

computational procedures for quantify risk to waterbody usage caused of multisubstance wastewater discharges, corresponding to modern ideas and improve the efficiency of state control of return water discharges is proposed. Im.: 0. Bibliogr.: 14.

**Key words** : waste waters, discharges, limits of pollution, damages, penalties.

Надійшла до редакції 15.08.2012

УДК 547.495:547.93

**В. Г. ШТАМБУРГ**, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск;

**О. В. ШИШКИН**, д-р хим. наук, проф, ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков;

**А. В. ЦЫГАНКОВ**, канд. хим. наук, доц., Кировоградская летная академия НАУ;

**Р. И. ЗУБАТЮК**, ст. научн. сотр. ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков;

**Е. А. КЛОЦ**, канд. хим. наук, доц., Кировоградский национальный университет им. В. Винниченко;

**В. В. ШТАМБУРГ**, канд. хим. наук, ст. препод., НТУ «ХПИ», Харьков

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКОКСИГРУППЫ ПРИ АТОМЕ АЗОТА НА ПРОТЕКАНИЕ АЛКОГОЛИЗА *N*-ХЛОР-*N*-АЛКОКСИМОЧЕВИН И *N*-АЦИЛОКСИ-*N*-АЛКОКСИМОЧЕВИН

Установлено, что природа алкоксигруппы при атоме азота в *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевинах, оказывает заметное влияние на строение этих соединений, в частности на степень пирамидальности и конформацию молекулы, что, соответственно, влияет, в отдельных случаях, на их химические свойства, а именно на возможность протекания нуклеофильного замещения у атома азота при изопропанолизе. Ил.: 10 Библиография : 9.

**Ключевые слова:** *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины, *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевины, нуклеофильное замещение, реакции алкоголиза, *N,N*-диалкоксимочевины.

**Вступление:** В *N*-хлор-*N*-алкоксимочевинах [1-4] и *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевинах [2] атом хлора и ацилоксигруппа, соответственно, обладают «анионной подвижностью», то есть являются потенциальными нуклеофугами в реакциях данных соединений с нуклеофильными реагентами, например со спиртами. Возможность нуклеофильного замещения как атома хлора, так и ацилоксигруппы обусловлена орбитальным взаимодействием (аномерным эффектом)  $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$ , где  $X = Cl, OS(O)R$  [5, 6], которое дестабилизирует связь N-X (рис 1).

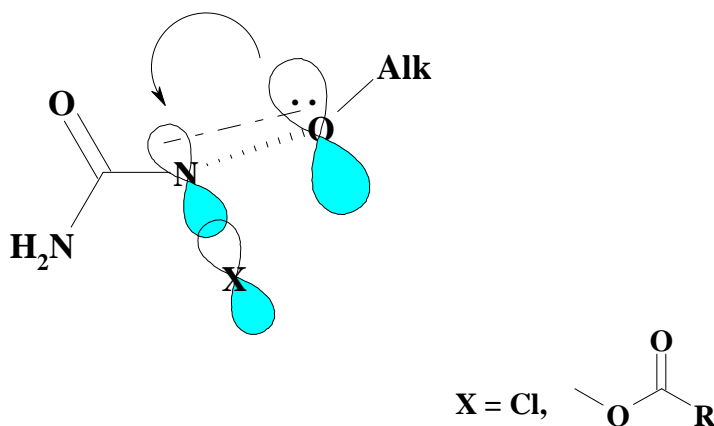


Рис. 1. Аномерный эффект в *N*-*X*-*N*-алкоксимочевинах [5, 6]  $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$

**Анализ последних исследований и литературы:** Продолжая изучение алкоголиза незамещенных *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин с целью установить возможные ограничения этого удобного способа получения *N,N*-

диалкоксимочевин [1], мы исследовали протекание метанолиза и изопропанолиза *N*-хлор-*N*-метоксимочевин **1** и *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **2** в присутствии AcONa. При метанолизе *N*-хлор-*N*-метоксимочевин **1** селективно образуется *N,N*-диметоксимочевин **3**, а из *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **2** с высоким выходом получается *N*-этокси-*N*-метоксимочевин **4** (рис. 2).

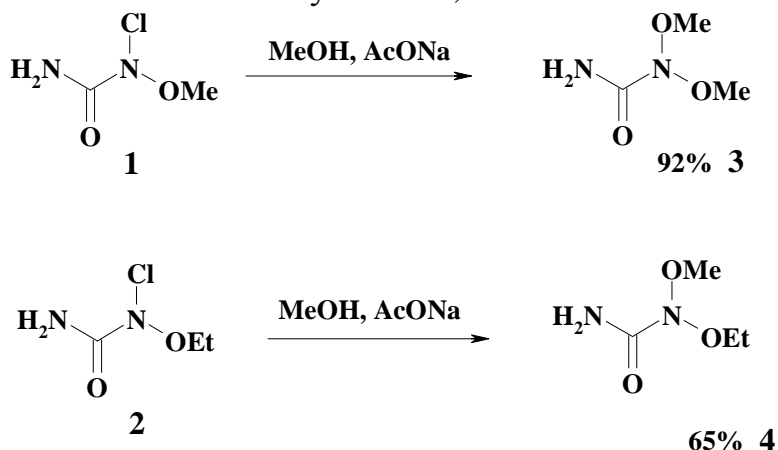


Рис. 2. Метанолиз *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин в присутствии ацетата натрия

**Цель исследований и постановка проблемы:** Исследовать реакции изопропанолиза для различных *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин и *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин.

