

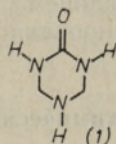
УДК 547.879 : 539.143.43

А. ЛАХТ

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^{13}C ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРО-1,3,5-ТРИАЗИН(1Н)-2-ОНА

(Представил Э. Липпмаа)

N-оксиалкил- и N-алкилпроизводные тетрагидро-1,3,5-триазин(1Н)-2-она (1) (ТГТА-она)



нашли широкое применение в текстильной промышленности в качестве аппретов против сминаемости [1]. Триазоновые циклы встречаются и в некоторых мочевино-формальдегидных смолах, используемых в бумажной промышленности [2], в литейном производстве и для изготовления стеклохолста [3].

Несмотря на широкое практическое использование производных (1), в научной литературе имеется относительно мало данных по спектральным исследованиям этих соединений, в особенности методом ЯМР. Так, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C нескольких производных (1) измерены в [4, 5] наряду с другими соединениями. Это можно объяснить тем обстоятельством, что при синтезе производных (1) очень часто образуются лабильные, трудноразделяемые сложные смеси, для анализа которых большинство спектральных методов оказываются малоэффективными.

Наиболее перспективным методом качественного и количественного анализа таких смесей следует считать, на основе [3, 5] и данного исследования, спектроскопию ЯМР ^{13}C . Результаты проведенной нами работы позволили по спектрам ЯМР ^{13}C однозначно определить не только структуру многих производных (1), но и получить информацию об их конформациях в растворе.

Экспериментальная часть

ЯМР-спектры. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре WH-90 при частоте 22,62 МГц. Химические сдвиги измеряли относительно внутренних стандартов метиленгликоля ($\delta_{\text{ТМС}} = 82,90$ м.д) и метанола ($\delta_{\text{ТМС}} = 49,90$ м.д.). Вещества растворяли в H_2O с малой добавкой D_2O для стабилизации магнитного поля.

Синтез. 5-Алкил- и 5- β -гидроксизетил-ТГТА-оны синтезировали по методу Паквина [6] и перекристаллизовывали из водного этанола. В спектрах ЯМР ^{13}C этих соединений сигналов от примесей не обнаружено.

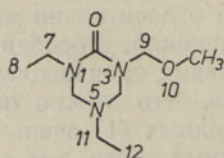
1-Гидроксиметил- и 1,3-дигидроксиметилпроизводные получали добавлением 1—2 эквивалентов формалина к водным растворам 5-замещенных ТГТА-онов и последующим нагреванием в течение часа при 50—60°C. Реакция присоединения CH_2O к N_1 и N_3 шла не до конца, отчего образовывались смеси незамещенного, моно- и дигидроксиметил-5-алкил-ТГТА-онов. 1-Метоксиметил- и 1,3-диметоксиметилпроизводные получали добавлением к смеси 1-гидроксиметил- и 1,3-дигидроксиметил-5-алкил-ТГТА-онов почти 10-кратного избытка метанола и нескольких капель уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение нескольких часов при 50—60°. 1,3-Диэтил-ТГТА-оны синтезировали из диэтилмочевины, формалина и амина по методу Паквина [6]. При синтезе 1,3-диэтил-5-гидроксиметил-ТГТА-она в качестве амина использовали гексаметилентетрамин. В этом синтезе, кроме желаемого соединения, во всех опытах дополнительно образовывались соединения (25) и (26). 1,3-Диэтил-ТГТА-он получали отщеплением гидроксиметильной группы от 1,3-диэтил-5-гидроксиметил-ТГТА-она с помощью аммиака. Соединение (27) образовывалось при концентрировании раствора 1,3-дигидроксиметил-5-метил-ТГТА-она (4) в ротационном испарителе при пониженном давлении. Соединение (28) синтезировали из метилендимочевины и формалина, (29) — из метилендимочевины, формалина и метиламина методом Паквина [6]. Соединения (28) и (29) выпадали в осадок и их отделяли от реакционной смеси фильтрованием. Для снятия ЯМР-спектров эти вещества растворяли в концентрированном растворе ZnCl_2 .

