

УДК 547.728.3 + 547.61

Ni(0)-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ ПСЕВДОХЛОРАНГИДРИДОВ О-КЕТОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2019 г. Т. А. Янгиров^а, А. А. Фатыхов^а, Э. А. Седова^а, Н. Г. Гилева^а,
Р. Р. Хафизова^а, Е. С. Мещерякова^б, Л. М. Халилов^б, В. А. Крайкин^а *

^а ФГБУН «Уфимский Институт химии УФИЦ РАН» (УФИХ УФИЦ РАН),
450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 69
*e-mail: kraikin@anrb.ru

^б ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН»,
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141

Поступила в редакцию 12 декабря 2018 г.

После доработки 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 21 февраля 2019 г.

Реализован новый вариант синтеза 3,3'-бисарил-3,3'-дифталидов дегалогенированием псевдохлорангидридов *о*-кетокислот, отличающийся тем, что реакция осуществляется в присутствии комплексного катализатора на основе нуль-валентного никеля, который образуется *in situ* при смешении цинкового порошка, хлорида никеля(II), трифенилфосфина и 2,2'-бипиридина. Наряду с целевыми продуктами димеризации псевдохлорангидридов, выделены минорные продукты, на основании которых предложена схема протекания побочных реакций.

Ключевые слова: псевдохлорангидриды, димеризация, катализ, 3,3'-дифталиды, диастереоизомеры.

DOI: 10.1134/S051474921905015X

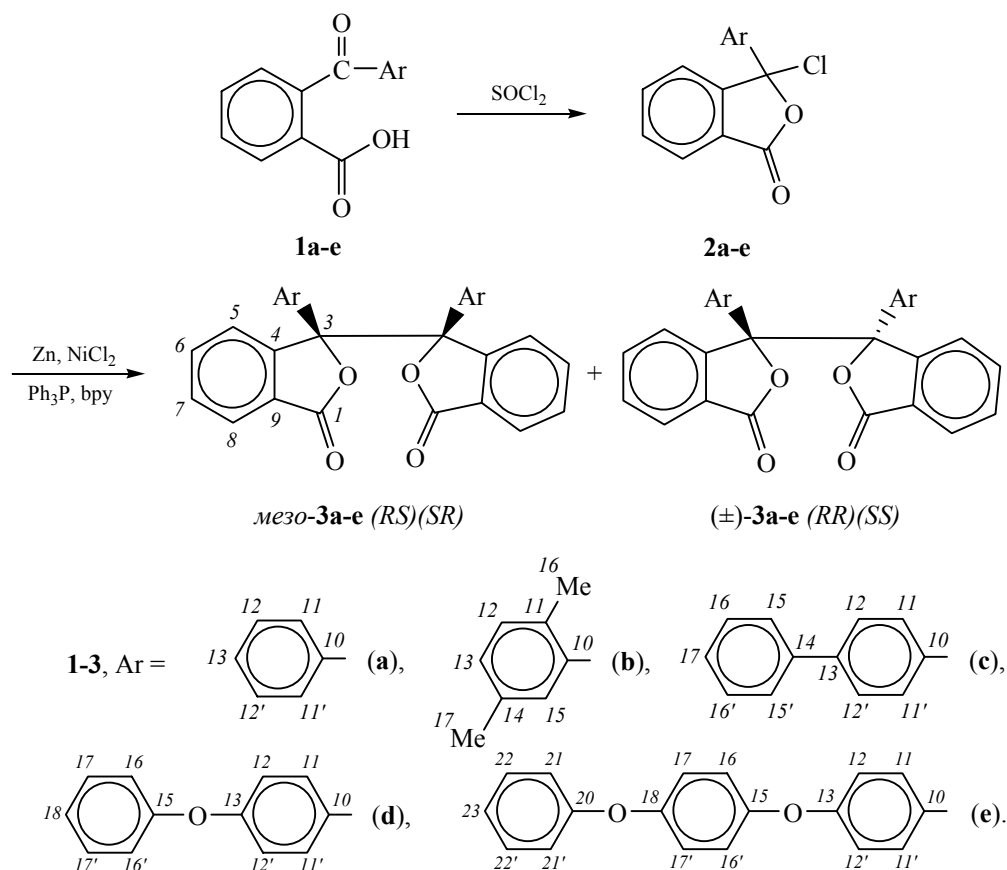
Псевдохлорангидриды *о*-бензоилбензойной кислоты и ее замещенных аналогов (*n*-нитробензоилбензойной, *n*-метилбензоилбензойной и др.) под действием различных восстанавливающих агентов (Zn/соляная кислота, Al/серная кислота, NaI и др.) реагируют с отщеплением атома хлора и образованием смеси *мезо*- и (\pm) диастереомеров соответствующих 3,3'-бисфенил-3,3'-дифталидов [1–7]. Подавляющее большинство дифталидов этого ряда было получено в среде ацетона при использовании в качестве восстановителя йодида натрия [6, 7]. Применение этого реагента позволяет проводить сдвигание хлорангидридов при комнатной температуре и получать целевые соединения высокой чистоты и с высокими выходами. В то же время в литературе отсутствуют сведения о синтезе более сложных 3,3'-бисарил-3,3'-дифталидов, в частности дифталидов с полиядерными ароматическими (гетероароматическими) заместителями. Это может быть связано с низкой растворимостью в ацетоне их предшественников – псевдохлорангидридов *о*-ароилбензойных кислот

и, как следствие, низкой скоростью их димеризации.

В настоящей работе для получения таких арилдифталидов был использован метод, применяемый для димеризации галогенаренов, в котором в качестве катализатора реакции дегалогенирования используется комплекс Ni(0), образующийся при восстановлении Ni(II) цинком *in situ* в присутствии трифенилфосфина и 2,2'-бипиридина [8]. Таким способом были получены как известные **3a**, **b** [6, 7], так и неописанные ранее 3,3'-бисарил-3,3'-дифталиды **3c–e** (схема 1). Предварительно были синтезированы ароматические *о*-кетокислоты **1a–e**, которые затем кипячением с хлористым тиоилом были трансформированы в соответствующие псевдохлорангидриды **2a–e**.

