

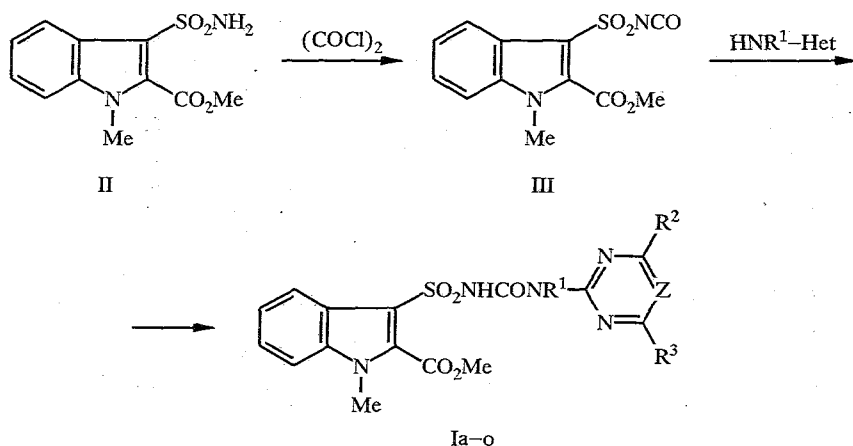
В. И. Сорокин, С. Н. Голосов, А. Н. Корнилов, Н. А. Ключев,
С. К. Горожанкин, Д. С. Юфит, Ю. Т. Стручков, В. Н. Дрозд

Н-(1-МЕТИЛ-2-МЕТОКСИКАРБОНИЛИНДОЛИЛ-3-СУЛЬФОНИЛ)- N'-ГЕТАРИЛМОЧЕВИНЫ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осуществлен синтез и проведены физико-химические исследования N-(1-метил-2-метоксикарбонилиндолил-3-сульфонил)-N'-гетарилмочевин — потенциальных гербицидов и регуляторов роста растений нового поколения.

Появление нового уникального класса гербицидов — арилсульфонилгетарилмочевин общей формулы $2\text{-XC}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—NHCONH—Het}$, которые на два порядка превосходили по своей активности все существовавшие до сих пор препараты, ознаменовало появление гербицидов третьего поколения [1]. Далее было выяснено, что небольшие структурные изменения молекулы приводят к значительному изменению спектра действия этих соединений. В частности, производили варьирование природы гетарильных радикалов (1,3,5-триазин, пиримидин) и заместителей в них; радикал $2\text{-XC}_6\text{H}_4$ заменяли на гетарильный радикал, например 3-метоксикарбонил-2-тиенильный (препарат «хармони»); замена заместителя $\text{X} = \text{Cl}$ на CO_2CH_3 и атома водорода у атома N' на метил уменьшает персистентность препаратов и т. п. [1; 2].

Цель настоящей работы — синтез и изучение физико-химических характеристик N-(1-метил-2-метоксикарбонилиндолил-3-сульфонил)-N'-гетарилмочевин Ia—o на основе 1-метил-2-метоксикарбонил-3-индолсульфонамида (II) для изучения гербицидной и рострегулирующей активности этих соединений и установления возможных зависимостей типа «структура—свойство».



Ia—d $\text{Z} = \text{CH}$, e—o $\text{Z} = \text{N}$; а—м $\text{R}^1 = \text{H}$, н, о $\text{R}^1 = \text{Me}$; а $\text{R}^2 = \text{Me}$, б—ж, н $\text{R}^2 = \text{OMe}$, з $\text{R}^2 = \text{NHMe}$,
и—м, о $\text{R}^2 = \text{NMe}_2$; а, б, е, з, и, н $\text{R}^3 = \text{Me}$, в $\text{R}^3 = \text{F}$, г $\text{R}^3 = \text{Cl}$, д, к, о $\text{R}^3 = \text{OMe}$, ж $\text{R}^3 = \text{CCl}_3$,
л $\text{R}^3 = \text{O—N=C(CH}_2)_5$, м $\text{R}^3 = \text{O—N=CMe}_2$

Сульфонилмочевины Ia—o были синтезированы по наиболее распространенной общей методике получения подобных соединений из соответствующего сульфонамида II. Исходный сульфонамид II, полученный из 1-метил-2-метоксикарбонилиндола [3], переводили в соответствующий изоцианат III (в данном случае мы использовали в качестве реагента для такого превращения хлористый оксалил при кипячении в *o*-ксилоле или толуоле), а изоцианат без выделения конденсировали с замещенными 2-аминопиримидинами или 2-амино-1,3,5-триазинами при слабом нагревании в бензоле и в присутствии триэтилендиамина как катализатора. Полученные сульфонилмочевины Ia—o после охлаждения отделяли фильтрованием. В качестве примеси они содержали некоторое количество труднорастворимого 4-метил-4Н-изотйазоло[4,5-*b*]индол-3(2Н)-он-1,1-диоксида (IV) [3], побочно образующегося при превращении сульфонамида II в изоцианат III, от которого могут быть освобождены кристаллизацией из абсолютного ацетонитрила.