**Материалы исследований:** *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин, *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин, реакции алкоголиза, *N,N*-диалкоксимочевин. Структуры полученных веществ доказаны методами ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии, масс-спектрометрии, для некоторых веществ – рентгено-структурный анализ.

**Результаты исследований:** В аналогичных условиях, изопропанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **2** приводит в основном к образованию *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевин **5**, а *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксимочевин **6** образуется лишь в небольших количествах (рис. 3).

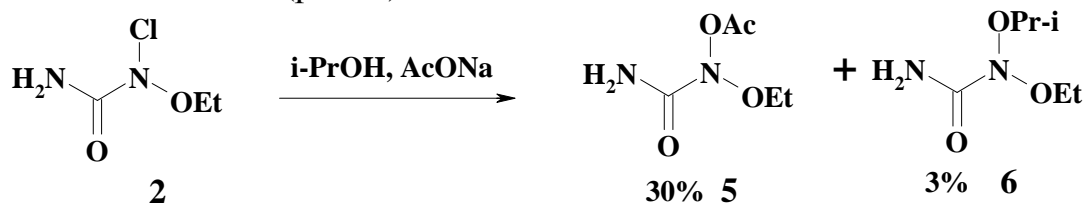


Рис. 3. Поведение *N*-хлор-*N*-этоксимочевин в среде изопропанола в присутствии ацетата натрия

Преимущественное образование *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевин **5** при изопропанолизе мочевины **2** можно объяснить образованием продуктов нуклеофильного замещения **5** и **6** по *S<sub>N</sub>2* механизму. Большая нуклеофильная активность аниона AcO<sup>-</sup> по сравнению с изопропанолом, являющимся незаряженным и стерически затрудненным нуклеофилом, обуславливает преимущественное образование соединения **5**. В случае протекания нуклеофильного замещения по *S<sub>N</sub>1*-подобному механизму ожидалось бы преимущественное образование *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксимочевин **6**, поскольку реакция происходит в среде изопропилового спирта.

Образование *N,N*-диалкоксимочевины **6**, предположительно, может происходить путем нуклеофильного замещения у атома азота как из *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **2**, так и из *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5**. Однако, второй путь представляется маловероятным, поскольку выдерживание соединения **5** в изопропанол в течение 70 часов не приводит к образованию *N,N*-диалкоксимочевины **6** (рис. 4), а из реакционной смеси выделяется только исходная *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5**. Однако, устойчивая к изопропанолу *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5** в то же время селективно превращается в *N*-этокси-*N*-метоксимочевину **4** при метанолизе [1] и в *N,N*-диэтоксимочевину **7** при этанолизе (рис. 6).

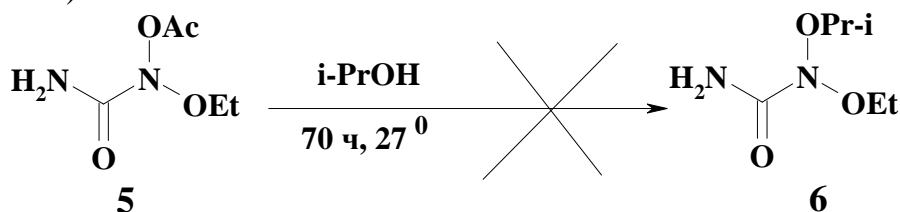


Рис. 4. Выдерживание *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины в изопропанольном растворе

В то же время, при выдерживании *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **1** в изопропанольном растворе в присутствии  $\text{AcONa}$  происходит селективное образование *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8** с высоким выходом (рис. 5); образование *N*-изо-пропилокси-*N*-метоксимочевины **9**, не наблюдается даже в следовых количествах, что свидетельствует также и об инертности к изопропанолу самой *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8**.