Димеризацию соединений **2a–e** проводили в условиях, идентичных оптимальным условиям димеризации галогенаренов: в среде ДМФА и ДМА, при 70–90°C и при той же концентрации

Схема 1.



исходных реагентов. Было показано, что в этих условиях во всех случаях образуется смесь диастереоизомеров $(RR)(SS)$ и $(SR)(RS)$ в соотношении $\sim 1:1$. Диастереомеры дифталидов **3a-c** были разделены дробной кристаллизацией, а образующие совместные кристаллы (соединения **3d, e**) – полупрепаративной ВЭЖХ. Все диастерео-

меры были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Строение закристаллизованных соединений доказано методом РСА (рис. 1).

Сопоставление результатов РСА и спектров ЯМР ^1H , ^{13}C показало, что при определении

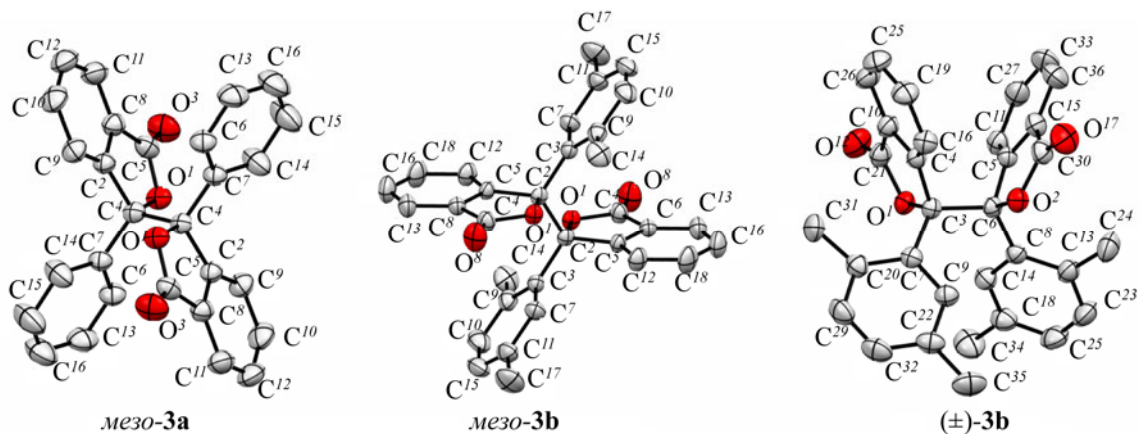


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **3a** и **3b** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода удалены для лучшего восприятия.

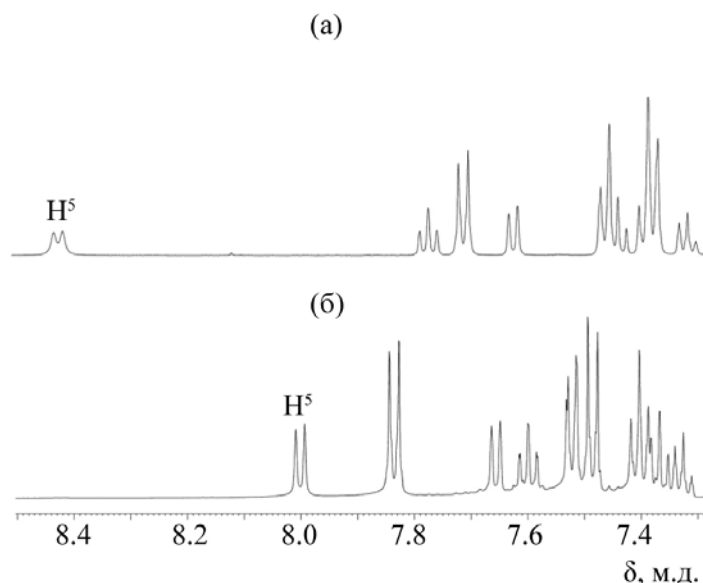


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H мезо-формы (а) и рацемической формы (б) 3,3'-бис(дифенил-4-ил)-3,3'-дифталида **3c**.

относительной конфигурации диастереомеров одностипных арилдифталидов можно ограничиться только анализом спектральных данных. Большое различие в положении характеристичных сигналов ряда протонов и атомов углерода фталидной группы позволяет это сделать. При анализе спектров ПМР наиболее удобными и информативными являются располагающиеся обособленно дублетные сигналы протонов при C^5 (рис. 2), которые в случае мезо-стереомеров всегда уширены и регистрируются при больших (~ 8.4 м.д.) частотах, по сравнению с рацемической смесью энантиомеров (~ 8.0 м.д.). При этом в спектрах диастереомеров дифталида **3b**, у которого, из-за образования внутримолекулярной водородной

связи между атомом водорода фенильной группы при C^{15} и атомом кислородом простой эфирной связи в лактонном цикле, сигналы этих протонов сужаются и сдвигаются в низкочастотную область (табл. 1).

Обратная картина наблюдается в спектрах ЯМР ^{13}C : наиболее характеристичные сигналы четвертичных sp^3 -гибридизированных атомов углерода C^3 и атомов карбонильной группы C^1 , которые резонируют в областях ~ 90 и ~ 169 м.д., соответственно, у мезо-стереомеров регистрируются в менее высокочастотном, чем у рацематов, поле.

Различие между диастереомерами проявляется и в ИК-спектрах: характеристические частоты

Таблица 1. Спектральные характеристики диастереомеров **3a–e**.

