

- $C_{19}H_{28}N_2O_3PS$  / 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 crystall and molecular structures of six- and seven-membered ring organophosphorus compounds 1,3,2-dioxaphosphorinanes and 1,5-dihydro-1,4,3-benzodioxaphosphorins.— 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-dioxaphosphorinan,  $C_8H_{18}NO_2PSe$  / T. J. Bartczak, A. Cristensen, R. Kinias, 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-dioxaphosphorinan,  $C_8H_{18}NO_2PSe$ .—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. Trzebińska, 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. Kinias 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 bridgeated 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  $\beta$ -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-dioxa-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. Несмиянова АН СССР.— Кристаллография, 1983, 28, № 5, с. 1029—1030.

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

Поступила 25.06.84

УДК 541.67+547.551.43

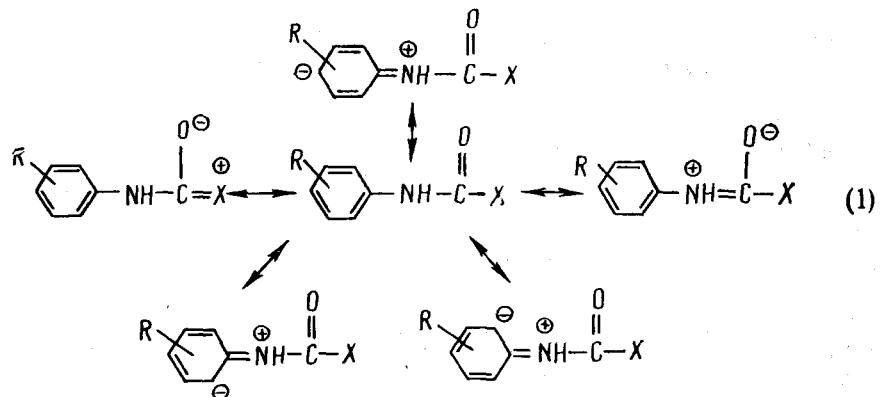
## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНФОРМАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛМОЧЕВИНЫ МЕТОДОМ ПМР

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

Метод ПМР широко применяется для исследования структуры амидного и мочевинного 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  $\delta$  от  $\sigma$ -постоянных заместителя, на основании которого отдавалось предпочтение тому или иному набору  $\sigma$ , 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  $\sigma$ , адекватно отвечающих экспериментальным условиям, в частности учитывающих специфическую сольватацию заместителей диметилсульфоксидом

(ДМСО). Изучение электронного строения амидного фрагмента еще более усложняется, если заместитель в ацильной части способен к конкурентному сопряжению с карбонильной группой, как в случае фенилуретанов [7] и фенилмочевин [8].

В настоящей работе изучены анилиды общей формулы  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHC(O)X}$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NMe}_2, \text{NPh}$ , а  $\text{R}$  — заместители стандартного гамметовского ряда, результаты исследований сопоставлены с литературными данными.



Химические сдвиги NH-групп соединений этих серий приведены в табл. 1, 2. Для устранения возмущений, вносимых спецификой растворителя и анизотропным влиянием бензольного кольца на химический сдвиг, в качестве параметров, характеризующих действие заместителя, использованы химические сдвиги NH соответственно замещенных ацетанилидов в ДМСО, то есть чувствительность аминогрупп ( $\rho$ ) к влиянию заместителя в кольце определялась как наклон зависимости в координатах химический сдвиг NH-групп изучаемой серии от химического

Таблица 1  
Химические сдвиги NH-групп производных фенилмочевин общей формулы  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_{(1)}^+\text{HC(O)N}_{(3)}^-\text{R}'\text{R}''$  в диметилсульфоксиде

