

УДК 548.737:632.954

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНОГО ГЕРБИЦИДА ХЛОРСУЛЬFUРОНА

Д. С. ЮФИТ, А. С. ВЯЗГИН, Н. П. АКимова, В. И. СОРОКИН, В. К. ПРОМОНЕНКОВ,
В. Н. ДРОЗД

(Кафедра органической химии)

Методом рентгеноструктурного анализа изучена молекулярная структура хлорсульфурана. Осуществлен синтез образца хлорсульфурана, обогащенного изотопом ^{15}N , и произведено обсуждение его спектра ЯМР.

Арилсульфонилмочевины в настоящее время заняли ведущее положение в химии гербицидов и регуляторов роста растений [2]. К ним относится уникальный гербицид нового поколения — хлорсульфурон(глин)М-(о-хлорбензолсульфонил)- N'' -(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевина (I). Исследование спектральных свойств этого соединения в растворе и кристаллическом виде позволило предположить различные конформации молекулы, стабилизированные внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями. Так, в спектре ПМР хлорсульфурана, снятом в дейтероацетоне, наблюдаются два однопротонных синглета — соответственно при 12,95 и 9,77 м. д., отнесенные к амидным водородам. Сигнал в более сильных полях при разбавлении слегка сдвигается (до 0,05 м. д.) в более слабые поля, в то время как положение слабополюного синглета не изменяется. Для однозначного отнесения указанных сигналов нами был синтезирован образец хлорсульфурана, меченный изотопом ^{15}N по атому азота сульфимидной группы (степень обогащения 71,8 %), по схеме, представленной ниже.

Строение молекулы (I) показано на рис. 1, основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2. Периферийные атомы триазинового и бензольного колец испытывают значительные тепловые колебания, что обусловило меньшую точность определения геометрических параметров рассматриваемых частей молекулы. Поэтому ниже обсуждается в основном строение только центрального сульфонилмочевинного фрагмента молекулы (торсионные углы, описывающие его конформацию, приведены в табл. 3).

Строение арилсульфониламидов и арилсульфонилмидов подробно проанализировано в работе [7], геометрия молекулы (I) хорошо согласуется с приведенными данными [7]. Длины связей $\text{S}-\text{C}(2)$ 1,757(6) и $\text{S}-\text{N}(1)$ 1,631 (5) Å в (I) близки к их обычным значениям (1,761 и 1,63—1,69 Å), наблюдается также характерное увеличение угла $0(2)\text{SN}(1)$ до $108,4(2)^\circ$ по сравнению с углом $0(1)\text{SN}(1)$ $104,2(3)^\circ$ с участием синклинального по отношению к атому $\text{C}(1)$ атома $0(2)$, причем угол, как и в других сульфонидах, меньше 110° .

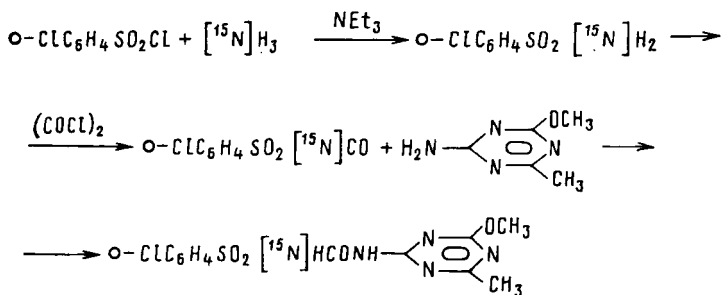


Схема.

Спин-спиновое расщепление $^{15}\text{N}-\text{H}$ сигнала при 12,95 м. д., равное 88 Гц, позволило однозначно отнести данный резонансный сигнал к водороду сульфимидной группы, причем величина химического сдвига и поведение при разбавлении указывают на то, что этот водород участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи. Можно было предположить, что характер водородной связи не изменится при переходе от раствора к кристаллу.