Некоторые из полученных нами веществ описаны в патенте [4], однако были синтезированы другим методом, а именно конденсацией по Фриделю—Крафтсу 1-метил-2-метоксикарбонилиндола с аминокарбонилсульфамоилхлоридами $\text{ClSO}_2\text{NHCONRHet}$, полученными (без выделения) в результате взаимодействия аминов HNRHet с хлорсульфонилизотиоцианатом.

В результате рентгеноструктурного исследования нескольких N-арилсульфонил-N'-1,3,5-триазин-2-ил мочевины было показано, что для всех них характерна плоская конформация триазирилмочевинного фрагмента, стабилизируемая внутримолекулярной водородной связью между сульфонамидной группой NH и одним из атомов азота гетероцикла [5]. Наряду с этим в зависимости от строения конкретного соединения наблюдается широкое разнообразие мотивов межмолекулярных водородных связей, в которых в качестве акцептора протона второго атома азота мочевины выступают как атом кислорода группы C=O или SO_2 , так и атом азота триазинового цикла [5].

Т а б л и ц а 1

Характеристики сульфонилмочевин Ia—o

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}$ (с разл.), °C	$T_{\text{пл}}$ (при быстром нагр.), °C	R_f	Выход, %
Ia	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$	185...188*	224...225	0,39	78
Iб	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$	179...181* ²	212...215	0,38	83
Iв	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FN}_5\text{O}_6\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	202...203	208...210	0,55	93
Iг	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{O}_6\text{S}$	185...190	216...218	0,55	79
Ид	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_7\text{S}$	175...178	197...198	0,48	92
Ie	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$	188...190	202...204	0,31	96
Iж	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$	159...162	192...195* ³ 125...128	0,54	45
Iз	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_5\text{S}$	188...190	242...245	0,06	95
Ии	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_5\text{S}$	172...176	228...230	0,21	93
Ik	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_6\text{S}$	165...173	207...208	0,34	96
Il	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}$	155...160	195...197	0,33	50
Im	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}$	175...177	205...208* ³ 158...160	0,24	57
Ин	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$	173...177	195...197	0,51	91
Io	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_6\text{S}$	179...184	205...207	0,82	81

*¹ Лит. данные [4]: 212...215°C (с разл.).

*² Лит. данные [4]: 200...203°C (с разл.).

*³ Две кристаллические модификации, низкоплавкая при плавлении переходит в высокоплавкую.

