

NMR 에 의한 입체구조에 관한 연구(제1보).  
 $\alpha, \beta$ -Unsaturated Phenylhydrazones의 Conformation 과  
Configuration 에 대하여

李 學 沂 · 林 龍 進 · 崔 正 道

경북대학교 공과대학

(1974. 1. 16 접수)

Structural Studies by NMR(I).  
Conformations and Configurations of  $\alpha, \beta$ -Unsaturated  
Phenylhydrazones

Hak-ki Lee, Yong Jin Lim and Jung Do Choi

College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received Jan. 16, 1974)

**요 약.** 저자들은 tetrahedrane 생성의 전구체인 *t*-butenedial bistosylhydrazone의 입체적인 구조를 연구할 목적으로 이의 유사한 구조인  $\alpha, \beta$  위치에 이중결합을 가지고 있는 몇 가지 phenylhydrazone을 합성하고 이들의 형태 및 배위를 nmr spectra의 해석으로부터 구명했다.

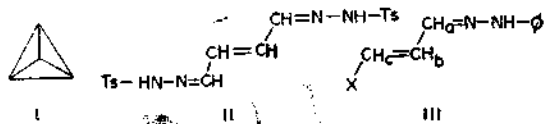
벤젠용매와 aliphatic solvent(CC14, DMSO)에서의 chemical shift의 차이로 부터 이들 물질이 *syn*-configuration을 가지고 있음을 알았으며 spin-spin coupling constant로 부터 이들 물질의 형태를 고찰하였다.

**Abstract.** Conformations and configurations were studied for some  $\alpha, \beta$ -unsaturated phenylhydrazones which have similar structures to the structure of butenedial bistosylhydrazone, a precursor of tetrahedrane, by the analysis of their nmr spectra. The chemical shift difference between two solvents, benzene and aliphatic solvents, was applied for the assigning *syn* and *anti* structures of phenylhydrazone isomers as a convenient method.

In this work, it was found that the phenylhydrazones have *syn* configurations and also found that the dihedral angles of  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  are around  $150^\circ$  at room temperature from the interpretation of the vicinal spin-spin coupling constants. These results were discussed in concerning with their conformations.

## 서론

저자들은 tetrahedrane(I)의 생성을 입증하는 일련의 연구과정<sup>1</sup>에서 전구체인 *trans*-butenedial bistosylhydrazone (II)의 입체구조의 구명은 tetrahedrane 생성 메카니즘 연구에 중요한 의미를 가질 것으로 생각되어, 우선 이와같은 골격을 가지며 nmr spectrum의 해석이 용이한 *trans*-butenedial bis-phenylhydrazone과 이를 뒷받침하기 위하여 이와 유사한 구조를 가진  $\alpha, \beta$ -unsaturated phenylhydrazone(III)의 입체구조에 관한 연구를 시도했다.



C=N 이중결합에 대한 *syn*, *anti*-configuration은  $\pi$ -complex를 형성하고 있는 벤젠용매의 ring current에 의한 anisotropic effect가  $H_a$  및  $H_b$ 의 chemical shift에 미치는 영향으로 부터 검토하였으며, C-C 단일 결합의 rotation에 의한 conformation은 인접 수소  $H_a$ ,  $H_b$ 의 spin-spin coupling constant,  $J_{H_a H_b}$ 에 의해서 구명하였다.

G. J. Karabatsos와 그의 공동연구자들도 nmr을 이용하여  $R_1R_2C=NZ$ 형 화합물의 configuration 및 conformation에 관한 연구를 보고한 바 있으며<sup>2,3</sup> 또한 L. Lipnick와 그의 동료들 역시 spin-spin coupling constant들로 부터 conformation isomerism에 관하여 연구한 바 있다<sup>4</sup>.

## 실험

1. 시약 및 기기. 본 시험에서 phenylhydrazone들의 합성에 사용한 시약들은 Eastman, Aldrich, Merck의 reagent grade 및 Wako의 일급시약이며, spectro용 용매는 Merck의 spectro grade를 사용하였다.