С целью выяснения характера системы водородных связей в кристалле хлорсульфурана нами проведено его рентгеноструктурное исследование.

Согласно работе [5], в которой предложена классификация типов конформаций производных арилсульфонилмочевины, молекула (I) относится к β -типу. Характерной чертой конформации данного типа является близость к 0° в нумерации для молекулы (I) торсионного угла $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(8)$, равного в (I) $9,9(6)^\circ$. Ранее описано лишь одно соединение — препарат торасемид [6] (точнее, одна из независимых молекул в его первой кристаллической модификации), относящееся к этому же типу. В молекуле (I) необычная β -конформация арилсульфонилмочевинной цепи, очевидно, стабилизируется образованием внут-

Рис. 1. Общий вид молекулы хлорсульфона и нумерация атомов в ней.

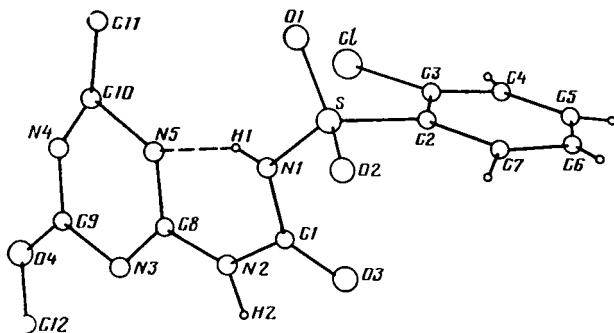


Таблица 1

Длины связей d (Å) в молекуле I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cl—C(3)	1,731 (6)	N(1)D—q(1)	1,369 (7)	N(5)—C(10)	1,42 (1)
S—O(1)	1,427 (5)	N(2)—C(1)	1,382 (6)	C(2)—C(3)	1,390 (8)
S—O(2)	1,433 (5)	N(2)—C(S)	1,379 (7)	C(3)—C(4)	1,392 (9)
S—N(1)	1,631 (5)	N(3)—C(8)	1,329 (7)	C(4)—C(5)	1,33 (1)
S—C(21)	1,757 (6)	N(3)—C(9)	1,370 (9)	C(5)—C(6)	1,32 (1)
O(3)—C(1)	1,208 (6)	N(4)—C(9)	1,33 (1)	C(6)—C(7)	1,39 (1)
O(4)—C(9)	1,26 (1)	N(4)—C(10)	1,30 (1)	C(2)—C(7)	1,390 (9)
O(4)—C(12)	1,32 (1)	N(5)—C(8)	1,344 (7)	C(10)—C(11)	1,5 (1)

Таблица 2

Валентные углы ω (град.)

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)SO(2)	199,5 (3)	O(3)C(1)N(1)	122,7 (5)	C(5)C(6)C(7)	122,0 (81)
O(1)SN(1)	104,2 (3)	O(3)C(1)N(2)	120,8 (5)	C(2)C(7)C(6)	117,3 (6)
O(1)SC(2)	109,6 (5)	N(1)C(1)N(2)	116,5(4)	N(2)C(8)N(3)	115,4 (5)
O(2)SN(1)	108,4 (3)	SC(2)C(3)	123,5 (4)	N(2)C(8)N(5)	118,9 (5)
O(2)SC(2)	108,3 (3)	SC(2)C(7)	116,5 (5)	N(3)C(8)N(5)	125,7 (5)
N(1)SC(2)	106,1 (3)	C(3)C(2)C(7)	120,0 (5)	O(4)C(9)N(3)	119,3 (7)
SN(1)C(1)	123,9 (4)	C1C(3)C(2)	121,7 (5)	O(4)C(9)N(4)	118,6 (7)
C(1)N(2)C(8)	129,1 (4)	C1C(3)C(4)	119,4 (5)	N(3)C(9)N(4)	126,1 (7)
C(8)N(3)C(9)	110,7 (5)	C(2)C(3)C(4)	118,9 (6)	N(4)C(10)N(5)	113,5 (7)
C(9)N(4)C(10)	123,3 (7)	C(3)C(4)C(5)	120,1 (7)	N(4)C(10)C(11)	134,0 (8)
C(8)N(5)C(10)	120,6 (6)	C(4)C(5)C(6)	121,9 (8)	N(5)C(10)C(11)	112,5 (7)
C(9)O(4)C(12)	119,9 (7)				

