диметил-1,5-гексадиену в присутствии аминных комплексов одновалентной меди. Методом РСА однозначно доказано, что основным продуктом является рацемическая смесь симметричного нитрила циклического строения — (1r,3R,6S)- и (1r,3S,6R)-1,3,6-трихлор-3,6-диметилциклогептанкарбонитрил. Установленная относительная конфигурация последнего подтверждает ранее предложенный механизм циклизации. Выделен и побочный продукт — 2,5-диметил-2,5-дихлоргексан (результат гидрохлорирования исходного алкадиена). РСА при низких температурах (190 К) этой centrosymmetric молекулы указывает, что элементарная ячейка содержит одну молекулу.

Ключевые слова: регио- и стереоспецифичная внутримолекулярная циклизация, циклогептанкарбонитрил.

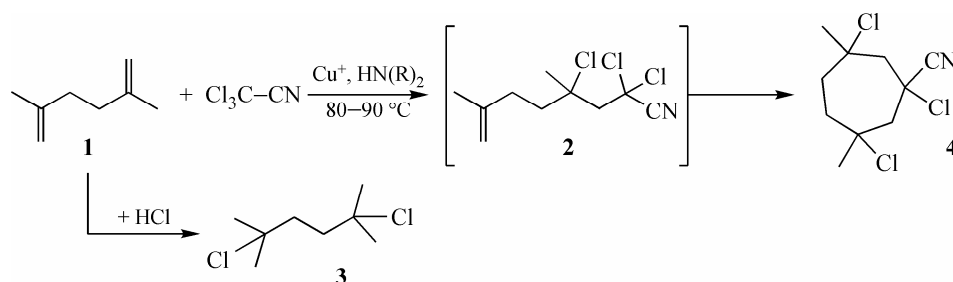
Взаимодействие производных трихлоруксусной кислоты с 1,3-алкадиенами в присутствии соединений одновалентной меди в ацетонитриле приводит к образованию производных α,α -дихлоралкеновых кислот или алкенилзамещенным α,α -дихлор- γ -лактонам [1, 2].

В интересной разновидности этой реакции показано, что 1,1-дихлор-5-метил-1,3-пентадиен, не содержащий концевой незамещенной винильной группы, взаимодействует с производными трихлоруксусной кислоты в присутствии сокаталитических количеств вторичных аминов и без применения растворителей [3]. Полученные полихлор-5-гексеновые кислоты в условиях реакции присоединения подвергаются региоспецифичной внутримолекулярной циклизации с образованием производных циклобутанкарбоненовых кислот [4, 5]. Установлено, что стереоизомерный состав продуктов зависит от способности функциональной группы, которая имеется в исходной полихлоралкеновой кислоте, координироваться с ионом переходного металла [6, 7].

С целью изучения новых закономерностей реакции циклизации в качестве субстрата был использован изолированный алкадиен 2,5-диметил-1,5-гексадиен (**1**). Оказалось, что при применении в качестве аддента трихлорацетонитрила в присутствии аминных комплексов Cu(I) в ацетонитриле ожидаемый линейный аддукт **2** в свободном виде не выделяется. Основными продуктами реакции являлись кристаллические вещества **3** и **4**, выделенные из реакционной смеси посредством колоночной хроматографии (Silicagel L 40/100, гексан/эфир = 20/1). При идентификации последних по ЯМР спектру (¹H, ¹³C) из-за малочисленности сигналов предполагалось образование симметричных молекул.

Соединение **3** — выход 15—20 %, $t_{пл} = 60—61$ °С (четырёххлористый углерод), ¹H (300 МГц, CDCl₃) δ 1,60 (s, 1H), 1,97 (s, 3H), ¹³C (75 МГц, CDCl₃) δ 32,7, 41,3 и 70,4.

