

O-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ- N-ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛАЦЕТИМИДАТ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2020 г. А. Ю. Никонов, И. В. Стерхова*, Н. А. Колыванов, В. Ю. Серых, Н. Ф. Лазарева

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: irina_sterkhova@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2020 г.

После доработки 30 апреля 2020 г.

Принято к печати 11 мая 2020 г.

Предложен метод силилирования *N*-ацетилбензолсульфонамида. Особенности строения полученного *O*-триметилсилил-*N*-фенилсульфонилацетимидаата изучены методами ЯМР спектроскопии и рентгено-структурного анализа.

Ключевые слова: *N*-ациларилсульфонамиды, *O*-триметилсилил-*N*-фенилсульфонилацетимидаат, силилирование, кремнийсодержащие сульфонамиды

DOI: 10.31857/S0044460X20090097

Реакция силилирования органических соединений широко применяется в органической, аналитической химии и материаловедении [1–4]. Триорганилсилильные группы являются эффективными защитными группами, блокирующими *O*-, *N*- и *S*-реакционные центры [3,5]. Введение силильной группы в органическое соединение приводит к изменению его реакционной способности, повышает его растворимость в неполярных растворителях и летучесть. Повышение летучести позволяет использовать методы ГЖХ и масс-спектрометрии для выделения и анализа органических соединений [3, 6].

В настоящее время для введения силильной группы используют ряд кремнийсодержащих соединений: $R^1R^2R^3SiCl$, R_3SiNR_2 , $(Me_3Si)_2NH$. Одними из наиболее эффективных и удобных до-

норов триметилсилильных (TMS) групп в лабораторной практике являются *O*- или *N*-TMS- или *O,N*-бис(TMS)-производные амидов карбоновых или сульфоновых кислот и родственные соединения [1–3, 7–9]. Особый интерес представляют кремнийсодержащие производные *N*-ациларилсульфонамидов $RC(O)N(SiMe_3)SO_2Ar$. Сведения об этих соединениях в литературе крайне скудны. Мы нашли лишь несколько работ, в которых упоминаются эти соединения [10–12]. Цель данной работы заключалась в разработке метода силилирования *N*-ацетилбензолсульфонамида **1** и изучении строения полученных продуктов реакции.

N-Ацетилбензолсульфонамид **1** был получен с использованием описанной в литературе методики [13]. Реакция ацилирования бензолсульфонамида ангидридом уксусной кислоты в присутствии ка-

Схема 1.

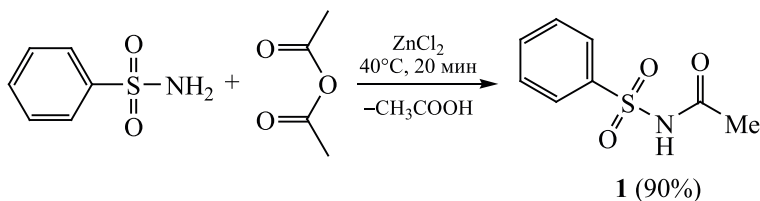
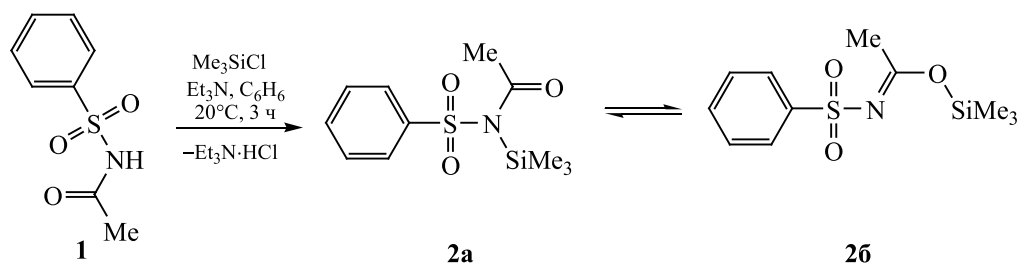


Схема 2.



талитических количеств ZnCl_2 протекает в отсутствие растворителя и приводит к образованию соединения **1** с выходом 90% (схема 1).