Димер	ИК, cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)	ЯМР (CDCl_3 , м.д.)	
		^1H (H^5)	^{13}C (C^3)/(C^1)
мезо- 3a	1778.44	8.37 д (J 7.8 Гц)	90.13/168.78
(\pm)- 3a	1772.66	7.96 д (J 7.8 Гц)	90.93/169.36
мезо- 3b	1776.52	7.77 д (J 7.6 Гц)	93.92/168.62
(\pm)- 3b	1771.69	7.57 д (J 7.6 Гц)	94.16/170.02
мезо- 3c	1772.66	8.43 д (J 7.8 Гц)	90.24/168.85
(\pm)- 3c	1768.80	8.00 д (J 7.8 Гц)	90.99/169.37
мезо- 3d	1774.59	8.31 д (J 7.7 Гц)	90.18/168.65
(\pm)- 3d	1770.73	7.95 д (J 7.7 Гц)	90.82/169.10
мезо- 3e	1781.34	8.31 д (J 7.7 Гц)	90.19/168.71
(\pm)- 3e	1779.10	7.93 д (J 7.7 Гц)	90.82/169.19

Таблица 2. Результаты масс-спектрометрии димеров **3a–e**.

Димер	Вычислено, <i>M</i>	Найдено	
		<i>m/z</i> [<i>M</i>] ⁺	<i>m/z</i> [<i>M</i> /2] ⁺ (100%)
3a	418.1200	418.1229	209.1
3b	474.1826	474.1829	237.1
3c	570.1826	570.1838	285.1
3d	602.1724	602.1684	301.0
3e	786.2248	786.2231	393.1

валентных колебаний карбонильной группы у *мезо*-стереомеров, как правило, на $\sim 4\text{--}6\text{ см}^{-1}$ больше, чем у (\pm) рацематов (табл. 1).

Масс-спектры электронного удара соединений **3a–e** характеризуются, независимо от стерео-конфигурации дифталидной группы, очень низкой (<1%) интенсивностью пиков молекулярных ионов и максимальной интенсивностью пиков m/z [*M*/2]⁺ (табл. 2).

Данная особенность, по всей видимости, обусловлена легкостью разрыва связи C³–C^{3'} под действием электронного удара, что может быть связано с ее повышенной длиной, которая, согласно результатам РСА, составляет $\sim 1.6\text{ \AA}$.

В отличие от галогензамещенных аренов, димеризация псевдохлорангидридов **2a–e** осложняется протеканием побочных реакций, приводящих к образованию смеси трудно разделяемых продуктов, из которых удалось выделить арилфталиды **4a–c**, а в некоторых случаях идентифицировать соединения антрахинонового и флуоренонового ряда (схема 2).

Образование 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона при димеризации **2c** (схема 3) устано-

влено на основании данных ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Так в ИК-спектре желтоокрашенной смеси побочных продуктов этого дифталида наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний антрахиноновых (1670 см^{-1}) и флуореноновых (1718 см^{-1}) карбонильных групп [9], а в масс-спектре обнаружены пики молекулярных ионов этих соединений с m/z 284 и 256, соответственно.

На основании полученных результатов можно заключить, что предлагаемый метод димеризации псевдохлорангидридов *o*-ароилбензойных кислот позволяет получать 3,3'-бисарил-3,3'-дифталиды с полядерными заместителями и существенно расширяет круг соединений этого ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker Avance III (500 и 126 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт – Me₄Si. ИК-спектры записаны на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в тонком слое или вазелиновом масле. Масс-спектры получали на хромато-масс-спектрометре высокого разрешения Thermo

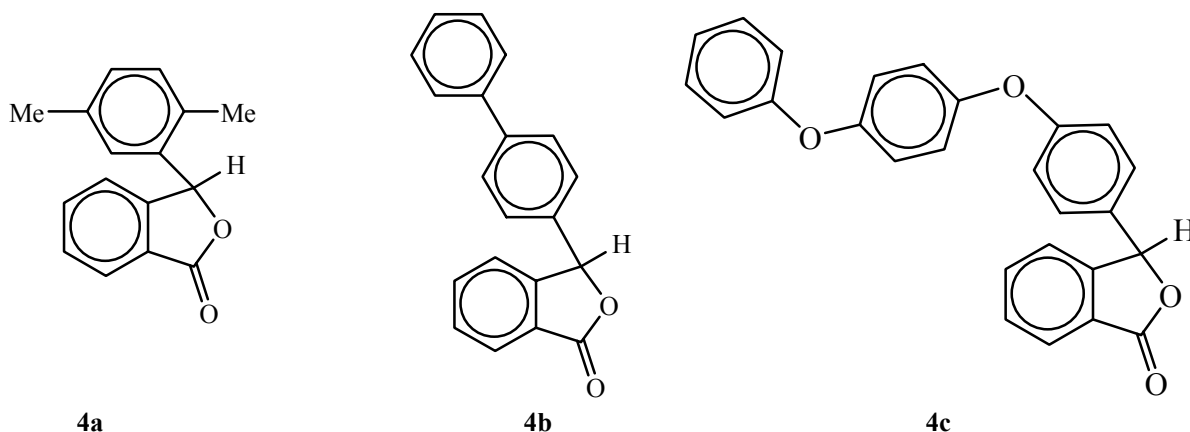
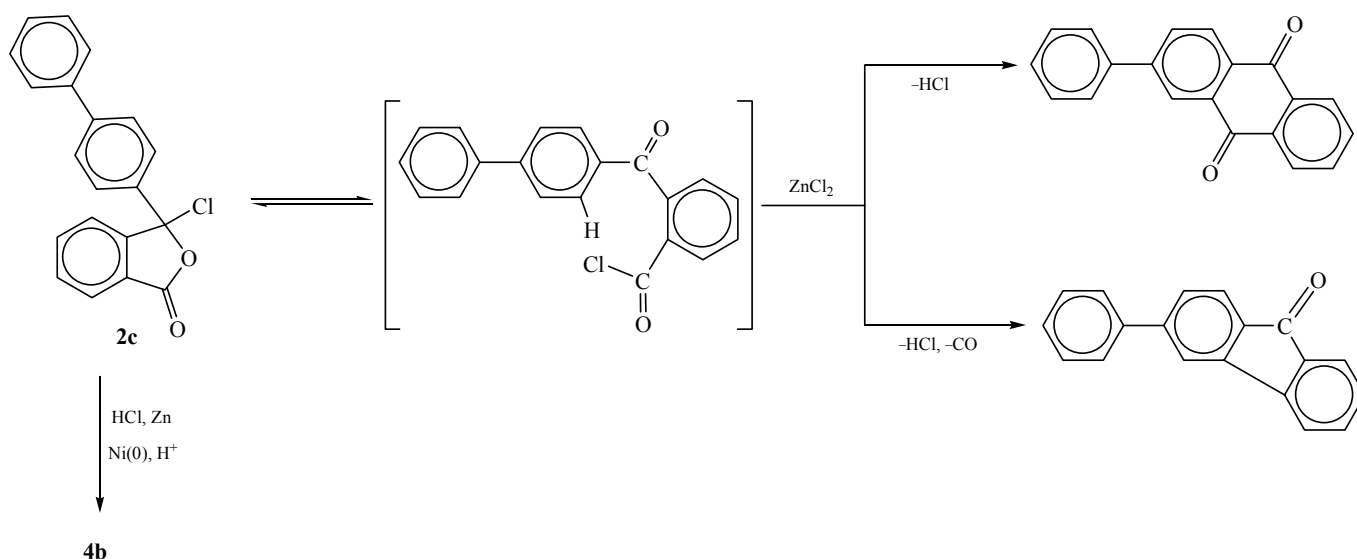
Схема 2.

