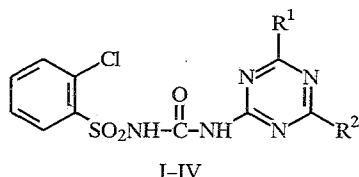


В. И. Сорокин, С. Н. Голосов, А. Н. Корнилов,
Д. С. Юфит, Ю. Т. Стручков, В. Н. Дрозд

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
N-(*o*-ХЛОРФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)-N'-(4-ДИМЕТИЛАМИНО-6-ИЗО-
ПРОПИЛИДЕНАМИНОКСИ-1,3,5-ТРИАЗИН-2-ИЛ)МОЧЕВИНЫ —
РЕГУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ ИЗ КЛАССА
СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИН**

Осуществлен синтез и проведено рентгеноструктурное исследование эффективного регулятора роста растений из класса сульфонилмочевин — N-(*o*-хлорфенилсульфонил)-N'-(4-диметиламино-6-изопропилиденаминоокси-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины. Обсуждается система водородных связей в кристалле изученного соединения.

За последние 20 лет неуклонно повышается интерес к производным арилсульфонилгетерилмочевин в связи с их уникальной гербицидной и рострегулирующей активностью [1]. Среди таких соединений определенный интерес вызывают производные, содержащие в 1,3,5-триазиновом кольце мочевины оксимную группировку [2]. В продолжение изучения молекулярного строения арилсульфонилгетерилмочевин и систем водородных связей в их структурах нами проведено рентгеноструктурное исследование N-(*o*-хлорфенилсульфонил)-N'-(4-диметиламино-6-изопропилиденаминоокси-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины I — перспективного регулятора роста растений, о чем кратко сообщалось в обзоре [3].



I $R^1 = O-N-CMe_2, R^2 = NMe_2$; II $R^1 = Me, R^2 = OMe$; III $R^1 = Me, R^2 = NMe_2$;
IV $R^1 = i-Pr, R^2 = OMe$

Синтез сульфонилмочевины I осуществлен при конденсации *o*-хлорфенилсульфонилизотиоцианата с 2-амино-4-диметиламино-6-изопропилиденаминоокси-1,3,5-триазином при нагревании до 70...80 °C в ацетонитриле [2].

Ранее было проведено рентгеноструктурное исследование близких к соединению I по строению N-(*o*-хлорфенилсульфонил)-N'-(1,3,5-триазин-2-ил) мочевины II—IV [3—6]. Конформации молекул II—IV оказались весьма близкими, но системы межмолекулярных водородных связей в этих структурах существенно различаются. Так, в кристалле II в образовании межмолекулярной водородной связи в качестве акцептора принимает участие карбонильный атом кислорода, в IV — сульфонильный атом кислорода, а в III — один из атомов триазинового цикла. Такое различие в водородных связях структур II и III объясняется введением сильного электронодонорного заместителя NMe_2 в гетероцикл молекулы III, что приводит к увеличению электронной плотности и, следовательно, усилению

