

**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 alcohololysis 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 pyramidal 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, alcohololysis 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].



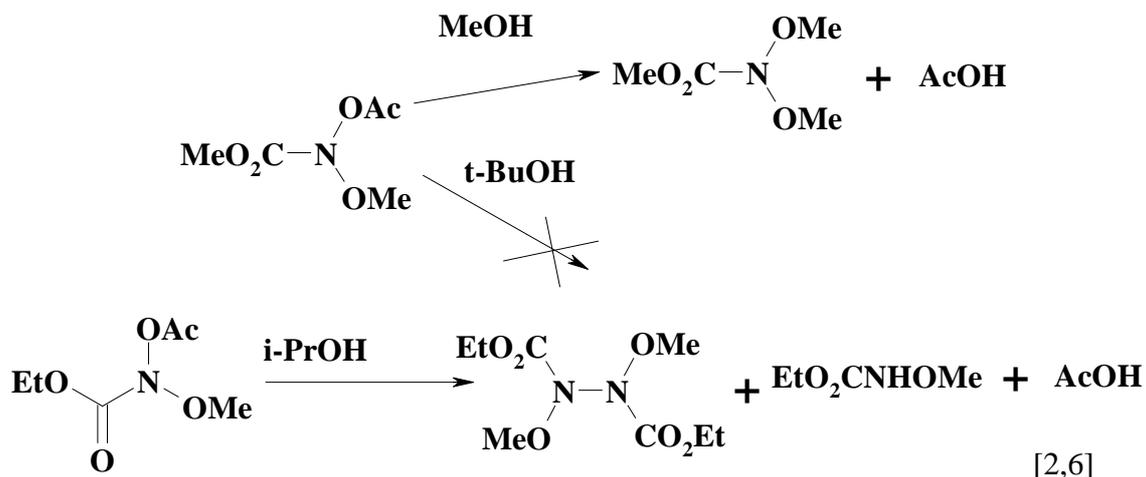


Рис. 3. Алкоголиз *N*-ацилокси-*N*-алкоксикарбаматов

**Цель исследований и постановка проблемы:** предложить новый способ синтеза труднодоступных и стерически затрудненных *N,N*-диалкоксикарбаматов и *N,N*-диалкоксимочевин.

**Материалы исследований:** *N,N*-диалкоксикарбаматы, *N,N*-диалкоксимочевины, *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы, *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины. Структуры полученных веществ доказаны методами ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии, масс-спектрометрии, для некоторых веществ – рентгено-структурный анализ.

**Результаты исследований:** Поскольку щелочной гидролиз *N,N*-диалкоксикарбаматов является наиболее перспективным способом получения труднодоступных NH-*N,N*-диалкоксиаминов [7], важных синтонов в органическом синтезе, представилось актуальным разработать удобный способ их синтеза непосредственно из *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов. Нами найдено (предварительное сообщение [8]), что проведение алкоголиза *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии трифторацетата серебра, хорошо растворимого в спиртах и диэтиловом эфире, позволяет получать *N,N*-диалкоксикарбаматы селективно и с высокими выходами. Таким образом *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы **3a-c** были превращены в *N,N*-диалкоксикарбаматы **4a-e** (рис. 4)

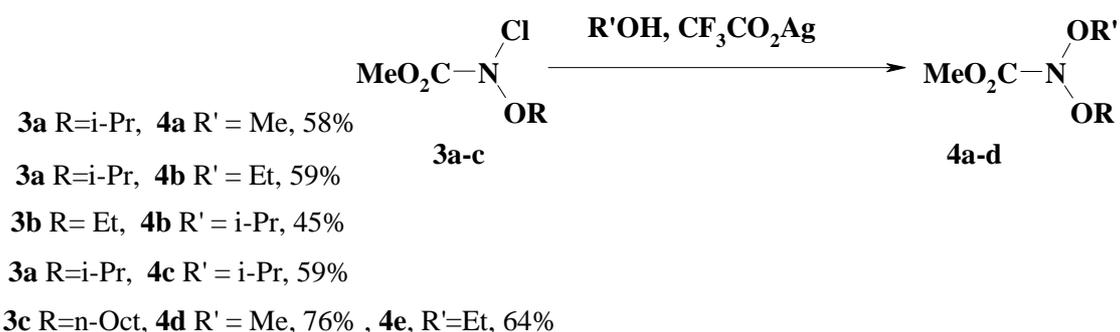


Рис. 4. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии трифторацетата серебра

Вероятно, как и в случае внутримолекулярной циклизации *N*-хлор-*N*-алкоксиамидов под действием солей серебра [9-13], и при алкоголизе *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов происходит генерация *N*-алкоксинитрениевого катиона **A**, далее реагирующего с молекулами спирта (рис. 5).



алкоксимочевин *трет*-бутанолом не происходит, что объясняется стерическими затруднениями протеканию нуклеофильного замещения у амидного атома азота по S<sub>N</sub>2 механизму [4,6,20] (рис. 8).

Получить стерически затрудненные *N,N*-диалкоксибензамиды трет-бутанолизом *N*-хлор-*N*-алкоксибензамидов также не удалось [9]. Как и в предыдущих случаях, это объясняется стерическими затруднениями протеканию нуклеофильного замещения у амидного атома азота по S<sub>N</sub>2 механизму.

Алкоголиз в присутствии трифторацетата серебра позволяет

также селективно получить из *N*-хлор-*N*-*n*-додецилоксимочевины **11** *N*-*n*-додецилокси-*N*-метоксимочевину **12** (рис. 9). До сих пор *N,N*-диалкоксимочевины с длиной липофильной алкоксигруппой удавалось получать только алкоголизом в течение длительного времени соответствующих *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин [6]. Аналогично, из *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **8** при изопропанолизе селективно образуется *N*-метокси-*N*-*изо*-пропилоксимочевина **13** (рис. 9).