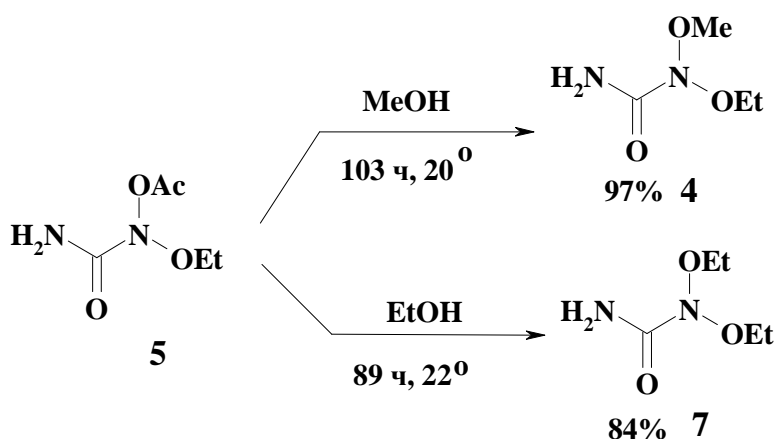


Рис. 5. Метанолиз и этанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины

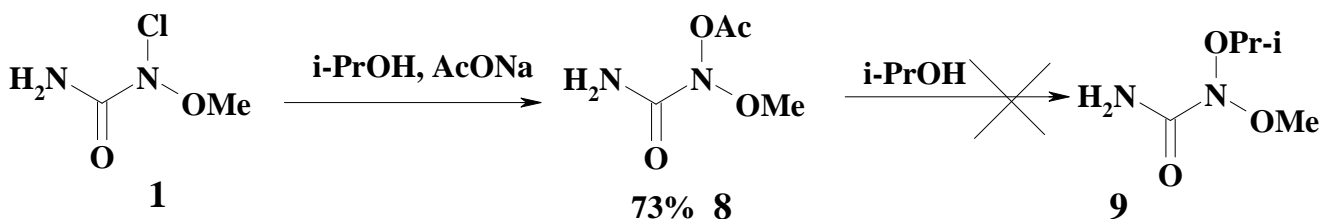


Рис. 6. Поведение *N*-хлор-*N*-метоксимочевины в среде изопропанола в присутствии ацетата натрия

*N*-Ацетокси-*N*-метоксимочевина **8** может находиться в изопропанольном растворе при комнатной температуре 4 суток без заметного разложения, то есть она еще более инертна к изопропанолу (см. также рис. 5), чем *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5**.

Подобная инертность к изопропанолизу уже отмечалась в случае *N*-ацилокси-*N*-алкокси-*N,N'*-диметилмочевин [1, 7], но она не является общим свойством всех *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин. Найдено, что *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина **10** в условиях изопропанолиза гладко и селективно превращается в *N*-*n*-бутилокси-*N*-*изо*-пропилоксимочевину **11** (рис. 7).

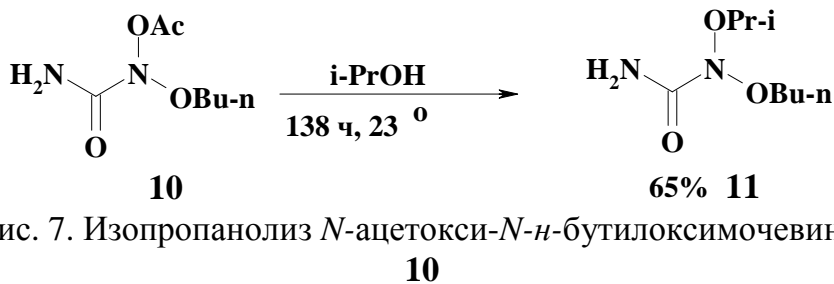


Рис. 7. Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины **10**

Данное различие в химических свойствах *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин **5**, **8** и **10** можно объяснить влиянием природы *N*-алкоксигруппы на конформацию молекулы *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин [6, 8, 9], что, в свою очередь, приводит к различной степени перекрывания орбиталей  $n_{O(Alk)}$  и  $\sigma^*_{N-OC(O)R}$ , то есть влияет на силу аномерного эффекта  $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-OC(O)R}$  в геминальной системе O-N-O. Это обуславливает изменение степени дестабилизации связи N-OC(O)R вследствие данного орбитального взаимодействия. Соответственно, происходит варьирование возможности нуклеофильного замещения ацилоксигруппы у атома азота.

Нами ранее было показано [6, 9] показано, что молекулы *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** и *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины **12** имеют в кристаллах одинаковую конформацию и близкие степени пирамидальности атома азота геминальной системы O-N-O (рис. 8). Конформация молекулы *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8** также аналогична конформации *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины **12** [6].