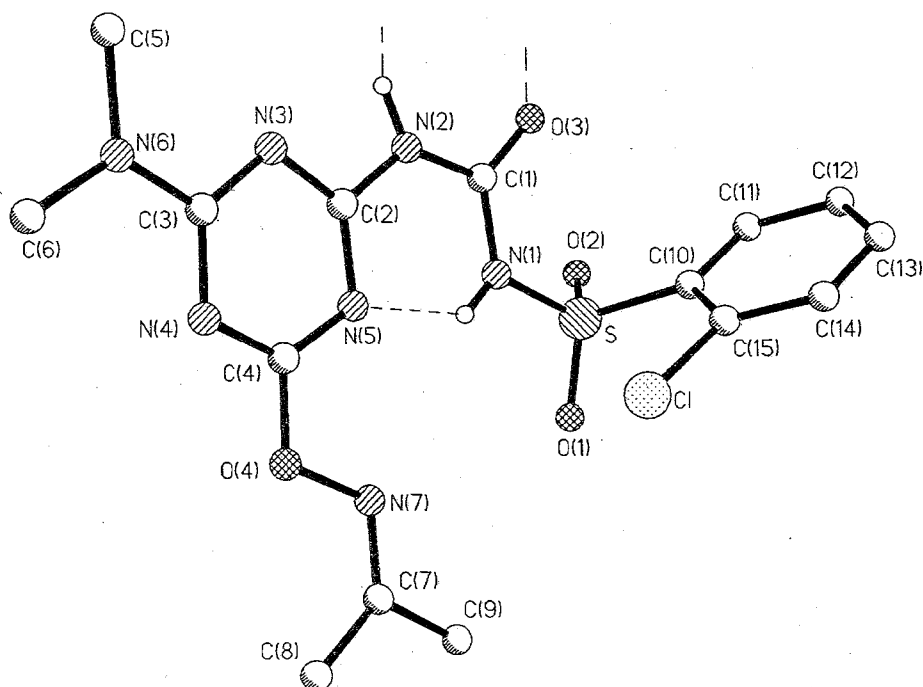


Рис. 1. Общий вид молекулы I (показаны только атомы водорода, участвующие в образовании водородных связей)

протоноакцепторных свойств противоположного донорному заместителю атома азота из-за существенного вклада формы с разделением зарядов.

Общий вид и нумерация атомов в исследованной молекуле I показаны на рис. 1, длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2.

Конформация молекулы I, характеризующаяся торсионными углами $C(15)C(10)SN(1)C(1)$ $65,1(2)^\circ$, $C(10)SN(1)C(1)$ $63,5(2)^\circ$, $SN(1)C(1)N(2)$ $-175,7(2)^\circ$, $N(1)C(1)N(2)C(2)$ $4,9(2)^\circ$ и $C(1)N(2)C(2)N(5)$ $-2,6(2)^\circ$, очень близка к найденной в молекулах II—IV. Основные геометрические особенности строения арилсульфонилмочевинного фрагмента молекулы I, а именно неравенство валентных углов NSO ($109,85(8)$ и $104,70(7)^\circ$) и увеличение экзоциклических углов $SC(10)C(15)$ $122,7(1)^\circ$ и $ClC(15)C(10)$ $121,8(1)^\circ$, также совпадают с найденными в II—IV. Как и в ранее изученных нами соединениях II—IV, плоская конформация триазилилмочевинного фраг-

Таблица 1

Основные длины связей d (Å) в молекуле I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cl—C(15)	1,738(2)	N(2)—C(2)	1,380(2)	N(7)—C(7)	1,264(2)
S—O(1)	1,420(1)	N(3)—C(2)	1,317(2)	C(7)—C(8)	1,494(3)
S—O(2)	1,418(1)	N(3)—C(3)	1,353(2)	C(7)—C(9)	1,507(4)
S—N(1)	1,647(1)	N(4)—C(3)	1,347(2)	C(10)—C(11)	1,387(2)
S—C(10)	1,767(1)	N(4)—C(4)	1,316(2)	C(10)—C(15)	1,387(2)
O(3)—C(1)	1,210(2)	N(5)—C(2)	1,333(2)	C(11)—C(12)	1,388(3)
O(4)—N(7)	1,450(2)	N(5)—C(4)	1,332(2)	C(12)—C(13)	1,371(3)
O(4)—C(4)	1,343(2)	N(6)—C(3)	1,342(2)	C(13)—C(14)	1,357(3)
N(1)—C(1)	1,364(2)	N(6)—C(5)	1,454(3)	C(14)—C(15)	1,377(2)
N(2)—C(1)	1,376(2)	N(6)—C(6)	1,450(2)		

Основные валентные углы, ω (град.)