Схема 3.



Finnigan MAT 95 XP при ионизирующем напряжении 70 эВ (температура ионизирующей камеры 250°C, температура прямого ввода 50–270°C, скорость нагрева 10 град/мин). Температуры плавления определяли на столике Voëtius. Полупрепаративное разделение диастереомеров соединений **3d**, **e** выполняли из растворов в ДМФА на жидкостном хроматографе Waters Breeze со спектрофотометрическим детектором (λ 215 нм), колонка Luna C18, 10×250 мм, размер частиц 10 мкм. Элюент (ацетонитрил–вода, 83:17) в изократическом режиме подавали со скоростью 4 мл/мин. Температура колонки 25°C. Данные элементного анализа получены на CHNS(O)-анализаторе Nekatech Euro3000. Синтез *o*-кетокислот **1a–e** и псевдохлорангидридов **2a–e** осуществляли по известным методикам [6, 7, 10–13].

Рентгеноструктурный анализ выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре XCalibur Eos (графитовый монохроматор, MoK α -излучение, ω -сканирование, $2\theta_{\text{макс}}$ 62°, T 293 K). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода были локализованы на картах электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Расчет выполняли по программе SHELX [14]. Cif-файлы депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Копию этих данных можно получить бесплатно по запросу в CCDC, 12, Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) или через http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллы соединения *мезо*-**3a** моноклинные. C₂₈H₁₈O₄ (*M* 418.42). При 293 K *a* 7.5889(3), *b* 13.9996(5), *c* 9.8027(4) Å, α 90.00, β 98.215(4), γ 90.00 град, *V* 1030.76(7) Å³, пространственная группа P2₁/c, *Z* 2, $d_{\text{выч}}$ 1.303 г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.089 мм⁻¹. Измерены интенсивности 5040 отражений (2924 независимых, R_{int} 0.0125). Окончательные значения факторов расходимости wR_2 0.1711, R_1 0.0652 для всех отражений, wR_2 0.1579, R_1 0.0511 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, CCDC 1409650.

Кристаллы соединения *мезо*-**3b** триклинные. C₃₂H₂₆O₄ (*M* 474.53). При 273.2 K *a* 7.8687(6), *b* 8.1250(6), *c* 9.9924(11) Å, α 105.678(8), β 94.097(7), γ 90.917(6) град, *V* 613.09(9) Å³, пространственная группа *P*-1, *Z* 2, $d_{\text{выч}}$ 1.214 г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.081 мм⁻¹. Измерены интенсивности 5715 отражений (3406 независимых, R_{int} 0.0259). Окончательные значения факторов расходимости wR_2 0.3044, R_1 0.1218 для всех отражений, wR_2 0.2959, R_1 0.1087 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, CCDC 1409660.

Кристаллы соединения (\pm)-**3b** триклинные. C₃₂H₂₆O₄ (*M* 474.53). При 273.2 K *a* 8.1422(3), *b* 11.0915(10), *c* 13.9102(13) Å, α 100.565(8), β 90.046(5), γ 90.646(5) град, *V* 1234.84(16) Å³, пространственная группа *P*-1, *Z* 2, $d_{\text{выч}}$ 1.276 г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.083 мм⁻¹. Измерены интенсивности 5015 отражений (4504 независимых, R_{int} 0.0058). Окончательные значения факторов расходимости wR_2 0.1220, R_1 0.0586 для всех отражений, wR_2 0.1105, R_1 0.0433 для отражений с $I > 2\sigma(I)$, CCDC 1409648.