римолекулярной связи N(1)—H(1)...N(5), расстояния N(1)...N(5) 2,631(5), N(1)—H(1) 0,68(5), H(1)...N(5) 2,03(5) Å, угол N(1)—H(1)...N(5) 148(4)°. Длина связи

N(1)—C(1) 1,369(7) Å обычна для арилсульфонилмочевин, тогда как длина связи N(2)—C(1) 1,382(6) Å несколько больше, что, по-видимому, обусловлено участием неподеленной пары атома N(2) в сопряжении с я-системой триазинового цикла, а не карбонильной группы. Вероятно, поэтому слегка укорочена и связь C(1)=O(3) 1,208(6) Å в последней по сравнению со значениями в аналогичных соединениях с насыщенными заместителями у атома N(2), например [3—6].

В кристалле молекулы (I) объединены в centrosymmetric димеры N-связями N(2)—H(2)...O(3), расстояния N(2)...O(3) 2,843(6), N(2)—H(2) 1,05(5), H(2)...O(3)

1,80(5)Å, угол N(2)—H(2)...O(3) 177(4)°. Проекция такого димера на плоскость XOZ показана на рис. 2.

Экспериментальная часть¹

Кристаллы хлорсульфурана C₁₂H₁₂ClN₅O₄S (из ацетонитрила) моноклинные, при 20° a=10,158(1), b=14,166(1), c= 11,131(1) Å, $\beta = 96,869(7)^\circ$, Z = 4, пространственная группа P2₁/c. Параметры ячейки и интенсивности 2805 независимых отражений, 2091 из которых с F²≥2,5 σ использованы в дальнейших расчетах, измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Hilger-Watts» (λ MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/20$ -сканирование, $\theta \leq 30^\circ$). Структура расчищена прямым методом по програм-

¹ Рентгеноструктурный анализ выполнен сотрудником ИНЭОС АН СССР Д. С. Юфитом.

Рис. 2. Проекция водородно связанного димера на плоскость XOZ.

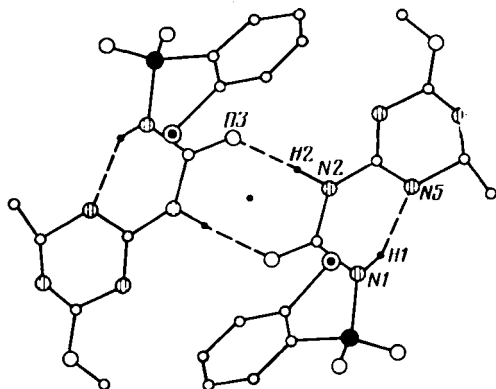


Таблица 3

Некоторые торсионные углы τ (град.)

Угол	τ	Угол	τ
O(1)SC(2)C(3)	-58,4 (6)	O(2)SN(1)C(1)	-64,8 (6)
O(1)SC(2)C(7)	119,1 (7)	C(2)SN(1)C(1)	51,3 (6)
O(2)SC(2)C(3)	169,7 (7)	SN(1)C(1)N(2)	-177,9 (6)
O(2)SC(2)C(7)	-12,8 (6)	SN(1)C(1)O(3)	5,1 (4)
N(1)SC(2)C(3)	53,5 (6)	N(1)C(1)N(2)C(8)	9,9 (6)
N(1)SC(2)C(7)	-129,0 (7)	C(1)N(2)C(8)N(5)	6,9 (6)
O(1)SN(1)C(1)	i 166,9(6)		

ме MULTAN и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Из разностного ряда выявлены все атомы водорода (кроме H-атомов CH_3 -групп), которые уточнены изотропно с фиксированными $V_{\text{изо}} = 6\text{\AA}^2$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,088$, $R_w = 0,084$. Все расчеты проведены на ЭВМ «Eclipse S/200» по программам INEXTL [6].

