

В. М. Чернышев, В. А. Ракитов, В. А. Таранушич,  
З. А. Старикова<sup>а</sup>

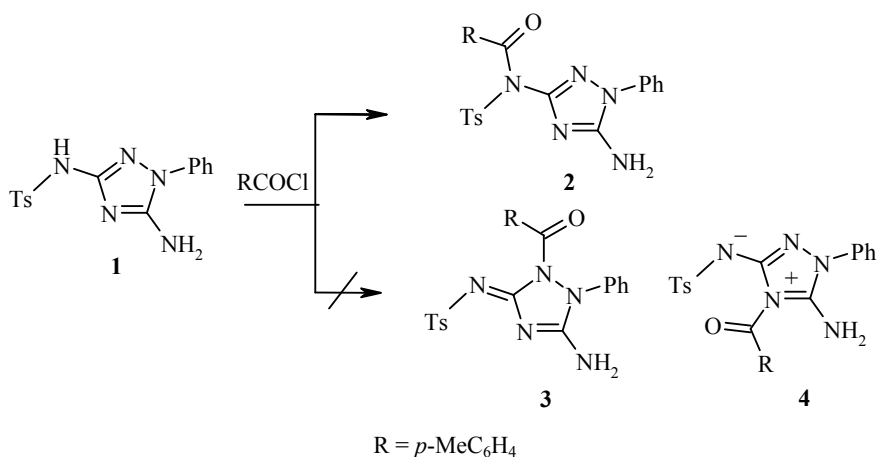
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
5-АМИНО-3-(*N*-*n*-МЕТИЛБЕНЗОИЛ-*N*-*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛ)АМИНО-  
1-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Методом РСА установлено, что первичным продуктом взаимодействия 5-амино-3-*n*-толуолсульфониламино-1-фенил-1,2,4-триазола с *n*-метилбензоилхлоридом является 5-амино-3-(*N*-*n*-метилбензоил-*N*-*n*-толуолсульфонил)амино-1-фенил-1,2,4-триазол.

**Ключевые слова:** amino- и 3,5-диамино-1,2,4-триазол, 5-амино-3-(*N*-*n*-метилбензоил-*N*-*n*-толуолсульфонил)амино-1-фенил-1,2,4-триазол, 1,2,4-триазол, ацилирование, РСА.

3,5-Диамино-1-*R*-1,2,4-триазолы входят в состав лекарственных препаратов [1] и применяются для получения веществ, обладающих широким спектром биологической активности [2, 3]. При ацилировании 5-амино-3-*n*-толуолсульфониламино-1-фенил-1,2,4-триазола (**1**) *n*-метилбензоилхлоридом в ацетонитриле в присутствии пиридина было получено соединение, которому на основании данных элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии было приписано строение 5-амино-3-(*N*-*n*-метилбензоил-*N*-*n*-толуолсульфонил)амино-1-фенил-1,2,4-триазола (**2**) [4]. Однако приводимые в работе [4] спектральные данные не позволяют полностью исключить возможность изомерного строения этого соединения, например, структуры **3** и **4**.

Поскольку строение полученного соединения позволяет понять особенности реакций ацилирования 5-амино-3-ациламино- и 5-амино-3-сульфониламино-1-*R*-1,2,4-триазолов [4], нами проведен его РСА.



По данным РСА (рис. 1, 2, табл. 1, 2) молекула соединения **2** имеет неплоское строение: фенильная группа образует с плоскостью триазольного кольца двугранный угол  $29.4^\circ$ , а бензольные кольца *n*-метилбензоильной и *n*-толуолсульфонильной групп наклонены к триазольному циклу на  $50.1$  и  $28.6^\circ$  соответственно.