$\text{R}$	$\delta_{\text{N}(1)\text{H}}$ , м. д.	$\delta_{\text{N}(3)\text{H}}$ , м. д.	$\text{R}$	$\delta_{\text{N}(1)\text{H}}$ , м. д.	$\delta_{\text{N}(3)\text{H}}$ , м. д.
$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_3$			$\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$		
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	8,17	5,81	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	7,88	—
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	8,25	5,85	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	8,11	—
H	8,36	5,92	H	8,20	—
<i>n</i> -Br	8,54	5,97	<i>n</i> -Cl	8,39	—
<i>m</i> -Cl	8,63	6,03	<i>m</i> -Cl	8,42	—
<i>n</i> -C(O)CH <sub>3</sub>	8,88	6,11	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	8,75	—
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	8,95	6,13			
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	9,23	6,25	$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = o\text{-Tol}$		
			<i>n</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,60	7,70
			<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	8,80	7,80
$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{Ph}$			<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	8,83	7,80
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	8,40	8,51	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	8,87	7,83
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	8,51	8,57	H	8,85	7,76
H	8,61	8,61	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	9,00	7,87
<i>n</i> -Br	8,75	8,64	<i>n</i> -Cl	9,08	7,87
<i>m</i> -Cl	8,82	8,69	<i>n</i> -Br	9,10	7,92
<i>n</i> -C(O)CH <sub>3</sub>	9,05	8,75	<i>m</i> -Cl	9,17	7,96
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	9,17	8,79	<i>n</i> -COCH <sub>3</sub>	9,35	—
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	9,39	8,87	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	9,49	8,03

Примечание. Здесь и в табл. 2, 4 химические сдвиги приведены относительно ТМС;  $t=25^\circ$ ;  $C=1$  мол. %.

Таблица 2  
Химические сдвиги  
N-фенилметилуретанов общей  
формулы  $RC_6H_4NHC(O)OCN_3$   
в диметилсульфоксиде

R	$\delta_{NH}$ , м. д.
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	9,31
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	9,40
H	9,52
<i>n</i> -Br	9,70
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	10,09
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	10,31

сдвига NH ацетанилидов\*. Серия ацетанилидов выбрана в качестве стандартной потому, что она наиболее широко изучена разными авторами [4, 8], получившими совпадающие результаты.

Как видно из табл. 3, в тех случаях когда в ацильной группе отсутствует гетероатом, способный к сопряжению с карбонильной группой (форманилиды, ацетанилиды, бензанилиды), чувствительность химического сдвига NH к влиянию заместителя в кольце практически одинакова. Переход к N-фенилуретанам и производным фенилмочевины сопровождается увеличением  $\rho$ . Представляет интерес варьирование заместителя у N(<sub>(3)</sub>-атома 1-фенилмочевины. Так, если 1-фенилмочевина и 1-фенил-3-метилмочевина практически не различаются по проводимости (см. табл. 3, № 3, 4) N—Ar связи, а 1,3-дифенилмочевина отличается от них несущественно (табл. 3, № 5), то введение в 3-е положение 1-фенилмочевины двух метильных групп приводит к резкому падению  $\rho$  до уровня ацетанилидов (табл. 3, № 6). Полученные таким образом величины  $\rho$  согласуются с качественной оценкой способности заместителя X к сопряжению с карбонильной группой [9] в рамках схемы (1) и могут быть расположены в следующий ряд: NH<sub>2</sub> ≈ NHMe ≈ NHPh ≈ ≈ OMe > NMe<sub>2</sub> ≈ H ≈ CH<sub>3</sub> ≈ Ph. С полученным рядом величин  $\rho$  (табл. 3) интересно сопоставить полученное аналогично по данным работы [6] значение для серии метансульфоанилидов, в которых наличие сопряжения аминогруппы с сульфонильной группой маловероятно [10], а сильное электроакцепторное влияние последней передается только по индукционному механизму.

Таблица 3  
Чувствительность  $\rho$  химических сдвигов аминогрупп анилинов и анилидов общей формулы  $RC_6H_4NHY$  в диметилсульфоксиде к влиянию заместителя R

№ п.п.	Y	$\rho \pm \Delta \rho$	Коэффициент корреляции	Количество соединений в серии
1	H	2,35 ± 0,162	0,9646	10
2	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,68 ± 0,066	0,9849	11
3	NH <sub>2</sub> C(O)	1,34 ± 0,070	0,9840	9
4	CH <sub>3</sub> NHC(O)	1,36 ± 0,048	0,9947	8
5	PhNHC(O)	1,25 ± 0,033	0,9971	8
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC(O)	1,05 ± 0,045	0,9975	7
7	<i>o</i> -TCl—NHC(O)	1,12 ± 0,039	0,9879	11
8	CH <sub>3</sub> OC(O)	1,27 ± 0,036	0,9985	6
9	PhC(O)	0,97 ± 0,031	0,9941	9
10	HC(O)	0,97 ± 0,022	0,9958	10