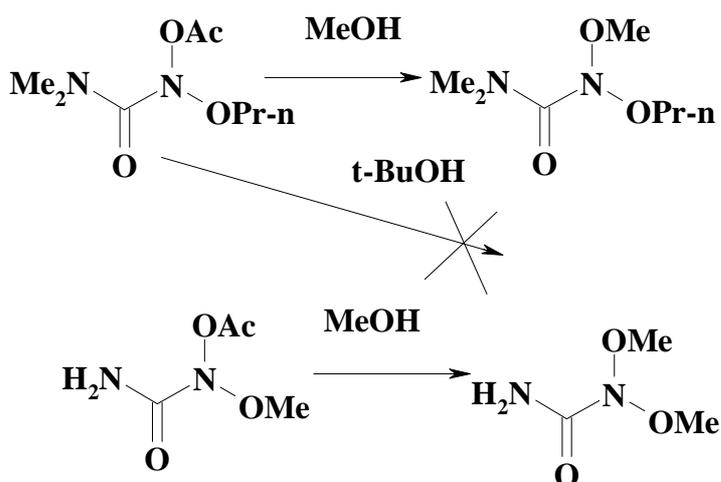


Рис. 8. Алкоголиз *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин

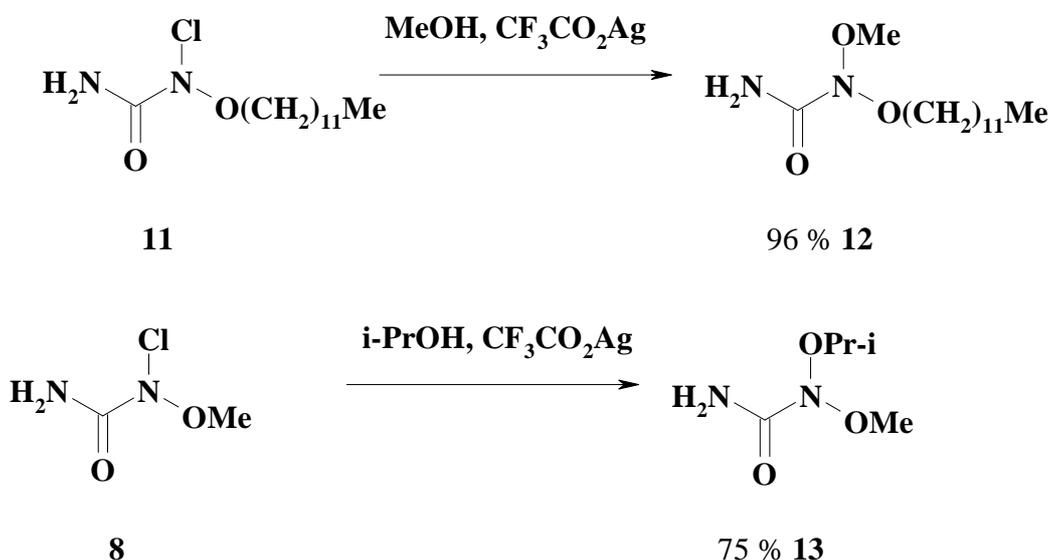


Рис. 9. Получение *N*-*n*-додецилокси-*N*-метоксимочевины **12** и *N*-метокси-*N*-*изо*-пропилоксимочевины **13**

Нами также осуществлен *трет*-бутанолиз *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **8** и *N*-хлор-*N*-метокси-*N,N'*-диметилмочевины **10** в присутствии трифторацетата серебра и впервые синтезированы с умеренными выходами стерически затрудненные *N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксимочевина **14** и *N*-*трет*-бутилокси-*N*-метокси-*N,N'*-диметилмочевина **15**, соответственно (рис. 10).

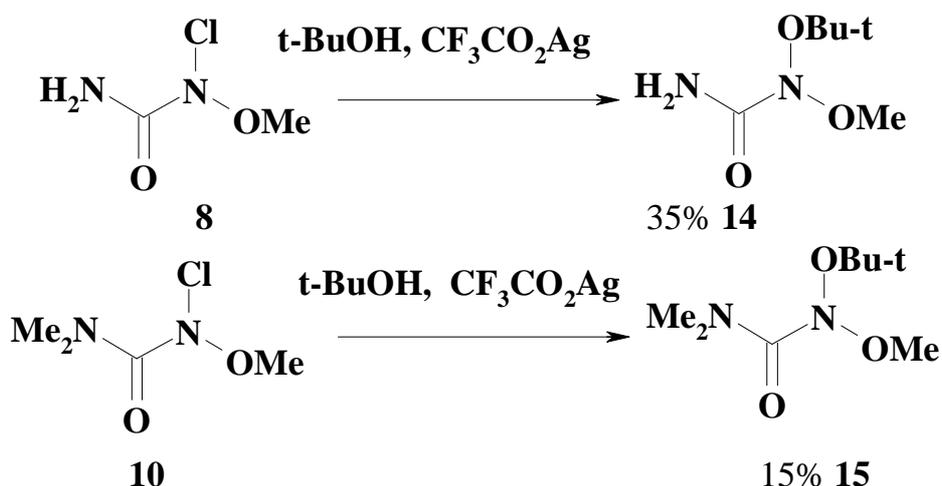


Рис. 10. Синтез стерически затрудненных *N-tert*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** и *N-tert*-бутилокси-*N*-метокси-*N',N'*-диметилмочевины **15**

В данном случае нуклеофильное замещение происходит, вероятно, по  $S_N1$  механизму через нитрениевый катион **B** и является менее чувствительным к стерическим затруднениям, создаваемым *tert*-бутильной группой спирта (рис. 11).

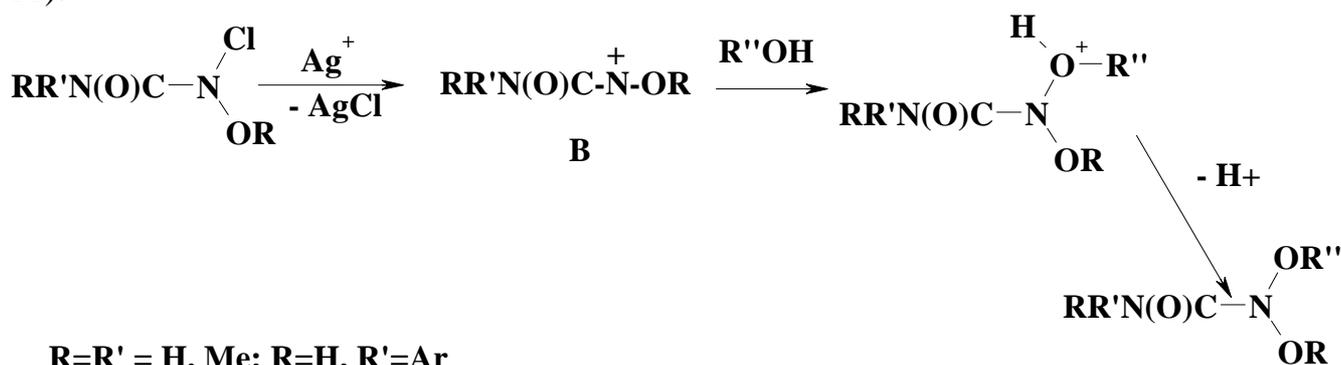


Рис. 11. Предполагаемый механизм образования стерически затрудненных мочевины в присутствии трифторацетата серебра

Строение полученных соединений доказано с помощью ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии, а для *N-tert*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** структура исследована методом РСА (рис. 12, таблицы 1-3).