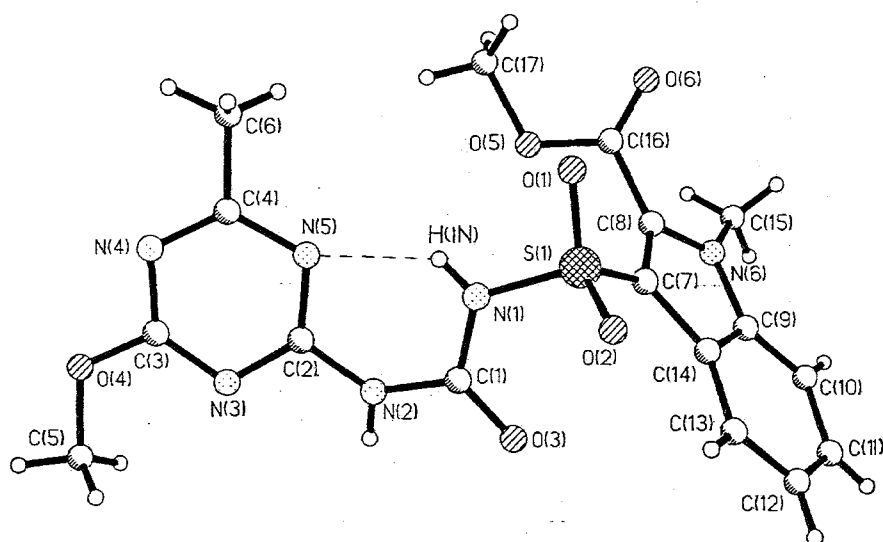


Рис. 1. Общий вид молекулы 1e

Конформация и геометрические параметры сульфонилмочевинной части молекулы 1e (общий вид молекулы 1e показан на рис. 1, длины связей и валентные углы приведены в табл. 2 и 4) фактически совпадают с найденными нами ранее для аналогичных структур. Торсионные углы $C(1)N(1)S(1)C(7)$ $59,3^\circ$ и $N(1)S(1)C(7)C(8)$ $82,1^\circ$, характеризующие ориентацию сульфонильной группы, а также длины связей $S(1)-N(1)$ 1,658(2) Å, находятся в пределах обычных для арилсульфонамидов значений [6]. Небольшое различие длин связей $S-O$ связано с участием одного из атомов кислорода в образовании межмолекулярных водородных связей (см. ниже), а укорочение связи $S(1)-C(7)$ до 1,727(3) Å по сравнению со средним для арилсульфонамидов значением 1,761 Å [6] вызвано, по-видимому, меньшим эффективным размером пятичленного пиррольного цикла индола соединения 1e по сравнению с шестичленным, данные для которых рассмотрены в работе [6]. N-Метилиндольный фрагмент имеет обычную геометрию, плоскость метоксикарбонильной группы образует с его плоскостью двугранный угол $42,9^\circ$. Как и в ранее изученных нами арилсульфонилгетарилмочевинах, в молекуле 1e плоская в пределах 0,05 Å группировка мочевины входит в шестичленный цикл, замыкаемый

Таблица 2

Длины связей d (Å) в структуре 1e

Связь	d	Связь	d	Связь	d
$S(1)-O(1)$	1,438(2)	$N(2)-C(1)$	1,385(4)	$C(4)-C(6)$	1,484(5)
$S(1)-O(2)$	1,425(2)	$N(2)-C(2)$	1,383(4)	$C(7)-C(8)$	1,385(4)
$S(1)-N(1)$	1,658(2)	$N(3)-C(2)$	1,339(3)	$C(7)-C(14)$	1,434(4)
$S(1)-C(7)$	1,727(3)	$N(3)-C(3)$	1,334(4)	$C(8)-C(16)$	1,487(4)
$O(3)-C(1)$	1,206(3)	$N(4)-C(3)$	1,333(4)	$C(9)-C(10)$	1,396(4)
$O(4)-C(3)$	1,325(3)	$N(4)-C(4)$	1,322(4)	$C(9)-C(14)$	1,408(4)
$O(4)-C(5)$	1,451(4)	$N(5)-C(2)$	1,325(4)	$C(10)-C(11)$	1,370(5)
$O(5)-C(16)$	1,328(4)	$N(5)-C(4)$	1,355(4)	$C(11)-C(12)$	1,397(5)
$O(5)-C(17)$	1,458(5)	$N(6)-C(8)$	1,364(4)	$C(12)-C(13)$	1,376(5)
$O(6)-C(16)$	1,201(4)	$N(6)-C(9)$	1,380(3)	$C(13)-C(14)$	1,405(4)
$N(1)-C(1)$	1,374(4)	$N(6)-C(15)$	1,462(5)		

Спектры ПМР сульфонилмочевин Ia—o

Соединение	Химический сдвиг, δ , м.д.										
	СMe, с	NMe ₂ , с	1-Me, CO ₂ Me, прочие OMe, с	Z, с	6-H ¹ , т	5-H ¹ , т	7-H ¹ , д	4-H ¹ , д	CONH, с	SO ₂ NH, с	прочие протоны
Ia	2,43* ²		3,90; 3,92	7,03	7,36	7,46	7,73	8,14	10,47	13,06	
Iб	2,48		3,96; 3,99; 4,00	6,46	7,42	7,52	7,64	8,26			
Iв			4,00; 4,01; 4,12	6,25	7,35	7,44	7,84	8,32	9,52	12,03	
Iг			3,98; 4,03; 4,08	6,69	7,44	7,53	7,65	8,27			
Id			3,96; 4,00; 4,01* ²	5,94	7,43	7,52	7,64	8,26	8,24	12,67* ³	
Ie	2,52		3,99; 4,01; 4,03		7,34	7,44	7,62	8,30	10,27* ³	12,64* ³	
Iж			4,00; 4,02; 4,18		7,35	7,46	7,65	8,29	10,25	12,03	
Iз	2,28		3,91; 3,93		7,36	7,46	7,73	8,12	10,46	13,24	2,85 (с, NHMe)
Iи	2,36	3,15; 3,21	3,94; 3,96		7,30	7,35	7,58	8,24	8,11* ³	13,21* ³	
Iк		3,22; 3,24	3,96; 4,00; 4,01		7,42	7,51	7,64	8,24	8,22	12,97	
Il		3,10; 3,12	3,89; 3,92		7,26	7,38	7,57	8,25	9,10	13,05	1,8...2,5 [м, (CH ₂) ₅]
Iм		3,12; 3,19	3,95; 3,97		7,40	7,51	7,63	8,24	8,22	13,16	2,13; 2,14 (дпа с, =CMe ₂)
Iн	2,62		3,97; 4,02; 4,10		7,44	7,52	7,65	8,26		13,95	3,36 (с, N'Me)
Io		3,24; 3,25	3,97; 3,98; 4,08		7,37	7,47	7,71	8,25		11,84	3,26 (с, N'Me)