Отнесение химических сдвигов

Химические сдвиги (ХС) ядер ^{13}C изученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химические сдвиги производных тетрагидро-1,3,5-триазин(1Н)-2-она



Номер соединения	Заместители	C_2	C_4	C_6	C_7	C_8	C_{11}	C_{12}	CH_3O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	5- CH_3	157,7	63,0	63,0			38,2		
3	1- CH_2OH - 5- CH_3	156,8 * 0	63,3 0	67,2 -0,1	69,0		38,4 -0,1		
4	1,3- $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ - 5- CH_3	156,0 +0,1	67,6 0	67,6 0	69,3 0		38,6 -0,2		
5	1- CH_2OCH_3 - 5- CH_3	157,0 -0,1	63,3 0	67,5 -0,1	76,9 -0,1		38,3 -0,2		56,1
6	1,3- $(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ - 5- CH_3	156,3 -0,2	67,9 0	67,9 0	77,3 0		38,6 -0,2		56,2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	5-C ₂ H ₅	157,9	60,8	60,8			44,3	12,8	
8	1-CH ₂ OH- 5-C ₂ H ₅	157,0 0	61,0 -0,1	65,1 0	68,9		44,6 0	12,8	
9	1,3-(CH ₂ OH) ₂ - 5-C ₂ H ₅	156,3 +0,2	65,4 0	65,4 0	69,3 +0,1		44,8 -0,1	12,8	
10	1-CH ₂ OCH ₃ - 5-C ₂ H ₅	157,1 -0,2	61,1 0	65,5 +0,1	77,0 +0,1		44,6 0	12,8	56,1
11	1,3-(CH ₂ OCH ₃) ₂ - 5-C ₂ H ₅	156,5 -0,2	65,7 0	65,7 0	77,4 +0,1		44,8 -0,1	12,8	56,2
12	1,3-(C ₂ H ₅) ₂	156,7	61,0	61,0	40,7	13,6			
13	1,3-(C ₂ H ₅) ₂ - 5-CH ₃	156,2 +0,3	67,5 -0,1	67,5 -0,1	40,9	13,5	38,7 -0,1		
14	1,3,5-(C ₂ H ₅) ₃	156,4 +0,3	65,4 0	65,4 0	40,9	13,6	44,9 0	12,8	
15	1,3-(C ₂ H ₅) ₂ - 5-CH ₂ OH	156,6	63,5	63,5	40,6	13,5	76,3		
16	1,3-(C ₂ H ₅) ₂ - 5-CH ₂ OCH ₃	156,4	64,0	64,0	40,4	13,4	85,2		56,3
17	5-CH ₂ CH ₂ OH	158,2	61,8	61,8			52,1	60,1	
18	1-CH ₂ OH- 5-CH ₂ CH ₂ OH	157,3 0	62,1 0	66,2 +0,1	68,9		52,3 -0,1	60,1	
19	1,3-(CH ₂ OH) ₂ - 5-CH ₂ CH ₂ OH	156,5 +0,1	66,5 +0,1	66,5 +0,1	69,3 +0,1		52,6 -0,1	60,1	
20	1-CH ₂ OCH ₃ - 5-CH ₂ CH ₂ OH	157,5 -0,1	62,2 +0,1	66,6 +0,2	77,0 +0,1		52,3 -0,1	60,1	56,0
21	1,3-(CH ₂ OCH ₃) ₂ - 5-CH ₂ CH ₂ OH	156,8 -0,2	66,8 +0,1	66,8 +0,1	77,4 +0,1		52,6 -0,1	60,1	56,1
22	5-C(CH ₃) ₃	158,5	57,3	57,3			55,1	28,0	
23	1-CH ₂ OH- 5-C(CH ₃) ₃	157,5 -0,1	57,5 -0,1	61,4 -0,2	68,9		55,4 0	28,0	
24	1,3-(CH ₂ OH) ₂ - 5-C(CH ₃) ₃	156,8 +0,1	61,8 -0,1	61,8 -0,1	69,3 +0,1		55,6 -0,1	28,0	

* Верхняя строка: экспериментальные ХС, нижняя строка: $\delta_{\text{эсп}} - \delta_{\text{расч}}$ (здесь и в табл. 2).