* E-mail: harkar@nfsat.am; aramrm@seua.am



Соединение **4** — выход 55—60 %, $t_{\text{пл}} = 181\text{—}183\text{ }^\circ\text{C}$ (гексан/эфир — 10/1), ^1H (300 МГц, D_3CCN) δ 1,68 (s, 3H), 2,04 (dd, 1H, $J_1 = 10$ Гц, $J_2 = 15,6$ Гц), 2,44 (dd, 1H, $J_1 = 10$ Гц, $J_2 = 15,6$ Гц), 2,65 (d, 1H, $J = 20$ Гц), 3,1 (d, 1H, $J = 20$ Гц), ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 34,295, 39,714, 54,219, 57,333, 68,100 и 117,987.

Таким данным могли соответствовать продукт гидрохлорирования исходного алкадиена **1** — 2,5-диметил-2,5-дихлоргексан (**3**) и симметричный нитрил 1,3,6-трихлор-3,6-диметилциклогептан-1-карбоновой кислоты (**4**). Последний, по всей вероятности, образуется в результате регио- и стереоспецифичной внутримолекулярной циклизации интермедиата **2**. Сравнительно низкий выход конечного продукта **4**, на наш взгляд, обусловлен наличием третичных атомов хлора в линейном и циклическом аддуктах **2** и **3**, что приводит к возможному дегидрохлорированию с дальнейшей полимеризацией. В пользу такого предположения указывает и образование побочного продукта **3** (до 20 %).

В данном сообщении приводятся результаты рентгеноструктурного исследования соединений **3** и **4**, которые однозначно доказывают предположенные структуры. Установленная относительная конфигурация **4** дает дополнительные доказательства в пользу ранее предложенного механизма циклизации [8]. Согласно данному механизму более нуклеофильный нитрильный лиганд вовлекается в координационную сферу иона Cu^{2+} , в результате чего в образованной циклической структуре нитрильная группа и инициированный радикальный центр принимают *cis*-конфигурацию.

Экспериментальная часть. Кристаллическое вещество **3** было нестабильным при нормальных условиях (кристаллы разлагаются), поэтому рентгеноструктурные исследования проводились при низких температурах. Рентгендифракционные измерения были проведены на автодифрактометре CAD-4 "Enraf-Nonius" при температуре 190 и 295 К для соединений **3** и **4** соответственно. Низкая температура была обеспечена парами жидкого азота с помощью низкотемпературной приставки фирмы "Enraf-Nonius" (стабильность температуры $\pm 0,1$ К). Основные кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения исследованных структур приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом. Положения всех атомов H локализованы в разностном синтезе электронной плотности. Все структурные расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL. Координаты атомов депонированы в Кембриджской базе структурных данных, депозиционные номера CCDC 678027 и 678028 для **3** и **4** соответственно.

Строение исследованных соединений в проекции, обеспечивающей относительно хорошее расположение атомов, приведено на рисунке для структур **3** и **4** соответственно. Значения длин связей и валентных углов, найденные в исследованных структурах **3** и **4**, приведены в табл. 2 и 3. Отклонения длин связей и валентных углов от среднестатистических и теоретических значений находятся в пределах 3σ [9].

Молекула **3** расположена в частном положении (центр симметрии на середине связи $\text{C}(2)\text{—C}^*(2)$), вследствие чего элементарная ячейка в структуре **3** содержит одну молекулу.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа однозначно доказано строение синтезированных соединений **3** и **4**. Приведенные данные об относительной конфигурации рацемической смеси нитрила (1*r*,3*R*,6*S*)- и (1*r*,3*S*,6*R*)-1,3,6-трихлор-3,6-диметилциклогептанкарбонитрила (**4**) свидетельствуют о стереоконтролируемом течении процесса циклизации. Так, замес-

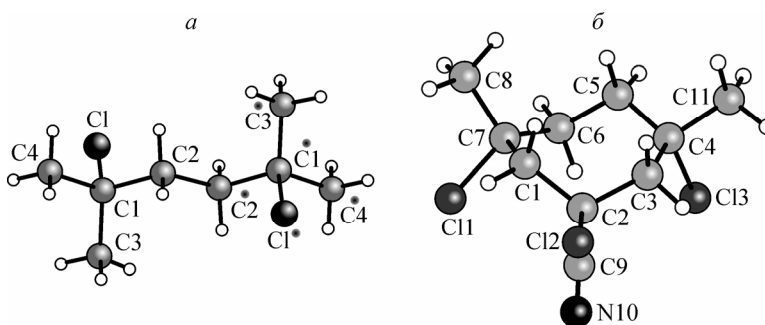
Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения исследованных структур 3 и 4

