

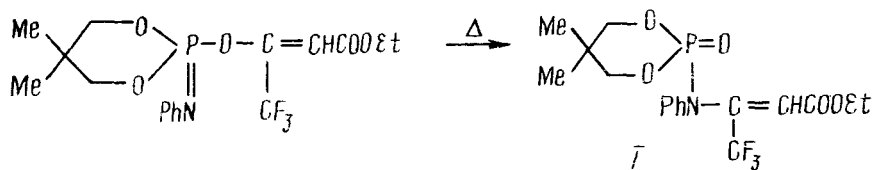
УДК 548.737

СТРОЕНИЕ В КРИСТАЛЛЕ 2-ОКСО-2-[N-ФЕНИЛ-N-(1'-ТРИФТОРМЕТИЛ-2'-ЭТОКСИКАРБОНИЯ)ВИНИЛ]АМИНО-5,5-ДИМЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНАНА

А. Н. Чернега, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, И. Е. Болдескул,
Т. В. Ким, Е. И. Киселева, А. Д. Синица

Вопрос о конформационной предпочтительности заместителей у атома фосфора в диоксафосфоринанах и их влиянии на конфигурацию шестичленного гетероцикла часто возникает при обсуждении факторов, определяющих пространственное строение соединений этого типа. Наиболее информативным для выяснения конформационной ситуации в кристаллическом состоянии является метод рентгеноструктурного анализа, с помощью которого установлено, что в большинстве случаев 1,3,2-диоксафосфоринаны, содержащие четырехкоординированный атом фосфора, в кристаллическом состоянии в соответствии с гош-эффектом существуют в конформации с экваториальной ориентацией связи $P=X$. Когда в качестве второго заместителя у атома $P^{(IV)}$ выступает амидогруппа, между обеими экзоциклическими функциональными группировками $P=X$ и $PNRR'$ наблюдается конкуренция за гош-ориентацию относительно эндоциклической связи $C=O$. Априори невозможно предсказать конформационную предпочтительность одной из них, ввиду отсутствия систематических экспериментальных данных о пространственной ориентации группировки NRR' при варьировании заместителей R и R' .

Учитывая это, целесообразно было установить структуру одного из представителей N-виниламидофосфатов (I), полученного перегруппировкой O-винилимидофосфата [1] по схеме



и сопоставить результаты рентгеноструктурного анализа соединения I с соответствующими известными данными для 2-амидо-2-оксо- и 2-амидо-2-тио-1,3,2-диоксафосфоринанов (табл. 1). Самостоятельный интерес представляют сведения об изменении длины связи $P=X$ в зависимости от ее ориентации по отношению к гетероциклу.

Общий вид молекулы I (без атомов H) с представлением атомов вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний приведен на рисунке, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3.

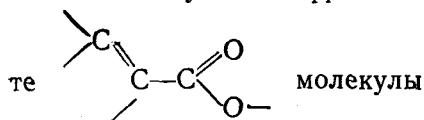
Шестичленный гетероцикл в I имеет конформацию кресла, характерную для большинства структурно исследованных 2-X-2-амино-1,3,2-диоксафосфоринанов ($X=O, S, Se$), за исключением XI, существующего в конформации скрученной ванны (по-видимому, в результате стерического отталкивания между CH_3 -группой в положении 4 и трет-Бу-группой). Связь $P=O$ занимает аксиальное положение, связь $P-N$ — экваториальное (углы между плоскостью $O(1)O(2)C(1)C(3)$ и связями $P-O(3)$ и $P-N$ составляют $87,3$ и $24,6^\circ$).