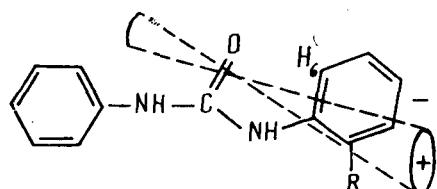
Примечание.  $\Delta \rho$  — доверительный интервал для  $\alpha=95\%$ ; величины химических сдвигов для 1—3 и 10 взяты из работ [12], [6], [8] и [3] соответственно.

Для сравнения мы привели в табл. 3 величину  $\rho$  для известной серии анилинов из работы [11], соответствующую предельно достижимому случаю полного сопряжения аминогруппы с бензольным кольцом в тех же координатах. Выпадение из общего ряда диметиламиногруппы может быть вызвано тем, что из-за стерических затруднений, создавае-

\* Подобный подход использовался и ранее, например в работе [4].

мых метильными группами, она выведена из плоскости амидной группы. В результате этого увеличивается сопряжение  $N_{(1)}C(O)$  и, соответственно, уменьшается порядок связи  $N_{(1)}—Ar$ .

Известно [12], что введение *o*-метильного заместителя в одно из бензольных колец карбанилида приводит к тому, что сигнал NH-группы, связанной с ортозамещенным кольцом, смещается в сильное поле, а сигнал другой аминогруппы — в слабое по сравнению с незамещенным аналогом (табл. 4). При этом чувствительность химического сдвига NH к влиянию заместителя (табл. 3) по сравнению с серией замещенных карбанилидов также уменьшается. Этот факт позволяет предположить, что наличие *o*-толильного заместителя у  $N_{(3)}$  атома в фенилмочевине, как и двух метильных, приводит к нарушению копланарности мочевинного фрагмента. В спектре ПМР *o*-толилмочевин для мультиплета бензольного кольца, как и для *o*-замещенных ацетанилидов [13], характерен слабопольный (0,5—1 м. д.) химический сдвиг дублета *o*-протонов. Этот сдвиг обусловлен анизотропным экранированием  $C_{(6)}$  H-атома водорода карбонильной группой и возможен только при трансконформации соответствующей амидной группы:



Поскольку химический сдвиг NH трансамидной группы, как правило, превосходит химический сдвиг NH цисамидной группы [2], то, учитывая большую разницу химических сдвигов  $N_{(1)}H$  и  $N_{(3)}H$  в 1-ортотолил-3-фенилмочевине при незначительном различии электронных свойств заместителей в бензольных кольцах, можно полагать для всех 1-ортотолил-3-фенилмочевин в среде ДМСО преобладание трансконформации для обеих аминогрупп.

Таблица 4

Химические сдвиги NH-групп ортозамещенных производных фенилмочевин общей формулы орто- $R-C_6H_4-N_{(1)}H-C(O)-N_{(3)}H-R'$  в диметилсульфоксиде

$R$	$R'$	$\delta N_{(1)}H$ , м. д.	$\delta N_{(3)}H$ , м. д.	$R$	$R'$	$\delta N_{(1)}H$ , м. д.	$\delta N_{(3)}H$ , м. д.
Me	Me	7,59	6,37	Et	Ph	7,86	8,97
H	Me	8,36	5,92	MeO	Ph	8,20	9,27
Me	Bz	7,68	6,97	<i>i</i> -Pr	Ph	7,87	8,89
H	Bz	8,54	6,60	Me	<i>o</i> -Tol	8,23	8,23
H	Ph	8,61	8,61	MeO	<i>o</i> -Tol	8,49	8,60
Me	Ph	7,76	8,85				

Наблюдаемое смещение сигналов аминогрупп при введении ортозаместителя (табл. 4) может быть вызвано для аминогруппы при ортозамещенном бензольном кольце помимо отмеченного электронного эффекта стерическим экранированием со стороны ортозаместителя, затрудняющим образование водородной связи с ДМСО. Следует отметить, что такое экранирование достаточно эффективно уже в случае *o*-Me-группы, так как дальнейшее наращивание объема *o*-алкильной группы не сопровождается последовательным увеличением эффекта.