В соединении **14** атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Сумма валентных углов, центрированных на атоме N(1) ( $\Sigma\beta$ ), составляет  $331,6(2)^\circ$ , отклонение от плоскости связанных с ним атомов ( $h_N$ ) равно  $0,447(2) \text{ \AA}$ . Метильная и *tert*-бутильная группы имеют соответственно *ap* и *sp*-ориентации относительно неподеленной пары электронов (НЭП) атома N(1) (торсионные углы  $Lp(N1)-N(1)-O(1)-C(1) -178^\circ$  и  $Lp(N1)-N(1)-O(2)-C(6) 19^\circ$ , где  $Lp(N1)$  – идеализированное положение НЭП атома N(1)). Амидная группа ориентирована практически перпендикулярно к НЭП атома N(1) (торсионный угол  $Lp(N1)-N(1)-C(1)-O(3) -83^\circ$ ), что, кроме  $\pi$ - $\pi$  сопряжения, стабилизировано образованием укороченного внутримолекулярного аттрактивного контакта

H(2b)...O(1) 2,21 Å, который нельзя классифицировать как водородную связь из-за малой величины угла N(2)-H(2b)...O(1) 105°. Трет-Бутильная группа находится в заторможенной конформации относительно связи N(1)-O(1) (торсионный угол N(1)-O(1)-C(2)-C(3)-61Ю3(2)°). Атом N(2) имеет плоско-тригональную конфигурацию, как и в N,N-диметоксимочевине (III) [21].

Конформация соединения **14** аналогична конформации исследованной нами ранее N,N-диметоксимочевины **9** [21] (табл. 3).

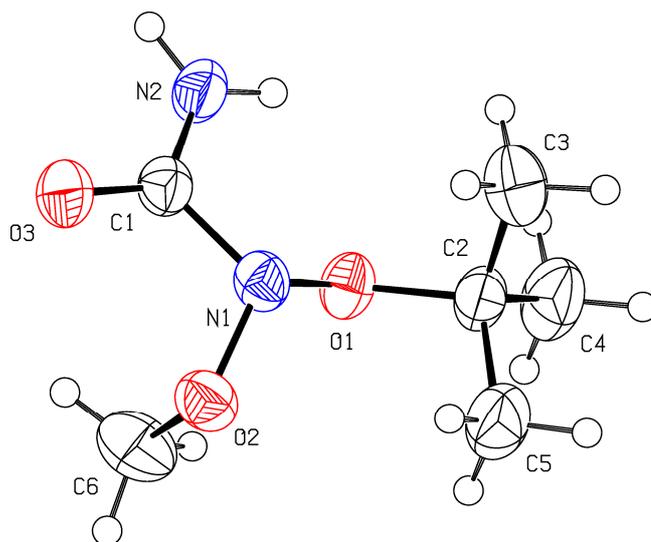


Рис. 12. Строение *N*-трет-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** согласно данным РСА

Также, степень пирамидальности атома азота N(1) и длины связей вокруг него в этих двух структурах заметно не отличаются.

В кристалле молекулы мочевины (VIII) связаны в centrosymmetric димеры водородными связями N(2)-H(2a)...O(3<sup>i</sup>) [*i*: -x, 1-y, -z] (H...O 2Ю11 Å, N...O 172°).

Таблица 1- Длины связей в *N*-трет-бутилокси-*N*-метоксимочевине **14** согласно данным РСА

связь	длина, Å	связь	длина, Å
O(1)-N(1)	1,408(2)	N(1)-C(1)	1,438(3)
O(2)-N(1)	1,406(2)	N(2)-C(1)	1,322(3)
O(1)-C(2)	1,468(2)	C(2)-C(3)	1,504(3)
O(2)-C(6)	1,436(2)	C(2)-C(5)	1,516(3)
O(3)-C(1)	1,217(2)	C(2)-C(4)	1,517(3)

Таблица 2- Валентные углы в *N*-трет-бутилокси-*N*-метоксимочевине **14** согласно данным РСА

угол	град.	угол	град.
N(1)-O(1)-C(2)	111,13(15)	N(2)-C(1)-N(1)	115,40(18)
N(1)-O(2)-C(6)	113,15(16)	O(1)-C(2)-C(3)	109,72(17)
O(2)-N(1)-O(1)	110,11(14)	O(1)-C(2)-C(5)	110,51(18)
O(2)-N(1)-C(1)	111,01(15)	C(3)-C(2)-C(5)	111,7(2)
O(1)-N(1)-C(1)	110,52(16)	O(1)-C(2)-C(4)	101,42(18)
O(3)-C(1)-N(2)	125,5(2)	C(3)-C(2)-C(4)	111,4(2)
O(3)-C(1)-N(1)	118,7(2)	C(5)-C(2)-C(4)	111,6(2)

Для мочевины **14** карбамойльные связи N-C весьма различаются, как и в ее аналогах (III) и (IV) (табл. 3). Связь N(1)-C(1) (1,438(3) Å) заметно длиннее связи N(2)-C(1) (1,322(3) Å). Вероятно, это обусловлено различной степенью

сопряжения карбонильной группы C(1)=O(1) с  $sp^3$ -гибридизированным атомом азота N(1) и  $sp^2$ -гибридизированным атомом азота N(2). Данная существенная разница в карбамойльных связях N-C, наряду с различной конфигурацией атомом азота N(1) и N(2), свидетельствует о принадлежности *N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** к «аномерным» мочевинам [18]

Таблица 3 - Сравнение структурных параметров *N,N*-диалкоксимочевин **12,14** и **17**

Соединение	$\Sigma\beta, ^\circ$	$h_N, \text{Å}$	N-OMe, Å	N-OBu-tert, Å	N-C(1), Å	N-C(2), Å
<b>9</b> [21]	331,8(2)	0,444(2)	1,401(2), 1,397(2)	-	1,438(2)	1,320(3)
<b>14</b>	331,6(2)	0,447(2)	1,406(2)	1,408(2)	1,438(3)	1,322(3)
<b>17</b> [8]	324,0(2)	0,508(3)	1,418(3), 1,412(3)	-	1,441(3)	1,357(3)

Следует отметить, что близость значений параметров пирамидальности  $\Sigma\beta$  и  $h_N$  для *N,N*-диалкоксимочевин **12** и **14** показывает, что значительное возрастание объема одной из *N*-алкокси групп не приводит к заметному уплощению азотной пирамиды.

В ИК-спектре *N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** поглощение карбонильной группы является «эфироподобным» ( $1712 \text{ см}^{-1}$ ). Как показал С. Гловер, это характерная особенность «аномерных» амидов, обусловленная снижением сопряжения карбонильной группы с  $sp^3$ -гибридизированным атомом азота [9].

*N*-Хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин под действием оснований циклизуется в 1-алкоксибензимидазол-2-оны [6,17,18,22,23], тогда как алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-бензилмочевин в присутствии основания приводит к образованию соответствующих *N,N*-диалкокси-*N'*-бензилмочевин (рис. 13) [6,17,18].