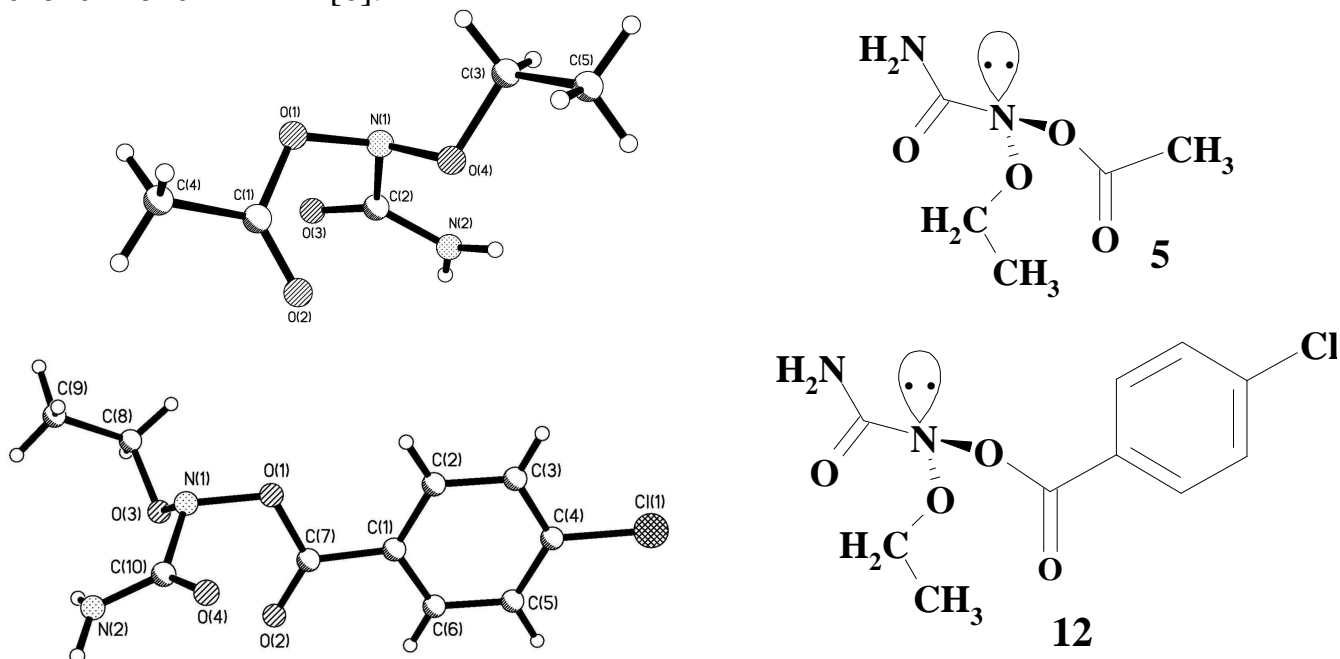


Рис. 8. Конформация *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** [9] и конформация *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины **12** [6] согласно данным РСА.

Однако, при переходе к *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-*n*-бутилоксимочевине **13** (рис. 9), т. е. при замене *N*-этокси- на *N*-*n*-бутилокси группу конформация молекулы *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевинины резко меняется и сильно возрастает степень пирамидальности атома азота.

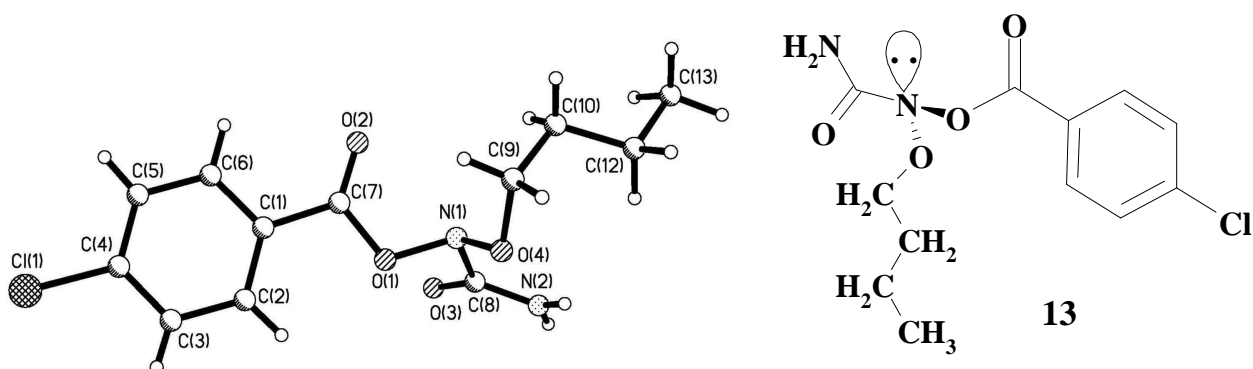


Рис. 9. Конформация *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-*n*-бутилоксимочевинины **13** [8] согласно данным РСА

Соответственно, связь N-OC(O)R в мочеvine **13** длиннее (1,447 Å), чем связь N-OC(O)R в мочеvine **12** (1,437 Å) [6, 9], т.е. более дестабилизирована аномерным эффектом  $n_{O(Bu)} \rightarrow \sigma^*_{N-OC(O)C_6H_4Cl}$ . Вероятно, и конформация весьма термически лабильной *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевинины **10** близка к конформации *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-*n*-бутилоксимочевинины **13**, тогда как конформация *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевинины **5** действительно близка к конформации *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевинины **12**. Правомерно ожидать большую дестабилизацию связи N-OAc за счет аномерного эффекта  $n_{O(Bu)} \rightarrow \sigma^*_{N-OAc}$  в мочеvine **10**, по сравнению с меньшей дестабилизацией связи N-OAc за счет аномерного эффекта  $n_{O(Et)} \rightarrow \sigma^*_{N-OAc}$  в мочеvine **5**. Это позволяет объяснить различное поведение *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин **5**, **8** и **10** при изопропанолизе. Природа *N*-алкоксигруппы обуславливает различия не только в строении, но и в химических свойствах *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин. Вероятно, в *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевине **10** наличие у атома азота *n*-бутилоксигруппы приводит к повышению степени его пирамидальности, соответственно возрастает степень дестабилизации связи N-OAc вследствие стерического содействия реализации аномерного эффекта  $n_{O(Bu)} \rightarrow \sigma^*_{N-OAc}$ . Это создает возможность нуклеофильного замещения ацетокси-группы даже таким слабым и стерически затрудненным нуклеофилом, как изопропанол по  $S_N2$  механизму (в случае  $S_N1$ -подобного механизма алкохолиза стерические затруднения не были бы существенны). Для *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевинины **5** и *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевинины **8**, имеющих одинаковую конформацию и близкие степени пирамидальности атома азота [6, 8], но, вероятно, резко отличающихся по конформации от *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевинины **10**, связь N-OAc дестабилизирована значительно меньше аномерными эффектами  $n_{O(Et)} \rightarrow \sigma^*_{N-OAc}$  и  $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma^*_{N-OAc}$ , соответственно. Поэтому для данных *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин нуклеофильное замещение у атома азота при изопропанолизе не имеет место.