N-Ацетилбензолсульфонамид реагирует с триметилхлорсиланом в среде бензола с образованием продукта силилирования **2** с выходом 68%. Реакция протекает при комнатной температуре с использованием триэтиламина в качестве акцептора хлороводорода (схема 2).

Строение соединения **2** было изучено спектральными методами (ИК, ЯМР) и методом рентгеноструктурного анализа. Перекристаллизацией были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Согласно данным РСА, соединение **2** в кристаллическом состоянии существует в форме *O*-силилированного производного **26** – *O*-триметилсилил-*N*-фенилсульфонилацетимида. Молекулярная структура имидата **26** представлена на рис. 1. Некоторые структурные параметры молекулы соединения **26** приведены в таблице. В независимой части элементарной ячейки соединения **26** находится одна молекула. Структурные аналоги имидата **26**, не содержащие SiMe_3 -группу, найдены в Кембриджской кристаллографической базе [14–22]. Сравнение этих соединений показыва-

ет, что они имеют очень близкие значения углов $\text{C}_{\text{Ph}}\text{SN}$ 98.8–100.2° (98.76° для имидата **26**) и SNC 120.4–128.6° (122.75° для имидата **26**), однако имеют существенные отличия в значении торсионного угла $\text{C}_{\text{Ph}}\text{SNC}$. Разброс значений последнего составляет ~50° и колеблется в пределах 123–176°, для имидата **26** угол $\text{C}_{\text{Ph}}\text{SNC}$ равен 161.87°. Очевидно, такие различия связаны с наличием объемных заместителей в структурных аналогах. Так, наиболее близкое значение угла $\text{C}_{\text{Ph}}\text{SNC}$ наблюдается для изопропил-3-(*трет*-бутилкарбониламино)-3-циклогексил-2-метил-*N*-(4-нитрофенилсульфонил)пропанимида (163.5°) [24]. Расстояния S-N и N=C в имидате **26** составляют 1.637 и 1.286 Å соответственно, что очень близко значению этих длин связей в структурных аналогах (средние значения 1.633 и 1.285 Å) [14–22]. В кристалле соседние молекулы имидата **26** связаны короткими контактами $\text{CH}\cdots\text{O}$ между атомами водорода метильных групп MeC(O) и Me_3Si , а также фенильного кольца и атомами кислорода S=O и Me_3SiO -групп (рис. 2). Длины межмолекулярных связей лежат в интервале 2.492–2.717 Å.

Амидо-имидатное таутомерное равновесие в силилированных карбоксиаидах зависит как от природы заместителей в амидном фрагмен-

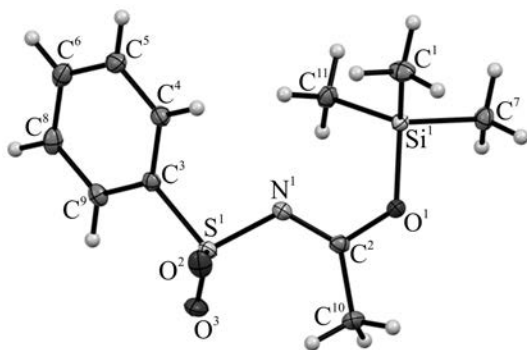


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **26** в кристалле.

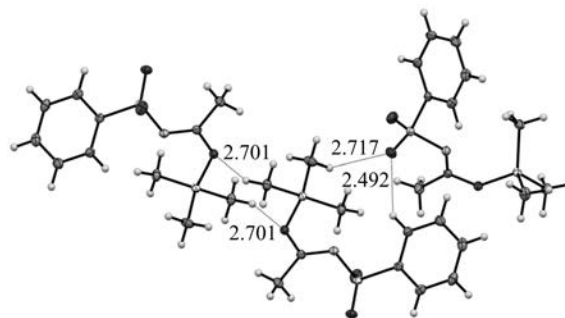


Рис. 2. Межмолекулярные короткие контакты в кристалле имидата **26**.