Таблица 2

Химические сдвиги конденсированных тетрагидро-1,3,5-триазин(1Н)-2-онов

Номер соединения	C ₂	C ₄	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₁
25	156,6 * 0	64,6 -0,7	64,6 -0,7	40,6 +0,2	13,5 0		68,3
26	156,5 -0,1	64,0 +0,2	64,0 +0,2	40,6 +0,2	13,5 0		81,1 -0,1
27	156,3 0	68,0 +0,1	67,6 0	69,3 0		74,0 -0,2	38,6 0
28	155,7 -0,7	79,1 -0,1	78,7 -0,2	68,7 -0,1		54,7	
29	156,3 0	68,0 -0,2	67,4 -0,2	69,3 0		56,1	38,7 +0,1

В соединениях (2), (7), (17) и (22) отнесение линий проводили по данным частичной спин-спиновой развязки от протонов, по интенсивностям линий и по известным закономерностям влияния гетероатомов на ХС ^{13}C . В гидроксиметил- и метоксиметилпроизводных 5-алкил-ТГТА-онов (соединения (3)—(6), (8)—(11), (18)—(21), (23) и (24)) ХС ^{13}C рассчитывали на основе ХС соответствующего 1,3-незамещенного 5-алкил-ТГТА-она с помощью четырех параметров, м.д.:

β - γ -эффект CH_2OH -группы на $\text{C}=\text{O}$	-0,9,
β - γ -эффект CH_2OH -группы на C_4 или C_6	+4,3,
β -эффект CH_3 -группы на C_7 или C_9	+8,0,
все δ -эффекты	+0,3.

Эти параметры практически совпадают с параметрами, рассчитанными по ХС метилолмочевин [7, 8]. Отклонения от экспериментальных ХС не превышали $\pm 0,2$ м.д. (см. табл. 1).

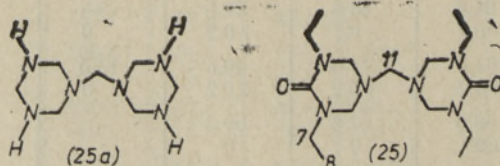
ХС 1,3-диэтил-5-метил- (13) и 1,3,5-триэтил-ТГТА-она (14) совпадают с ХС в соответствующих 1,3-дигидроксипроизводных ((4) и (9)) с точностью $\pm 0,1$ м.д.

Здесь следует заметить, что O_8 в 1- CH_2OH -группе и C_8 в 1- C_6H_5 -группе оказывают одинаковый γ -эффект на C_6 . Это означает, что X_8 и X_{10} находятся преимущественно в *gauche*-положении к C_6 и C_4 соответственно. Если бы X_8 был в *анти*-положении, то ХС C_6 в (4) и в (13) должны были бы различаться из-за γ -*анти*-эффекта кислорода. Такой вывод согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [9], по которым β -углеродные атомы 1- и 3-изопропиловых групп расположены симметрично к плоскости цикла и находятся в *gauche*-положении к C_4 и C_6 .