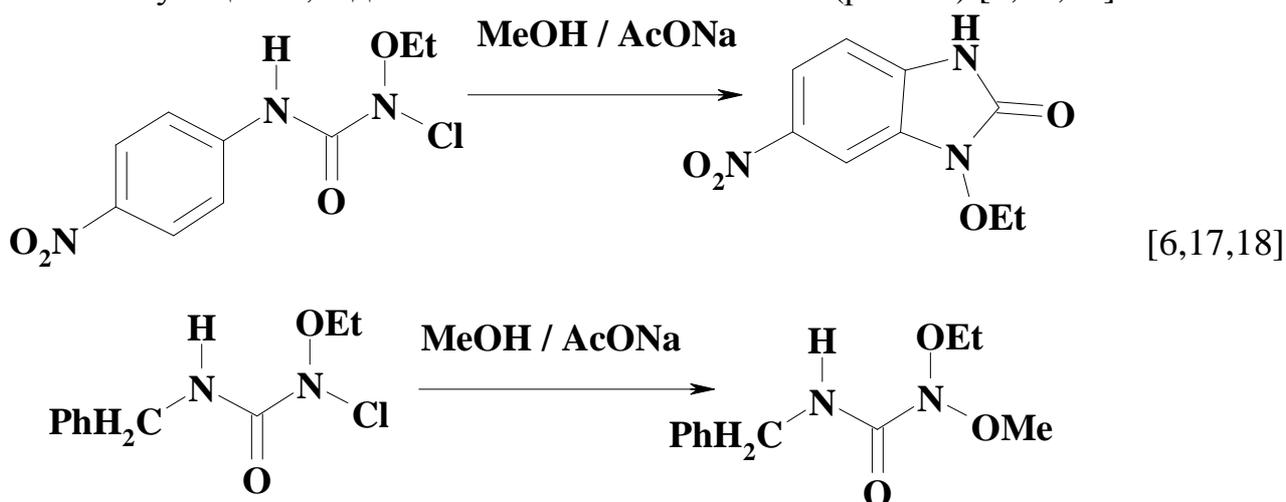


Рис. 13. Метанолиз *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин и *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-бензилмочевин в присутствии ацетата натрия

Нами найдено, что алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин в присутствии трифторацетата серебра является удобным способ синтеза *N,N*-



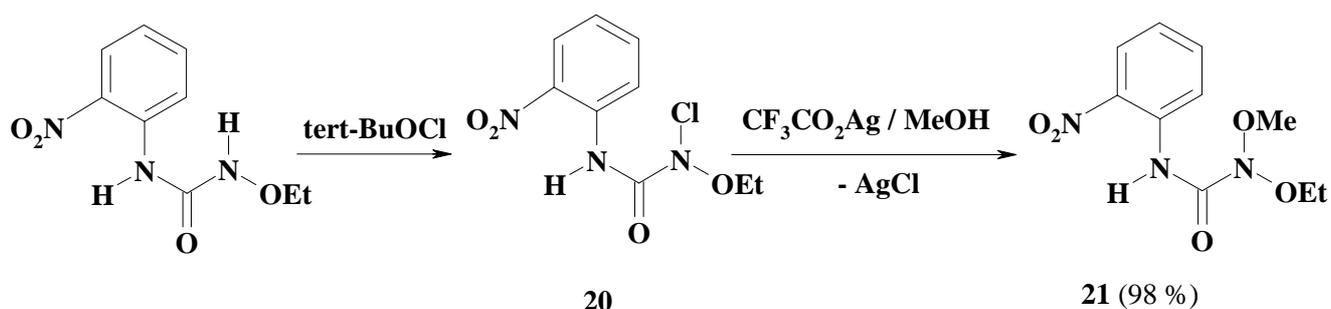


Рис. 16. Метанолизе *N*-хлор-*N*-этоксид-*N'*-2-нитрофенилмочевини в присутствии трифторацетата серебра

Строение полученных *N,N*-диалкокси-*N'*-арилмочевин **17,19,21** доказано с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии, а для *N,N*-диметоксимочевини **17** структура также исследована методом РСА (код ССДС регистрации данных РСА в Кембриджском центре кристаллографических данных 776941, см. [8]).

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре “Varian VXR-300” (300 МГц) и “Mercury-400” (400 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. РСА выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре “Xcalibur 3.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  абсолютировали кипячением и перегонкой над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  абсолютировали кипячением и перегонкой над Na., MeOH абсолютировали кипячением и перегонкой над Ca.

**Метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамат (1)** получен согласно [1].

**Метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамат (3a)** получен хлорирование *tert*-BuOCl метил- *N*-изо-пропилоксикарбамата согласно [3], желтоватая жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): . 1,28 (д, 6H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,3$  Гц), 3,91 (с, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 4,31 (септ, 1H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,3$  Гц). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1780 (C=O). Найдено, (%): Cl 21,04.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$ . Вычислено, (%): Cl, 21,15.

**Метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамат (3b)** К раствору 0,596 г (5 ммоль) метил-*N*-этоксикарбамата в 6 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-20^\circ\text{C}$  прибавили раствор 1,086 г (10 ммоль) *tert*-BuOCl в 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , выдерживали 3 ч при  $5^\circ\text{C}$ , упарили в вакууме 20 мм рт.ст., выдерживали 5 мин при 3 мм рт. ст. Получено 0,752 г (98%) метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3b**, желтоватая жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,31 (т, 3H,  $\text{NOCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 6,9$  Гц), 3,92 (с,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 4,07 (к, 2H,  $\text{NOCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 6,9$  Гц), ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1795 (C=O). Найдено (%): Cl 22,85.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClNO}_3$ . Вычислено (%): Cl 23,09.

**Метил-*N*-хлор-*N*-и-октилоксикарбамат (3c)** получен согласно [4,5].

**Метил-*N,N*-ди(изо-пропилокси)карбамат (4c).** 0,673 г (4,017 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата **3a** растворили в 2 мл *i*-PrOH при  $-27^\circ\text{C}$ , и полученный раствор быстро добавили к охлажденному до  $-27^\circ\text{C}$  раствору 1,065 г (4,821 ммоль)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  в 5 мл *i*-PrOH. В течение 19 ч подняли температуру реакционной смеси до  $11^\circ\text{C}$ , добавили 0,46 г (5,61 ммоль)  $\text{AcONa}$ , перемешивали реакционную смесь 2ч, отфильтровали твердую фазу, фильтрат

упарили в вакууме 25 мм рт. ст. Остаток дважды экстрагировали смесью 7 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . Объединенные экстракты упарили в вакууме, остаток перегоняли вакууме. Получено 0,456 г (59 %) метил-*N,N*-ди(изо-пропилокси)карбамата **4с**, бесцветная жидкость,  $n_D^{20}$  1.4189. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.29 (д, 12H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,3$  Гц), 3,85 (с, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 4,28 (септ, 2H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,3$  Гц). Найдено, (%): С 50,31, Н 8,71, N 7,08.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_4$ . Вычислено, (%): С 50,25, Н 8,96, N 7,32.

