9. *Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А.* — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 10, с. 2220.
10. *Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 512.
11. *Аракелян А. С., Дворянчиков А. И. Геворкян А. А.* — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
12. *Греков А. П., Веселов В. Я.* — Усп. хим., 1978, т. 47, № 7, с. 1200.
13. *Дворянчиков А. И.* — Синтез и некоторые реакции галогентетрагидропиранов, полученных на основе 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана и 4-метилентетрагидропирана. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1985, 18 с.
14. *Сюрина А. В.* — Окислительные реакции в ряду ди- и тетрагидропиранов и некоторые превращения продуктов окисления. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Уфа, БГУ, 1986, 20 с.
15. *Tschesche R., Machliedt H.* — Ann., 1960, v. 631, p. 61.
16. Словарь орг. соед. — ИЛ, М., 1979, т. 3, с. 322.
17. *Огородников С. К., Идлис Г. С.* — Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 289.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 227—230 (1988 г.)

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2,5-ДИМЕТИЛ-2,5-*бис*(2-ПРОПИНИЛОКСИ)-1,4-ДИОКСАНА

С. С. НАГАПЕТЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. А. МАТНИШЯН, Ю. Т. СТРУЧКОВ и В. Е. ШКЛОВЕР

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 11 VI 1986

Структура 2,5-диметил-2,5-*бис*(2-пропинилокси)-1,4-диоксана расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена блок-диагональным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. R=0,05.

Кристаллы моноклинные: $a=7,238$ (4), $b=6,532$ (4), $c=12,618$ (1) Å, $\beta=95,110$ (5)° $v=593,2$ Å^3, $z=2$, пространственная группа $P2_1/c$. Молекула занимает в кристалле частное положение в центре симметрии, следовательно, представляет собой *транс*-изомер.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 4.

Ранее было показано [1], что пропаргиловый спирт в присутствии катализатора $HgO—BF_3\cdot(C_2H_5)_2O$ в интервале температур от —10 до 22° тетрамеризуется с образованием 2,5-диметил-2,5-*бис*(2-пропинилокси)-1,4-диоксана (I). Окислительной дегидрополиконденсацией I получен растворимый полимер высокой молекулярной массы. Для объяснения особенностей поликонденсации необходимо установление геометрической структуры исходного мономера I. С этой целью проведено рентгеноструктурное исследование.

Экспериментальная часть

Мономер перекристаллизован из этанола. Кристаллы соединения (I) моноклинные, при 20°: $a = 7{,}208(4)$, $b = 6{,}532(4)$, $c = 12{,}648(1)$ Å, $\beta = 95{,}110(5)°$, $v = 593{,}2$ Å^3, $M = 224$, $d_{выч} = 1{,}26 г \cdot см^{-3}$, $z = 2C_{12}H_{16}O_4$, пространственная группа $P2_1/c$. Параметры ячейки и интенсивности 1217 независимых отражений измерены при 20° на автоматическом четырехкружном дифрактометре „Хилгер-Уоттс" (λMoK_α, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$-сканирование, $\theta_{max} = 30°$). В расчетах использовано 922 независимых отражений с $J \geqslant 2\sigma$. Структура расшифрована прямым методом (программа MULTAN) и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении.

Окончательный R фактор = 0,05. Все расчеты проведены на ЭВМ «Эклипс S/200» по программам INEXTL [2]. Координаты атомов приведены в таблице. Длины связей и валентные углы даны на рис. 1.