IR은 Hitachi Model EPI-G3를 사용했으며 원소분석은 한국과학기술연구소의 F & M Scientific Corporation 것을 이용했다.

### 2. *trans*-Butenedial Bisphenylhydrazone의

합성. Furan으로 부터 합성한 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran<sup>1</sup> 9.3 g을 물 40 ml에 혼합시키고 여기에 0.1 N- $H_2SO_4$  1 ml와 KI 0.1 g을 가하여 boiling water bath속에서 격렬히 교반하면서 가수분해 시킨다. 반응용액이 yellow green에서 yellow orange로 변할때 미리 준비해둔 dry ice-acetone bath속에서  $-10^\circ C$ 이하로 급냉시켜 반응을 중지시킨다. 미반응의 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran과 생성된 초산을  $CCl_4$  용매로 5회 추출하여 완전히 제거하고  $CHCl_3$  150~200 ml로서 생성된 *trans*-2-butenedial을 추출한다. 이 추출용액을 무수  $K_2CO_3$ 로 건조시킨 후 phenylhydrazine 15 g을  $CHCl_3$  100 ml에 녹인 용액에 교반하면서 서서히 가한다. 잠시후 침전이 나타나기 시작하는데 알데히드 용액을 전부 가한 후 약 30분간 실온에서 계속 반응시켰다. 얻어진 침전을 메탄올로 재결정하여 황색의 부드러운 분말형의 phenylhydrazone 7.4 g을 얻었다. 이 결정은 대부분의 용매에 부용 내지 미량녹으며 dimethylsulfoxide(DMSO)와 dioxane에는 잘 녹는다.

m. p.;  $175\sim 176^\circ C$  (decompose)

원소분석; calcd C; 72.70 H; 6.14 N; 21.16  
obsd. C; 72.90 H; 6.05 N; 21.70  
IR ( $cm^{-1}$ ); 740, 910, 1510, 1600, 3020, 3450  
nmr( $\delta$ ); 6.88(q) 7.29(m) 7.99(q) 10.59(s)

3. Acroleinphenylhydrazone 및 Crotonaldehyde Phenylhydrazone의 합성. Phenylhydrazine hydrochloride 4.3 g을 물 40 ml에 녹인 다음 6 g의 sodium acetate와 몇방울의 glacial acetic acid를 가해 만든 phenylhydrazine reagent 용액에 물 15 ml에 acrolein 1.7 g을 녹여 만든 용액을 교반하면서 서서히 가해준다. 알데히드 용액을 완전히 가한 후 약 20분이 지나면 침전이 나타나기 시작하는데 이로부터 약 30분간 계속 반응을 시켰다. 반응온도는  $0\sim 3^\circ C$ 를 유지해야 한다. 얻어진 침전을 메탄올로 재결정하여 acrolein-phenylhydrazone 3.2 g의 황색 결정을 얻었다. 생성물은 불안정하므로 dry ice를 채운 Dewar bottle속에 보관하였으며 합성한 후 10

시간 이내에 nmr spectra를 얻었다. 같은 방법으로 phenylhydrazine hydrochloride와 crotonaldehyde로부터 crotonaldehyde phenylhydrazone을 합성하였다.

Acroleinphenylhydrazone

m. p. : 50~52 °C

nmr( $\delta$ ) ; 5.23(*d*) 5.26(*d*) 6.45(*m*)

7.02(*m*) 6.96(*m*)

Crotonaldehyde phenylhydrazone

m. p. : 55~56 °C

nmr( $\delta$ ) ; 1.78(*q*) 5.67(*m*) 6.18(*m*)

6.99(*m*) 6.90(*m*)