Координаты атомов и эквивалентные изотропные температурные факторы представлены в табл. 4.

Масс-спектры получены на приборе «Vagan MAT-311 А» при непосредственном вводе образца в ионный источник при температуре, близкой к температуре плавления. Энергия ионизирующих электронов — 70 эВ. Приведены массовые числа ионов (m/z) и в круглых скобках — интенсивность сигнала по отношению к интенсивности максимального пика ($1/I_{\text{МАКС}}$).

Спектры ПМР сняты на приборе «WM-250» в дейтероацетоне с применением TMS как внутреннего стандарта, химические сдвиги приведены в шкале δ (в м. д.).

[^{15}N] о-хлорбензолсульфамид. К раствору 4,82 г (0,037 моля) ($^{15}\text{NH}_4$) $_2\text{SO}_4$ (степень обогащения 71,8%) в 50 мл воды добавляли при охлаждении до -2 — 0° и перемешивании 15,38 г (0,15 моля) триэтиламина в 25 мл этанола, затем, не снимая охлаждения, раствор 24,12 г (0,11 моля) о-хлорбензолсульфохлаорида в 10 мл холодного этанола. Охлаждающую баню убирали, реакционную смесь перемешивали 4 ч при комнатной температуре, отфильтровывали выпавший осадок и кристаллизовали из 70 %-ного водного этанола. Выход 9,54 г (70 %), т. пл. $189,5^\circ$. Масс-спектр: M^+ 191, 192, 193, 194 (18, 40, 10, 14), откуда согласно расчету следует,

док и кристаллизовали из 70 %-ного водного этанола. Выход 9,54 г (70 %), т. пл. $189,5^\circ$. Масс-спектр: M^+ 191, 192, 193, 194 (18, 40, 10, 14), откуда согласно расчету следует,

Таблица 4

Координаты атомов ($\times 10^4$, для атомов $\text{H} \times 10^3$) и эквивалентные изотропные температурные факторы для неводородных атомов

Атом	X	Y	Z	$V_{\text{изо}}^{\text{ЭКВ}}$
Cl	1787 (2)	7026 (1)	1798 (2)	7,27 (6)
S	2069 (2)	8911 (1)	3510 (1)	5,00 (4)
O (1)	3192 (4)	8377 (3)	4017 (4)	6,6 (1)
O (2)	1741 (5)	9772 (3)	4081 (4)	6,7 (1)
O (3)	352 (3)	9712 (3)	1431 (3)	4,5 (1)
O (4)	4737 (6)	9555 (5)	-2722 (6)	11,4 (2)
N (1)	2385 (4)	9156 (3)	2141 (4)	4,8 (1)
N (2)	1886 (4)	9641 (3)	130 (4)	4,4 (1)
N (3)	3248 (5)	9683 (4)	-1367 (4)	6,0 (2)
N (4)	5231 (5)	8744 (5)	-1070 (6)	8,9 (2)
N (5)	3889 (+)	8801 (4)	427 (5)	5,8 (2)
C (1)	1464 (5)	8502 (4)	1251 (5)	4,1 (1)
C (2)	657 (5)	8185 (4)	3346 (5)	4,7 (2)
C (3)	560 (6)	7361 (4)	2662 (5)	5,3 (2)
C (4)	-581 (7)	6814 (5)	2638 (6)	6,9 (2)
C (5)	-1547 (7)	7076 (6)	3267 (8)	9,0 (3)
C (6)	-1470 (8)	7856 (6)	3924 (8)	9,0 (3)
C (7)	-378 (7)	8452 (5)	3984 (6)	6,7 (2)
C (8)	3055 (5)	9362 (4)	-279 (5)	4,7 (2)
C (9)	4396 (7)	9324 (5)	-1713 (6)	7,8 (2)
C (10)	5047 (9)	8434 (6)	-3 (7)	10,1 (3)
C (11)	5779 (7)	7747 (6)	875 (9)	11,3 (3)
C (12)	3980 (8)	10 131 (6)	-3442 (6)	8,7 (3)
H (1)	293 (5)	900 (4)	191 (4)	
H (2)	106 (5)	990 (4)	-42 (4)	
H (4)	-46 (5)	638 (4)	213 (4)	
H (5)	-224 (5)	682 (4)	325 (4)	
H (6)	-177 (5)	812 (3)	424 (4)	
H (7)	-27 (5)	914 (4)	436 (4)	