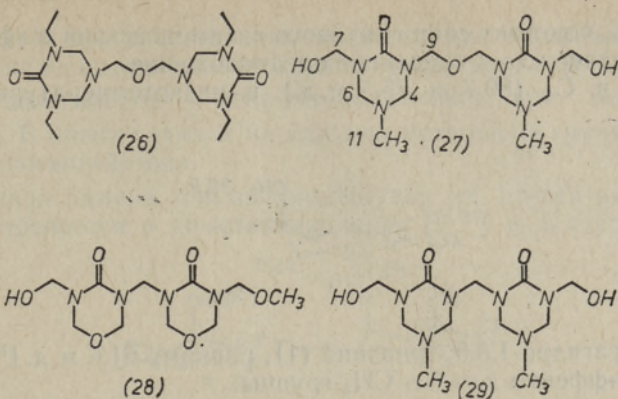
В смеси соединений (25), (26) и (15) совпадение линий при 156,6, 40,6 и 13,5 м.д. показывает, что эти соединения могут различаться только заместителями при N. После добавления к данной смеси аммиака в целях отщепления 5- CH_2OH -группы в ЯМР-спектре линии при 63,5 и 76,3 м.д. исчезли, а при 156,7 и 61,0 м.д. появились новые. Положение остальных линий не изменилось, а интенсивность линии при 156,6 м.д. уменьшилась.

Добавление одного эквивалента формалина восстановило прежнюю ситуацию. На основе этого был сделан вывод, что линии с ХС 156,7, 61,0, 40,6 и 13,5 м.д. принадлежат 1,3-диэтил-ТГТА-ону (12), а с ХС 156,6, 76,3, 63,5, 40,6 и 13,5 м.д. — 1,3-диэтил-5-гидроксиметил-ТГТА-ону (15). Данный вывод подтвердился регистрацией спектра ЯМР ^{13}C синтезированного 5-метоксиметилпроизводного (16). Линия при 76,3 м.д. сместилась на 8,9 м.д. в слабое поле. Сместились и другие линии в спектре соединения (15) (см. табл. 1).

Исследование смесей с разным соотношением компонентов показало, что линии при 64,6 и 68,3 м.д. принадлежат одному, а линии при 81,2 и 64,1 м.д. — другому соединению. Оказывается, что этими соединениями могут быть только (25) и (26).



В соединении (25a) ХС метиленового мостика равен 68,4 м.д. [10], т. е. совпадает с ХС C_{11} в (25).



В соединениях (28) и (29) ХС метиленового мостика равны, соответственно, 54,7 и 56,1 м.д. Разница в 1,4 м.д. обусловлена тем, что γ -анти-эффект у O_5 сильнее, чем у N_5 .

Остальные ХС в соединениях (25)—(29) вычислены с помощью приведенных параметров на основе ХС соответствующих неконденсированных соединений.

Таблица 3

Химические сдвиги в системе мочевина—формальдегид—аммиак

δ , м. д.	Структурный фрагмент
69,0—69,4	$N_1(CH_2)\underline{C}H_2OH$ — в боковой цепи
63,8—64,2	$N_1(CH_2)\underline{C}H_2N_5(CH_2)_2$ — в цикле
61,8—62,2	$N_1(H)\underline{C}H_2N_5(CH_2)_2$ — в цикле
59,6—59,9	$N_1(H)\underline{C}H_2N_5(CH_2)_2$ — в боковой цепи
57,1—57,3	$N_1(CH_2)\underline{C}H_2N_1(CH_2)$ — в боковой цепи

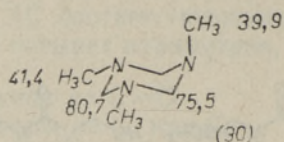
Сравнение наших результатов с данными [5] показывает, что в [5] при всех 5-алкил-ТГТА-онах ХС в фрагменте $N_5-CH_2-N_1-CH_2-OH$ отнесены обратным образом. Метиленовые мостики, ХС которых приведены в [5], расположены скорее всего между циклами и линейными участками молекул. Наши данные свидетельствуют о том, что ХС метиленовых углеродов в системе мочевина—формальдегид—аммиак (табл. 2 в [5]) отнесены неверно (см. табл. 3).