Эмпирическая формула	C ₈ H ₁₆ Cl ₂	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₃ N
Молекулярный вес	183,10	339,43
Температура, К	190(2)	293(2)
Излучение; длина волны, Å	MoK _α ; 0,71073	MoK _α ; 0,71073
Сингония монокристалла	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Параметры элементарной ячейки:		
<i>a</i> (σ), <i>b</i> (σ), <i>c</i> (σ), Å	5,9091(12), 5,9804(12), 8,381(2)	6,637(1), 15,494(3), 11,788(2)
$\alpha(\sigma)$, $\beta(\sigma)$, $\gamma(\sigma)$, град.	91,03(3), 105,76(3), 118,99(3)	90, 92,71(3), 90
<i>V</i> (σ), Å ³ ; <i>Z</i>	245,34(9); 1	1210,8(4); 4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,239	1,397
μ , мм ⁻¹	0,594	0,719
Размеры кристалла, мм	0,35 × 0,25 × 0,15	0,3 × 0,25 × 0,2
Область θ для сбора данных	2—26	2—32
Область измеренных индексов	$-7 \leq h \leq 0$, $-6 \leq k \leq 7$, $-9 \leq l \leq 10$	$-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 23$, $-17 \leq l \leq 17$
Метод измерения отражений	$\omega/2\theta$ -сканирование	$\omega/2\theta$ -сканирование
Число отражений: измеренных (<i>I</i> > 0) наблюдаемых (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	1066 969	8370 4191
Метод уточнения	Полноматричный МНК на основе <i>F</i> ²	Полноматричный МНК на основе <i>F</i> ²
Приближение уточнения по типам атомов: для неводородных атомов для атомов Н	Анизотропное Изотропное	Анизотропное Изотропное
Число уточняемых параметров	78	184
Параметр качества уточнения <i>S</i> (GOOF)	1,098	1,035
Окончательные <i>R</i> -факторы по отражениям с <i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,0251, <i>wR</i> ₂ = 0,0653	<i>R</i> ₁ = 0,0497, <i>wR</i> ₂ = 0,1248
Окончательные <i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0271, <i>wR</i> ₂ = 0,0664	<i>R</i> ₁ = 0,0926, <i>wR</i> ₂ = 0,1447
Остаточные экстремумы min/max, е/Å ³	-0,257 / 0,372	-0,555 / 0,672

Перспективный вид молекулы 3 с нумерацией неводородных атомов — *a*, перспективный вид молекулы 4 с нумерацией неводородных атомов — *b*.

Звездочками помечены атомы, полученные из соответствующих атомов с помощью центра инверсии



тители в положениях 3- и 6-циклогептанового кольца в результате вовлечения в координационную сферу иона Cu²⁺ в образованной циклической структуре принимают *цис*-конфигурацию.

Настоящая работа была поддержана Армянским национальным фондом науки и образования (ANSEF, Grant № 05-PS-chemorg-814-116) в 2005 г.

Т а б л и ц а 2

Длины связей $d(\sigma)$, Å в структурах 3 и 4

Связь	$d(\sigma)$	Связь	$d(\sigma)$	Связь	$d(\sigma)$	Связь	$d(\sigma)$
3		4					
C1—C(1)	1,846(1)	Cl(2)—C(2)	1,823(2)	C(1)—C(2)	1,531(3)	C(5)—C(6)	1,523(3)
C(1)—C(2)	1,525(2)	C(1)—C(7)	1,530(3)	C(2)—C(9)	1,473(3)	C(6)—C(7)	1,530(3)
C(1)—C(3)	1,517(2)	Cl(3)—C(4)	1,843(2)	Cl(1)—C(7)	1,851(2)	C(7)—C(8)	1,524(4)
C(1)—C(4)	1,516(2)	C(3)—C(4)	1,526(3)	C(4)—C(11)	1,535(3)	C(9)—N(10)	1,141(3)
C(2)—C(2)*	1,523(2)	C(4)—C(5)	1,517(3)	C(2)—C(3)	1,534(3)		

* Для определения эквивалентных атомов использовано преобразование симметрии: $-x+1, -y+1, -z+1$.