Длины связей в триазольном цикле согласуются с соответствующими величинами ранее изученных замещенных триазолов [3, 5–11]. Атомы  $N_{(4)}$  и  $N_{(5)}$  имеют тригонально-пирамидальную конфигурацию (сумма валентных углов  $336.2$  и  $350.5^\circ$  соответственно). Отклонение атома  $N_{(4)}$  от плоскости триазольного цикла составляет всего  $0.014(3)$  Å, тогда как атом  $N_{(5)}$  отклоняется на  $0.091(3)$  Å, по-видимому, вследствие сокращенного внутримолекулярного контакта  $C_{(2)}\cdots C_{(9)}$   $3.05$  Å и укороченных контактов  $N_{(1)}\cdots C_{(9)}$   $3.18$ ,  $N_{(3)}\cdots C_{(4)}$   $3.19$  Å.

Длина связи  $C_{(1)}-N_{(4)}$  ( $1.360(2)$  Å) согласуется с соответствующими величинами в других 5-амино-1,2,4-триазолах ( $1.347-1.371$  Å [5–7]). Связь  $C_{(2)}-N_{(5)}$  ( $1.423(2)$  Å) удлинена по сравнению с 3-амино-1,2,4-триазолами, в которых она составляет  $1.370-1.376$  Å [3, 9–11], и наиболее близка к аналогичной связи в 1-(1-метил-5-морфолино-1,2,4-триазол-3-ил)-3-фенил-2-тиоксоимидазолидин-4,5-дионе ( $1.429$  Å) [8], в котором 3-аминогруппа 1,2,4-триазола включена в имидазолидиновый цикл.

Система атомов, образованная карбонильной группой, атомом  $N_{(5)}$  и сульфонильной группой ( $O_{(3)}-C_{(3)}-N_{(5)}-S_{(1)}-O_{(1)}-O_{(2)}$ ), близка по геометрическим параметрам к соответствующему сегменту в *N*-толил-*N*-тозил-*n*-хлорбензамиде [12]. Длина связи  $C_{(3)}-N_{(5)}$   $1.429(2)$ ,  $S_{(1)}-N_{(5)}$   $1.706(1)$  Å ( $1.418$  и  $1.704$  Å соответственно [12]), углы  $O_{(3)}C_{(3)}N_{(5)}$   $121.2(2)$ ,  $C_{(3)}N_{(5)}S_{(1)}$   $119.1(1)$ ,  $O_{(1)}S_{(1)}N_{(5)}$   $106.16(7)$ ,  $O_{(1)}S_{(1)}O_{(2)}$   $120.77(8)^\circ$  ( $121.3$ ,  $118.4$ ,  $107.1$ ,  $119.5^\circ$  [12]), карбонильная группа почти копланарна связи  $S_{(1)}-O_{(2)}$ , фрагмент  $O_{(3)}C_{(3)}N_{(5)}S_{(1)}O_{(2)}$  плоский в пределах  $\pm 0.02$  Å, псевдоторсионный угол  $O_{(3)}C_{(3)}S_{(1)}O_{(2)}$   $174.9^\circ$  ( $178.4^\circ$  [12]). Следует заметить, что в соединении **2** длина связи  $N_{(5)}-S_{(1)}$  больше связи, характерной для *N*-тозил-*N*-ациламино-фрагментов ( $1.60-1.64$  Å) [13]. Такая же длина связи  $S-N$  найдена еще только в двух молекулах, содержащих обсуждаемый фрагмент [14, 15].

В кристалле молекулы объединены в centrosymmetricные *N*-димеры (рис. 2) посредством водородной связи  $N_{(3)}\cdots H_{(1NA)}-N_{(4A)}$  (параметры водородной связи: длины  $N_{(3)}\cdots N_{(4A)}$   $3.016(2)$ ,  $N_{(3)}\cdots H_{(1NA)}$   $2.14$  Å, угол  $N_{(3)}\cdots H_{(1NA)}-N_{(4A)}$   $171^\circ$ ). Кроме того, в димере наблюдается вторичное взаимодействие неподеленной пары атома  $N_{(4)}$  и  $\pi$ -системы цикла  $C_{(11A)}-C_{(16A)}$  и, соответственно, атома  $N_{(4A)}$  и  $\pi$ -системы цикла  $C_{(11)}-C_{(16)}$ , расстояние  $N_{(4)}\cdots$ центрoид ( $C_{(11A)}-C_{(16A)}$ ) равно  $3.284$  Å.