Конформация циклов

По данным рентгеноструктурного анализа [9] в ТГТА-онах атомы N_1 , C_2 , N_3 , C_4 , C_6 , C_7 и C_9 расположены в одной плоскости (среднее отклонение 0,08 Å) и только N_5 выходит за ее рамки на 0,73 Å. Результаты изучения 1,3-диалкилгексагидро-1,3-диазинов [11, 12] и 1,3,5-триалкилгексагидро-1,3,5-триазинов [13] заставляют предположить, что 5-алкильная группа находится в аксиальном положении. В этой конформации устраняются два невыгодных 1,3-взаимодействия между свободными электронными парами атомов азота (эффект «кроличьих ушей»).

Анализ ХС, констант спин-спинового взаимодействия и эффектов протонизации подтверждает сделанное предположение.

По ХС C_2 и C_4 (80,7 и 75,5 м.д.) в низкотемпературном спектре (30) [13]



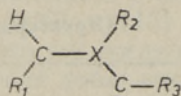
и ХС C_2 в гексагидро-1,3,5-триазине (1), равному 61,6 м.д. [10], получаем следующие β -эффекты для $N-CH_3$ -группы:

$$\beta_{\text{ЭКВ}} = (80,7 - 61,6) : 2 = 9,6 \text{ м.д.},$$

$$\beta_{\text{АКС}} = 75,5 - 61,6 - 9,6 = 4,3 \text{ м.д.}$$

Для сравнения отметим, что в N -метилпиперидине $\beta_{\text{ЭКВ}} = 9,0$ м.д. [14].

β -Эффект $5-CH_3$ -группы в ТГТА-онах определяется по ХС C_4 в (13) и (12) и равен он 6,5 м.д. Этот результат можно объяснить двумя причинами — либо существованием равновесия $Me_{\text{ЭКВ}} \rightleftharpoons Me_{\text{АКС}}$, либо различиями в геометрии молекул гексагидротриазина и ТГТА-она. Теоретические расчеты спин-спинового взаимодействия ${}^3J_{\text{СН}}$ [15] и экспериментальные данные для n -пропана, диметилового эфира и диметиламина (5,7 [16], 5,7 [15] и 5,4 Гц соответственно) показывают, что ${}^3J_{\text{СН}}$ не зависит от центрального атома X , но чувствителен к заместителям R_1, R_2, R_3 [17]:



Поэтому по усредненному значению ${}^3J_{\text{C,H}} = 4,8$ Гц в 5-метил-ТГТА-оне (2) нельзя однозначно судить, относится ли эта константа спин-спиновой связи исключительно к аксиальной метильной группе или на ее величину влияет конформационное равновесие $Me_{\text{АКС}} \rightleftharpoons Me_{\text{ЭКВ}}$.

ХС метильного атома углерода в 5-*трет*-бутил-ТГТА-оне (22) равен 28,0 м.д., что на 2,8 м.д. больше, чем в 1-*трет*-бутилпиперидине [18]. Следовательно, 5-*трет*-бутильная группа в ТГТА-онах ориентирована неэкваториально.

Из-за копланарности фрагмента $C_6-N_1-C_2-N_3-C_4$ конформация *твист*-ванна отпадает. Кроме того, ХС CH_3 -группы в ψ -*трет*-бутильном заместителе *твист*-формы и в экваториальном заместителе одинаковы [19].

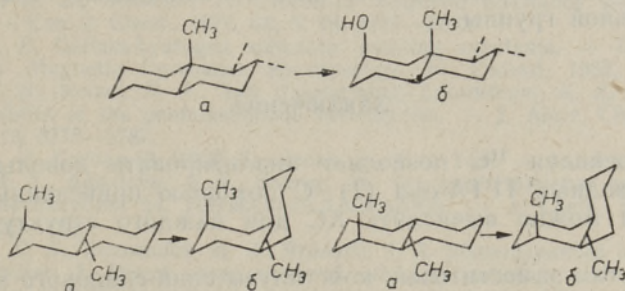
Однако, если 5-*трет*-бутильная группа занимает аксиальное положение, то одна метильная группа участвует в двух 1,5-пентановых взаимодействиях. Дестабилизирующий эффект при этом должен превышать 7 ккал/моль. Оказывается, что такая ситуация выгоднее двух взаимодействий типа «кроличьих ушей».