Двугранные углы φ_1 и φ_2 между центральной плоскостью гетероцикла $O(1)O(2)C(1)C(2)$ и «уголками» $PO(1)O(2)$ и $C(1)C(2)C(3)$ в I—XI в зависимости от типа заместителей изменяются в довольно широ-

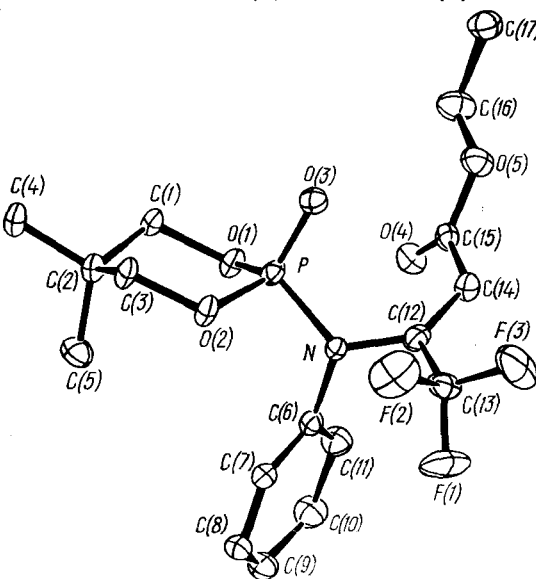
ких пределах (см. табл. 1). Причем угол ϕ_1 имеет тенденцию к увеличению при перемещении амидогруппы в экваториальную позицию, что обусловлено, по-видимому, стерическими влияниями.

Атом азота имеет плоскотригональную конфигурацию связей (сумма валентных углов $359,9^\circ$). Длины связей $C(6)-N$ 1,451(3) Å и $C(12)-N$ 1,422(2) Å близки к найденным ранее значениям для связи $C(sp^2)-N(sp^2)$ в отсутствие сопряжения (1,421—1,430(4) Å [12], что согласуется с взаимной ориентацией неподеленной электронной пары (НЭП) атома N относительно плоскостей π -системы Ph-кольца и двойной связи $C(12)-C(14)$ (двугранные углы между плоскостью PNC(6)C(12) и плоскостями $C(6)-C(11)$ и $C(15)C(14)C(12)C(13)N$ составляют 71,6(3) и 67,7(3)°).

Распределение длин связей и валентных углов во фрагменте



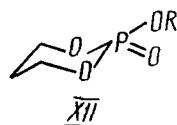
Общий вид молекулы I.



I — обычное для аналогичных

систем, в которых в зависимости от стерических причин и степени сопряжения между π -системами двойных связей $C=C$ и $C=O$, а также между π -системой связи $C=O$ и НЭП атома O, длины связей и валентные углы могут изменяться в довольно широких пределах. Геометрия указанной системы в молекуле I весьма близка к найденной ранее в фумаровой [13] и β -хлор-транс-коричной кислотах [14]. Молекулы I объединены в кристалле силами Ван-дер-Ваальса, сокращенных межмолекулярных контактов нет.

В порядке обсуждения отметим, что в гетероциклах типа XII



наблюдается аномальный эффект (стабилизирующие невалентные взаимодействия неподеленной пары электронов эндоциклических атомов O с разрыхляющими σ^* - и π^* -орбиталями экзоциклических связей $P-OR$ и $P=O$), который проявляется в удлинении связи $P=O$ от 1,446 Å при ее экваториальной ориентации до $\sim 1,478$ Å при аксиальной, а также в соответствующем уменьшении валентного угла POC от $118,2$ до $114,9^\circ$ [15]. Однако сравнение геометрических параметров I—XI показывает, что для гетероциклов этого типа сколько-нибудь существенных изменений длины связи $P=X$ при ее различной ориентации (аксиальной и экваториальной) не наблюдается.

Длина экзоциклической связи $P-N$ в I—XI зависит от электроотрицательности заместителя X: в случае $X=O$ длина связи $P-N$ находится в интервале 1,65—1,70 Å, а при менее электроотрицательных заместителях ($X=S, Se$) эта связь сокращается до 1,62—1,66 Å. Следует, однако, отметить, что длина связи $P-N$ зависит также и от природы заместителей при атоме N (их электроотрицательности, объемности, способности образовывать H-связь и др.), чем и обусловлен существенный разброс ее значений при одних и тех же X.