Некоторые длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **26**

Связь	<i>d</i> , Å	Валентный угол	φ, град	Торсионный угол	θ, град
Si ¹ –O ¹	1.713(1)	O ¹ Si ¹ C ¹	111.8(1)	C ⁷ Si ¹ O ¹ C ²	–159.0(1)
S ¹ –N ¹	1.637(1)	O ¹ Si ¹ C ⁷	101.3(1)	C ¹ Si ¹ O ¹¹ C ²	–40.5(1)
Si ¹ –C ¹	1.851(1)	N ¹ S ¹ C ³	98.7(1)	O ² S ¹ N ¹ C ²	84.4(1)
Si ¹ –C ⁷	1.850(1)	O ⁷ Si ¹ C ¹	111.3(1)	O ³ S ¹ N ¹¹ C ²	–47.9(1)
S ¹ –O ²	1.439(1)	C ² O ¹ Si ¹	126.7(1)	C ³ S ¹ N ¹ C ²²	–161.9(1)
S ¹ –O ³	1.441(1)	C ² N ¹ S ¹	122.8 (1)	S ¹ N ¹ C ² O ¹	175.2(1)
S ¹ –C ³	1.765(1)	O ³ S ¹ O ²	117.3(1)	S ¹ N ¹ C ² C ¹⁰	–5.5(2)
O ¹ –C ²	1.323(1)	O ² S ¹ N ¹	109.5(1)	Si ¹ O ¹ C ² N ¹	–8.2(2)
N ¹ –C ²	1.286(2)	O ³ S ¹ N ¹	112.4(1)	Si ¹ O ¹ C ² C ¹⁰	172.4(1)
C ³ –C ⁴	1.388(2)	N ¹ C ² O ¹	118.3(1)	C ³ C ⁴ C ⁵ C ⁶	1.4(2)
C ² –C ¹⁰	1.496(2)	N ¹ C ² C ¹⁰	128.9(1)	N ¹ S ¹ C ³ C ⁴	129.6(1)

те, так и от внешних факторов (температура и растворитель) [7, 23–27]. Однако ранее подобные структуры были изучены только в растворах спектральными методами. Строение соединения **2** было изучено методом теории функционала плотности DFT [функционал B3LYP, базисный набор 6-311G(d)]. Полученные результаты позволили определить наиболее стабильные конформеры для таутомеров **2a** и **26**, которым соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии, а также переходное состояние с максимумом энергии, соответствующему барьеру перехода **2a**→**26**. Относительная энергия таутомера **2a** на 7.9 ккал/моль выше энергии таутомера **26**. Расчетная высота барьера переходного состояния составляет 12 ккал/моль относительно таутомера **2a** и 19.9 ккал/моль относительно таутомера **26**.

В заключении следует отметить, что силилирование *N*-ацетилбензолсульфонамида приводит к единственному продукту – *O*-триметилсилил-*N*-фенилсульфонилацетимидату. Его строение подтверждено методами РСА, ИК и ЯМР спектроскопии и квантовой химии. Как и для карбоксамидов, для *N*-ацилбензолсульфонамидов может наблюдаться амидо-имидатная таутомерия [28]. Данные РСА свидетельствуют о том, что в твердом состоянии эти соединения существуют в имидатной форме. По-видимому, *O*-триметилсилил-*N*-фенилсульфонилацетимидат образуется в результате реакции замещения имидатного протона на триметилсилильную группу и является как кинетически, так и термодинамически предпочтительным продуктом реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР раствора в CDCl₃ записаны на спектрометре Bruker DPX-400 [400.1 (¹H), 100.6 (¹³C), 79.5 МГц (²⁹Si)] с использованием ГМДС и циклогексана в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры записаны на спектрометре Bruker Vertex 70. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å) с использованием сканирования по углам φ и ω. Структура решена и уточнена прямым методом с помощью программного комплекса SHELX [29]. Поглощение излучения веществом учитывали с использованием программы SADABS. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении с помощью программы SHELX [29]. Кристаллографические данные молекулы **1** депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 1947408). Квантово-химические расчеты выполнены с использованием комплекса программ GAUSSIAN-09 [30].

Кристаллы соединения **26** бесцветные, призматические, размер 0.40×0.50×0.50 мм, C₁₁H₁₇NO₃SSi, *M* 271.40, моноклинная сингония, пространственная группа *P*₂₁/*c*, θ_{min}/θ_{max} = 2.33/30.12, *T* = 100 К, *a* = 9.8204(4), *b* = 8.1281(3), *c* = 17.0421(8) Å, β = 94.249(2)°, *V* = 1356.6(1) Å³, *Z* = 4, *d*_{выч} = 1.329 г/см³, *F*(000) = 576, μ = 0.323 мм^{–1}. Собрано 36439 отражений, в том числе 3977 независимых, 158 уточняемых параметров, *R* = 2.95, *R*_w = 0.0376 (по всем накоплениям), критерий согласия по *F*² 1.045, Δρ_{max}/Δρ_{min} = 0.341/–0.399 е/Å³.