Правда, уже в 1970 г. на основе измерения дипольных моментов было установлено, что в 1,3,5-три-*трет*-бутилгексагидро-1,3,5-триазине конформер с моноаксиальным заместителем на 0,35 ккал/моль стабильнее, чем конформер с триэкваториальными заместителями [20].

Однако более поздние исследования показали, что выводы, сделанные на основе дипольных моментов, неточны. Спектры ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{13}\text{C}$ не подтвердили существования конформеров с триэкваториальными и диаксиальными заместителями для триметил- и триэтилгексагидро-1,3,5-триазина [13, 21]. Вопрос о три-*трет*-бутилпроизводном остался нерешенным из-за низкого барьера инверсии атомов азота.

Что касается пространственных эффектов при аксиальной *трет*-C₄H₉-группе, то каждая метильная группа участвует в $\frac{2}{3}$ 1,5-пентанового взаимодействия вместо $\frac{2}{3}$ *гош*-взаимодействия при экваториальном заместителе. В обоих случаях на каждую метильную группу приходится еще $\frac{2}{3}$ *гош*-взаимодействия.

Аналогичная замена *гош*-взаимодействия на 1,5-пентановое взаимодействие встречается в диметилдекалинах [22, 23] и в стеролах [24] (см. схемы):



По ХС аксиальной метильной группы ($\delta_{\text{CH}_{3a}} - \delta_{\text{CH}_{3e}}$) можно рассчитать эффект влияния этой замены. Для диметилдекалинов он оказался равным 3,7—4,1 м.д., а для андростанолов и холестеранолов 2,5—3,5 м.д. Расчет разности ХС CH₃-группы между аксиальной и экваториальной *трет*-бутильной группами дает 1,7—2,7 м.д. Учитывая приближенность расчетного метода, можно считать, что совпадение с экспериментом (+2,8 м.д.) хорошее.

Предварительные результаты изучения 5-*трет*-бутил-ТГТА-она с помощью сдвигающих реагентов показывают, что влияние лантанидного иона на ХС C₁₂ больше, чем на ХС C₁₁. Этот факт можно объяснить только аксиальным положением *трет*-бутильной группы.

Эффекты протонизации дополнительно подтверждают предположение о том, что N₅-алкильные группы в непротонированных ТГТА-онах — аксиальные.

Различия в эффектах протонизации (особенно для C₁₁ и C₁₂) в N-алкилпиперидинах и 5-алкил-ТГТА-онах (см. табл. 4) можно объяс-

Таблица 4

Эффекты протонизации N-алкилпиперидинов и производных тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-она (ТГТА-она)

Наблюдаемый атом углерода	5-CH ₃ -пиперидин [20] *	1-CH ₂ OH-5-CH ₃ -ТГТА-он **	1-C ₂ H ₅ -пиперидин	1-CH ₂ OH-5-C ₂ H ₅ -ТГТА-он	1-CH ₂ OH-5-C(CH ₃) ₃ -ТГТА-он	1-CH ₂ OH-5-CH ₂ CH ₂ OH-ТГТА-он
C ₂	-2,6	-2,5	-2,6	-2,5	-1,9	-2,4
C ₄	-0,8	-0,3	-0,7	-0,1	-0,2	-0,4
C ₆		-1,2		-1,1	-1,1	-1,4
C ₇		+0,8		+0,9	+0,9	+0,8
C ₁₁	-2,7	+0,1	0	+3,6	+9,7	+1,4
C ₁₂			-1,7	-2,7	-3,1	-3,6

* Нумерация пиперидинов такова, что атом азота имеет порядковый номер 5.

** Отклонения от приведенных значений в других производных соответствующего 5-алкил-ТГТА-она не превышают 0,7 м.д. для C₂ и 0,4 м.д. для остальных углеродных атомов.