Таблица 1

Сравнение геометрических параметров 2-Х-2-амино-1,3,2-диоксафосфоринановых гетероциклов

Номер соединения	Соединение	Длины связей, Å		P—N
		P—O	P=X (X=O, S, Se)	
I		1,573(1) 1,581(1)	1,460(2)	1,653(2)
II		1,562(4) 1,572(4)	1,456(3)	1,684(4)
III		1,544(4) 1,570(5)	1,461(6)	1,702(5)
IV		1,567(7) 1,597(7)	1,476(10)	1,649(10)
V		1,601(4) 1,601(4)	1,919(3)	1,616(8)
VI		1,579(2) 1,589(2)	1,915(2)	1,624(3)
VII		1,576(4) 1,595(4)	2,086(2)	1,619(3)
VIII*		1,586(6) 1,578(6) 1,565(6) 1,579(6)	2,080(2) 2,082(2)	1,655(6) 1,648(6)
IX		1,561(4) 1,602(4)	2,068(1)	1,649(5)
X		1,571(4) 1,573(4)	2,069(1)	1,662(4)
XI		1,58(1) 1,58(1)	2,096(5)	1,619(2)

* Две независимые молекулы; ** не приведено в оригинальной работе.

Пространственная ориентация сложных функциональных заместителей у атома фосфора, таким образом, определяется балансом их электронных и невалентных взаимодействий с эндоциклическими группировками.

Кристаллы I триклинные, при -120° $a=8,998(2)$, $b=10,421(2)$, $c=11,383(2)$ Å; $\alpha=89,95(1)$, $\beta=103,68(1)$, $\gamma=109,98(1)^\circ$; $V=970,9(3)$ Å³, $Z=2$, $d_{\text{выч}}=1,39$ г/см³, пространственная группа $P\bar{1}$. Па-

Валентные углы, град.		Двугранные углы, град.		Литературный источник
ОРО	РОС	Φ_1	Φ_2	
103,88(7)	116,3(1) 117,2(1)	42,6	52,5	Настоящая работа
105,3(2)	118,1(4) 120,7(3)	36,5	52,9	[2]
107,5(3)	116,8(3) 119,5(3)	32,1	65,3	[3]
104,6(4)	118,4(4) 120,8(4)	34,2	55,6	[4]
101,5(5)	115,7(2) 116,0(2)	46,7	52,7	[5]
102,2(1)	115,7(2) 116,6(2)	46,2	52,6	[6]
103,2(3)	115,1(7) 118,2(7)	43,9	56,4	[7]
105,5(3) 106,6(3)	118,4(5) 119,2(5) 117,0(5) 119,4(5)	36,9 38,7	52,7 55,9	[8]
106,0(2)	115,7(4) 118,7(3)	40,0	51,1	[9]
106,0(2)	117,5(3) 118,9(4)	37,1	53,4	[10]
103,3(1) 103,3(1)	122(3) 122(3)	—**	—**	[11]

параметры элементарной ячейки и интенсивности 3797 независимых отражений измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Синтекс Р21» ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta \leq 56^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном блоко-диагональном приближении. Все атомы Н выявлены в разностном синтезе и

Таблица 2
Длины связей d (А)

Связь	d	Связь	d	Связь	d
P—O(1)	1,573(1)	O(5)—C(15)	1,331(2)	C(7)—C(8)	1,390(3)
P—O(2)	1,581(1)	O(5)—C(16)	1,460(2)	C(8)—C(9)	1,390(3)
P—O(3)	1,460(2)	N—C(6)	1,451(3)	C(9)—C(10)	1,385(3)
P—N	1,653(2)	N—C(12)	1,422(2)	C(10)—C(11)	1,386(3)
F(1)—C(13)	1,325(3)	C(1)—C(2)	1,522(3)	C(12)—C(13)	1,504(3)
F(2)—C(13)	1,341(3)	C(2)—C(3)	1,517(3)	C(12)—C(14)	1,323(3)
F(3)—C(13)	1,326(3)	C(2)—C(4)	1,534(3)	C(14)—C(15)	1,489(3)
O(1)—C(1)	1,476(2)	C(2)—C(5)	1,529(3)	C(16)—C(17)	1,493(3)
O(2)—C(3)	1,472(2)	C(6)—C(7)	1,389(3)		
O(4)—C(15)	1,203(3)	C(6)—C(11)	1,389(3)		