**Метил-*N*-метокси-*N*-изо-пропилоксикарбамат (4а)** получен по аналогичной методике метанолизом метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата **3а**, выход 58%, бесцветная жидкость, т.кип. 50-53°C (3 мм рт. ст.),  $n_D^{23}$  1,4168. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.30 (д, 6H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,0$  Гц), 3,79 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ), 3,87 (с, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 4,28 (септ, 1H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,0$  Гц). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1770 (C=O). Масс-спектр (EI,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн}}$ , (%)): 163  $\text{M}^+$  (3,4), 105 (5,6), 91 (14,0), 60 (21,3), 59 (54,8), 58 (24,3), 46 (16,9), 45 (36,7), 44 (21,3), 43 (100). Найдено, (%): С, 44,23, Н 8,17, N 8,42.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4$ . Вычислено, (%): С 44,17, Н 8,03, N 8,58.

**Метил-*N*-изо-пропилокси-*N*-этоксикарбамат (4b)** получен по аналогичной методике этанолизом метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата **3а** с выходом 59% и изопропанолизом метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3b** с выходом 45%, бесцветная жидкость,  $n_D^{21}$  1,4200. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,293 (т, 3H,  $\text{NOCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 1,295 (д, 6H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,3$  Гц), 3,86 (с, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 4,06 (к, 2H,  $\text{NOCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 4,28 (септ, 1H,  $\text{NOCHMe}_2$ ,  $^3J = 6,3$  Гц). Найдено, (%): С 47,19, Н 8,67, N 7,74.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Вычислено, (%): С 47,45, Н 8,53, N 7,90.

**Метил-*N*-метокси-*N*-*n*-октилоксикарбамат (4d)** получен по аналогичной методике метанолизом метил-*N*-хлор-*N*-*n*-октилоксикарбамата **3с** с выходом 75% и идентифицирован с заведомым образцом по спектру ЯМР  $^1\text{H}$  [4,5].

**Метил-*N*-*n*-октилокси-*N*-этоксикарбамат (4е)** получен по аналогичной методике этанолизом метил-*N*-хлор-*N*-*n*-октилоксикарбамата **3с** с выходом 64% и идентифицирован с заведомым образцом по спектру ЯМР  $^1\text{H}$  [4,5].

**Метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксикарбамат (5).** К раствору 0.769 г (5.5095 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамата **1** в 9 мл *трет*-бутанола при 18°C прикапали при энергичном перемешивании раствор 1.386 г (6.061 ммоль)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  в 3 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , выдерживали реакционную смесь в темноте при 18°C, затем отфильтровали осадок  $\text{AgCl}$ , промыли 9 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , объединенный фильтрат упарили в вакууме при 1) 30 мм рт. ст., 2) при 5 мм рт. ст. Остаток растворили в 3 мл  $\text{MeOH}$ , перемешивали с 0,560 г (6.5 ммоль)  $\text{AcONa}$ , затем реакционную смесь упарили в вакууме 16 мм рт. ст., остаток проэкстрагировали смесью 7 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 7 мл  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , экстракт упарили в вакууме, остаток проэкстрагировали 8 мл  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , гексановый экстракт упарили в вакууме, остаток перегоняли на вороничковой разгонке при 5 мм рт. ст. и температуре бани 65 – 70 °C. Получено 0.3496 г (35.8 %) метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксикарбамата **5**, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,322 (с, 9H,  $\text{NOBu-tert}$ ), 3,697 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ), 3,865 (с, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ). Найдено, (%): С 47,62, Н 8,39, N 7,81.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Вычислено (%): С 47,45, Н 8,53, N 7,90.

**Метил-*N*-трет-бутилокси-*N*-этоксикарбамат (6).** К смеси 5 мл *tert*-BuOH и 2 мл Et<sub>2</sub>O при -20°C прибавили раствор 0,641 г (4,176 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3b** в 2 мл Et<sub>2</sub>O, выдерживали 1 ч при -20°C, 10 дней при 4°C, затем упарили в вакууме на 70%, добавили раствор 0,41 г (5 ммоль) AcONa в 8 мл MeOH, выдержали 2 дня при 4°C, добавили 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отфильтровали осадок. Фильтрат упарили в вакууме, остаток экстрагировали смесью 6 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 16 мл C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Экстракт сушили MgSO<sub>4</sub>, отфильтровали MgSO<sub>4</sub>, фильтрат упарили в вакууме 25 мм рт.ст., остаток (согласно спектру ЯМР <sup>1</sup>H это смесь *N,N*-диалкоксикарбамата **6** и гидразина **7** [7]) фракционировали на воротничковой микроразгонке. Получено 0,0874 г (11%) метил-*N*-трет-бутилокси-*N*-этоксикарбамата **6**, бесцветная жидкость, т.кип. 78 – 82°C (6 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,255 (т, NOCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц), 1,323 (с, 9H, NOBu-*t*), 3,858 (с, 3H, CO<sub>2</sub>Me), 4,009 (кв, 2H, NOCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц). Масс-спектр (FAB, m/z(I<sub>отн.</sub>%): 192 [M+H]<sup>+</sup> (100), 146 [M-Et]<sup>+</sup> (60), 136 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (75).

***N*-Хлор-*N*-н-додецилоксимочевина (11)** получена согласно [6].

***N*-н-Додецилокси-*N*-метоксимочевина (12).** К раствору 0,130 г (0,590 ммоль) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag в 10 мл абс. MeOH при -23°C добавили раствор 0,150 г (0,537 ммоль) *N*-хлор-*N*-н-додецилоксимочевины **11** в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Подняли температуру реакционной смеси до 20°C за 18 ч, добавили 0,11 г (1,34 ммоль) AcONa, выдержали 1 ч при 20°C, отфильтровали выпавший осадок, промыли его 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Объединенный фильтрат упарили при 20 мм рт.ст. и 20°C, остаток экстрагировали смесью 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 10 мл CCl<sub>4</sub>, экстракт упарили в вакууме. Получено 0,142 г (96,5%) *N*-н-додецилокси-*N*-метоксимочевины **12**, белые кристаллы, т.пл. 46 – 49°C. Идентифицирована по спектру ЯМР <sup>1</sup>H с заведомым образцом [6]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0,904 (т, 3H, NO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Me, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц), 1,257 – 1,332 (м, 18H, NOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>), 1,688 (квинт, 2H, NOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц), 3,807 (с, 3H, NOMe), 4,011 (т, 2H, NOCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц), 5,847 (с, 2H, NH<sub>2</sub>). Масс-спектр (FAB, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na, m/z(I<sub>отн.</sub>%): 571 [2M+Na]<sup>+</sup> (5), 297 [M+Na]<sup>+</sup> (13), 243 H<sub>2</sub>NC(O)N<sup>(+)</sup>OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (45), 200 HN<sup>(+)</sup>OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (100), 89 H<sub>2</sub>NC(O)N<sup>(+)</sup>OMe (57). Масс-спектр (FAB, NaI m/z(I<sub>отн.</sub>%): 571 [2M+Na]<sup>+</sup> (14), 297 [M+Na]<sup>+</sup> (100), 266 [M+Na-Me]<sup>+</sup> (18), 200 HN<sup>(+)</sup>OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (10), 112 (51), 89 H<sub>2</sub>NC(O)N<sup>(+)</sup>OMe (7).