что обогащение препарата изотопом ^{15}N составляет 71,8 %. Спектр ПМР: Н (аром.) — мультиплеты 7,50; 7,65 и 8,06; NH_2 — дублет 6,76, ^1J ($^{15}\text{N}-\text{H}$) 84 Гц.

^{15}N (о - хлорбензолсульфонил) - N' - (4 - метокси - 6 - метил - 1,3,5-триазин-2-ил) [^{15}N] мочевины (I). К суспензии 5,02 г (0,025 моля) [^{15}N]-о-хлорбензолсульфамида в 60 мл абс. о-ксилола добавляли 9,94 г (0,073 моля) оксалилхлорида и постепенно нагревали до кипения при непрерывном перемешивании. Реакционную смесь кипятили ~3ч до полного растворения сульфамида, после чего кипятили при перемешивании еще 1,5 ч, затем холодильник заменяли на нисходящий и отгоняли 30 мл конденсата. Охлажденную реакцион-

ную смесь быстро отфильтровывали от незначительных количеств смолообразных продуктов, приливали к нагретой до 70—75 ° суспензии 3,92 г (0,025 моля) 2-амино-4-метокси-6-метил-1, 3, 5-триазина в 50 мл абс. бензола и перемешивали 2 ч. Получали 2,30 г (25 %) [^{15}N]хлорсульфуона, т. пл. 174—175° (после 2-кратной кристаллизации из ацетонитрила), депрессии т. пл. с немеченым образцом не дает. Масс-спектр: 219(6) [$[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{15}\text{NHCO}]^+$]; 192(19) \times [$[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{14}\text{NH}_2]^+$]; 191(4) \times [$[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{14}\text{NH}_2\text{H}^+]$]. Спектр ПМР: 2,51 синглет (с), 3H(CH_3); 4,02 с, 3H(OCH_3); 7,5—7,7, 3H(H^3-H^5); 8,23 дд (H⁶); 9,77 с, 1H(^{14}NH); 12,95 д, 1H(^{15}NH), ^1J ($^{15}\text{N}-\text{H}$) 88 Гц.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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, т. 28, № 5, с. 1029—1030. — 2. Промонеев В. К., Сорокин В. И., Нестерова Л. М. и др. Сульфонилмочевины. — М.: НИИТЭХИМ, 1985. — 3. Donaldson J. D., Leary J. R., Ross S. D. e. o. — Acta Crystallogr., 1981, Bd. 37,

S. 2245—2248. — 4. Dupont L., Campsteyn H., Lamotte J., Vermeire M. — Acta Crystallogr., 1978, Bd. 34, S. 2659—2662. — 5. Dupont L., Dideberg O., Delarge J. — Cryst. Struct. Commun., 1981, vol. 10 (1), p. 89—96. — 6. Dupont L., Lamotte J., Campsteyn H., Vermeire M. — Acta Crystallogr., 1978, Bd. 34, S. 1304—1310. — 7. Kalman A., Czugler M., Argay G. — Acta Crystallogr., 1981, Bd. 37, S. 867—877.

Статья поступила 22 мая 1986 г.

SUMMARY

The X-ray investigation of chlorsulfuron^R molecular structure was fulfilled.