Таблица 3
Валентные углы ω (град)

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)PO(2)	103,88(7)	C(1)C(2)C(4)	108,0(2)	NC(12)C(13)	113,9(2)
O(1)PO(3)	116,06(8)	C(1)C(2)C(5)	110,7(2)	NC(12)C(14)	126,1(2)
O(1)PN	104,44(8)	C(3)C(2)C(4)	107,6(2)	C(13)C(12)C(14)	119,8(2)
O(2)PO(3)	115,81(8)	C(3)C(2)C(5)	111,5(2)	F(1)C(13)F(2)	105,2(2)
O(2)PN	103,29(8)	C(4)C(2)C(5)	110,4(2)	F(1)C(13)F(3)	107,9(2)
O(3)PN	111,94(8)	O(2)C(3)C(2)	111,8(2)	F(1)C(13)C(12)	113,0(2)
PO(1)C(1)	115,3(1)	NC(6)C(7)	120,6(2)	F(2)C(13)F(3)	105,9(2)
PO(2)C(3)	117,2(1)	NC(6)C(11)	118,8(2)	F(2)C(13)C(12)	111,0(2)
C(15)O(5)C(16)	115,0(2)	C(7)C(6)C(11)	120,6(2)	F(3)C(13)C(12)	113,3(2)
PNC(6)	121,6(1)	C(6)C(7)C(8)	119,4(2)	C(12)C(14)C(15)	123,5(2)
PNC(12)	119,4(1)	C(7)C(8)C(9)	120,2(2)	O(4)C(15)O(5)	124,9(2)
C(6)NC(12)	118,9(1)	C(8)C(9)C(10)	119,9(2)	O(4)C(15)C(14)	124,9(2)
O(1)C(1)C(2)	110,3(1)	C(9)C(10)C(11)	120,4(2)	O(5)C(15)C(14)	110,1(2)
C(1)C(2)C(3)	108,5(2)	C(6)C(11)C(10)	119,5(2)	O(5)C(16)C(17)	107,3(2)

Таблица 4
Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$, для атома P $\times 10^5$) и их эквивалентные изотропные температурные факторы $B_{\text{изо}}^{\text{экв}} = 1/3 \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* B_{ij} (\vec{a}_i \vec{a}_j)$

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}^{\text{экв}}, \text{Å}^2$
P	15214(6)	35238(5)	60627(4)	1,29(1)
F(1)	1298(2)	418(1)	8721(1)	4,06(5)
F(2)	—674(2)	936(1)	7688(1)	4,49(5)
F(3)	205(2)	1559(1)	9580(1)	4,71(6)
O(1)	3084(1)	4369(1)	5632(1)	1,55(4)
O(2)	487(1)	2386(1)	4979(1)	1,61(4)
O(3)	649(2)	4317(1)	6469(1)	2,19(4)
O(4)	4728(2)	5331(1)	8476(1)	2,16(4)
O(5)	3094(2)	6205(1)	9160(1)	2,07(4)
N	2187(2)	2649(1)	7147(1)	1,28(4)
C(1)	2794(2)	4846(2)	4406(2)	1,69(5)
C(2)	1866(2)	3631(2)	3459(2)	1,51(5)
C(3)	252(2)	2841(2)	3746(2)	1,59(5)
C(4)	1483(2)	4190(2)	2219(2)	2,05(5)
C(5)	2881(3)	2720(2)	3434(2)	2,33(6)