***N*-Ацетилбензолсульфонамид (1).** Смесь 1.20 г (7.63 ммоль) бензолсульфонамида, 1 г (9.8 ммоль,

избыток) уксусного ангидрида и 0.05 г ZnCl_2 нагревали на водяной бане при 40–45°C и интенсивном перемешивании до полного растворения осадка бензолсульфонамида и образования прозрачного бесцветного подвижного раствора в течение 10 мин. После этого смесь нагревали еще в течение 10 мин при той же температуре и перемешивании, затем вакуумировали при давлении ~10–15 мм рт. ст., постепенно повышая температуру до 60–65°C. После выдержки смеси при данной температуре и вакууме в течение 15 мин остаток охлаждали до комнатной температуры. Масса полученного соединения 1 составила ~1.36 г (выход ~90%). Спектральные характеристики полученного соединения идентичны приведенным в литературе [31].

О-Триметилсилил-*N*-фенилсульфонилацетимидат (2б). К раствору 0.91 г (4.56 ммоль) *N*-ацетилбензолсульфонамида **1** и 0.5 г (5 ммоль) триэтиламина в 15 мл бензола при интенсивном перемешивании медленно прибавляли смесь 0.5 г (4.62 ммоль) триметилхлорсилана в 5 мл бензола. Полученную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. После окончания реакции смесь фильтровали, осадок промывали 20 мл бензола, затем отгоняли растворитель. Полученный прозрачный с желтоватым оттенком остаток перегоняли в вакууме. Выход 68% (0.84 г), т. кип. 185°C (3–4 мм рт. ст.). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 757, 784, 851, 1039, 1095, 1162, 1255, 1333, 1597, 1727, 2961, 3068. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.22 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 2.49 с [3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$], 7.5–7.9 м (5H, PhSO_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: –0.42 (CH_3Si), 22.16 [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$], 126.45 (C^{o}), 128.67 (C^{m}), 132.36 (C^{n}), 141.73 (C^{u}), 174.12 [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$]. Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} 27.0 м. д. Найдено, %: C 49.12; H 6.27; N 5.05; S 11.67; Si 10.49. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{SSi}$. Вычислено, %: C 48.68; H 6.31; N 5.16; S 11.81; Si 10.35.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00368-мол_а) с использованием оборудования материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кашутина М.В., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А.* // Усп. хим. 1975. Т. 44. № 9. С. 1620; *Kashutina M.V., Ioffe S.L., Tartakovskii V.A.* // Russ. Chem. Rev. 1975. Vol. 44. N 9. P. 1620. doi 10.1070/RC1975v044n09ABEH002373
2. *Мижирецкий М.Д., Южелевский Ю.А.* // Усп. хим. 1987. Т. 56. № 4. С. 609; *Mizhiritskii M.D., Yuzhelevskii Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 1987. Vol. 56. N 4. P. 355. doi 10.1070/RC1987v056n04ABEH003276
3. *Look G.* Silylating Agents. Buchs: Fluka Chemie AG, 1995. 43 p.
4. *Auner N., Weis J.* Organosilicon Chemistry From Molecules to Materials. VCH: Weinheim, 1994. 349 p.
5. *Greene T.W., Wuts P.G.M.* Protective Groups in Organic Synthesis. New York: John Wiley&Sons, 1999. 779 p.
6. *Splitter J.S., Turecek F.* Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry. VCH: Weinheim, 1994. 719 p.
7. *Klebe J.F.* // Acc. Chem. Res. 1970. Vol. 3. N 9. P. 299. doi 10.1021/ar50033a003
8. *Verboom W., Visser G.W., Reinhoudt D.N.* // Synthesis. 1981. N 10. P. 807. doi 10.1055/s-1981-29605.
9. *Gihani M.T., Heaney H.* // Synthesis. 1998. N 4. P. 357. doi 10.1055/s-1998-2043
10. *Shinichi I., Iwao O.* // J. Organometal. Chem. 1979. Vol. 169. N 2. P. 171. doi 10.1016/S0022-328X(00)81156-0
11. *Iwao O., Shinichi I., Yoichiro N.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. N 20. P. 826. doi 10.1039/c39740000826
12. *Гордеев Ф.С., Востоков И.А., Дергунов Ю.И., Мушкин Ю.И.* // ЖОХ. 1974. Т. 44. № 11. С. 2456.
13. *Reddy C.R., Mahipal B., Yaragorla S.R.* // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. N 42. P. 7528. doi 10.1016/j.tetlet.2007.08.048
14. *Deng H., Han T., Zhao E., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang B.Z.* // Polym. Chem. 2016. Vol. 7. N 36. P. 5646. doi 10.1039/C6PY01337F
15. *Yao Z.-J., Li K., Zhang J.-Y., Wang Y., Deng W.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. Vol. 450. P. 118. doi 10.1016/j.ica.2016.05.032
16. *Anugu R.R., Chegondi R.* // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. N 13. P. 6786. doi 10.1021/acs.joc.7b00936
17. *Peng J., Cui H., Chen J.C.* // Sci. China. Chem. 2011. Vol. 54. P. 81. doi 10.1007/s11426-010-4137-2
18. *Nikolaev V., Hennig L., Sieler J., Rodina L., Schulze B., Nikolaev B.* // Org. Biomol. Chem. 2005. Vol. 3. N 22. P. 4108. doi 10.1039/b508317f
19. *Shen R., Huang X.* // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. N 10. P. 3961. doi 10.1021/jo070239z.