Т а б л и ц а 3

Валентные углы $\omega(\sigma)$, град. для 3 и 4

Угол	$\omega(\sigma)$	Угол	$\omega(\sigma)$	Угол	$\omega(\sigma)$
3		4			
C(4)—C(1)—C(3)	111,42(12)	C(7)—C(1)—C(2)	119,29(17)	C(9)—C(2)—C(3)	113,02(18)
C(3)—C(1)—C(2)	113,79(11)	C(9)—C(2)—C(1)	114,39(19)	C(9)—C(2)—Cl(2)	103,61(15)
C(3)—C(1)—C1	106,79(10)	C(1)—C(2)—C(3)	114,34(17)	C(3)—C(2)—Cl(2)	104,90(14)
C(2)*—C(2)—C(1)	115,79(13)	C(1)—C(2)—Cl(2)	105,11(13)	C(5)—C(4)—C(11)	109,8(2)
C(4)—C(1)—C(2)	110,65(11)	C(4)—C(3)—C(2)	120,73(18)	C(5)—C(4)—Cl(3)	109,27(16)
C(4)—C(1)—C1	106,28(9)	C(5)—C(4)—C(3)	115,35(18)	C(11)—C(4)—Cl(3)	105,86(18)
C(2)—C(1)—C1	107,47(9)	C(3)—C(4)—C(11)	107,8(2)	C(8)—C(7)—C(1)	108,2(2)
		C(3)—C(4)—Cl(3)	108,37(15)	C(8)—C(7)—Cl(1)	106,9(2)
		C(4)—C(5)—C(6)	116,1(2)	C(1)—C(7)—Cl(1)	107,84(16)
		C(5)—C(6)—C(7)	115,1(2)	C(6)—C(7)—Cl(1)	105,44(16)
		C(8)—C(7)—C(6)	112,6(2)	N(10)—C(9)—C(2)	177,5(3)
		C(6)—C(7)—C(1)	115,47(18)		

* Для определения эквивалентных атомов использовано преобразование симметрии: $-x+1, -y+1, -z+1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанян А.Н., Микаелян А.Р., Овисян Э.М., Баданян Ш.О. // Арм. хим. журнал. – 1992. – **45**, № 3-4. – С. 243 – 249.
2. Зубрицкий Л.М., Старцев В.В., Петров А.А. // Журн. орган. химии. – 1994. – **30**, № 2. – С. 181 – 186.
3. Баданян Ш.О., Степанян А.Н., Микаелян А.Р. и др. // Там же. – 1997. – **33**, № 1. – С. 44 – 52.
4. Терзян С.С., Микаелян А.Р., Баданян Ш.О. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 1. – С. 172 – 175.
5. Карапетян А.А., Микаелян А.Р., Григорян А.М., Баданян Ш.О. // Там же. – 2000. – **41**, № 1. – С. 201 – 206.
6. Микаелян А.Р., Григорян А.М., Сардарян А.С. и др. / Информационные технологии и управление, сер. хим. и хим. тех., Ереван. – 1998. – № 4. – С. 95 – 98.
7. Карапетян А.А., Микаелян А.Р., Саргсян А.С. и др. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 2. – С. 396 – 399.
8. Grigoryan A., Mikaelyan A. Unusual stereocontrolled intramolecular cyclization reactions of polyhalogenalkenoic acids into carbocyclic compounds in the presence of complex catalysts. Synthesis of physiologically active compounds // The 2004 Younger European Chemists' Conference, 25 to 29 August 2004, at villa Gualino, Torino, Italy, poster № 58, p. 29.
9. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1987. – P. S1 – S17.