Угол	ω	Угол	ω
O(1)SO(2)	119,89(8)	N(3)C(2)N(5)	127,6(1)
O(1)SN(1)	104,70(7)	N(3)C(3)N(4)	125,1(1)
O(1)SC(10)	109,45(7)	N(3)C(3)N(6)	116,5(1)
O(2)SN(1)	109,85(8)	N(4)C(3)N(6)	118,4(1)
O(2)SC(10)	106,95(7)	O(4)C(4)N(4)	113,4(1)
N(1)SC(10)	105,09(7)	O(4)C(4)N(5)	119,2(1)
N(7)O(4)C(4)	112,1(1)	N(4)C(4)N(5)	127,4(1)
SN(1)C(1)	122,8(1)	N(7)C(7)C(8)	127,2(2)
C(1)N(2)C(2)	130,4(1)	N(7)C(7)C(9)	113,8(2)
C(2)N(3)C(3)	113,4(1)	C(8)C(7)C(9)	119,0(2)
C(3)N(4)C(4)	113,8(1)	SC(10)C(11)	117,4(1)
C(2)N(5)C(4)	112,7(1)	SC(10)C(15)	122,7(1)
C(3)N(6)C(5)	121,3(2)	C(11)C(10)C(15)	119,8(1)
C(3)N(6)C(6)	121,1(2)	C(10)C(11)C(12)	119,3(2)
C(5)N(6)C(6)	117,6(2)	C(11)C(12)C(13)	119,7(2)
O(4)N(7)C(7)	109,3(1)	C(12)C(13)C(14)	121,2(2)
O(3)C(1)N(1)	122,8(1)	C(13)C(14)C(15)	120,0(2)
O(3)C(1)N(2)	120,8(2)	ClC(15)C(10)	121,8(1)
N(1)C(1)N(2)	116,5(1)	ClC(15)C(14)	118,3(1)
N(2)C(2)N(3)	114,9(1)	C(10)C(15)C(14)	119,9(2)
N(2)C(2)N(5)	117,5(1)		

мента обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи $N(1) \cdots H(N(1)) \cdots N(5)$, параметры которой ($N(1) \cdots N(5)$ 2,606(2), $H(N(1)) \cdots N(5)$ 1,97(2) Å, угол $N(1) \cdots H(N(1)) \cdots N(5)$ 134,6(9)°) близки во всех четырех соединениях. В триазиновом цикле молекулы I наблюдается значительное неравенство длин связей C—N: связи $N(3) \cdots C(2)$ и $N(4) \cdots C(4)$ укорочены до 1,317(2) и 1,316(2) Å, а связи $N(3) \cdots C(3)$ и $N(4) \cdots C(3)$ удлинены до 1,353(2) и 1,347(2) Å. Такое распределение длин связей в гетероцикле позволяет сделать вывод о существенном вкладе в наблюдаемую геометрию молекулы I хиноидной формы с разделением зарядов и повышенной кратностью экзопиклической связи $N(6) \cdots C(3)$, аналогичной предложенной для соединения III [5]. Замена метильного заместителя в молекуле III на более электроноакцепторную изопропилиденаминооксигруппу в I приводит, по-видимому, к уменьшению вклада формы с разделением зарядов, что, в частности, проявляется в некотором увеличении длины связи $N(6) \cdots C(3)$, равной в I 1,342(2) Å (в двух независимых молекулах соединения III 1,326 и 1,333 Å). Частичное уменьшение по сравнению с III отрицательного заряда на атоме $N(5)$ уже не позволяет конкурировать этому атому с карбонильной группой в качестве акцептора протона при образовании межмолекулярной водородной связи, что наблюдается в III, и именно атом $N(5)$ принимает участие во внутримолекулярной водородной связи. Вероятно, еще одним фактором, способствующим образованию внутримолекулярной водородной связи с участием атома $N(5)$, является возможное слабое электростатическое взаимодействие между атомом $N(7)$ изопропилиденаминооксигруппы и $H(N(1))$: расстояние $N(7) \cdots H(N(1))$ довольно короткое и составляет 2,98(2) Å, а ориентация этой группы, лежащей фактически в плоскости гетероцикла (торсионный угол $N(5)C(4)O(4)N(7)$ 2,7(1)°) и развернутой атомом $N(7)$ в сторону атома $N(1)$, наиболее оптимальна для осуществления такого взаимодействия.

Т а б л и ц а 3

Координаты ($\times 10^4$, для атомов Cl и S $\times 10^5$) и изотропные эквивалентные температурные факторы $B_{\text{ЭКВ}}$ ($\text{\AA}^2$) неводородных атомов