***N*-Хлор-*N*-метоксимочевина (8)** получена согласно [17].

***N*-изо-Пропилокси-*N*-метоксимочевина (13).** К раствору 0,250 г (1,1231 ммоль) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag в 5 мл *i*-PrOH при -8°C прибавили раствор 0,127 г (1,021 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **10** в 3 мл 2 мл Et<sub>2</sub>O, за 10 ч подняли температуру реакционной смеси до 20°C и выдерживали при этой температуре 50 ч. Затем добавили к реакционной смеси 0,1 г AcONa, через 1 час упарили в вакууме 20 мм рт. ст. Остаток проэкстрагировали 17 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-экстракт упарили в вакууме, остаток проэкстрагировали 7 мл PhH. К PhH-экстракту добавили 2 мл *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, выдерживали данный раствор 20 ч при 5°C, отфильтровали выпавший осадок, промыли смесью 1 мл PhH и 1мл *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Объединенный фильтрат упарили в вакууме 20 мм рт. ст., сушили вакууме 5 мм рт. ст. Получено 0,114 г (75,4 %) *N*-изо-пропилокси-*N*-метоксимочевины **11**, бесцветные кристаллы, т.пл. 67-68 °C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,289 д

(6H, NOCHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,4 Гц), 3,781 с (3H, NОMe), 4,299 септ (1H, NOCHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,4 Гц), 5,392 уш. с (1H, NH), 5,901 уш. с (1H, NH). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 149 [M+H]<sup>+</sup> (64), 77 (100).

***N*-трет-Бутилокси-*N*-метоксимочевина (14).** К раствору 0,410 г (1,856 ммоль) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag в смеси 7 мл *tert*-BuOH и 3 мл Et<sub>2</sub>O при -24 °С прибавили раствор 0,190 г (1.523 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **8** в 3 мл *tert*-BuOH. За 18 ч подняли температуру реакционной смеси до 16 °С, отфильтровали осадок AgCl, промыли его 8 мл Et<sub>2</sub>O. Объединенный фильтрат упарили в вакууме 5 мм рт. ст., к остатку добавили 0,19 г (2.317 ммоль) AcONa в 5 мл MeOH. Упарили реакционную смесь в вакууме 30 мм рт. ст., остаток экстрагировали 15 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Экстракт сушили MgSO<sub>4</sub>, отфильтровали MgSO<sub>4</sub>, промыли 5 мл мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Объединенный фильтрат упарили в вакууме, остаток промыли 2 мл холодного (5 °С) *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, сушили в вакууме 5 мм рт. ст. Остаток экстрагировали 15 мл мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Экстракт профильтровали через плотный фильтр и упарили в вакууме 30 мм рт. ст., сушили при 5 мм рт. ст. Получено 0,0859 г (34.8 %) *N*-трет-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14**, бесцветные кристаллы, т.пл. 115 - 118 °С (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1.36(с, 9H, NОCMe<sub>3</sub>), 3.72 (с, 3H, NОMe), 5.50 (уш.с, 1H, NH), 5.95 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3427 (NH), 1712 (C=O). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 163 [M+H]<sup>+</sup> (10), 57 *t*-Bu<sup>+</sup> (100). Масс-спектр (FAB, K<sup>+</sup>, m/z, I<sub>отн.</sub>(%)): 201 [M+K]<sup>+</sup> (34), 57 *t*-Bu<sup>+</sup> (100). Найдено, %: N 17.09. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: N: 17.27.

Кристаллы **14** моноклинные, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 298 К *a* = 14.429(5) Å, *b* = 6.332(2) Å, *c* = 10.334(5) Å, V = 892.6(6) Å<sup>3</sup>, M<sub>r</sub> = 162.19, Z = 4, пространственная группа P2<sub>1</sub>/c, d<sub>выч</sub> = 1.207 г/см<sup>3</sup>, μ(MoK<sub>α</sub>) = 0.10 мм<sup>-1</sup>, F(000) = 352. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6089 отражений (1761 независимых, R<sub>int</sub> = 0.059) измерены на автоматическом четырехкружном диффрактометре «Xcalibur 3» (MoK<sub>α</sub>, графитовый монохроматор, CCD детектор, ω-сканирование, 2θ<sub>макс</sub> = 60.88°).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [24]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с U<sub>изо</sub> = nU<sub>экви</sub> несущего атома (n=1.5 для метильных групп и n=1.2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F<sup>2</sup> полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR<sub>2</sub> = 0.099 по 1761 отражениям (R<sub>1</sub> = 0.044 по 988 отражениям с F > 4σ(F), S = 0.97). Код ССДС регистрации данных РСА в Кембриджском центре кристаллографических данных 885614.

***N*-Хлор-*N*-метокси-*N*,*N*'-диметилмочевина (10)** получена согласно [15].

***N*-трет-Бутилокси-*N*-метокси-*N*,*N*'-диметилмочевина (15).** К раствору раствор 0,3786 г (2,486 ммоль) *N*-хлор-*N*-метокси-*N*,*N*'-диметилмочевины **10** в 10,5 мл *tert*-BuOH и 1 мл Et<sub>2</sub>O при перемешивании и 20 °С прибавили раствор 0,631 г (2,859 ммоль) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag в смеси 3 мл *tert*-BuOH и 1 мл Et<sub>2</sub>O, реакционную смесь перемешивали 30 мин., выдерживали при 20 °С в течение 20 ч. Затем отфильтровали осадок AgCl, промыли его 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. К объединенному фильтрату прибавили 0,246 г (3,00 ммоль) AcONa, упарили его вакууме 5 мм рт.ст., остаток обработали 4 мл MeOH при 5 °С. Упарили реакционную смесь в

вакууме 15 мм рт. ст., остаток проэкстрагировали 18 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , отфильтровали  $\text{MgSO}_4$ , промыли 5 мл мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Объединенный фильтрат упарили в вакууме 20 мм рт.ст., остаток сушили в вакууме 5 мм рт. ст. Остаток проэкстрагировали 20 мл  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ . Экстракт профильтровали через плотный фильтр и упарили в вакууме 30 мм рт. ст., остаток выдерживали при 5 мм рт. ст. Получено 0,071 г (15,0 %) *N-трет*-бутилокси-*N*-метокси-*N',N'*-диметилмочевины **15**, бесцветная жидкость,  $n_D^{27}$  1,4420. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,30(с, 9H,  $\text{NOCMe}_3$ ), 3,00 (д,  $\text{Me}_2\text{N}$ ,  $J_{\text{gem}} = 8,0$  Гц), 3,69 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ). Масс-спектр (FAB,  $\text{K}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}$ (%)): 229  $[\text{M}+\text{K}]^+$  (8.5), 57 *tert*- $\text{Bu}^+$  (100). Найдено, %: N 14,69.  $\text{C}_8\text{H}_{184}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: N: 14,72.