В то же время изопропанолиз *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевины **14** в присутствии AcONa ограниченное время (21 ч при 15 °С и 21 ч при 5 °С) приводит к образованию смеси *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина **10** и *N*-*n*-бутилокси-*N*-*изо*-пропилоксимочевины **11** в мольном соотношении 55:45 (рис. 10). Очевидно, наряду с непосредственным превращением **14**→**11** происходит последовательное образование **14**→**10**→**11**, но превращение **10**→**11** не успевает завершиться, вследствие ограниченного времени алкоголиза.

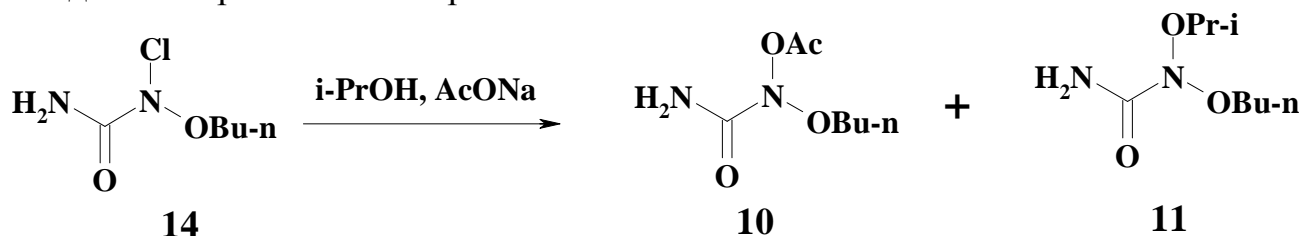


Рис. 10. Поведение *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевины **14** в среде изопропанола в присутствии ацетата натрия.

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре “Varian VXR-300” (300 МГц, внутренний стандарт –  $\text{Me}_4\text{Si}$ , химические сдвиги в  $\delta$ -шкале (м.д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FAB режиме (FAB). ИК-спектр записывали на спектрометре UR-20. PCA выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре “Xcalibur 3.  $\text{MeCN}$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  абсолютировали кипячением и перегонкой над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  абсолютировали кипячением и перегонкой над  $\text{Na}$ ,  $\text{MeOH}$  и  $\text{EtOH}$  абсолютировали кипячением и перегонкой над  $\text{Ca}$ .

***N*-Хлор-*N*-метоксимочевина (1).** К смеси 0,163 г (1,81 ммоль) *N*-метоксимочевины и 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавили 0,460 г (4,24 ммоль) *tert*- $\text{BuOCl}$ , выдерживали реакционную смесь 1 ч при 20 °С, затем упарили в вакууме, остаток перекристаллизовали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -гексан (-20 °С). Получено 0,177 г (79%) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **1**, бесцветные кристаллы, т.пл. 64-65 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,86 (с, 3H, OMe); 5,50 (уш. с, 1H, NH), 5,89 (уш. с, 1H, NH). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1720 (C=O). Найдено (%): N 22,34; Cl 28,31.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2$ . Вычислено (%): N 22,50; Cl 28,47.

***N*-Хлор-*N*-этоксимочевина (2).** Смесь раствора 0,89 г (8,24 ммоль) *tert*- $\text{BuOCl}$  в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 0,57 г (5,49 ммоль) *N*-этоксимочевины выдерживали при 20 °С в течение 1 ч, затем полученный раствор упарили в вакууме и выдержали при 20 °С и 2 мм рт. ст. в течение 0,5 ч. Получено 0,76 г (98%) *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **2**, белое твердое вещество с т.пл. 53 – 54 °С (с разл.), после кристаллизации ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) бесцветные кристаллы с т.пл. 54 – 55 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,26(т, 3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц); 4,04 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц); 6,09 (уш. С, 2H,  $\text{NH}_2$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 (NH), 1725 (C=O). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн}}$  (%)): 141  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (32), 139  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено (%): Cl, 25,20.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, (%): Cl, 25,59.