20. Dabbagh H.A., Modarresi-Alam A.R., Tadjarodi A., Taeb A. // *Tetrahedron* 2002. Vol. 58. N 13. P. 2621. doi 10.1016/S0040-4020(02)00130-8
21. Nguyen H.V., Matsubara R., Kobayashi S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. N 32. P. 5927. doi 10.1002/anie.200900309
22. Matsubara R., Berthiol F., Kobayashi S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. N 6. P. 1804. doi 10.1021/ja077054u
23. Bassindale A.R., Posner T.B. // *J. Organomet. Chem.* 1979. Vol. 175. N 2. P. 273. doi 10.1016/S0022-328X(00)84548-9
24. Jancke H., Engelhardt G., Wagner S., Dirnens W., Herzog G., Thieme E., Rühlmann K. // *J. Organomet. Chem.* 1977. Vol. 134. N 1. P. 21. doi 10.1016/S0022-328X(00)93609-X
25. Fukui M., Itoh K., Ishii Y. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1972. N 9. P. 1043. doi 10.1039/P29720001043
26. Албанов А.И., Ларин М.Ф., Пестунович В.А., Воронков М.Г., Крамарова Е.П., Бауков Ю.И. // *ЖОХ.* 1981. Т. 51. № 2. С. 488.
27. Otter J.C., Adamson C.L., Yoder C.H., Rheingold A.L. // *Organometallics.* 1990. Vol. 9. N 5. P. 1557. doi 10.1021/om00119a030.
28. Padrela L., Zeglinski J., Ryan K. // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19. N 2. P. 613. doi 10.1021/acs.cgd.8b01015
29. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
30. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
31. Taylor J.E., Jones M.D., Williams J.M.J., Bull S.D. // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77. N P. 2808. doi 10.1021/jo202647f

O-Trimethylsilyl-N-phenylsulfonylacetimide: Synthesis and Structure

A. Yu. Nikonov, I. V. Sterkhova*, N. A. Kolyvanov, V. Yu. Serykh, and N. F. Lazareva

Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: irina_sterkhova@irioch.irk.ru

Received April 30, 2020; revised April 30, 2020; accepted May 11, 2020

A method for silylation of *N*-acetylbenzenesulfonamide was proposed. The structural features of the obtained *O*-trimethylsilyl-*N*-phenylsulfonylacetimide were studied by NMR and IR spectroscopy, as well as single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: *N*-acylaryl sulfonamides, *O*-trimethylsilyl-*N*-phenylsulfonylacetimide, silylation, silicon-containing sulfonamides