*1 J_{орто} ~8 Гц.

*2 Две эквивалентные группы.

*3 Уширенный синглет.

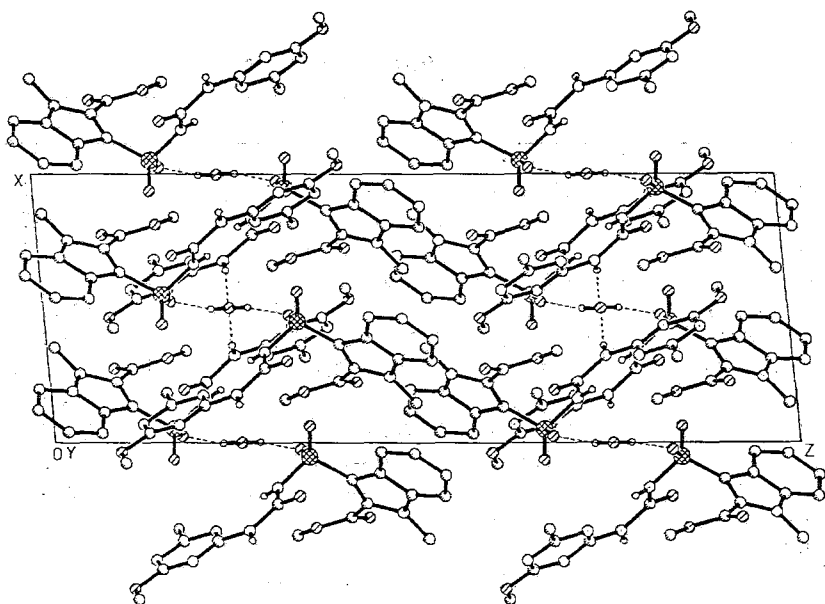


Рис. 2. Упаковка молекул 1е в кристалле

внутримолекулярной водородной связью N(1)—H...N(5) [$N...N$ 2,698(4) Å, угол $N-H...N$ 136°], в которой участвует противолежащий более электронодонорному заместителю (метоксигруппе) атом азота триазинового кольца, причем расстояния C—N в этом гетероцикле сильно варьируют (1,322...1,355 Å). Остальные геометрические параметры молекулы 1е — обычные.

Кристаллы соединения 1е получены в виде полугидрата; присутствие сольватных молекул воды приводит к появлению новой системы межмолекулярной водородной связи, ранее не наблюдавшейся у арилсульфонилгетарилмочевин. В кристалле полугидрата каждая молекула соединения 1е участвует в образовании двух межмолекулярных водородных связей как донор протона в связи N(2)—H...OH₂ (А) (параметры приведены в табл. 5) и как акцептор в связи HO—H...O(1) (Б). Молекулы воды, расположенные в частных положениях на осях 2, принимают участие в четырех межмолекулярных водородных связях: каждая из них выступает как донор протонов в двух связях типа Б и как акцептор — в двух связях типа А. Эти связи объединяют молекулы 1е и воды в слои, параллельные плоскости XOY (рис. 2).

В ИК спектрах сульфонилмочевин 1а—о обнаружены характерные валентные колебания связей NH в области 3300...3100, одна или две интенсивные полосы поглощения карбонильной группы при 1730...1710 и антисимметричные (1360...1340) и симметричные (1150 см⁻¹) валентные колебания сульфонильной группы.