**Синтез *N,N*-диметоксимочевины (3) метанолизом *N*-хлор-*N*-метоксимочевины (1).** К раствору 0,93 г (11,34 ммоль) AcONa в 8 мл MeOH при -20 °С прибавляли 0,622 г (5,00 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **1**, за 4 ч

поднимали температуру до 0°C, выдерживали 40 ч при 25°C. Удаляли спирт в вакууме (5 мм рт. ст.), к остатку добавляли 30 мл бензола, 0,5 г NaHCO<sub>3</sub> и 1 мл воды, перемешивали, отделяли бензольную фазу, сушили MgSO<sub>4</sub>, упаривали в вакууме. Остаток выдерживали 30 минут при 3 мм рт. ст. и 28°C, получено 0,554 г (92,3%) *N,N*-диметоксимочевина **3**, бесцветные кристаллы, т.пл. 46–48°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 3,87 (с, 6H, OMe); 5,72 (уш. С, 1H, NH), 5,97 (уш. С, 1H, NH). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3440 (NH), 1720 (C=O). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, *m/z*, I<sub>отн.</sub>, %): 241 [2M+H]<sup>+</sup> (17,2); 121 [M+H]<sup>+</sup> (100), 89 [M+H-MeOH]<sup>+</sup> (55,5). Найдено (%): С 30,27, Н 6,74, N 23,12. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Вычислено (%): С 30,0, Н 6,71, N 23,82.

*N*-Этокси-*N*-метоксимочевина (**4**) получена метанолизом *N*-хлор-*N*-этоксимочевина **2** в присутствии AcONa (40 ч, 25°C) с выходом 65,1% и метанолизом *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5** (103 ч, 20°C) с выходом 97,3% по стандартным методикам [1,7], бесцветная жидкость, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4493. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,32 (т, 3H, OCH<sub>2</sub>Me, *J*=7); 3,83 (с, 3H, NOMe); 4,12 (к, 2H, OCH<sub>2</sub>Me, *J*=7); 5,50 (уш. с, 1H, NH); 5,93 (уш. с, 1H, NH). Найдено (%): С 35,93; Н 7,80; N 20,69. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): С 35,82, Н 7,51, N 20,88.

*N*-Ацетокси-*N*-этоксимочевина (**5**) получена согласно [1,9] из *N*-хлор-*N*-этоксимочевина **2** и AcONa в MeCN.

Изопропанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимочевина (**2**). К перемешиваемой смеси 7 мл *i*-PrOH и 0,185 г (2,259 ммоль) AcONa прибавили 0,209 г (1,506 ммоль) *N*-хлор-*N*-этоксимочевина **2**, перемешивали реакционную смесь 25 ч при 20°C, добавили 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 4 мл C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, отфильтровали осадок, промыли 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, упарили в вакууме. Остаток промывали смесью CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (1:4). В остатке 0,071 г (29,7 %) *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5**, бесцветные кристаллы, т.пл. 99-100°C, идентифицирован по спектру ЯМР <sup>1</sup>H. Упарили объединенный CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-экстракт, остаток хроматографировали на колонке (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Получено 0,0076 г (3,0 %) *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксимочевина **6**, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,303 и 1,323 (д, 6H, OCHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 6,0 Гц), 1,306 (т, OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>*J* = 7,2 Гц), 4,09 (кв, 2H, OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>*J* = 7,2 Гц), 4,32 (септ, 1H, OCHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 6,0 Гц). Найдено (%): N 17,02. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): N 17,27.

Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина (**5**). К 0,023 г (0,144 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5** прибавили 2 мл *i*-PrOH и выдерживали в течение 70 ч при 27 – 28°C. Реакционную смесь упаривали в вакууме при 20 мм рт. ст. и 20°C, остаток выдерживали 20 мин. при 2 мм рт. ст. и 20°C. Получено 0,021 г (91,3%) исходной *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5**, идентифицированной с заведомым образцом по спектру ЯМР <sup>1</sup>H

*N,N*-Диэтоксимочевина (**7**) получена этанолизом *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5** (89 ч, 22°C) с выходом 83,8% по стандартным методике [1], бесцветные кристаллы, т.пл. 61 – 63°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,30 (т, 3H, OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>*J* = 7,2 Гц), 4,09 (к, 2H, OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>*J* = 7,2 Гц), 5,58 (уш. с, 1H, NH), 5,95 (уш. с, 1H, NH). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, *m/z*, I<sub>отн.</sub>, %): 149 [M+H]<sup>+</sup> (95), 103 [M+H-EtOH]<sup>+</sup> (82), 54 (100). Найдено (%): С 40,32; Н 8,45; N 18,76. C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): С 40,53; Н 8,16; N 18,91.

***N*-Ацетокси-*N*-метоксимочевина (8).** К раствору 0,250 г (3,048 ммоль) AcONa в 10 мл *i*-PrOH прибавили 0,305 г (2,448 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **1**, перемешивали 18 ч при 17–18°C, выдерживали еще 25 ч при этой температуре, отфильтровали выпавший осадок, промыли его 10 мл Et<sub>2</sub>O, объединенный фильтрат упарили в вакууме при 7 мм рт.ст., остаток проэкстрагировали 16 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, экстракт упарили в вакууме 10 мм рт. ст. Получено 0,266 г (73 %) *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8**, бесцветные кристаллы, т.пл. 98 – 100°C, идентифицированной с заведомым образцом по спектру ЯМР <sup>1</sup>H [6]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2,22 (с, 3H, NOAc), 3,91 (с, 3H, NOMe), 5,90 (уш.с, 1H, NH), 6,03 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр (FAB, Na<sup>+</sup>, *m/z*, I<sub>отн.</sub>, %): 319 [2M+Na]<sup>+</sup> (17.2), 171 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

**Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины (8).** Раствор 0,0148 г (0,100 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8** в 4 мл *i*-PrOH выдерживали 90 ч при 17 - 19°C, затем упарили в вакууме 5 мм рт. ст. Получено 0,0148 г (100 %) исходной *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8**, идентифицированной с заведомым образцом по спектру ЯМР <sup>1</sup>H.