Димеризация псевдохлорангидридов 2а-е (общая методика). В реактор с термостатирующей

рубашкой, подключенный к аргонной линии и к вакуумной системе, загружали 1 ммоль псевдохлорангидрида, 3.1 ммоль цинковой пыли, 0.25–0.05 ммоль хлорида никеля(II), 0.25–0.05 ммоль 2,2'-бипиридина и 0.55 ммоль трифенилфосфина. Реактор трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. С помощью шприца в реактор вводили 1.2–1.5 мл ДМА или ДМФА. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при 70–90°C в течение 3–6 ч и высаживали в избыток смеси MeOH и конц. HCl, 1:1. Выпавший осадок отфильтровывали, из фильтрата (после димеризации **2b**) кристаллизовали фталид **4a**. Осадок на фильтре промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Для удаления побочных продуктов неочищенные дифталиды перекристаллизовывали из смеси бензол–этанол (**3b**), либо промывали горячим этанолом (**3a**, **c–e**). Из этанольных экстрактов (после димеризации соответственно **2c** и **2e**) кристаллизовали фталиды **4b** и **4c**.

3,3'-Бисфенил-3,3'-дифталид (3a). Выход 28%. Смесь диастереоизомеров, разделение осуществляли дробной кристаллизацией из смеси хлороформ–метанол, 3:1. **Мезо-форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 269–271°C (270–271°C [6]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1778.44 (C=O), 1448.60, 1228.54, 1244.14, 1220.99, 1069.57, 999.17, 731.05, 710.80. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.12 м, (2H, H^{13}), 7.12 м (4H, $\text{H}^{12,12'}$), 7.42 т (2H, H^7 , J 7.6 Гц), 7.59 д (2H, H^8 , J 7.6 Гц), 7.63 м (4H, $\text{H}^{11,11'}$), 7.74 т (2H, H^6 , J 7.6 Гц), 8.37 д (2H, H^5 , J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 90.13 (C^3), 125.18 (C^5), 125.59 (C^8), 126.25 (C^9), 126.89 ($\text{C}^{11,11'}$), 127.89 ($\text{C}^{12,12'}$), 128.57 (C^{13}), 129.78 (C^7), 134.27 (C^6), 135.01 (C^{10}), 149.12 (C^4), 168.78 (C^1). **Рацемическая форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 273–275°C (275–278°C [6]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1772.66 (C=O), 1446.67, 1286.58, 1248.96, 1224.95, 1068.61, 1007.85, 997.24, 973.13, 738.77, 714.66. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.21 м (2H, H^{13}), 7.21 м (4H, $\text{H}^{12,12'}$), 7.34 т (2H, H^7 , J 7.8 Гц), 7.62 д (2H, H^8 , J 7.8 Гц), 7.73 м (4H, $\text{H}^{11,11'}$), 7.57 т (2H, H^6 , J 7.8 Гц), 7.96 д (2H, H^5 , J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 90.93 (C^3), 124.57 (C^5), 125.72 (C^8), 129.88 (C^9), 126.42 ($\text{C}^{11,11'}$), 128.18 ($\text{C}^{12,12'}$), 128.46 (C^{13}), 129.86 (C^7), 134.72 (C^6), 136.70 (C^{10}), 149.26 (C^4), 169.36 (C^1). Найдено, %: C 80.18; H 4.13. $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 80.37; H 4.34.

3,3'-Бис-(2,5-диметилфенил)-3,3'-дифталид (3b). Выход 33%. Смесь диастереоизомеров, разделение осуществляли дробной кристаллизацией из смеси хлороформ–метанол (3:1). **Мезо-**

форма, бесцветные кристаллы, т.пл. 216–220°C (224–226°C [7]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1776.52 (C=O), 1496.83, 1465.96, 1366.62, 1285.61, 1244.14, 1232.57, 1109.12, 1076.33, 1036.78, 1025.21, 820.75, 746.48, 738.77, 686.69. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.25 с (6H, H_3C^{17}), 2.27 с (6H, H_3C^{16}), 6.90 д (2H, H^{12} , J 8.6 Гц), 6.95 д (2H, H^{13} , J 8.6 Гц), 7.39 с (2H, H^{15}), 7.51 т (2H, H^7 , J 7.6 Гц), 7.56 д (2H, H^8 , J 7.6 Гц), 7.61 т (2H, H^6 , J 7.6 Гц), 7.77 д (2H, H^5 , J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.00 (C^{17}), 23.75 (C^{16}), 93.92 (C^3), 125.64 (C^5), 125.65 (C^8), 127.58 (C^9), 129.37 (C^{13}), 129.89 (C^7), 130.19 (C^{15}), 132.67 (C^{14}), 133.40 (C^6), 133.59 (C^{12}), 134.07 (C^{10}), 135.72 (C^{11}), 149.50 (C^4), 168.62 (C^1). **Рацемическая форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 204–206°C (206–209°C [7]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1771.69 (C=O), 1500.68, 1366.62, 1284.65, 1244.14, 1219.06, 1105.26, 1090.79, 1073.43, 980.84, 964.45, 811.10, 742.63, 731.05. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.03 с (6H, H_3C^{16}), 2.19 с (6H, H_3C^{17}), 6.92 с (4H, H^{12} , H^{13}), 7.31 т (2H, H^7 , J 7.6 Гц), 7.50 т (2H, H^6 , J 7.6 Гц), 7.53 д (2H, H^8 , J 7.6 Гц), 7.57 д (2H, H^5 , J 7.6 Гц), 7.79 с (2H, H^{15}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.29 (C^{17}), 21.85 (C^{16}), 94.16 (C^3), 126.44 (C^5), 124.38 (C^8), 126.83 (C^9), 128.95 (C^{13}), 129.60 (C^7), 130.08 (C^{15}), 135.15 (C^{14}), 134.42 (C^6), 133.04 (C^{12}), 134.23 (C^{10}), 133.38 (C^{11}), 148.38 (C^4), 170.02 (C^1). Найдено, %: C 81.19; H 5.72. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 80.99; H 5.52.

