

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ОКСОТЕТРАГИДРОТИОПИРАНИЛ- 5-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Э. А. АБГАРЯН, А. А. КАРАПЕТЯН, Ю. Т. СТРУЧКОВ,  
С. В. ЛИНДЕМАН и С. А. ВАРТАНЯН

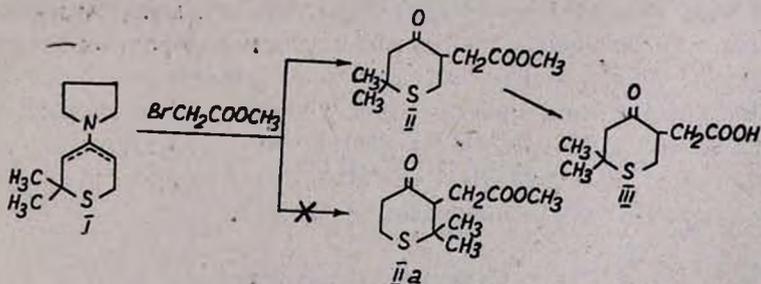
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1987

Проведено полное рентгеноструктурное исследование 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-5-уксусной кислоты. Кристаллы моноклинные:  $a=9,4024$  (7),  $b=6,1507$  (14),  $c=18,5588$  (18) Å.  $\beta=101,358$  (7)°,  $Z=4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении,  $R=0,043$  и  $R_w=0,044$ . В кристалле молекулы образуют centrosymmetric димеры за счет H-связей O-H...O, где акцептором протона является атом кислорода карбоксильной группы.

Рис. 2. библ. тыбл. 3. ссылок 3.

С целью получения новых физиологически активных соединений тетрагидротииопиранового ряда гидролизом метилового эфира 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-5-уксусной кислоты (II) получена 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-5-уксусная кислота (III). Исходный сложный эфир (II) получен действием метилового эфира бромуксусной кислоты на пирролидиновый енамин 2,2-диметилтетрагидротииопиран-4-она (I) [1]. По этой реакции не исключено также получение метилового эфира 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-3-уксусной кислоты (IIa).



На основании данных ПМР спектра положение боковой цепи четко установить не удалось из-за наложения сигналов протонов С-6 цикла на сигналы остальных протонов гетероцикла и СН<sub>2</sub>-группы боковой цепи.

Для однозначного выяснения структуры кислоты III нами был применен метод рентгеноструктурного анализа, который объективно показал, что боковая карбоксиметильная группа занимает 5-положение гетероциклического кольца.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Чистота и индивидуальность проверена методом ТСХ (на силуфоле, подвижная фаза бензол-хлороформ-метанол, 5:5:4, проявитель—пары йода).

2,2-Диметил-4-оксотетрагидропиранил-5-уксусная кислота (III). К раствору 16,8 г (0,3 моля гидроокиси калия в 90 мл 85% метанола при перемешивании добавляют 43,3 г (0,2 моля) метилового эфира 2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5-уксусной кислоты (II) [1], нагревают смесь 1 ч при 60—65° и оставляют при комнатной температуре на ночь. После удаления метанола в небольшом вакууме к остатку добавляют 25 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный экстракт медленно подкисляют соляной кислотой. Выделяется твердая масса, после перекристаллизации которой из воды получают 33,6 г (83%) 2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5-уксусной кислоты (III) с т. пл. 120—121°.  $R_f$  0,48, ИК спектр  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1705 (C=O), 1740 (C=O карбокси), 2850—3300 (ОН ассоц.). Найдено %: С 53,63; Н 7,19; S 15,56.  $M^+$  202:  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено %: С 53,47; Н 6,98; S 15,84.

Пригодные для рентгеноструктурного исследования микрокристаллы кетокислоты III получены из эфирного раствора.

Рентгеновский эксперимент проведен на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор).