***N*-Ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина (10) и *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевина (14)** получены согласно [1].

***N*-Ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина (10).** Раствор 0,50 г (3,12 ммоль) *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевины **14** в 20 мл MeCN и 0,62 г (7,90 ммоль) AcONa перемешивали при 20 С° в течение 50 ч, затем добавляли 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отфильтровывали твердую фазу, промывали 15 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Объединенный фильтрат упаривали в вакууме, остаток экстрагировали 17 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Объединенный CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-экстракт упаривали в вакууме, остаток выдерживали при 20 С° и 2 мм рт.ст. в течение 0,5 ч. Получено 0,44 г (77,1%) *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины **10**, бесцветные кристаллы, после перекристаллизации из гексана (-20°C) т.пл. 51С° (с разл.), после второй перекристаллизации т. пл. 54-55С° (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0,95 (т, 3H, NO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me, <sup>3</sup>J= 7,5Гц), 1,38 (секс, 2H, NOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J= 7,5), 1,67 (квинт, 2H, NOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J= 7,5 Гц), 4,09 (т, 2H, NOCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J= 7,5 Гц), 6,11 (уш. С, 2H, NH<sub>2</sub>). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3430 (NH), 1800 (C=O), 1722 (C=O). Масс-спектр (CI, *m/z* (I<sub>rel</sub> (%))): 191 [M+H]<sup>+</sup> (11.2); 190 M<sup>+</sup> (100). Масс-спектр (FAB, Na<sup>+</sup>, *m/z*, I<sub>отн.</sub>(%)): 403 [2M+Na]<sup>+</sup> (29,8), 213 [M+Na]<sup>+</sup> (55,8). Найдено (%): С 44,45, Н 7,73, N 14,65. С<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено (%): С 44,20, Н 7,42, N 14,73.

***N*-*n*-Бутилокси-*N*-изо-пропилоксимочевина (11)** получена изопропанолизом *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины **10** (138 ч, 23°C) по стандартной методике [1] с выходом 65,6%, бесцветная жидкость, *n*<sub>D</sub><sup>22</sup> 1,4518. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0,94 (т, 3H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц), 1,29 (д, 6H, OCHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,3 Гц), 1,42 (секс, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц), 1,65 (квинт, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц), 4,01 (т, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц), 4,30 (септ, 1H, OCHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,3 Гц), 5,52 (уш. с, 1H, NH); 5,91 (уш. с, 1H, NH). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3360 (NH), 1720 (C=O). Найдено (%): N 14,38. С<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): N 14,72.



**Изопропаноллиз *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевины (14)** проводили в присутствии AcONa при перемешивании 21 ч при 15°C. Выдерживали 21 ч при 5°C, упаривали реакционную смесь в вакууме, экстрагировали остаток CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, упаривали экстракт в вакууме. Согласно данным спектра ЯМР <sup>1</sup>H полученный остаток является смесью двух соединений, *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина **10** и *N*-*n*-бутилокси-*N*-*изо*-пропилоксимочевина **11**, в мольном соотношении 55:45.

**Выводы:** Таким образом, установлено, что природа алкоксигруппы при атоме азота в *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевинах, оказывает заметное влияние на строение этих соединений, в частности на степень пирамидальности и конформацию молекулы, что, соответственно, не может не влиять, в отдельных случаях, на их химические свойства, т. е. на возможность протекания нуклеофильного замещения у атома азота при изопропаноллизе.

**Список литературы:** 1. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Плешкова А. П., Авраменко В. И., Ивонин С. П., Цыганков А. В., Костяновский Р. Г. / Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевины, карбаматов, бензамидов // Изв. АН. Серия химия. – 2003. – № 10. – С.2132–2140. 2. Рудченко В. Ф., Костяновский Р. Г. / Геминальные системы кислород-азот-галоген. Производные *N*-галогенгидроксиламинов // Усп. химии. - 1998. - Т. 64, вып. 3. - С. 203-218. 3. Рудченко В. Ф., Шевченко В. И., Костяновский Р. Г. / Геминальные системы. Сообщение 28. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксиамидов и синтез *N,N*-диалкоксимочевин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 3 – С. 598 – 606. 4. Shtamburg V. G., Shishkin O.V., Zubatyuk R. I., Kravchenko S. V., Tsygankov A. V., Mazepa A. V., Klots E. A., Kostyanovsky R.G / *N*-Chloro-*N*-alkoxyureas: synthesis, structure and properties // Mendeleev Commun. – 2006. – № 6. – P. 323 - 325. 5. Glover S.A. / Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity. // Tetrahedron.- 1998.- Vol. 54, № 26. - P. 7229-7271. 6. Shishkin O. V., Shtamburg V. G., Zubatyuk R.I. Olefir D. A., Tsygankov A. V., Prosyaniuk A. V., Mazepa A. V, and R.G. Kostyanovsky / Chiral Ureas with Two Electronegative Substituents at 1-N: an Unusual Case of Coexisting Pyramidal and Almost Planar 1-N Atoms in the Same Crystal // Chirality. – 2009. – Vol. 21. – P.642 – 647. 7. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Штамбург В. Г., Ивонин С. П. / Получение и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевин // Укр. хим. журн. – 2002. – Т.68, №7. – С. 49-55. 8. Shtamburg V. G., Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Kravchenko S. V., Shtamburg V. V., Distanov V. B., Tsygankov A. V., Kostyanovsky R. G. / Synthesis, structure and properties of *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea salts, *N*-alkoxy-*N*-acyloxyureas and *N,N*-dialkoxyureas // Mendeleev Commun. – 2007. – № 17. – P. 178 - 180. 9. Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Shtamburg V. G., Tsygankov A. V., Klots E. A., Mazepa A. V., Kostyanovsky R. G. /Pyramidal Amide Nitrogen in *N*-Acyloxy-*N*-alkoxyureas and *N*-Acyloxy-*N*-alkoxycarbamates // Mendeleev Commun. – 2006. – № 4. - P. 222 - 223.