нить, если учесть, что в непротонированной форме 5-алкильная группа в ТГТА-онах занимает аксиальное положение, а в протонированной форме — экваториальное. В N-алкилпиперидинах алкильная группа при протонизации не изменяет свою экваториальную ориентацию.

В свете результатов, полученных для *трет*-бутильной группы, следует заключить, что 5-метильная группа (а также 5-этильная и 5- β -гидроксиэтильная) существует только в аксиальном положении. Занимая аксиальное положение, эти группы участвуют в двух *гош*-взаимодействиях, которые гораздо выгоднее, чем два 1,5-пентановых взаимодействия 5-*трет*-бутильной группы.

Заключение

ЯМР-спектроскопия ^{13}C позволяет анализировать довольно сложные смеси производных ТГТА-она (1). С помощью приведенных эффектов заместителей можно вычислить ХС для каждого структурного фрагмента.

По эффектам заместителей, константам спин-спинового взаимодействия, эффектам протонизации и сдвигающих реагентов установлено, что 5-алкильная группа в ТГТА-онах ориентирована аксиально даже в случае *трет*-бутильного заместителя. Оказывается, что два 1,5-пентановых взаимодействия между C_{12} и N_1 , C_{12} и N_3 в 5-*трет*-бутил-ТГТА-оне (22) энергетически более выгодны, чем два 1,3-взаимодействия между свободными электронными парами атомов азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **22**. Third ed. New York, 1983, 780—784.
2. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **16**. Third ed. New York, 1981, 817.
3. Матвелащвили Г. С., Гурман И. М., Потехина Е. С., Пуховицкая А. Н., Смирнова Л. Н., Тарахтунов О. А. Новые полимерные материалы на основе аминоксмол. — Пласт. массы, 1980, № 4, 38—39.
4. Barker, R. H., Boudreaux, G. J., Vail, S. L. Nuclear magnetic resonance spectra of ureas in aqueous solution. — Appl. Spectrosc., 1966, **20**, N 6, 414—416.
5. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Смирнова Л. Н. Определение строения мочевино-формальдегидных смол циклоцепной структуры методом ЯМР ^{13}C . — Высокомолекул. соед., 1977, **19A**, № 4, 793—807.
6. Paquin, A. M. New reactions and derivatives of urea. Synthesis of triazines. — J. Org. Chem., 1949, **14**, N 2, 189—193.
7. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М. Определение строения мочевино-формальдегидных смол линейно-разветвленной структуры методом ЯМР ^{13}C . — Высокомолекул. соед., 1977, **19A**, № 4, 776—784.
8. Tomita, B., Hatono, S. Urea-formaldehyde resins. 3. Constitutional characterization by ^{13}C FT NMR spectroscopy. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1978, **16**, 2509—2525.
9. Larsen, B. K., Nicolaisen, F. M., Nielsen, J. T. ^1H NMR spectra of some 1,3,5-trialkyl tetrahydro-1,3,5-triazin-2-ones and thiones. — J. Mol. Struct., 1976, **32**, N 2, 247—253.
10. Nielsen, A. T., Moore, D. W., Ogan, M. D., Atkins, R. L. Structure and chemistry of the aldehyde ammonias. 3. Formaldehyde-ammonia reaction. 1,3,5-Hexahydrotriazine. — J. Org. Chem., 1979, **44**, N 10, 1678—1684.
11. Katritzky, A. R., Baker, V. J., Brito-Palma, F. M. S., Ferguson, I. J., Angiolini, L. The conformational analysis of saturated heterocycles. 101. 1,3-Diazacyclohexanes and 1-thia-3-azacyclohexanes. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1980, N 11, 1746—1751.
12. Katritzky, A. R., Baker, V. J., Ferguson, I. J., Patel, R. C. The conformational analysis of saturated heterocycles. 87. ^{13}C NMR studies of 1,3-diazacyclohexanes and some bi- and tricyclic analogues. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, N 2, 143—150.