Таким образом, данные РСА подтверждают предполагаемую направленность реакции ацилирования 5-амино-3-ациламино- и 5-амино-3-сульфонамино-1-*R*-1,2,4-триазолов [4]. Ацилированию первоначально подвергается замещенная 3-аминогруппа с образованием 5-амино-3-(*N,N*-диацил)амино- или 5-амино-3-(*N*-ацил-*N*-сульфонил)амино-1-*R*-1,2,4-триазолов, которые затем перегруппировываются в термодинамически более стабильные 3,5-диациламино- или 3-сульфонамино-5-ациламино-1-*R*-1,2,4-триазолы.

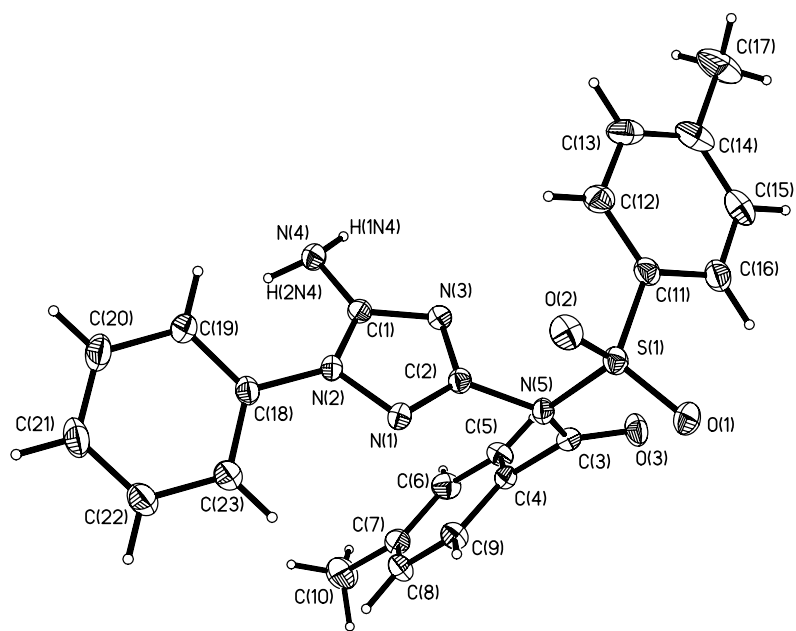


Рис. 1. Строение молекулы соединения 2

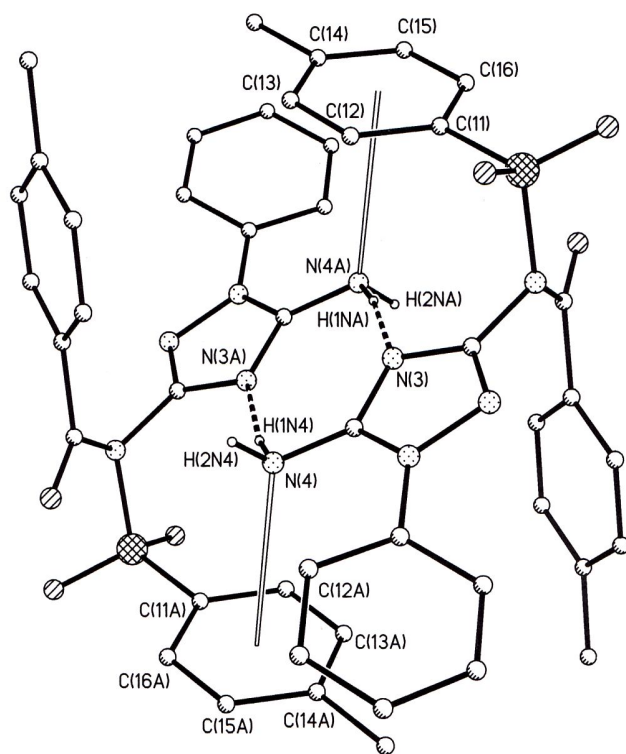


Рис. 2. Система межмолекулярных водородных связей в кристалле соединения 2

Т а б л и ц а 1

Некоторые длины связей ( $d$ ) в соединении 2

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub>	1.301(2)	N <sub>(5)</sub> –C <sub>(3)</sub>	1.429(2)
N <sub>(1)</sub> –N <sub>(2)</sub>	1.388(2)	O <sub>(3)</sub> –C <sub>(3)</sub>	1.208(2)
N <sub>(2)</sub> –C <sub>(1)</sub>	1.366(2)	S <sub>(1)</sub> –N <sub>(5)</sub>	1.706(1)
N <sub>(3)</sub> –C <sub>(1)</sub>	1.328(2)	S <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	1.426(1)
N <sub>(3)</sub> –C <sub>(2)</sub>	1.357(2)	S <sub>(1)</sub> –O <sub>(2)</sub>	1.428(1)
N <sub>(4)</sub> –C <sub>(1)</sub>	1.360(2)	S <sub>(1)</sub> –C <sub>(11)</sub>	1.757(2)
N <sub>(5)</sub> –C <sub>(2)</sub>	1.423(2)	C <sub>(3)</sub> –C <sub>(4)</sub>	1.490(2)
N <sub>(2)</sub> –C <sub>(18)</sub>	1.424(2)		

Т а б л и ц а 2

Некоторые валентные углы ( $\omega$ ) в соединении 2

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C <sub>(2)</sub> N <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub>	101.1(1)	H <sub>(1N4)</sub> N <sub>(4)</sub> H <sub>(2N4)</sub>	115.6
C <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub> N <sub>(1)</sub>	109.3(1)	C <sub>(2)</sub> N <sub>(5)</sub> C <sub>(3)</sub>	115.7(1)
C <sub>(1)</sub> N <sub>(3)</sub> C <sub>(2)</sub>	102.2(1)	C <sub>(2)</sub> N <sub>(5)</sub> S <sub>(1)</sub>	115.7(1)
N <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub> N <sub>(3)</sub>	117.7(1)	C <sub>(3)</sub> N <sub>(5)</sub> S <sub>(1)</sub>	119.1(1)