---

УДК 547.495:547.93

**Вплив природа алкоксигрупи при атомі Нітрогену на перебіг реакцій алкоголізу *N*-хлор-*N*-алкоксисечовин та *N*-ацилокси-*N*-алкоксисечовин / Штамбург В. Г., Шишкін О. В., Цыганков О. В. Зубатюк Р. І., Клоц Е. О. Штамбург В. В. // // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950). С. 87 – 96.**

Встановлено, що природа алкоксигрупи при атомі Нітрогену в *N*-ацилокси-*N*-алкоксисечовинах, суттєво впливає на будову цих сполук, а саме на ступінь пирамидальності і конформацію молекули, що, відповідно, впливає, у окремих випадках, на такі їхні хімічні властивості, як можливість перебігання нуклеофильного заміщення біля атому Нітрогену при реакціях ізопропанолізу. Лл.: 10. Бібліогр.: 9 назв

**Ключові слова:** *N*-хлор-*N*-алкоксисечовини, *N*-ацилокси-*N*-алкоксисечовини, нуклеофільне заміщення, реакції алкоголізу, *N,N*-діалкоксисечовини.

UDC 547.495:547.93

**The influence of alkoxy group connected with the Nitrogen atom on the possibility of nucleophilic substitution at alcohololys reaction in *N*-chloro-*N*-alkoxyureas and *N*-acyloxy-*N*-alkoxyureas. / Shtamburg V., Shishkin O., Tsygankov A., Zubatyuk R., Klots E., Shtamburg V. // Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue : New desicions of modern technologies. – Kharkiv: NTU “KhPI”. – 2012. – №44(950). P. 87 – 96.**

It has been found that the nature of the alkoxy group connected with the Nitrogen atom in *N*-acyloxy-*N*-alkoxyureas, has a profound effect on the structure of these compounds, particularly on the pyramidity degree and conformation of molecule. Due to this in some cases their chemical properties are influenced, for example: the possibility of nucleophilic substitution by Nitrogen atom at isopropanolys reaction. Im.:10.: Bibliogr.: 9

**Keywords:** *N*-chloro-*N*-alkoxyureas, *N*-acyloxy-*N*-alkoxyureas, nucleophilic substitution, alcohololys reaction, *N,N*-dialcoxyureas.

Надійшла до редакції 31.07.2012

**УДК 547.495:547.93**

**В. Г. ШТАМБУРГ**, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ «УГТУ», Днепропетровск;  
**В. В. ШТАМБУРГ**, канд. хим. наук, ст. препод., НТУ «ХПИ», Харьков;  
**М. В. ГЕРАСИМЕНКО**, науч научн. сотр., ГВУЗ «УГТУ», Днепропетровск;  
**А. В. МАЗЕПА**, канд. хим. наук, с.н.с., ИФХ им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса;  
**О. В. ШИШКИН**, д-р хим. наук, проф., зам. директ., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов», Харьков;  
**Р. И. ЗУБАТЮК**, канд. хим. наук, с.н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов», Харьков;  
**С. В. КРАВЧЕНКО**, канд. хим. наук, доц., ГВУЗ «Днепропетровский государственный аграрный университет», Днепропетровск

## **УДОБНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА *N,N*-ДИАЛКОКСИКАРБАМАТОВ И *N,N*-ДИАЛКОКСИМОЧЕВИН**

Предложен новый способ синтеза труднодоступных и стерически затрудненных *N,N*-диалкоксикарбаматов и *N,N*-диалкоксимочевин алкоголизом *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов и *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин, соответственно, в присутствии трифторацетата серебра. Ил.: 16. Библиография 24.

**Ключевые слова:** *N,N*-диалкоксикарбаматы, *N,N*-диалкоксимочевины, *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы, *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины, трифторацетат серебра.

**Вступление:** Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии оснований не приводит к образованию *N,N*-диалкоксикарбаматов, а образуются, как правило, продукты восстановления (рис. 1)[1-3].