***N*-Метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина** получена из  $\text{MeONH}_2$  и 4-нитрофенилизоцианата в бензоле по стандартной методике, бледно-желтоватые кристаллы, т.пл. 145 – 147 °С, лит. т.пл. 152°С [22]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 3,65 (с, 3H,  $\text{OMe}$ ), 7,89 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,6$  Гц), 8,19 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,6$  Гц), 9,58 (уш. с, 1H, NH), 9,97 (уш. с, 1H, NHО). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3224 (NH), 3215 (NH), 1664 (C=O). 1510 ( $\text{NO}_2$ ), 1344 ( $\text{NO}_2$ ).

***N*-Хлор-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (16)** получена согласно [22] хлорированием *tert*- $\text{BuOCl}$  *N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , желтовато-белые кристаллы, т.пл. 98 - 102°С ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,96 с (3H,  $\text{OMe}$ ), 7,71 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц), 8,22 уш. с (1H, NH), 8,26 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}$ (%)): 248  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (15); 246  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (40); 119 (100). Код ССДС регистрации данных PCA в Кембриджском центре кристаллографических данных 870254.

***N,N*-Диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (17)** К раствору 0,099 г (0,403 ммоль) *N*-хлор-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины **16** в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при -27°С прибавили раствор 0,107 г (0,484 ммоль)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  в 5 мл .  $\text{MeOH}$ . Выпал осадок  $\text{AgCl}$ . Реакционную смесь нагрели до 8°С в течение 16 ч, затем добавили 0,082 (1,000 ммоль)  $\text{AcONa}$ , удалили метанол вакууме, остаток экстрагировали 15 мл  $\text{PhH}$ .  $\text{PhH}$ -Экстракт упарили в вакууме. Получено 0,091 г (93 %) *N,N*-диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина **17**, бледно-желтые кристаллы, т.пл. 81 - 83°С ( $\text{PhH}$  –  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,97 (с, 3H,  $\text{N}(\text{OMe})_2$ ), 7,72 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц), 8,18 (уш. с, 1H, NH), 8,26 д (2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 62,23 ( $\text{OMe}$ ), 118,75 [C(2), C(6)], 124,84[C(3), C(5)], 142,25[C(1)], 143,86 [C(4)], 156,24 [NHС(O)]. Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}$ (%)): 242  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (82); 210  $[\text{M}+\text{H}-\text{MeOH}]^+$  (100). Найдено (%): C 44,79; H 4,83; N 17,25.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ . Вычислено (%): C 44,82; H 4,60; N 17,42.

***N*-Бензилокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина.** К раствору 1,307 г (10,607 ммоль)  $\text{PhCH}_2\text{ONH}_2$  прибавили профильтрованный раствор 1,577г (9,609 ммоль) свежеевозогнанного 4-нитрофенилизоцианата в 12 абс. бензола, выдерживали реакционную смесь 6 суток при 20°С, затем отфильтровали выпавший осадок, промыли 11 мл бензола, 10 мл гексана. Получено 2,418 г (87,6 %) *N*-бензилокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины, светло-желтые кристаллы, т.пл. 136 – 138 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 4,86 (с, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7,34 – 7,42 (м, 3H, Ph), 7,47 – 7,49 (м, 2H, Ph), 7,83 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц), 8,19 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц);

9,48 (с 1H, NH), 9,93 (с, 1H, NHО). Найдено, %: N 14,72. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: N 14,63.

***N*-Хлор-*N*-бензилокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (18a)** и ***N*-бензилокси-*N*-метокси-*N'*-4'-нитрофенилмочевина (19a)**. К раствору 0,126 г (0,438 ммоль) *N*-бензилокси-*N'*-4'-нитрофенилмочевины в 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при -20°С прибавили 0,637 г (5,867 ммоль) *tert*-BuOCl в 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, выдерживали 5 мин при -20°С, 5 ч при 4°С, затем упарили в вакууме (20 мм рт. ст., 5 мм. рт. ст.). Получили *N*-хлор-*N*-бензилокси-*N'*-4-нитрофенилмочевину **18a**, желтые кристаллы с т.пл. (с разл.) 89 - 91°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 5,10 (с, 2H, NOCH<sub>2</sub>), 7,44 – 7,52 (м, 5H, Ph), 7,48 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 9,0 Гц), 7,87 (уш. с, 1H, NH), 8,18 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 9,0 Гц). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, *m/z*, I<sub>отн.</sub>, (%)): 324 [M+H]<sup>+</sup> (11), 322 [M+H]<sup>+</sup> (28), 91 Вn<sup>+</sup> (100). Полученную *N*-хлор-*N*-бензилокси-*N'*-4'-нитрофенилмочевину **18a** при - 35°С растворили в 3 мл абс. MeOH, и быстро прибавили раствор 0,106 г (0,482 ммоль) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag в 2,5 мл MeOH. За 20 ч подняли температуру реакционной смеси до 16°С, отфильтровали осадок AgCl, промыли 5 мл MeOH, к фильтрату прибавили раствор 0,08 г AcONa в 4 мл MeOH. Выдерживали реакционную смесь 2 ч при 16°С, затем упарили в вакууме. Остаток проэкстрагировали 15 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, экстракт сушили MgSO<sub>4</sub>, затем упарили в вакууме. Получено 0,138 г (99 %) *N*-бензилокси-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины **19a**, вязкое желтоватое масло, со временем застывающее после длительного хранения при 5°С в бледно-желтое твердое вещество с т.пл. 65 - 67 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 3,85 (с, 3H, NOMe), 5,12 (с, 2H, NOCH<sub>2</sub>), 7,40 – 7,50 (м, 5H, Ph), 7,56 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц), 7,96 (уш. с, 1H, NH), 8,20 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц). ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3313 (NH), 1700 (C=O), 1580 (NO<sub>2</sub>), 1332 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, *m/z*, I<sub>отн.</sub>, (%)): 318 [M+H]<sup>+</sup> (14), 91 Вn<sup>+</sup> (100). Найдено (%): С 56,58, Н 4,72, N 13,02. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено (%): С 56,78, Н 4,77, N 13,24.