**4. NMR Spectra.** 100 MHz Varian HA-100으로 부터 chemical shift와 결합상수를 얻었다. *trans*-butenedial bisphenylhydrazone의 각 proton의 chemical shift에 대한 assignment는 2-butenedialdihydrazone 및 2-butenedialdihydrazone-*d*<sub>2</sub> 그리고 2-butenedialditosylhydrazone-*d*<sub>2</sub>의 nmr spectra<sup>1</sup>를 reference로 하여 결정하였으며, AA'XX'형 nmr spectrum에 대한 계산에 의하여 확인되었다. 이의 결합상수는 AA'XX' spectrum에 대한 계산으로부터 얻어졌거나 혹은 계산치

에 의해 비교 실측되었다. 다른 화합물들의 chemical shift와 결합상수는 이들 값을 기초로 실측되었으며, 특히 결합상수의 실측치는 sweep width를 1000 Hz로 부터 250 Hz로 확대한 spectra로 부터 얻었다. DMSO 용매에서는 TMS를 external reference standard로 사용했으며 다른 용매의 경우는 internal reference standard로 사용했다. Acroleinphenylhydrazone과 crotonaldehyde phenylhydrazone의 경우, 벤젠 용매에서는 H<sub>a</sub> proton의 chemical shift를 읽을 수 없어 대신 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 용매를 사용했다.

결과 및 고찰

**1. Chemical Shift.** 상온에서 얻은 세가지 phenylhydrazone들의 chemical shift를 Table 1에 요약하였다.

Table 1에서 H<sub>a</sub> proton은 CCl<sub>4</sub>나 DMSO 용매에서보다 벤젠용매에서는 higher field쪽으로 shift하며 H<sub>b</sub> proton은 compound III<sub>a</sub>, III<sub>b</sub>의 경우는 lower field쪽으로, compound III<sub>c</sub>의 경우는 higher field쪽으로 shift함을 볼수 있다.

두 용매에서의 chemical shift의 차이,  $\Delta\nu =$

Table 1. Chemical shift( $\delta$ ) of phenylhydrazones<sup>(1)</sup>

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_a \end{array} = \begin{array}{c} \text{H}_b \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 = \text{NNH}\phi \end{array}$	Solvent	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
X : H (III <sub>a</sub> )	CCl <sub>4</sub>	7.02	6.45	5.26
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.76	6.54	5.15
X : CH <sub>3</sub> (III <sub>b</sub> )	CCl <sub>4</sub>	6.99	6.18	5.67
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.73	6.30	5.57
X : CH NNH $\phi$ (III <sub>c</sub> )	DMSO	8.00	6.88	
	DMSO + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>(2)</sup>	7.79	6.71	

(1) About 10% solution, (2) 25 vol. % of DMSO + 75 vol. % of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

$\nu_{\text{in CCl}_4(\text{or DMSO})} - \nu_{\text{in benzene}}$ 를 Table 2에 나타내었다.

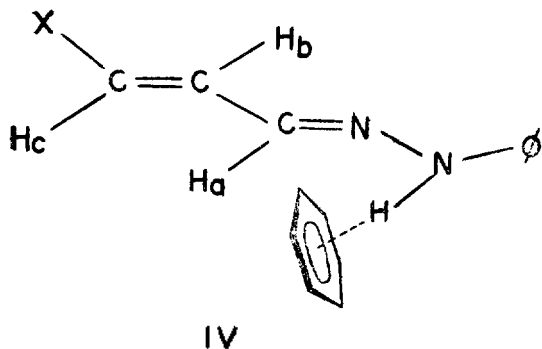
Table 2에서  $\Delta\nu$ 가 plus 값을 가짐은 proton이 CCl<sub>4</sub>나 DMSO 용매에서보다 벤젠용매에서 higher field로 shift함을 의미하고 minus는 그 반대의 의미를 나타낸다.

각 proton의 chemical shift에 미치는 benzene

Table 2. Chemical shift differences of phenylhydrazones in H<sub>a</sub>

Compound	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
III <sub>a</sub>	+26	-9	+11
III <sub>b</sub>	+26	-12	+10
III <sub>c</sub>	+21	+17	

용매의 효과는 (IV)에서와 같이 phenylhydrazone의 N-H proton이 벤젠용매와  $\pi$ -complex (hydrogen bonding)를 형성하여 이 벤젠의 ring current에 의한 anisotropic effect가 각 proton에 대해 자기 다른 방향, 다른 거리에서 영향을 미친 결과로 생각된다.