1. Hallan H. E., Jones C. M. Conformational isomerism of the amide group- a review of the IR and NMR spectroscopic.— J. Mol. Struct., 1970, 5, N 1/2, p. 1—19.
2. Smolikova J., Blaha K. Struktura amidove skupiny.— Chem. listy, 1975, 69, N 10, s. 1009—1055.

3. Nive J. Proton NMR studies of substituent effects. The Hammett type relationship in meta- and para-substituted formanilides.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, **42**, N 7, p. 1926—1934.
4. The substituent effect. VII. Substituent chemical shifts of NH proton of acetanilides / M. Fujo, Y. Tsuno, Y. Yukawa et al.— Ibid., 1975, **48**, N 11, p. 3330—3336.
5. Bennett J., Delmas M. A., Maire J. C. Proton magnetic resonance study of ring-substituent in para-substituted acetanilides.— Org. Magn. Resonance, 1969, **1**, N 4, p. 319—327.
6. Study of polar effects in N-arylmethanesulfonilamides / V. Bekarek, H. Kalova, J. Socha et al.— Collect. Czech. Chem. Commun., 1974, **39**, N 8, p. 2239—2246.
7. Труб Е. П., Бойцов Е. Н., Цигин Б. М. Спектры ПМР замещенных N-фенил-*o*-метилуретанов.— Журн. орган. химии, 1983, **19**, № 1, с. 87—92.
8. Giffney C. J., O'Connor C. J. Substituent effects on the NMR spectra of substituted acetanilides and phenylureas.— J. Magn. Reson., 1975, **18**, N 2, p. 230—234.
9. Lancelin P., Champy J., Albert G. Chemical shifts of the NH group in various nitrogenous compounds of the aliphatic and aromatic series studied with NMR.— Method. Phys. anal., 1971, **7**, N 2, p. 170—173.
10. Колесник Ю. А., Козлов В. В. Строение органических кислородных соединений серы.— Успехи химии, 1968, **37**, № 7, с. 1192—1217.
11. Lynch B. M., Macdonald B. C., Webb Y. G. K. NMR spectra of aromatic amines and amides. I. Correlations of amino proton shifts with Hammett substituent constants and with Hueckel electron densities.— Tetrahedron, 1968, **24**, N 9, p. 3535—3565.
12. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероциклических полимеров.— М.: Химия, 1982.—240 с.
13. Proton magnetic resonance spectra of some aromatic amines and derived amides / R. F. C. Brown, L. Radom, L. Sternell et al.— Can. J. Chem., 1968, **46**, N 25, p. 2577—2587.

Ин-т физ.-орган. химии и углехимии АН УССР,  
Донецк

Поступила 24.05.84

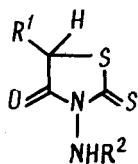
УДК 543.51:547.789.6

## ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ N-АМИНОРОДАНИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Н. Н. Романов, И. С. Шпилева, Е. К. Микитенко

Разнообразные производные 3-аминороданина широко применяют как промежуточные продукты для синтеза красителей, а также в качестве аналитических реагентов и лекарственных препаратов [1]. Поэтому необходимо изучить фрагментацию молекул этих соединений под электронным ударом.

С этой целью на приборе «Varian Mat 311a» при ионизирующем напряжении 70 эВ и токе эмиссии катода 300 мкА в стандартном режиме работы прибора получены масс-спектры аминороданинов I—VIII (табл. 1)



I—VIII

I — R¹ = H (a), CH<sub>3</sub> (б), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в); R² = H. II — R¹ = H; R² = COCH<sub>3</sub>. III — R¹ = CONH<sub>2</sub>. IV — R¹ = H; R² = CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. V — R¹ = H (a), CH<sub>3</sub> (б), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в); R² = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. VI — R¹ = H; R² = COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>·n. VII — R¹ = H; R² = COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>·n. VIII — R¹ = H; R² = CSNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Кроме того, для более корректной интерпретации спектров незамещенных по аминогруппе роданинов Ia — в измерены точные значения масс-ионов, соответствующих основным пикам спектров (табл. 2).

Анализ полученных данных позволяет заключить, что роданины