Кристаллы моноклинные:

$$a = 9,4027 (7) \text{ \AA}$$

$$V = 1052,3 (3) \text{ \AA}^3$$

$$b = 6,1507 (14)$$

$$z = 4$$

$$c = 18,5598 (18)$$

$$d_{\text{выч}} = 1,27 \text{ г/см}^3$$

$$\beta = 101,358 (7)^\circ$$

Пространственная группа  $P2_1/c$

Интенсивности 2092 независимых отражений измерены в области  $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  методом  $\theta/2\theta$ -сканирования. Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы объективно из разностного ряда Фурье и уточнены в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости  $R=0,043$  и  $R_w=0,044$  по 1821 отражению с  $I \geq 5\sigma$ . Все расчеты проведены на ЭВМ «Eclipse S/200» по программам INXTL [2]. Координаты атомов приведены в табл. 1.

### Строение молекулы

Геометрия молекулы с нумерацией атомов и длинами связей показана на рис. 1. Значения валентных и торсионных углов приведены в табл. 2 и 3, соответственно.

Тетрагидропирановый гетероцикл имеет конформацию кресла (выходы атомов S(1) и C(4) из среднеквадратичной плоскости четырехатомного фрагмента цикла C(2), C(3), C(5), C(6) составляют 0,880 и -0,618, \AA, соответственно). Об этом свидетельствуют также значения внутривалентных торсионных углов (см. табл. 3).

Таблица 1

Координаты атомов  $\times 10^4$  ( $\times 10^3$  для атома S и  $\times 10^3$  для атомов H)  
и их температурные параметры

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
(1)	3827,8 (8)	5031,0 (13)	3211,4 (4)	4,6	3,5	4,9	0,8	1,9	-0,5
C (2)	4836 (3)	2697 (4)	3658 (1)	4,1	3,9	3,2	0,3	0,6	-0,4
C (3)	4883 (3)	910 (4)	3085 (1)	4,5	2,9	3,5	0,1	0,6	0,0
C (4)	5498 (3)	1591 (4)	2428 (1)	3,5	2,6	3,3	-0,2	0,4	-0,7
C (5)	4757 (2)	3460 (4)	1973 (1)	3,3	2,9	3,2	0,0	0,7	0,0
C (6)	4755 (3)	5483 (4)	2459 (2)	4,4	2,6	4,74	0,3	1,2	-0,1
C (7)	5458 (3)	3953 (5)	1321 (2)	4,6	4,2	3,9	-0,3	1,4	0,4
C (8)	5238 (3)	2200 (5)	746 (1)	3,7	5,1	3,0	0,2	0,7	0,3
C (9)	6065 (2)	2430 (4)	263 (1)	5,8	5,7	4,3	-0,7	2,4	-0,3
C (10)	4357 (2)	740 (4)	728 (1)	5,9	7,5	4,4	-2,6	2,4	-1,9
C (11)	6529 (2)	670 (3)	2270 (1)	4,8	4,3	5,8	1,3	1,8	-0,4
C (12)	3956 (4)	1894 (6)	4217 (2)	7,3	7,0	3,9	0,0	2,3	0,4
C (13)	6360 (3)	3330 (6)	4035 (2)	4,9	8,0	4,5	-0,1	-0,2	-1,8

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{изз}$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{изз}$
H (3,1)	392 (2)	45 (4)	293 (1)	4,0	H (09)	602 (3)	130 (5)	-3 (2)	7,5
H (3,2)	556 (3)	-31 (4)	339 (1)	6,6	H (12,1)	291 (3)	159 (5)	402 (2)	8,1
H (5)	373 (2)	309 (4)	177 (1)	4,2	H (12,2)	449 (3)	64 (5)	452 (2)	9,0
H (6,1)	575 (2)	595 (4)	267 (1)	4,6	H (12,3)	405 (3)	302 (5)	463 (2)	7,5
H (6,2)	419 (3)	660 (4)	216 (1)	5,9	H (13,1)	687 (2)	387 (4)	377 (1)	5,1
H (7,1)	647 (3)	424 (4)	146 (1)	5,3	H (13,2)	685 (3)	220 (5)	429 (2)	7,9
H (7,2)	498 (3)	521 (4)	103 (1)	6,3	H (13,3)	637 (3)	448 (4)	447 (1)	6,7

Таблица 2

Валентные углы  $\omega$ , град.