Продолжение табл. 4

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}^{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
C(6)	3178(2)	1856(2)	6973(2)	1,38(5)
C(7)	2486(2)	635(2)	6233(2)	1,77(5)
C(8)	3468(3)	—91(2)	6061(2)	2,18(6)
C(9)	5128(3)	402(2)	6628(2)	2,43(7)
C(10)	5804(2)	1617(2)	7368(2)	2,45(6)
C(11)	4835(2)	2348(2)	7547(2)	1,84(5)
C(12)	1856(2)	2731(2)	8301(2)	1,44(5)
C(13)	691(2)	1418(2)	8591(2)	2,22(6)
C(14)	2380(2)	3847(2)	9056(2)	1,65(5)
C(15)	3540(2)	5187(2)	8848(2)	1,66(5)
C(16)	4074(3)	7565(2)	8907(2)	2,70(7)
C(17)	3275(3)	8537(2)	9167(2)	2,45(6)

Таблица 5

Координаты атомов водорода * ($\times 10^3$) и их изотропные температурные факторы $B_{\text{изо}} (\text{\AA}^2)$

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}$
H(1,1)	215(2)	550(2)	442(2)	1,7(4)
H(1,2)	394(2)	534(2)	428(2)	1,8(4)
H(3,1)	—43(2)	344(2)	372(2)	2,4(5)
H(3,2)	—27(2)	195(2)	321(2)	2,2(4)
H(4,1)	257(2)	464(2)	197(2)	2,7(5)
H(4,2)	87(2)	337(2)	159(2)	2,6(5)
H(4,3)	85(2)	479(2)	223(2)	3,0(5)
H(5,1)	304(2)	230(2)	423(2)	2,8(5)
H(5,2)	392(3)	328(2)	322(2)	3,6(5)
H(5,3)	227(2)	199(2)	287(2)	3,0(5)
H(7)	130(2)	31(2)	583(2)	1,5(4)
H(8)	302(2)	—100(2)	554(2)	3,2(5)
H(9)	580(2)	—8(2)	653(2)	2,6(5)
H(10)	696(2)	191(2)	774(2)	2,5(5)
H(11)	526(2)	312(2)	808(2)	2,2(4)
H(14)	202(2)	384(2)	980(2)	1,6(4)
H(16,1)	410(3)	753(2)	802(2)	3,8(6)
H(16,2)	522(3)	778(2)	946(2)	4,2(6)
H(17,1)	327(3)	858(2)	1001(2)	4,7(6)
H(17,2)	382(3)	947(2)	888(2)	4,4(6)
H(17,3)	214(3)	829(2)	871(2)	3,8(6)

* Атомам водорода присвоены номера связанных с ними атомов углерода.

уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расхождености — $R=0,040$ и $R_w=0,039$ по 3792 отражениям с $I \geq 2\sigma$. Все расчеты проведены на ЭВМ «Эклипс S/200» по программам INEXTL [16]. Координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные температурные факторы приведены в табл. 4, координаты атомов водорода — в табл. 5.

1. Ким, Т. В., Киселева Е. И., Сеница А. Д. Имид-амидная перегруппировка винило-ксифосфазосоединений. — Журн. общ. химии, 1984, 54, № 1, с. 228—229.
2. Structure of N,N'-dibenzyl-N-(4-methyl-2-oxo-1,3λ⁵,2-dioxaphosphorinan-2-yl)thiourea,