Plus의  $\Delta\nu$  값을 갖는 proton들은 벤젠용매의 anisotropic effect가 미치는 영역중 shielding zone에 위치할 것이며 minus의  $\Delta\nu$  값을 갖는 proton은 deshielding zone에 위치할 것이다.

$\Delta\nu$ 의 절대치는 각 proton이 받는 anisotropic effect의 세기에 관련될 것이며 이는 수소결합한 벤젠과의 거리에 관계될 것이다. 본 실험에서 화합물 III<sub>a</sub>, III<sub>b</sub>의 경우 벤젠 용매에서 H<sub>a</sub> proton은 higher field에서, H<sub>b</sub> proton은 lower field에서 각각 공명한다.

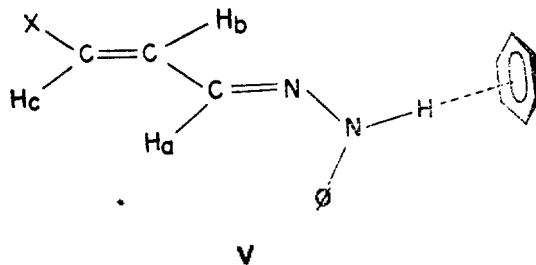
G. J. Karabatos 등은 *syn*, *anti*-configurational isomerism에 관한 연구에서, 벤젠용매에 의해 *cis* proton은 (anilino group에 대해)언제나 higher field로, *trans* proton은 higher(이 경우는 *cis* proton보다 항상 작게 shift한다) 혹은 lower field 쪽으로 shift한다는 사실을 보고한 바 있다<sup>5</sup>.

본 연구에서 H<sub>b</sub> proton의 chemical shift가 벤젠 용매에 의해 lower field로 shift한다는 사실에서 H<sub>b</sub> proton은 *trans* 즉 화합물 III<sub>a</sub>와 III<sub>b</sub>는 *syn*-configuration을 갖는다는 것을 알수있다.

H<sub>a</sub> proton과 H<sub>b</sub> proton이 벤젠용매에 의해 서로 반대되는 영향을 받고 있음은 이들 화합물들이 conjugated system을 갖고 있음으로 CH<sub>2</sub>-CH<sub>6</sub>의 단일결합에 대한 rotation이 제한되어 있는것이 그 원인으로 생각된다. 화합물 III<sub>c</sub>의

양쪽의 경우 H<sub>a</sub>와 H<sub>b</sub>의  $\Delta\nu$  값이 근소한 차이를 보이기는 하나, 화합물 III<sub>a</sub>, III<sub>b</sub>와 유사한 구조를 갖고 있다는 사실에서 역시 *syn*-configuration을 가질것으로 생각된다.

특히 C=C 이중결합에 대해서 완전히 대칭인 구조를 갖는 화합물 III<sub>c</sub>는 양쪽의 N-H proton에 의해 벤젠 용매가  $\pi$ -complex를 형성할 것이며 H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> proton은 이 두부분에 의해서 anisotropic effect를 받게 될 것이다. 이러한 영향에 의해서 H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> proton이 모두 비슷한  $\Delta\nu$  값을 갖게되는 원인으로 해석된다. *syn*-configuration을 갖는 이들 화합물들은 N-N 단일결합에 대해 가장 가능성이 큰 두개의 conformer(IV)와 (V), 그리고 N-N 단일결합의 rotation에 의한 다른 conformer를 예상할수 있다.



그러나 conformer (IV)를 제외한 다른 conformer들은 G. J. Karabatos 등의 연구결과에 의해 이미 그 가능성이 배제되었으며<sup>5</sup>, 또한 벤젠 용매의 anisotropic effect가 H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> proton에 대해 현저한 차이를 나타내는 본 실험결과에 타당하지 않음으로 그 가능성은 제외된다.