3,3'-Бис-(дифенил-4-ил)-3,3'-дифталид (3c). Выход 79%. Смесь диастереомеров из которой экстрагировали горячим толуолом рацемическую форму, получая в остатке *мезо*-форму. **Мезо-форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 285–286°C (ДМФА, с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1772.66 (C=O), 1488.15, 1366.62, 1284.65, 1241.25, 1216.17, 1069.57, 1022.32, 1009.78, 993.38, 765.77, 759.02, 736.84, 717.55, 701.15. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.32 т (2H, H^{17} , J 7.7 Гц), 7.37 д (4H, $\text{H}^{12,12'}$, J 8.5 Гц), 7.38 т (2H, $\text{H}^{16,16'}$, J 7.8 Гц), 7.43 т (2H, H^7 , J 7.6 Гц), 7.47 д (4H, $\text{H}^{15,15'}$, J 7.8 Гц), 7.62 д (2H, H^8 , J 7.6 Гц), 7.71 д (4H, $\text{H}^{11,11'}$, J 8.5 Гц), 7.77 т (2H, H^6 , J 7.7 Гц), 8.43 д (2H, H^5 , J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 90.24 (C^3), 125.16 (C^5), 125.81 (C^8), 126.30 (C^9), 126.47 ($\text{C}^{12,12'}$), 127.02 ($\text{C}^{15,15'}$), 127.40 ($\text{C}^{11,11'}$), 127.74 (C^{17}), 128.86 ($\text{C}^{16,16'}$), 129.91 (C^7), 134.06 (C^{10}), 134.39 (C^6), 139.85 (C^{14}), 141.18 (C^{13}), 149.16 (C^4), 168.85 (C^1). **Рацемическая форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 295–300°C (толуол, с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1768.80 (C=O), 1489.11, 1449.57, 1286.58, 1246.07, 1230.64, 1084.04, 993.38, 975.06, 823.64, 758.06, 735.87, 697.30. Спектр ЯМР ^1H , δ ,

м.д.: 7.32 т (2Н, Н¹⁷, J 7.7 Гц), 7.37 т (2Н, Н⁷, J 7.7 Гц), 7.40 т (4Н, Н^{16,16'}, J 7.8 Гц), 7.48 д (4Н, Н^{12,12'}, J 8.5 Гц), 7.52 д (4Н, Н^{15,15'}, J 8.5 Гц), 7.60 т (2Н, Н⁶, J 7.8 Гц), 7.65 д (2Н, Н⁸, J 7.7 Гц), 7.83 д (4Н, Н^{11,11'}, J 8.5 Гц), 8.00 д (2Н, Н⁵, J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 90.99 (С³), 124.56 (С⁵), 125.81 (С⁸), 126.84 (С^{12,12'}), 126.97 (С^{11,11'}), 127.03 (С⁹), 127.06 (С^{15,15'}), 127.66 (С¹⁷), 128.85 (С^{16,16'}), 129.92 (С⁷), 134.79 (С⁶), 135.67 (С¹⁰), 140.06 (С¹³), 141.16 (С¹⁴), 149.11 (С⁴), 169.37 (С¹). Найдено, %: С 84.05; Н 4.35. С₄₀Н₂₆О₄. Вычислено, %: С 84.19; Н 4.59.

3,3'-Бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталид (3д).

Выход 72%. Смесь диастереоизомеров, разделение полупрепаративной ВЭЖХ. **Мезо-форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 220.5–221°C. Время удерживания 12.02 мин. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1774.59 (С=О), 1587.48, 1505.51, 1489.11, 1456.32, 1288.50, 1241.25, 1202.67, 1167.95, 1098.51, 1073.47, 1022.32, 1003.03, 994.35, 869.93, 742.63. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 6.75 д (4Н, Н^{12,12'}, J 8.8 Гц), 6.83 д (4Н, Н^{16,16'}, J 8.1 Гц), 7.09 т (2Н, Н¹⁸, J 8.1 Гц), 7.29 т (4Н, Н^{17,17'}, J 8.1 Гц), 7.48 т (2Н, Н⁷, J 7.6 Гц), 7.56 д (4Н, Н^{11,11'}, J 8.8 Гц), 7.68 д (2Н, Н⁸, J 7.6 Гц), 7.75 т (2Н, Н⁶, J 7.6 Гц), 8.31 д (2Н, Н⁵, J 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 90.18 (С³), 117.86 (С^{12,12'}), 119.12 (С^{16,16'}), 123.73 (С¹⁸), 125.12 (С⁵), 125.70 (С⁸), 126.39 (С⁹), 128.52 (С^{11,11'}), 129.52 (С¹⁰), 129.82 (С⁷, С^{17,17'}), 134.35 (С⁶), 149.15 (С⁴), 156.50 (С¹³), 157.50 (С¹⁵), 168.65 (С¹). **Рацемическая форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 211–212°C. Время удерживания 13.47 мин. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1770.73 (С=О), 1587.48, 1505.51, 1487.18, 1366.62, 1332.87, 1307.79, 1287.54, 1248.96, 1202.67, 1169.88, 1102.37, 1079.22, 1067.65, 1021.35, 1003.03, 996.28, 973.13, 738.77. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 6.88 д (4Н, Н^{12,12'}, J 8.7 Гц), 6.92 д (4Н, Н^{16,16'}, J 7.9 Гц), 7.11 т (2Н, Н¹⁸, J 7.9 Гц), 7.31 т (4Н, Н^{17,17'}, J 7.9 Гц), 7.36 т (2Н, Н⁷, J 7.7 Гц), 7.58 т (2Н, Н⁶, J 7.7 Гц), 7.63 д (2Н, Н⁸, J 7.7 Гц), 7.65 д (4Н, Н^{11,11'}, J 8.7 Гц), 7.95 д (2Н, Н⁵, J 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 90.82 (С³), 118.19 (С^{12,12'}), 119.09 (С^{16,16'}), 123.65 (С¹⁸), 124.37 (С⁵), 125.86 (С⁸), 125.93 (С⁹), 128.27 (С^{11,11'}), 129.87 (С⁷), 129.89 (С^{17,17'}), 131.15 (С¹⁰), 134.75 (С⁶), 148.86 (С⁴), 156.70 (С¹³), 157.53 (С¹⁵), 169.10 (С¹). Найдено, %: С 79.63; Н 4.26. С₄₀Н₂₆О₆. Вычислено, %: С 79.72; Н 4.35.