- $C_{19}H_{23}N_2O_3PS$ / J. Karolak-Wojciechowska, M. W. Wieczorek, M. Mikolajczyk et al. — Acta crystallogr. C, 1983, 39, N 5, p. 587—589.
3. Cameron T. S., Karolak-Wojciechowska J. 2-Formylamino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane. — Ibid. B, 1977, 33, N 7, p. 2342—2344.
 4. Cameron T. S., Galdecki Z., Karolak-Wojciechowska J. The crystal and molecular structure of 5,5-dimethyl-2-oxo-2-aminobenzo-1,3,2-dioxaphosphorinane. — Ibid. B, 1976, 32, N 2, p. 492—496.
 5. Grand A., Robert J. B. The crystal and molecular structures of six- and seven-membered ring organophosphorus compounds 1,3,2-dioxaphosphorinanes and 1,5-dihydro-1,4,3-benzodioxaphosphepins. — Ibid. B, 1978, 34, N 1, p. 199—204.
 6. Galdecki Z. Structure of 4-methyl-2-(N-methyl-N-phenylamino)-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-sulfide. — Ibid. B, 1980, 36, N 11, p. 2807—2809.
 7. *Cis-2-*t*-butylamino-2-seleno-4-methyl-1, 3, 2-dioxaphosphorinane*, $C_8H_{18}NO_2PSe$ / T. J. Bartczak, A. Cristensen, R. Kinas, W. J. Stec. — Cryst. Struct. Commun., 1975, 4, N 4, p. 701—704.
 8. *Trans-2-*t*-butylamino-2-seleno-4-methyl-1, 3, 2-dioxaphosphorinane*, $C_8H_{18}NO_2PSe$. — Ibid., 1976, 5, N 1, p. 21—24.
 9. Structure of 5,5-dimethyl-2-phenylamino-1, 3, 2-dioxaphosphorinane 2-selenide, $C_{11}H_{16}NO_2PSe$ / T. J. Bartczak, Z. Galdecki, H. B. Trzeźwińska, W. Wolf. — Ibid. C, 1983, 39, N 6, p. 731—732.
 10. Bartczak T. J., Wolf W. Structure of 2-[(3,5-dichlorophenyl) amino] 5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-selenide, $C_{11}H_{14}Cl_2NO_2PSe$. — Ibid., N 2, p. 224—227.
 11. Kinas R., Stec W. J., Krüger C. The molecular structure of *cis-2-*t*-butylamino-2-seleno-4,4,6-trimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane* $C_{10}H_{22}NO_2PSe$, an example of twist-boat conformation. — Phosphorus and Sulfur, 1978, 4, N 3, p. 295—298.
 12. A 1,5-diazabicyclo[3.3.3]undecane derivative with almost planar bridged nitrogens / R. W. Adler, N. C. Goode, T. J. King et al. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, N 5, p. 173—174.
 13. Bednowitz A. L., Post B. Direct determination of the crystal structure of β -fumaric acid. — Acta crystallogr., 1966, 21, N 4, p. 566—571.
 14. Molecular packing modes. Pt IV. Crystal and molecular structures of three cinnamic acids / S. E. Filippakis, L. L. Leiserowitz, D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. II., 1972, N 12, p. 1750—1758.
 15. Van Nuffel P., Lenstra A. T. H., Geise H. J. The crystal structure of 2,4-dioxo-3-oxo-3-phospho-3-phenoxy-trans-bicyclo[4.4.0] decane, a cyclic phosphate with an axial P=O. — Bull. Soc. chim. Belg., 1982, 91, N 1, p. 43—48.
 16. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Совершенствование системы кристаллографических программ в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР. — Кристаллография, 1983, 28, № 5, с. 1029—1030.

Ин-т элементоорг. соединений АН СССР, Москва
Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 25.06.84

УДК 541.67+547.551.43

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНФОРМАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛМОЧЕВИНЫ МЕТОДОМ ПМР

Л. М. Капкан, А. Н. Вдовиченко, А. Ю. Червинский, З. А. Зубкова, Л. Я. Мошинский

Метод ПМР широко применяется для исследования структуры амидного и мочевиного фрагментов органических молекул [1, 2]. Одним из подходов, разработанных для изучения анилидов, является определение чувствительности химического сдвига протонов NH-группы к влиянию заместителей в бензольном кольце [3—5]. Согласно работам [3, 4, 6], последующий анализ зависимости δ от σ -постоянных заместителя, на основании которого отдавалось предпочтение тому или иному набору σ , должен был выявить детали механизма сопряжения во фрагменте RC_6H_4NHCO . Однако широких обобщений для различных классов анилидов мы не встречали. Более того, трудно сопоставить между собой данные разных авторов и результаты, полученные для различных типов структурно близких амидов. В литературе отмечается [3, 5], что основной причиной является трудность корректного подбора величин σ , адекватно отвечающих экспериментальным условиям, в частности учитывающих специфическую сольватацию заместителей диметилсульфоксидом