Атом	x	y	z	$B_{\text{ЭКВ}}$	Атом	x	y	z	$B_{\text{ЭКВ}}$
Cl	67049(8)	16438(2)	83828(8)	5,30(1)	C ₍₂₎	6982(3)	505(1)	11663(2)	3,21(4)
S	110107(8)	14418(2)	98329(6)	3,56(1)	C ₍₃₎	4504(3)	295(1)	12786(2)	3,68(4)
O ₍₁₎	10432(2)	1847(1)	10349(2)	4,72(4)	C ₍₄₎	5243(3)	994(1)	12667(2)	3,16(4)
O ₍₂₎	12947(2)	1316(1)	10063(2)	5,35(4)	C ₍₅₎	3806(4)	-474(1)	12911(3)	6,04(7)
O ₍₃₎	10920(2)	497(1)	9575(2)	5,61(4)	C ₍₆₎	1840(4)	66(1)	14049(3)	6,25(7)
O ₍₄₎	4832(2)	1400(1)	13027(2)	3,80(3)	C ₍₇₎	5456(4)	2088(1)	12629(3)	5,20(6)
N ₍₁₎	9762(2)	1085(1)	10559(2)	3,69(4)	C ₍₈₎	3666(5)	2209(1)	13249(4)	8,17(9)
N ₍₂₎	8482(3)	396(1)	10902(2)	4,11(4)	C ₍₉₎	6688(6)	2440(1)	12109(4)	9,1(1)
N ₍₃₎	5968(3)	176(1)	12050(2)	3,89(4)	C ₍₁₀₎	10336(3)	1407(1)	7969(2)	3,12(4)
N ₍₄₎	4097(3)	704(1)	13139(2)	3,85(4)	C ₍₁₁₎	11720(3)	1284(1)	7105(2)	4,21(5)
N ₍₅₎	6726(2)	923(1)	11928(2)	3,18(3)	C ₍₁₂₎	11289(4)	1280(1)	5627(3)	5,81(6)
N ₍₆₎	3410(3)	-24(1)	13213(2)	4,97(5)	C ₍₁₃₎	9514(4)	1403(1)	5041(3)	6,04(7)
N ₍₇₎	6092(3)	1712(1)	12465(2)	4,34(4)	C ₍₁₄₎	8148(4)	1520(1)	5880(3)	5,27(6)
C ₍₁₎	9774(3)	653(1)	10300(2)	3,81(4)	C ₍₁₅₎	8535(3)	1519(1)	7350(2)	3,66(5)

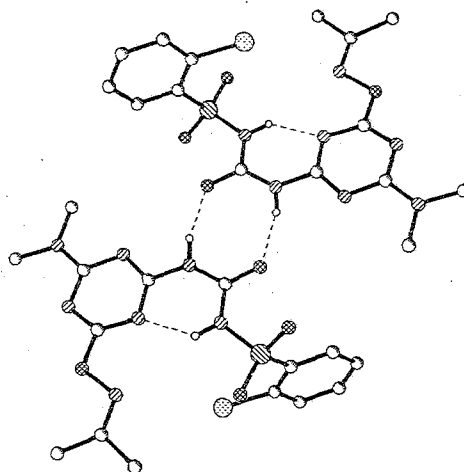


Рис. 2. Димер, образующийся за счет межмолекулярных водородных связей молекулы I

Упаковка молекул в кристалле I весьма сходна с найденной для II [4]: молекулы связаны между собой в centrosymmetricheskie димеры водородными связями между атомами азота $N(2)$ и карбонильными атомами кислорода $O(3)$ ($N(2) \cdots O(3)$ 2,839(2) Å, $H(N2) \cdots O(3)$ 1,98(2) Å, угол $N(2) - H(N2) \cdots O(3)$ 170,5(9)°). Общий вид димера, образованного за счет водородных связей, показан на рис. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр записан на приборе UR-20 (KCl), спектр ПМР — на приборе VXR-Varian-400 в CD_3CN , внутренний стандарт ТМС. ТСХ проводилась на пластинках Silufol UV-254 в системе $CCl_4 - EtOAc - AcOH$, 1 : 1 : 0,04.