Угол	$\omega$ ( $\sigma$ )	Угол	$\omega$ ( $\sigma$ )
S (1)—C (2)—C (3)	109,3 (2)	C (3)—C (2)—C (13)	110,5 (2)
C (2)—C (3)—C (4)	115,4 (2)	C (12)—C (2)—C (13)	110,9 (2)
C (3)—C (4)—C (5)	117,1 (2)	C (3)—C (4)—O (11)	121,4 (2)
C (4)—C (5)—C (6)	109,9 (2)	C (5)—C (4)—O (11)	121,6 (2)
C (5)—C (6)—S (1)	112,7 (2)	C (4)—C (5)—C (7)	111,9 (2)
C (6)—S (1)—C (2)	100,7 (1)	C (6)—C (5)—C (7)	111,0 (2)
		C (5)—C (7)—C (8)	113,7 (2)
S (1)—C (2)—C (12)	105,0 (2)	C (7)—C (8)—O (9)	113,1 (2)
S (1)—C (2)—C (13)	111,5 (2)	C (7)—C (8)—O (10)	123,1 (2)
C (3)—C (2)—C (12)	109,4 (2)	O (9)—C (8)—O (10)	123,7 (2)

Торсионные углы  $\tau$ , град.

Угол	$\tau$	Угол	$\tau$
C (6) S (1)—C (2) C (3)	-52	C (5) C (6)—S (1) C (2)	56
S (1) C (2)—C (3) C (4)	56	C (4) C (5)—C (7) C (8)	68
C (2) C (3)—C (4) C (5)	-58	C (5) C (7)—C (8) O (9)	-168
C (3) C (4)—C (5) C (6)	57	C (5) C (7) C (8) O (10)	13
C (4) C (5)—C (6) S (1)	-59		

Карбоксиметильная группа C (7), C (8), O (9) и O (10) плоская (максимальное индивидуальное отклонение 0,006 (3) Å от среднеквадратичной плоскости этой группы имеет атом C (8)) и образует двугранный угол, равный 55,4°, со среднеквадратичной плоскостью тетрагидропиранильного гетероцикла.

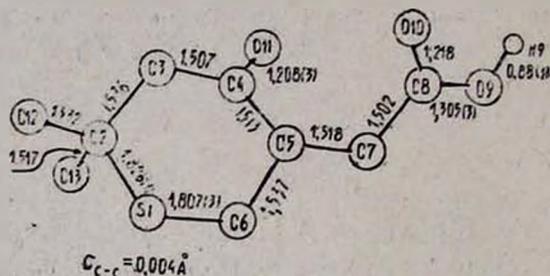


Рис. 1.

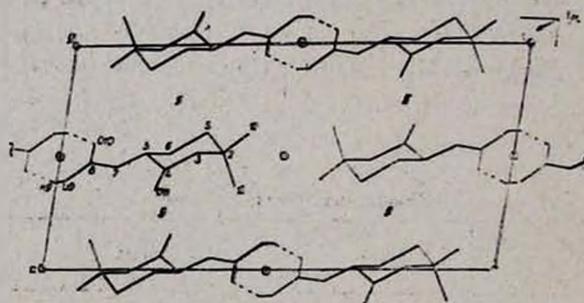


Рис. 2.