В спектрах ПМР (табл. 3) наряду с сигналами, соответствующими протонам заместителей, в ароматической области наблюдается характерный мультиплет четырех протонов индольного цикла, а у мочевины 1а—д также синглет 5'-Н пиримидинового кольца. В слабых полях наблюдаются два синглета: амидной CONH (8...10) и сульфонамидной (12...14 м. д.) группировок (DMCO-D₆, ацетон-D₆), причем при съемке спектров в ацетонитриле-D₃ сигналы уширяются, а иногда (1б,г) вообще не наблюдаются. У соединений 1н,о, имеющих группировку CONMe, первый синглет, естественно, отсутствует. Интересно, что в спектрах соединений 1и—м,о, содержащих заместитель NMe₂ в триазиновом цикле, последняя

Таблица 4

Валентные углы ω (град) в молекуле Ie

Угол	ω	Угол	ω
O(1)—S(1)—O(2)	119,2(1)	N(3)—C(3)—N(4)	126,7(2)
O(1)—S(1)—N(1)	103,1(1)	N(4)—C(4)—N(5)	124,4(3)
O(2)—S(1)—N(1)	108,8(1)	N(4)—C(4)—C(6)	118,2(3)
O(1)—S(1)—C(7)	109,9(1)	N(5)—C(4)—C(6)	117,4(3)
O(2)—S(1)—C(7)	108,2(1)	S(1)—C(7)—C(8)	126,0(2)
N(1)—S(1)—C(7)	107,0(1)	S(1)—C(7)—C(14)	125,9(2)
C(3)—O(4)—C(5)	117,9(2)	C(8)—C(7)—C(14)	107,7(2)
C(16)—O(5)—C(17)	114,9(3)	N(6)—C(8)—C(7)	109,0(2)
S(1)—N(1)—C(1)	121,6(2)	N(6)—C(8)—C(16)	120,5(2)
C(1)—N(2)—C(2)	130,9(3)	C(7)—C(8)—C(16)	130,3(3)
C(2)—N(3)—C(3)	112,7(2)	N(6)—C(9)—C(10)	128,4(3)
C(3)—N(4)—C(4)	115,0(2)	N(6)—C(9)—C(14)	108,8(2)
C(2)—N(5)—C(4)	114,4(2)	C(10)—C(9)—C(14)	122,8(3)
C(8)—N(6)—C(9)	108,9(2)	C(9)—C(10)—C(11)	116,6(3)
C(8)—N(6)—C(15)	127,2(3)	C(10)—C(11)—C(12)	121,8(3)
C(9)—N(6)—C(15)	123,7(3)	C(11)—C(12)—C(13)	121,8(3)
O(3)—C(1)—N(1)	123,5(3)	C(12)—C(13)—C(14)	118,0(3)
O(3)—C(1)—N(2)	121,1(3)	C(7)—C(14)—C(9)	105,6(2)
N(1)—C(1)—N(2)	115,4(2)	C(7)—C(14)—C(13)	135,5(3)
N(2)—C(2)—N(3)	113,2(2)	C(9)—C(14)—C(13)	119,0(3)
N(2)—C(2)—N(5)	120,1(2)	O(5)—C(16)—O(6)	125,0(3)
N(3)—C(2)—N(5)	126,7(2)	O(5)—C(16)—C(8)	111,6(2)
O(4)—C(3)—N(3)	119,4(3)	O(6)—C(16)—C(8)	123,4(3)
O(4)—C(3)—N(4)	113,9(2)		

проявляется в виде двух близко расположенных синглетов в области 3,1...3,2 м. д., очевидно, вследствие затрудненного вращения этой группировки.

Масс-спектральное исследование под действием электронного удара показало, что образующиеся в этих условиях молекулярные ионы M^{+} сульфонилмочевин I нестабильны и практически не наблюдаются в спектре, а подвергаются дальнейшей диссоциативной ионизации с образованием ионов, соответствующих как азиновому, так и индольному фрагментам (табл. 6). Основной путь приводит к образованию интенсивных ионов $[HNR^1Het]^{+}$ и $[IndSO_2NCO]^{+}$ (Φ_1 , 294, Ind здесь и далее 1-метил-2-метоксикарбонилиндолил-3); Φ_1 с потерей NCO превращается в ион $[IndSO_2]^{+}$ (Φ_2 , 252, $I_{отн} \sim 30...56\%$). Другое направление распада M^{+} связано с

Таблица 5

Параметры межмолекулярных водородных связей в структуре Ie

Связь	D...A, Å	D—H, Å	H...A, Å	D—H...A, град
N(2)—H...OH ₂	3,001 (4)	0,80 (3)	2,21 (3)	167,3 (4)
N(2*)—H...OH ₂	3,001 (4)	0,80 (3)	2,21 (3)	167,3 (4)
HO—H...O(1)	2,930 (4)	0,81 (4)	2,13 (4)	167,7 (4)
HO—H...O(1)*	2,930 (4)	0,81 (4)	2,13 (4)	167,7 (4)