3,3'-Бис[4-(4-феноксифеноксифенил)-3,3'-дифталид (3е). Выход 44%. Смесь диастереоизомеров, разделение полупрепаративной ВЭЖХ. **Мезо-форма**, бесцветные кристаллы, т.пл. 191–195°C. Время удерживания 19.63 мин. ИК спектр,

ν, см⁻¹: 1781.34 (С=О), 1601.95, 1587.48, 1496.83, 1487.18, 1412.92, 1259.57, 1225.82, 1200.74, 1193.02, 1171.81, 1098.51, 1071.50, 1021.35, 866.08, 799.53, 746.48, 701.15. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 6.73 д (4Н, Н^{12,12'}, J 8.9 Гц), 6.82 д (4Н, Н^{17,17'}, J 8.9 Гц), 6.95 д (4Н, Н^{16,16'}, J 8.9 Гц), 6.99 д (4Н, Н^{21,21'}, J 7.4 Гц), 7.10 т (2Н, Н²³, J 7.4 Гц), 7.34 т (4Н, Н^{22,22'}, J 7.4 Гц), 7.47 т (2Н, Н⁷, J 7.7 Гц), 7.55 д (4Н, Н^{11,11'}, J 8.9 Гц), 7.66 д (2Н, Н⁸, J 7.7 Гц), 7.75 т (2Н, Н⁶, J 7.7 Гц), 8.31 д (2Н, Н⁵, J 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 90.19 (С³), 117.28 (С^{12,12'}), 118.48 (С^{21,21'}), 120.44 (С^{16,16'}), 120.74 (С^{17,17'}), 123.22 (С²³), 125.11 (С⁵), 125.74 (С⁸), 126.37 (С⁹), 128.53 (С^{11,11'}), 129.34 (С⁷), 129.85 (С¹⁰, С^{22,22'}), 134.38 (С⁶), 149.22 (С⁴), 151.86 (С¹⁵), 153.20 (С¹⁸), 157.66 (С¹³), 158.02 (С²⁰), 168.71 (С¹). **Рацемическая форма**, аморфное вещество. Время удерживания 21.76 мин. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1779.10 (С=О), 1594.23, 1589.41, 1497.79, 1488.15, 1286.58, 1248.96, 1225.82, 1192.06, 1169.88, 1097.54, 1077.29, 1020.39, 993.38, 973.13, 865.11, 863.18, 824.60, 759.02, 744.55, 506.34. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 6.86 д (4Н, Н^{12,12'}, J 8.8 Гц), 6.90 д (4Н, Н^{17,17'}, J 8.9 Гц), 6.97 д (4Н, Н^{16,16'}, J 8.9 Гц), 7.00 д (4Н, Н^{21,21'}, J 7.4 Гц), 7.09 т (2Н, Н²³, J 7.4 Гц), 7.33 т (4Н, Н^{22,22'}, J 7.4 Гц), 7.35 т (2Н, Н⁷, J 7.7 Гц), 7.57 т (2Н, Н⁶, J 7.7 Гц), 7.63 д (2Н, Н⁸, J 7.7 Гц), 7.65 д (4Н, Н^{11,11'}, J 8.9 Гц), 7.93 д (2Н, Н⁵, J 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 90.82 (С³), 117.60 (С^{12,12'}), 118.47 (С^{21,21'}), 120.49 (С^{16,16'}), 120.69 (С^{17,17'}), 123.21 (С²³), 124.36 (С⁵), 125.86 (С⁸), 125.89 (С⁹), 128.27 (С^{11,11'}), 129.85 (С⁷), 129.91 (С¹⁰), 130.99 (С^{22,22'}), 134.77 (С⁶), 148.93 (С⁴), 152.05 (С¹⁵), 153.15 (С¹⁸), 157.68 (С¹³), 158.02 (С²⁰), 169.19 (С¹). Найдено, %: С 79.33; Н 4.39. С₅₂Н₃₄О₈. Вычислено, %: С 79.38; Н 4.36.

3-(2,5-Диметилфенил)фталид (4а). Выход 10%, бесцветные кристаллы, т.пл. 110–111°C (111–112°C [15]). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1753.37 (С=О), 1505.51, 1334.80, 1296.22, 1284.65, 1068.61, 1062.82, 965.41, 808.21, 750.34, 716.34, 706.94. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 2.22 с (3Н, Н₃С¹⁶), 2.46 с (3Н, Н₃С¹⁷), 6.67 с (1Н, Н³), 6.73 с (1Н, Н⁵), 7.08 д (1Н, Н¹³, J 7.7 Гц), 7.15 д (1Н, Н¹², J 7.7 Гц), 7.35 д (1Н, Н⁸, J 7.4 Гц), 7.58 т (1Н, Н⁶, J 7.4 Гц), 7.68 т (1Н, Н⁷, J 7.4 Гц), 7.99 д (1Н, Н⁵, J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 18.96 (С¹⁷), 20.95 (С¹⁶), 80.60 (С³), 123.02 (С⁸), 125.77 (С⁵), 126.35 (С⁹), 127.72 (С¹³), 129.32 (С⁶), 130.08 (С¹³), 131.09 (С¹²), 133.78 (С¹¹), 133.91 (С¹⁴), 134.28 (С⁷), 136.10 (С¹⁰), 149.59 (С⁴), 170.81 (С¹).