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов водорода ($\times 10^3$)
и их изотропные температурные факторы $B_{изо}$ (Å²)

Атом	x	y	z	$B_{изо}$
H(N1)	880(3)	118(1)	1097(2)	4,8(5)
H(N2)	863(3)	12(1)	1085(2)	3,9(5)
H(5,1)	267(4)	-60(1)	1272(4)	10,2(9)
H(5,2)	456(5)	-51(1)	1222(3)	9,7(9)
H(5,3)	415(5)	-62(1)	1370(4)	11(1)
H(6,1)	234(6)	0(2)	1493(4)	11(1)
H(6,2)	92(4)	-7(1)	1360(3)	7,8(8)
H(6,3)	119(4)	31(1)	1360(3)	7,8(8)
H(8,1)	379(4)	243(1)	1374(3)	9,9(9)
H(8,2)	283(5)	203(1)	1344(3)	9,2(9)
H(8,3)	425(7)	208(2)	1463(5)	23(2)
H(9,1)	712(5)	265(1)	1281(4)	11(1)
H(9,2)	741(5)	234(1)	1147(3)	11(1)
H(9,3)	609(5)	267(1)	1151(4)	12(1)
H(11)	1295(3)	120(1)	753(2)	4,5(5)
H(12)	1219(3)	119(1)	516(2)	5,3(6)
H(13)	931(4)	139(1)	406(3)	7,6(8)
H(14)	680(4)	161(9)	549(3)	6,9(7)

Соединение I получено согласно [2], выход 85%, $T_{пл}$ 203...204 °C (с разл., из ацетонитрила), R_f 0,41. ИК спектр: 3300 (NH), 1703 (C=O), 1355 и 1165 (SO₂). Спектр ПМР: 2,05 и 2,07 (6H, два с, =CMe₂), 3,14 (6H, с, NMe₂), 7,57 (1H, т. д, 5-H), 7,60 (1H, д. д, 6-H), 7,62 (1H, т. д, 4-H), 8,19 (1H, д. д, 6-H), $J_0 \sim 8$ Гц, $J_M \sim 1,5$ Гц, 8,23 (1H, уш. с, CONH), 13,40 (1H, уш. с, SO₂NH).

Данные элементного анализа на С и Н соответствуют вычисленным.

Кристаллы соединения I, C₁₅H₁₈ClN₇O₄S, моноклинные (из ацетонитрила), при 20 °C $a = 7,068(2)$, $b = 30,968(4)$, $c = 9,376(1)$ Å, $\beta = 95,93(2)^\circ$, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/n. Параметры ячейки и интенсивности 2712 отражений отражений с $I > 3\sigma$ измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре Nonius CAD-4 (λ MoK α , графитовый монохроматор, отношение скоростей сканирования ω : $\theta = 1,2 : 1$, $\theta < 28^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Все атомы водорода, выявленные из разностного ряда, уточнены изотропно. На окончательных этапах уточнение проводили по 2611 отражениям с $I > 5\sigma$. Окончательные значения факторов расхожести $R = 0,035$, $R_w = 0,52$. Все расчеты проведены на ЭВМ RDP-11/23 PLUS по программам SDP PLUS [7]. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 3, координаты атомов водорода — в табл. 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 93-03-4290.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промоненков В. К., Сорокин В. И., Нестерова Л. М., Федорова О. Н., Гранина Т. Е. Сульфонилгетерилмочевины. — М.: НИИТЭХИМ, 1985.
2. PCT Int. Appl. WO 91/13880/ Sorokin V. I., Kuznetsova G. V., Rusakova N. I., Tsybalova L. A., Melikhova I. N., Granina T. E., Drozd V. N., Shapovalov A. A., Loi N. P., et al.// С. А. — 1992. — Vol. 116. — 151797e.
3. Сорокин В. И., Голосов С. Н., Корнилов А. Н., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Дрозд В. Н. // ХГС. — 1993. — № 7. — С. 969.
4. Юфит Д. С., Вязгин А. С., Акимова Н. П., Сорокин В. И., Промоненков В. К., Дрозд В. Н. // Изв. ТСХА. — 1986. — Вып. 5. — С. 170.
5. Вязгин А. С., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Корнилов А. Н., Ветрова Е. Н., Сорокин В. И., Дрозд В. Н. // Изв. ТСХА. — 1988. — Вып. 3. — С. 180.
6. Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Корнилов А. Н., Аманова М. А., Сорокин В. И., Князев В. Н., Дрозд В. Н. // Изв. ТСХА. — 1990. — Вып. 6. — С. 185.
7. Frenz B. // Computing in Crystallography / Eds. Schenk H. et al. — Delft: Delft Univ. Press, 1978. — 64.

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

Поступило в редакцию 30.11.93

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