* Эти атомы входят в молекулы, связанные с исходными преобразованиями $1-x, 1/2-z$; $1/2+x, 1/2+y, z$ и $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ соответственно

Таблица 6

$I_{\text{отн}}$ (%) характеристических ионов соединений I,
полученные в условиях электронного удара

Соединение	Ионы								
	M	Φ_1	Φ_2	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_3	Φ_4	$\text{NHR}^1\text{Het}^{++}$
Ia	0,5	88	32	59	87	54	22	35	100
Iб	—	12	5	45	75	—	10	21	86
Iг	0,8	100	35	50	81	57	20	31	52
Id	—	100	36	70	99	68	20	41	97
Io	—	100	32	56	78	47	8	27	75
Iз	—	100	34	64	98	66	16	33	99
Ik	—	94	30	39	63	5	22	23	100

Таблица 7

$I_{\text{отн}}$ (%) положительных ионов соединений I,
полученные в условиях бомбардировки быстрыми атомами

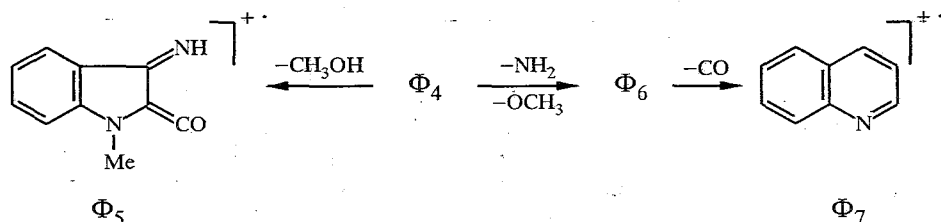
Соединение	Ионы						
	MH^+	Φ_4	Φ_2	Φ_8	Φ_9	Φ_{10}	$\text{NH}_2\text{R}^1\text{Het}^+$
Ia	4	12	20	8	4	12	58
Iб	4	8	20		5	8	38
Iг	14	34	90	24	30	38	30
Id	34	30	78	20	18	24	40
Io	4	10	20	8	8	10	100
Iз	38	25	48	8	5	20	100
Iи	38	13	28	10			100
Ik	40	10	26	6	5	6	100
Il	32	16	56	15		18	100
Im	44	10	20	14	12	44	100

Таблица 8

$I_{\text{отн}}$ (%) отрицательных ионов соединений I,
полученные в условиях бомбардировки быстрыми атомами

Соединение	Ионы					
	$[\text{M} - \text{H}]^-$	Φ_{12}	Φ_{13}	Φ_{11}	Φ_{14}	NHR^1Het^-
Ia	5	12	100	24	38	8
Iб	25	12	100	30	38	27
Iг	8	10	100	26	23	11
Id	38	15	100	36	32	32
Io	45	5	70	15	10	9
Iз	40	5	100	13	25	75
Iи	5	3	100	6	24	23
Ik	36	15	100	34	26	55
Il	16	10	56	24	16	8
Im	0	8	90	36	34	34

образованием иона $[\text{IndSO}_2\text{NH}_2]^+$ (Φ_3 , 268), который по известному внутримолекулярному перегруппировочному процессу с выбросом SO_2 [7, 8] превращается в ион $[\text{IndNH}_2]^+$ (Φ_4 , 204). Фрагментация с учетом орто-эффекта [9] приводит к образованию ионов Φ_5 , 172, и Φ_6 , 157; ион Φ_6 с выбросом CO превращается в катион-радикал хинолина Φ_7 , 129*.



Отсутствие заметного молекулярного иона сужает возможности метода, особенно при аналитических задачах. Поэтому интересно было изучить поведение этих соединений в условиях более мягкого метода ионизации — бомбардировки быстрыми атомами. Рассмотрим сначала данные по масс-спектрометрии, полученные в процессе бомбардировки быстрыми атомами при регистрации положительных ионов (табл. 7). Во всех случаях наблюдается образование протонированных ионов MH^+ ($I_{\text{отн}} \sim 4...44\%$); при этом, вероятно, происходит протонирование пиримидинового или триазинового фрагмента молекулы I. При деградации молекул в этих условиях образуются протонированный фрагмент $[\text{H}_2\text{NR}^1\text{Het}]^+$, наблюдаемые ранее в спектрах при электронном ударе ионы Φ_2 и Φ_4 , а также новый ион Φ_8 , 236, имеющий, скорее всего, структуру катион-радикала циклического имида IV. Фиксируются достаточно интенсивные ионы Φ_9 , 188, и Φ_{10} , 158.