3-(Дифенил-4-ил)фталид (4б). Выход 17%, бесцветные кристаллы, т.пл. 207°C. ИК спектр, ν,

см⁻¹: 1747.58 (C=O), 1464.03, 1301.04, 1286.58, 1071.50, 967.34, 949.02, 764.81, 755.16, 723.34. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.47 с (1H, H³), 7.36 д (2H, H^{15,15'}, J 7.8 Гц), 7.37 м (1H, H⁸), 7.39 т (1H, H¹⁷, J 7.8 Гц), 7.46 т (2H, H^{16,16'}, J 7.8 Гц), 7.57 д (2H, H^{11,11'}, J 7.4 Гц), 7.60 м (1H, H⁶), 7.61 д (2H, H^{12,12'}, J 7.4 Гц), 7.70 т (1H, H⁷, J 7.5 Гц), 8.00 д (1H, H⁵, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 82.59 (C³), 122.98 (C¹⁷), 125.73 (C⁹), 125.78 (C⁵), 127.20 (C^{12,12'}), 127.55 (C^{16,16'}), 127.76 (C⁸), 127.78 (C^{11,11'}), 128.83 (C^{15,15'}), 129.49 (C⁶), 134.44 (C⁷), 135.36 (C¹⁴), 140.30 (C¹³), 142.37 (C¹⁰), 149.68 (C⁴), 170.58 (C¹). Найдено [M]⁺ 286.0984. C₂₀H₁₄O₂. Вычислено M 286.0988.

3-[4-(4-Феноксифеноксифенил)фталид] (4с).

Выход 14%, бесцветные кристаллы, т.пл. 160–162°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1745.65 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.40 с (1H, H³), 6.98 д (2H, H^{12,12'}, J 7.9 Гц), 7.00 т (2H, H^{22,22'}, J 7.3 Гц), 7.01 м (4H, H^{16,16'}, H^{17,17'}), 7.11 т (1H, H²³, J 7.3 Гц), 7.22 д (2H, H^{21,21'}, J 7.3 Гц), 7.35 д (2H, H^{11,11'}, J 7.9 Гц), 7.35 д (1H, H⁸, J 7.5 Гц), 7.58 т (1H, H⁶, J 7.5 Гц), 7.68 т (1H, H⁷, J 7.5 Гц), 7.98 д (1H, H⁵, J 7.5 Гц). Найдено [M]⁺ 394.1172. C₂₀H₁₄O₂. Вычислено M 394.1200.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализы (элементный, ЯМР и ИК-спектры) и полупрепаративное ВЭЖХ-разделение осуществлялись на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на оборудовании ЦКП «Агидель» ИНК УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена согласно госзаданию, рег. № НИОКТР АААА-А17-117011910029-4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ullman F. *Lieb. Ann.* **1896**, 291, 17. doi 10.1002/jlac.18962910105
2. Meyer H. *Monatsh. Chem.* **1904**, 25, 1177. doi 10.1007/BF01527228
3. Bauer H., Endres G. *J. Pr. Chem.* **1913**, 87, 545. doi 10.1002/prac.19130870136
4. Eckert A., Pollack R. *Monatsh. Chem.* **1917**, 38, 11. doi 10.1007/BF01522005
5. Creighton A.R., Jackman L.M. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3138. doi 10.1039/JR9600003138
6. Bhatt M.V., Kamath K.M., Ravindranathan M. *J. Chem. Soc. C.* **1971**, 3344. doi 10.1039/J39710003344
7. Kruppa G., Hug P., Liégard A., Rist G., Nesvadba P. *Helv. Chim. Acta.* **1993**, 76, 1821. doi 10.1002/hlca.19930760503
8. Colon I., Kelsey D.R. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2627. doi 10.1021/jo00364a002
9. Крайкин В.А., Кузнецов С.И., Лактионов В.М., Салазкин С.Н. *Высокомолекуляр. Соед.* **2002**, 44, 834. [Kraikin V.A., Kuznetsov S.I., Laktionov V.M., Salazkin S.N. *Polym. Sci., Ser. A.* **2002**, 44, 518.]
10. Bhatt M.V., Kamath K.M., Ravindranathan M. *J. Chem. Soc. C.* **1971**, 1772. doi 10.1039/J39710001772
11. Wolfe J.F., Stille J.K. *Macromolecules.* **1976**, 9, 489. doi 10.1021/ma60051a020
12. Groggins P.H. *Ind. Eng. Chem.* **1930**, 22, 620. doi 10.1021/ie50246a019
13. Kipper H. *Ber.* **1905**, 38, 2490. doi 10.1002/cber.19050380313
14. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112. doi 10.1107/S0108767307043930
15. Floutz V.W. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 643. doi 10.1021/jo01074a608

Ni(0)-Catalyzed Dimerization of *o*-Keto Carboxylic Acids Pseudochlorides

T. A. Yangirov^a, A. A. Fatykhov^a, E. A. Sedova^a, N. G. Gileva^a,
R. R. Khafizova^a, E. S. Meshcheryakova^b, L. M. Khalilov^b, and V. A. Kraikin^a *

^a Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 69
*e-mail: kraikin@anrb.ru

^b Institute Petrochemistry and Catalysis UFRC RAS, 450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141

Received December 12, 2018; revised February 10, 2019; accepted February 21, 2019

We implemented a new variant of the synthesis of 3,3'-bisaryl-3,3'-diphthalides by dehalogenating of *o*-keto carboxylic acids pseudochlorides, characterized in that the reaction is carried out in the presence of a complex catalyst based on zero-valent nickel, which is formed in situ by mixing zinc powder, nickel(II) chloride, triphenylphosphine and 2,2'-bipyridine. Along with the target products of the dimerization of pseudochlorides, minor products were separated, on the basis of which a scheme for the occurrence of side reactions was proposed.

Keywords: acids pseudochlorides, dimerization, catalysis, 3,3'-diphthalides, diastereoisomers