13. Baker, V. J., Ferguson, I. J., Katritzky, A. R., Patel, R. C., Rahimi-Rastgoo, S. The conformational analysis of saturated heterocycles. 84. Conformational consequences of internal β -heteroatoms. Ring and nitrogen inversion in 1,3,5-trimethyl-, -triethyl- and -tri-*t*-butyl-1,3,5-triazacyclohexanes. — *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1978, N 4, 377—381.
14. Eliel, E. L., Kandasamy, D., Yen, C., Hargrave, K. D. Conformational analysis. 39. ^{13}C NMR spectra of saturated heterocycles. 9. Piperidine and N-methylpiperidine. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102**, N 11, 3698—3707.
15. Wasylshen, R. E., Schaefer, T. INDO MO calculations of nuclear spin-spin coupling constants over three bonds between ^{13}C and ^1H in some simple molecules. — *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, N 6, 961—973.
16. Wasylshen, R. E., Schaefer, T. Carbon-13 magnetic resonance spectrum of propane. — *Can. J. Chem.*, 1974, **52**, N 18, 3247—3250.
17. Hansen, P. E. Carbon-hydrogen spin-spin coupling constants. — In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **14**. Oxford, 1982, 175—296.
18. Lambert, J. B., Netzel, D. A., Sun Hsiang-ning, Lilianstrom, K. K. Carbon-13 chemical shifts of the pentamethylene heterocycles. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, N 13, 3778—3787.
19. Stothers, J. B. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. New York — London, 1972, 67.
20. Jones, R. A. Y., Katritzky, A. R., Snarey, M. The conformational analysis of saturated heterocycles. 24. Hexahydro-1,3,5-triazines. — *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, N 1, 135—138.
21. Bushweller, C. H., Lourandos, M. Z., Brunelle, J. A. Stereodynamics of multinitrogen heterocycles. I. Direct observation of nitrogen inversion and axial N-methyl group in N,N'N''-trimethyl-1,3,5-triazane. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, N 5, 1591—1593.
22. Пехк Т. И., Лахт А. Х., Мусаев И. А., Курашова Э. Х., Санин П. И. Химические сдвиги ядер ^{13}C стереоизомеров диметилбicyкло[4.4.0]деканов. — *Нефтехимия*, 1975, **15**, № 3, 329—336.
23. Пехк Т. И., Лахт А. Х., Мусаев И. А., Курашова Э. Х., Санин П. И. Химические сдвиги ядер ^{13}C стереоизомеров диметилбicyкло[4.4.0]деканов. — *Нефтехимия*, 1976, **16**, № 5, 663—667.
24. Eggert, H., Van Antwerp, C. L., Bhacca, N. S., Djerassi, C. Carbon-13 NMR spectra of hydroxy steroids. — *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, N 1, 71—78.

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/VII 1985

A. LAHT

TETRAHÜDRO-1,3,5-TRIASIIN(1H)-2-OONI DERIVAATIDE ^{13}C TMR SPEKTROSKOOPIA

Artiklis on toodud rea tetrahüdro-1,3,5-triasiin(1H)-2-ooni hüdroksümetüül-, metoksümetüül- ja alküülderivaatide ^{13}C keemilised nihked. Substitutsiooniefektide, spinn-spinn sidestuskonstantide, protoneerimise efektide ja lantaniidioonide mõju põhjal keemilisele nihkele õnnestus tõestada, et 5-alküül-asendaja on protoneerimata molekulis aksiaalses asendis.

A. LAHT

^{13}C NMR SPECTROSCOPY OF DERIVATIVES OF TETRAHYDRO-1,3,5- TRIAZIN(1H)-2-ONE

Chemical shifts of 28 hydroxymethyl, methoxymethyl and alkyl derivatives of tetrahydro-1,3,5-triazin(1H)-2-one have been measured. On the basis of substituent effects, spin-spin coupling constants, protonation shifts and lanthanide induced shifts it has been concluded that the 5-alkyl group exists in axial position in 5-alkyl-THTA-ones.