Для более глубокого изучения закономерностей фрагментации в процессе бомбардировки быстрыми атомами были получены спектры и при регистрации отрицательных ионов (табл. 8). В этом случае в спектрах зафиксированы депротонированные молекулярные ионы $[\text{M} - \text{H}]^-$ ($I_{\text{отн}} \sim 5...45\%$), а также ионы, отвечающие составу $[\text{NR}^1\text{Het}]^-$. Деградация иона $[\text{M} - \text{H}]^-$ начинается с разрыва связей N—C или S—N в сульфонилмочевинном фрагменте с образованием ионов $[\text{IndSO}_2\text{NH}]^-$ (Φ_{11} , 267), $[\text{IndSO}_2]^-$ (Φ_{12} , 252) и одного из наиболее интенсивных в спектрах ($I_{\text{отн}} \sim 50...100\%$) Φ_{13} , 235, имеющего, скорее всего, структуру депротонированного циклического имида IV, и Φ_{14} , 209.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Perkin-Elmer 577 в таблетках KCl. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker WM-250: Ia,з — в ДМСО- D_6 , Ib,е,ж — в ацетоне- D_6 , Io — в смеси ДМСО- D_6 —ацетон- D_6 , остальные — в ацетонитриле- D_3 ; внутренний стандарт ТМС.

Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MAT-8200 фирмы Finnigan (ФРГ—США). Для электронного удара условия следующие: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии катода 1 мА, ускоряющее напряжение 3 кВ, температура источника ионов 250 °С (техника прямого ввода пробы). Масс-спектры при бомбардировке быстрыми атомами (положительные и отрицательные ионы) получены в тех же условиях в глицериновой матрице, газ-реактант ксенон (мощность пучка 4 Вт).

Общая методика синтеза индолилсульфонилгетарилмочевин Ia—o. К суспензии 1,34 г (5 ммоль) сульфонида II в 25 мл абсолютного o-ксилола или толуола при перемешивании прибавляют 2 мл оксалилхлорида. При нагревании до кипения суспензия растворяется, а затем снова выпадает осадок. Через 1 ч отгоняют 15 мл растворителя вместе с избытком оксалилхлорида, охлаждают, прибавляют при перемешивании в реакционную смесь 15 мл абсолютного бензола,

* Здесь и далее приведены значения m/z .

кристалл триэтилендиамина и 5 ммоль соответствующего 2-аминопиримидина или 2-амино-1,3,5-триазина в виде тонкорастертого порошка и перемешивают при слабом нагревании, не доводя до кипения, 2...4 ч. На другой день после охлаждения осадок промывают бензолом, сушат и кристаллизуют из абсолютного ацетонитрила или освобождают от примеси циклического имида IV экстракцией сульфонилмочевин абсолютным ацетонитрилом в аппарате Сокслета. В случае относительно хорошо растворимой в маточном растворе сульфонилмочевины Из реакционную смесь доводят до кипения, фильтруют горячей, раствор помещают в холодильник, на другой день отфильтровывают выпавшие кристаллы.

При получении сульфонилмочевины Им после проведения реакции и отделения фильтрованием осадка целевого продукта маточный раствор помещают в холодильник; через некоторое время с выходом около 5% выпадает низкоплавкая кристаллическая модификация соединения Им, которая при стоянии постепенно переходит в высокоплавкую.

Рентгеноструктурные исследования. Кристаллы Ie ($C_{17}H_{18}N_6O_6 \cdot 0,5H_2O$) (из ацетонитрила) моноклинные, при 20 °C $a = 9,643(2)$, $b = 15,633(3)$, $c = 26,411(7)$ Å, $\beta = 95,84(2)^\circ$, $Z = 8$, пространственная группа C2/c. Параметры ячейки и интенсивности 3282 независимого отражения, 2700 из которых с $I \geq 4\sigma(I)$ использовали при расшифровке и уточнении структуры, измерены на дифрактометре Siemens R3m/PC (λ MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ - сканирование, $\theta < 30^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в

Т а б л и ц а 9

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы U ($Å^2 \times 10^3$) неводородных атомов в структуре Ie