N <sub>(3)</sub> C <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub>	109.8(1)	O <sub>(3)</sub> C <sub>(3)</sub> N <sub>(5)</sub>	121.2(2)
C <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub> C <sub>(18)</sub>	130.4(1)	O <sub>(3)</sub> C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	123.9(2)
N <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub> C <sub>(18)</sub>	119.9(1)	N <sub>(5)</sub> C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	115.0(1)
N <sub>(1)</sub> C <sub>(2)</sub> N <sub>(5)</sub>	122.9(1)	O <sub>(1)</sub> S <sub>(1)</sub> O <sub>(2)</sub>	120.77(8)
N <sub>(3)</sub> C <sub>(2)</sub> N <sub>(5)</sub>	119.3(1)	O <sub>(1)</sub> S <sub>(1)</sub> N <sub>(5)</sub>	106.16(7)
N <sub>(3)</sub> C <sub>(1)</sub> N <sub>(4)</sub>	124.0(2)	O <sub>(2)</sub> S <sub>(1)</sub> N <sub>(5)</sub>	103.92(7)
N <sub>(4)</sub> C <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub>	126.2(1)	O <sub>(1)</sub> S <sub>(1)</sub> C <sub>(11)</sub>	109.73(8)
C <sub>(1)</sub> N <sub>(4)</sub> H <sub>(1N4)</sub>	108.9	O <sub>(2)</sub> S <sub>(1)</sub> C <sub>(11)</sub>	108.09(8)
C <sub>(1)</sub> N <sub>(4)</sub> H <sub>(2N4)</sub>	111.6	N <sub>(5)</sub> S <sub>(1)</sub> C <sub>(11)</sub>	107.30(7)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Рентгеноструктурное исследование.** Бесцветные призматические кристаллы соединения 2, полученные из смеси ДМФА–EtOH, 1:1, моноклинные, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S, при 120 К:  $a = 8.1186(6)$ ,  $b = 18.204(1)$ ,  $c = 14.666(1)$  Å,  $\beta = 94.203(2)^\circ$ ,  $V = 2161.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 447.51$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.375$  г/см<sup>3</sup>. Экспериментальный набор 13 461 отражения получен на дифрактометре Bruker SMART CCD area detector при 120 К ( $\lambda$ MoK $\alpha$ -излучение,  $2\theta_{\text{max}} = 54.00^\circ$ ) с монокристалла размером 0.50×0.40×0.35 мм. После усреднения эквивалентных отражений получено 5814 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0448$ ), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Поглощение ( $\mu = 0.186$  мм<sup>-1</sup>) не учитывалось.

Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в

разностных синтезах электронной плотности и уточнены по  $F^2_{hkl}$  в анизотропном приближении. Атомы водорода группы  $\text{NH}_2$  локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены в изотропном приближении riding model; атомы водорода  $\text{H}(\text{C})$  помещены в геометрически рассчитанные позиции и учтены при уточнении в модели "наездника" с  $U(\text{H}) = nU(\text{C})$ , где  $n = 1.2$  и  $1.5$  для групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_3$ , соответственно,  $U(\text{C})$  – эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом Н.

Окончательное значение факторов недоверности:  $R_1 = 0.0436$  (вычислен по  $F_{hkl}$  для 3766 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1016$  (вычислен по  $F^2_{hkl}$  для всех 4534 отражений),  $\text{GOOF} = 1.004$ , 289 уточняемых параметра.

Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [16].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Г. Граник, Н. Б. Григорьев, *Оксид азота (NO). Новый путь к поиску лекарств*, Вузовская книга, Москва, 2004, с. 139.
2. G. Berecz, J. Reiter, G. Argay, A. Kálmán, *J. Heterocycl. Chem.*, **39**, 319 (2002).
3. A. R. Dunstan, H.-P. Weber, G. Rihs, H. Widmer, E. K. Dziadulewicz, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7983 (1998).
4. В. М. Чернышев, В. А. Ракитов, В. А. Таранушич, В. В. Блинов, *XTC*, 1342 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1139 (2005)].
5. I. Wawrzycka-Gorczyca, B. Rzeszotarska, A. Dzygiel, E. Masiukiewicz, A. E. Koziol, *Z. Kristallogr.*, **218**, 480 (2003).
6. В. В. Липсон, С. М. Десенко, В. Д. Орлов, О. В. Шишкин, М. Г. Широбокова, В. Н. Черненко, Л. И. Зиновьева, *XTC*, 1542 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 1329 (2000)].
7. B. Ribar, S. Stankovic, G. Argay, A. Kalman, F. Koczó, *Acta Crystallogr.*, **C43**, 1712 (1987).
8. W. Ried, G. W. Broft, J. W. Bats, *Chem. Ber.*, **116**, 1547 (1983).
9. Г. Л. Старова, О. В. Франк-Каменецкая, В. В. Макаровский, В. А. Лопырев, *Кристаллография*, **25**, 1292 (1980).
10. A. Kalman, G. Argay, *J. Mol. Struct.*, **102**, 391 (1983).
11. A. Kalman, L. Parkanyi, J. Reiter, *J. Mol. Struct.*, **118**, 293 (1984).
12. V. Padmavathi, K. V. Reddy, A. Padmaja, P. Venugopalan, *J. Org. Chem.*, **68**, 1567 (2003).
13. *Structure Correlation*, H.-B. Burgi, J. D. Dunitz (Eds.), VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, p. 767.
14. D. Enders, C. F. Janeck, G. Raabe, *Eur. J. Org. Chem.*, 3337 (2000).
15. S. Iwamatsu, K. Matsubara, H. Nagashima, *J. Org. Chem.*, **64**, 9625 (1999).
16. G. M. Sheldrick, *SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998.

Южно-Российский государственный технический  
университет, Новочеркасск 346428  
e-mail: tnw@novoch.ru

Поступило 26.02.2006

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 117813  
e-mail: star@xray.ineos.ac.ru