Таблица

Координаты атомов ($\times 10^4$ для атомов O и C, $\times 10^3$ для атомов H) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å^2)

Атом	X	Y	Z	B
O (1)	−210 (2)	2067 (2)	4702 (1)	2,39 (3)
O (2)	1260 (2)	1623 (2)	6419 (1)	2,36 (3)
C (1)	1454 (3)	1438 (3)	5312 (2)	2,23 (4)
C (2)	−1789 (3)	820 (3)	4876 (2)	2,45 (5)
C (3)	2987 (3)	2754 (4)	4935 (2)	3,21 (6)
C (4)	862 (3)	3641 (3)	6789 (2)	2,89 (5)
C (5)	2579 (4)	4781 (4)	7147 (2)	3,42 (6)
C (6)	3954 (4)	5645 (4)	7425 (2)	4,42 (7)
H (2.1)	−218 (3)	106 (4)	552 (2)	3,4 (5)
H (2.2)	−277 (3)	121 (4)	444 (2)	3,0 (5)
H (3.1)	321 (4)	239 (5)	433 (2)	4,7 (6)
H (3.2)	270 (4)	426 (5)	495 (3)	5,5 (7)
H (3.3)	421 (5)	195 (6)	535 (3)	7,7 (9)
H (4.1)	25 (3)	333 (4)	723 (2)	4,1 (6)
H (4.2)	225 (4)	463 (4)	705 (2)	5,1 (6)
H (6)	502 (4)	623 (4)	768 (2)	4,8 (6)

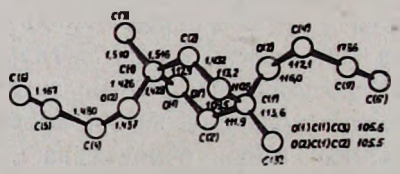

Рис. 1. Строение центросимметричной молекулы I. Погрешности длин связей O—C 0,002 Å, C—C 0,003 Å, валентных углов C=O—C 0,1°, C=C—C и C—C—O 0,2°.

Обсуждение результатов

Молекула I занимает в кристалле частное положение в центре симметрии, следовательно, I представляет собой *транс*-изомер. 1,4-Диоксановый цикл имеет обычную для него конформацию кресла (см. например, [3]). Атомы C (1) и C (1′) отклоняются от плоскости, проведенной через четыре остальные атомы цикла, на 0,623 (2) и —0,623 (2) Å, что соответствует перегибу цикла по линиям O (1) ... C (2) и O (1′) ... C (2′) на ±28,4°. Длины связей C—C 1,516 (3) Å, C—O 1,428 и 1,432 (2) Å, валентные углы COC 113,2 (1)° и OCC 109,5 и 112,9 (2)° в 1,4-диоксановом цикле I хорошо согласуются с литературными данными (например, соответственно 1,494; 1,405; 1,435 Å и 110,4; 111,9; 110,6° в [3]). Как видно из рис. 1, 2-пропинилокси-заместители занимают аксиальные, а Ме-группы — экваториальные положения в 1,4-диоксановом цикле. Длины связей C≡C 1,167 (3) Å, ≡CCH$_2$ 1,480 (3) Å, как и валентные углы C≡CC 178,6 (2)°, C≡C—C—O 112,1 (2)°, и >C—O—C< 116,0 (2)° также обычные. Например, в молекуле 2,4-гексадиин-1,6-ди(*п-н*-пентилокси)бензоата соответствующие величины составляют C≡C 1,180 и 1,172 (5) Å, ≡C—C< 1,454 и 1,486 (5) Å, C—O 1,422 и 1,424 (5) Å, C≡C—C 177,5 и 177,4 (4)°, ≡C—C—O 111,4 и 111,7 (4)°, C—O—C 115,8 и 116,5 (4)° [4].