Атом	x	y	z	U
S(1)	512(1)	4633(1)	1605(1)	37(1)
O(1)	255(2)	3750(1)	1715(1)	49(1)
O(2)	-623(2)	5221(2)	1564(1)	52(1)
O(3)	1964(3)	6273(1)	1787(1)	53(1)
O(4)	5359(2)	5724(1)	4137(1)	49(1)
O(5)	3123(2)	3346(1)	1602(1)	48(1)
O(6)	2742(3)	2622(1)	867(1)	67(1)
N(1)	1651(3)	4928(2)	2086(1)	38(1)
N(2)	3236(3)	5872(2)	2514(1)	40(1)
N(3)	4336(3)	5831(2)	3316(1)	39(1)
N(4)	4305(3)	4553(2)	3807(1)	42(1)
N(5)	3255(2)	4570(1)	2957(1)	35(1)
N(6)	2549(2)	4340(1)	410(1)	36(1)
C(1)	2249(3)	5727(2)	2104(1)	38(1)
C(2)	3609(3)	5388(2)	2945(1)	35(1)
C(3)	4645(3)	5368(2)	3737(1)	37(1)
C(4)	3611(3)	4180(2)	3410(1)	39(1)
C(5)	5758(4)	6615(2)	4099(2)	54(1)
C(6)	3176(4)	3276(2)	3461(2)	52(1)
C(7)	1347(3)	4710(2)	1058(1)	32(1)
C(8)	2230(3)	4104(2)	882(1)	33(1)
C(9)	1900(3)	5107(2)	280(1)	35(1)
C(10)	1959(4)	5588(2)	-163(1)	46(1)
C(11)	1199(4)	6330(2)	-199(1)	55(1)
C(12)	398(4)	6591(2)	185(1)	56(1)
C(13)	347(3)	6123(2)	624(1)	45(1)
C(14)	1118(3)	5360(2)	676(1)	34(1)
C(15)	3518(5)	3915(3)	101(2)	54(1)
C(16)	2727(3)	3274(2)	1107(1)	40(1)
C(17)	3404(5)	2537(3)	1868(2)	67(2)
O(H ₂ O)	5000	7451(2)	2500	52(1)

Таблица 10

Координаты ($\times 10^3$) и изотропные температурные факторы U ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) атомов водорода в структуре Ie

Атом	x	y	z	U
H(1N)	195(3)	458(2)	228(1)	4(1)
H(2N)	359(3)	633(2)	249(1)	4(1)
H(51)	488(4)	698(3)	404(1)	9(1)
H(52)	639(4)	669(3)	382(2)	9(1)
H(53)	628(4)	672(3)	443(2)	10(1)
H(61)	359(4)	304(3)	379(2)	9(1)
H(62)	321(5)	302(3)	317(2)	11(2)
H(63)	226(5)	324(3)	353(2)	12(2)
H(10)	254(3)	542(2)	-41(1)	4(1)
H(11)	124(4)	666(2)	-48(1)	7(1)
H(12)	-10(3)	710(2)	15(1)	7(1)
H(13)	-22(3)	628(2)	87(1)	5(1)
H(151)	396(5)	430(3)	-11(2)	13(2)
H(152)	307(4)	355(3)	-13(2)	10(2)
H(153)	425(5)	365(3)	31(2)	13(2)
H(171)	261(4)	219(3)	182(1)	8(1)
H(172)	416(5)	222(3)	175(2)	12(2)
H(173)	363(5)	272(3)	220(2)	11(2)
H(H ₂ O)	503(4)	777(2)	274(1)	7(1)

анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода, выявленные из разностного ряда Фурье, уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,038$, $R_w = 0,039$, все расчеты проведены на IBM PC AT по программе SHELX PLUS. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 9, координаты атомов водорода в табл. 10.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, код проекта 93-03-04290.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промоненков В. К., Сорокин В. И., Нестерова Л. М., Федорова О. Н., Гранина Т. Е. Сульфонилтетерилмочевины. — М.: НИИТЭХИМ, 1985.
2. Мельников Н. Н. Пестициды. — М.: Химия, 1987. — С. 584, 640.
3. Szmuszkovicz J. // J. Org. Chem. — 1964. — Vol. 29. — P. 178.
4. Pat. 70698 EP / Zimmerman D. F. // C. A. — 1983. — Vol. 99. — 5650r.
5. Сорокин В. И., Голосов С. Н., Корнилов А. Н., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Дрозд В. Н. // ХГС. — 1993. — № 7. — С. 969.
6. Kalman A., Czugler M., Agray G. // Acta Crystallog. — 1981. — Vol. 37. — P. 868.
7. Albasini A., Melegari M., Vampa G., Rinaldu M., Pastelli A. // Bull. Chim. Farm. — 1978. — Vol. 117. — P. 664.
8. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — С. 283.
9. Schwarz H. // Top. Curr. Chem. — 1978. — Vol. 73. — P. 231.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550

Поступило в редакцию 01.04.94

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 117813