이상의 고찰을 통해 *syn*-configuration의 이들 phenylhydrazone은 (IV)의 conformation을 가질 것으로 생각된다. 그러나 이러한 conformation은 온도에 따라 어느정도 변화가 예상되며 이 변화는 각 proton의 chemical shift에 영향을 미칠 것이다. 몇 온도에서 얻은 각 proton의 chemical shift를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는바와같이 온도에 따른 각 proton의 chemical shift의 변화는 여러가지 요인이 있겠으나 온도에 따른 N-N bond에 대한 conformation의 변화로 인하여 각 proton에 미치는 phenyl ring의 anisotropic effect가 변화

Table 3. Chemical shifts( $\delta$ ) of phenylhydrazones

$\begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H_c \end{array} \begin{array}{c} H_b \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H_a \end{array} = NNH\phi$		Solvent	Temp. ( $^{\circ}C$ )	$H_a$	$H_b$	$H_c$
X : H (III <sub>a</sub> )		CCl <sub>4</sub>	-10	6.99	6.44	5.29
		CCl <sub>4</sub>	20	7.02	6.45	5.26
		CCl <sub>4</sub>	50	7.14	6.48	5.28
X : CH <sub>3</sub> (III <sub>b</sub> )		CCl <sub>4</sub>	-10	6.86	6.17	5.64
		CCl <sub>4</sub>	20	6.99	6.18	5.67
		CCl <sub>4</sub>	50	7.04	6.20	5.69
X : CHN NH $\phi$ (III <sub>c</sub> )		DMSO	20	8.00	6.88	
		DMSO	80	8.06	6.92	
		DMSO	140	8.09	6.94	

Table 4. Spin-spin coupling constants ( $H_z$ ) of phenylhydrazones

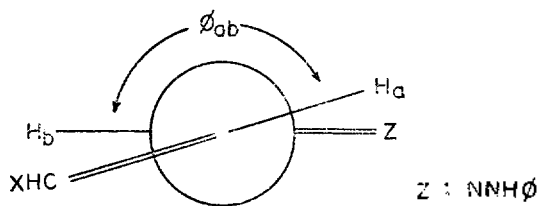
Compound	Solvent	Temp. ( $^{\circ}C$ )	$J_{H_a H_b}$	$J_{H_a H_c}$	$J_{H_b H_c}$	$J_{H_a H_c}$	$J_{H_b H_c}$	$J_{H_a H_b}$	$J_{H_a H_c}$	$J_{H_b H_c}$
$\begin{array}{c} H_d \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H_c \end{array} \begin{array}{c} H_b \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H_a \end{array} = Z$ (III <sub>a</sub> )	CCl <sub>4</sub>	-10	9.40	17.00	10.60					
	CCl <sub>4</sub>	20	9.20	17.00	10.60					
	CCl <sub>4</sub>	50	9.00	17.00	11.00					
$\begin{array}{c} CH_{c1} \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H_c \end{array} \begin{array}{c} H_b \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H_a \end{array} = Z$ (III <sub>b</sub> )	CCl <sub>4</sub>	-10	9.05	15.30		1.50	6.60			
	CCl <sub>4</sub>	20	8.90	15.30		1.50	6.60			
	CCl <sub>4</sub>	50	8.80	15.30		1.50	6.60			
$\begin{array}{c} Z \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ H_b' \end{array} \begin{array}{c} H_a' \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H_c \end{array} = Z$ (III <sub>c</sub> )	DMSO	20	9.69					-0.80	15.40	0.00
	DMSO	80	9.43					-0.67	15.40	0.00
	DMSO	140	9.18					-0.63	15.40	0.00

Z : NNH \* : Calculated values

함도 하나의 원인이라고 생각된다.  $H_a$  proton의 chemical shift가  $H_b$  보다 온도에 민감하다는 사실은  $H_a$ 가  $H_b$ 보다 anilino group으로부터 가까운 거리 즉 *cis* 위치에 붙어있을 것이 예상되며 이것은 벤젠용매의 영향에 대한 해석에서 이미 확정된 *syn*-configuration을 측면에서 뒷받침해 줄수 있는 것이다.