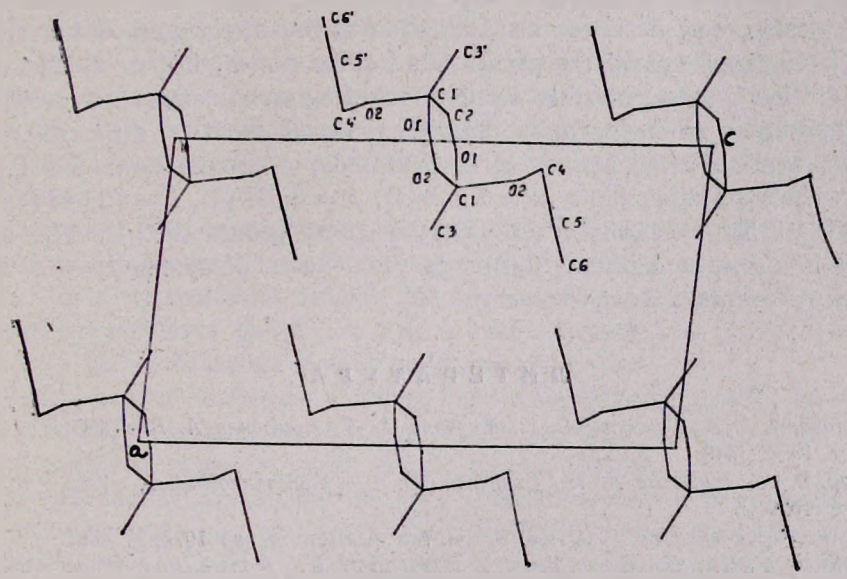

Рис. 2. Проекция *ac* кристаллической структуры I.

На рис. 2 показана кристаллическая структура I. Сокращенных межмолекулярных контактов в кристалле I нет. Кратчайшие межмолекулярные контакты C (6) ... C (6) 3,596 (3) Å наблюдаются между концевыми атомами C (6) ацетиленовых групп молекул, связанных винтовыми осями $2_1\left(\frac{1}{2}\,y\,\frac{1}{4}\right)$ и $2_1\left(\frac{1}{2}\,y\,\frac{3}{4}\right)$.

2,5—ԴԻՄԵԹԻԼ-2,5-ԲԻՍ(2-ՊՐՈՊԻՆԻԼՕՔՍԻ)-1,4-ԴԻՕՔՍԱՆԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ս. Ս. ՆԱՀԱՊԵՏՅԱՆ, Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ,
Յու. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ և Վ. Ե. ՇԿԼՈՎԵՐ

$C_{12}H_{16}O_4$ կառուցվածքը (մոնոմեր, որի օքսիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսացմամբ ստացվում է պոլիմեր բարձր մոլեկուլային զանգվածով, որն ունի հետաքրքիր հատկություններ կապված նրա ֆոտոքիմիական քայքայման առանձնահատկությունների հետ) հաշված է MULTAN *ծրագրավորման ուղիղ մեթոդով և ճշգրտված է բլոկ անկյունագծային ամենափոքր քառակուսային մեթոդով անիզոտրոպիական մոտավորությամբ ոչ ջրածնական ատոմների համար։ Ջրածնական ատոմները գտնված են Ֆուրյեի տարբերության մեթոդով և ճշգրտված անիզոտրոպիական մոտավորությամբ։*

THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF 2,5-DIMETHYL-2,5-*bis*(2-PROPYNYLOXY)-1.4-DIOXANE

S. S. NAGAPETIAN, E. R. ARAKELOVA, A. A. MATNISHIAN,
Yu. V. STRUCHKOV and B. E. SHKLOVER

The structure of the title compound (monomer from which a high-molecular polymer is prepared by oxidative dehydropolycondensation having interesting properties due to the peculiarity of its photochemical destruction) has been ascertained with the direct method by using MULTAN program and the parameters for the non-hydrogen atoms have been refined anisotropically by a block-diagonal leastsquare method. The hydrogen atoms location has been found from a differential of Fourier synthesis and refined by anisotropical approximation. $R = 0{,}05$. The crystals are monoclinic, $a = 7.208\ (4)$, $b = 6{,}532\ (4)$, $c = 12{,}648\ (1)$ Å, $\beta = 95{,}110\ (5)^\circ$, $v = 593{,}2$ Å^3, $z = 2$, the space group — $P2_1/c$. The molecule takes up a central position in the center of symmetry and therefore represents a *trans*-isomer.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Арутюнян А. В.* — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 1549.
2. *Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т.* — Кристаллография, 1983, т. 28, с. 1029.
3. *Barnes J. C., Weakley T. J.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, p. 1786.
4. *Shklover U. E., Struchkov Yu. T., Bagirov J. A., Konstantinov J. J., Americ Yu. B.* — Z. Kristallogr., 1983, v. 173, № 1—2, p. 25.