Геометрические параметры в молекуле имеют ожидаемые значения. В частности, среднее значение длин связей C—S 1,816 Å находится в хорошем согласии со значением стандартной одинарной связи C—S [3], а неравноценность индивидуальных значений S (1)—C (2) 1,826 (3) и S (1)—C (6) 1,807 (3) Å, безусловно, вызван степенью замещения атома углерода, с которым связан атом серы. В исследованной молекуле четко различаются также длины связей C ( $sp^3$ )—C ( $sp^3$ ) и C ( $sp^3$ )—C ( $sp^2$ ), величины которых в свою очередь хорошо согласуются со стандартными значениями.

В кристалле атом водорода Н(9) гидроксильной группы участвует в образовании межмолекулярной Н-связи,  $O(9) \cdots O(10)$  ( $0 \cdots 0,2,656(3)$ ,  $O-H$   $0,88(3)$ ,  $H \cdots O$   $1,79(3)$  Å,  $O-H \cdots O$   $169(2)^\circ$ ), за счет которой молекулы образуют центросимметричные димеры вокруг центра симметрии типа  $[[0,5,0,0]]$ . Расположение молекул в кристалле показано на рис. 2.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍՈՏԵՏՐԱԿՏԻՊՐՈԹԻՈՊԻՐԱՆԻԼ-5-ՔԱՑԱԿԱՍԹԻԿ  
ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ

Է. Ա. ԱԲԳԱՐՅԱՆ, Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Յու. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ,  
Ս. Վ. ԼԻՆԴԵՄԱՆ և Ս. Զ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Իրագործված է 2,2-դիմեթիլ-4-օքսոտետրահիդրոթիոպիրանիլ-5-քացախասթիլի տարածական կառույցի հետազոտությունը ռենտգենակառուցվածքային անալիզի մեթոդով: Բյուրեղները մոնոկլինիկ են  $a = 9,4024(7)$ ,  $b = 6,1507(14)$ ,  $c = 18,5588(18)$  Å,  $\beta = 101,358(7)^\circ$ ,  $Z = 4$ , տարածական խումբը՝  $P2_1/c$ : Ցույց է տրված, որ կողմնային կարբօսիմեթիլային խումբը գտնվում է հետերոցիկլի 5-րդ դիրքում: Կառուցվածքը վերծանված է ուղղակի մեթոդով և ճշգրտված է նվազագույն քառակուսիների եղանակով: Վերջնական տարամիտման ֆակտորի արժեքներն են՝  $R = 0,043$  և  $R_w = 0,044$ : Բյուրեղում մոլեկուլները գոյացնում են կենտրոնասիմետրիկ դիմերներ  $O-H \cdots O$  միջմոլեկուլային ջրածնական կապերի միջոցով, որտեղ պրոտոնի ակցեպտոր է հանդիսանում կարբօսիլ խմբի թթվածնի ատոմը:

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF  
2,2-DIMETHYL-4-OXOTETRAHYDROTHIOYRANYL-5-ACETIC ACID

E. A. ABGARIAN, H. A. KARAPETIAN, Yu. T. STRUCHKOV,  
S. V. LINDEMAN and S. H. VARTANIAN

A complete X-ray structural analysis of 2,2-dimethyl-4-oxotetrahydrothiopyranyl-5-acetic acid has been performed. The crystals are monoclinic:  $a = 9,4024(7)$ ,  $b = 6,1507(14)$ ,  $c = 18,5588(18)$  Å,  $\beta = 101,358(7)^\circ$ ,  $z = 4$ , space group  $P2_1/c$ . It has been demonstrated that the carboxymethyl group is found in the 5th position of the heterocycle. The structure has been determined by the direct method and refined by the least squares method with anisotropic thermal parameters. The final discrepancy factors are  $R = 0,043$  and  $R_w = 0,044$ . The molecules form in the crystal centrosymmetric dimers by means of the  $O-H \cdots O$  intermolecular H-bonds, where the oxygen atom of the carboxyl group is the proton acceptor.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян С. А., Абгарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 609.
2. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
3. Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions. Ed. L. E. Sutton, London, 1965, 288p.