**2. Spin-Spin Coupling Constant.** C—C 단일결합에 대한 conformation을 구명하기 위해 각각 다른 온도에서 얻은 spin-spin coupling constant들을 Table 4에 나타내었다.

Vicinal spin-spin coupling constant  $J_{H_a H_b}$ 로부터 식(1)에 의해 구한 dihedral angle,  $\phi_{ab}$ ,



$$J_{H_a H_b} = 11.6 \cos^2 \phi_{ab} + 2.6 \sin^2 \phi_{ab} \quad (180^\circ \geq \phi_{ab} \geq 90^\circ) \quad (1)^*$$

$$J_{H_a H_b} = 6.6 \cos^2 \phi_{ab} + 2.6 \sin^2 \phi_{ab} \quad (0^\circ \leq \phi_{ab} \leq 90^\circ) \quad (2)$$

\* 이식을 이 system에 적용하는 것은 무리가 있겠으나 얻은결과가 타당하다고 생각되어 적용했다.

Table 5. Dihedral angle( $\phi_{ab}$ ) of phenylhydrazones

Compound	-10°C	20°C	50°C	80°C	140°C
III <sub>a</sub>	150°22'	140°53'	147°30'		
III <sub>b</sub>	147°50'	146°49'	146°06'		
III <sub>c</sub>		152°34'		150°35'	148°46'

을 Table 5에 나타내었다.

상온에서의 이들 phenylhydrazone 들의 dihedral angle은 146°~152°이다.

이와같은 conjugated system에서는 *p*-orbital 들이 최대한으로 overlapping 하기 위해 180° 부근의 conformation 이 가장 안정할 것으로 생각되나 입체적 장애때문에 150° 부근의 conformation 을 갖는 것으로 생각된다. 또 온도 상승에 따라 CH<sub>a</sub>-CH<sub>b</sub>의 dihedral angle 이 감소하는 것은 분자이 운동 energy 증가로 인한 CH<sub>a</sub>-CH<sub>b</sub> bond 의 liberation 이 활발해짐을 알려주는 것이다.

본 연구에서 nmr spectra 의 chemical shift 와 vicinal spin-spin coupling constant 의 해석으로부터 phenylhydrazone 들의 입체구조에 대한 중요한 정보를 얻을수 있었으며 따라서 *trans*-butenedial bistosylbydrazone 의 입체구조도 추측할 수 있다고 본다.

본 연구는 1973년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 이루어진 것으로 이에 사의를 표하는바이다.

### Reference

1. a) H.K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 333, (1969); b) H.K. Lee, *ibid*, **13**, 341 (1969); c) H.K. Lee, *ibid*, **13**, 347(1969); d) L.B. Rodewald and Hak-Ki Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 623(1973).
2. a) G.J. Karabatsos, J.D. Graham, and F.M. Vane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 753(1962); b) G.J. Karabatsos, B.L. Shapire, F.M. Vane, J.S. Fleming and J.S. Ratka, *ibid*, **85**, 2784 (1963); c) G.J. Karabatsos, R.A. Taller, and F.M. Vane, *ibid*, **85**, 2326 (1963).
3. G.J. Karabatsos and N. Hsi, *Tetrahedron*, **23**, 1079(1963).
4. a) R.L. Lipnick and E.W. Garbisch, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6370 (1973); b) R.L. Lipnick and E.W. Garbisch, Jr., *ibid*, **95**, 6375 (1973).
5. a) G.J. Karabatsos and R.A. Taller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3624 (1963); b) G. J. Karabatsos and R.A. Taller, *Tetrahedron*, **23**, 3557(1968).
6. E.W. Garbisch, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5561(1964).