Аналогично *N*-хлор-*N*-бензилокси-*N'*-4'-нитрофенилмочевине **18a** получены:

***N*-Хлор-*N*-изо-амилокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (18b)**, выход 94%, бесцветные кристаллы, т.пл. 88 - 89°С(с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,00 (д, 6H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц), 1,67 (к, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц), 1,74 (нонет, 1H, CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz), 4,19 (т, 2H, NOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,6 Гц), 7,69 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц), 8,26 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц), 8,28 (уш. с, 1H, NH). Найдено (%): Cl 11,65. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl. Вычислено (%): Cl 11,75.

***N*-Хлор-*N*-этокси-*N'*-4-бромфенилмочевина (18d)**, выход 89 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 75 – 75,5°С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,40 (т, 3H, OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 6,9 Гц), 4,20 (к, 2H, OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J = 6,9 Гц), 7,41 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>2,6</sup>, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц), 7,48 (д, 2H, H<sub>C6H4</sub><sup>3,5</sup>, <sup>3</sup>J = 9,3 Гц), 7,95 (уш. с, 1 H, NH). Масс-спектр (EI, *m/z* I<sub>отн.</sub>, (%)): 296 M<sup>+</sup> (2), 294 M<sup>+</sup> (8), 292 M<sup>+</sup> (6), 61(100). Масс-спектр (FAB, H<sup>+</sup>, *m/z*, I<sub>отн.</sub>, (%)): 297 [M+H]<sup>+</sup> (7), 295 [M+H]<sup>+</sup> (29), 293 [M+H]<sup>+</sup> (23), 259(100). Найдено (%): С, 36,50, Н, 3,62. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BrCl. Вычислено (%): С 36,83, Н 3,43.

***N*-Хлор-*N*-этокси-*N'*-4-хлорфенилмочевина (18с)** получена согласно [17].

Аналогично *N*-бензилокси-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевине **19a** получены:

***N*-изо-Амилокси-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (19b)**, выход 91 %, бледно-желтое вязкое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,00 (д, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J = 6,6$  Гц), 1,67 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $^3J = 6,6$  Гц), 1,78 (нонет, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHMe}_2$ ,  $^3J = 6,6$  Гц), 3,94 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ), 4,19 (т, 2H,  $\text{NOCH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J = 6,6$  Гц), 7,71 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц), 8,18 (уш. с, 1H, NH), 8,26 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн}}$ , (%)): 336  $[\text{M}+\text{K}]^+$  (81), 298  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (16), 71 (100). Найдено, (%): C 52,31, H 6,68, N 14,03.  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$ . Вычислено, (%): C 52,52, H 6,44, N 14,13.

***N*-Метокси-*N*-этоксид-*N'*-4-хлорфенилмочевина (19c)**, выход 62 %, желтоватое вязкое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,37 (т, 3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 3,90 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ), 4,18 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 7,30 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц), 7,46 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,3$  Гц), 7,90 (уш. с, 1H, NH). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн}}$ , (%)): 247  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (5), 245  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (13), 215  $[\text{M}-\text{MeO}]^+$  (40), 213  $[\text{M}-\text{MeO}]^+$  (100), 201 (8), 199 (33), 156 (18), 154 (37). Найдено (%): N 11,40.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ . Вычислено, (%): N 11,45.

***N*-Метокси-*N*-этоксид-*N'*-4-бромфенилмочевина (19d)**, выход 92 %, желтоватое вязкое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,39 (т, 3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 3,92 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ), 4,21 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 7,43 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц), 7,48 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$ ,  $^3J = 9,0$  Гц), 7,91 (уш. с, 1H, NH). Найдено, (%): N 9,78.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}$ . Вычислено, (%): N 9,69.

***N*-Этоксид-*N'*-2-нитрофенилмочевина** получена из орто-нитрофенилизоцианата и  $\text{EtONH}_2$  с выходом 93 % по стандартной методике, аналогичной ярко желтые кристаллы, т.пл. 141 - 142°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 1,28 (т, 3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,0$  Гц), 3,93 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,0$  Гц), 7,25 (т.д., 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^4$ ,  $^3J = 7,95$  Гц,  $^4J = 1,2$  Гц); 7,75 т.д. (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^5$ ,  $^3J = 7,95$  Гц,  $^4J = 1,2$  Гц); 8,18 д.д. (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^6$ ,  $^3J = 8,7$  Гц,  $^4J = 1,2$  Гц), 8,49 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^3$ ,  $^3J = 8,7$  Гц), 10,21 (с, 1H, NH), 10,35 (с, 1H,  $\text{NH}_2$ ). Найдено, (%): N 18,50.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ . Вычислено, (%): N 18,66.

***N*-Хлор-*N*-этоксид-*N'*-2-нитрофенилмочевина (20)** получена хлорированием *tert*-BuOCl *N*-этоксид-*N'*-2-нитрофенилмочевины с последующим промывом реакционной смеси гексаном, желтые кристаллы, т.пл. (с разл.) 65 - 66°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,48 (т, 3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 4,27 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7,2$  Гц), 7,29 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^4$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 7,74 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^5$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 8,30 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^6$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 8,74 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^3$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 11,41 (уш. с, 1H, NH).

***N*-Метокси-*N*-этоксид-*N'*-2-нитрофенилмочевина (21)** получена из *N*-хлор-*N*-этоксид-*N'*-2-нитрофенилмочевины **20** по методике, аналогичной методике получения мочевины **17** и **19**, с выходом 98 %, вязкая светло-желтая жидкость,  $n_D^{21}$  1.5641, при длительном хранении застывающая в желтые кристаллы. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,45 (т, 3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 6,9$  Гц), 3,96 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ), 4,25 (к, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 6,9$  Гц), 7,23 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^4$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 7,71 (т, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^5$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 8,28 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^6$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 8,76 (д, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^3$ ,  $^3J = 8,4$  Гц), 11,19 (уш. с, 1H, NH). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3330 (NH), 1749 (C=O), 1510 ( $\text{NO}_2$ ), 1340 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн}}$ , (%)): 256  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (17), 224  $[\text{M}+\text{H}-\text{MeOH}]^+$  (100). Найдено, (%): N 16,32.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ . Вычислено, (%): N 16,46.

**Выводы:** Таким образом, алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин, *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин и *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии трифторацетата серебра позволяет синтезировать труднодоступные и стерически затрудненные *N,N*-диалкоксимочевины, *N,N*-диалкокси-*N'*-арилмочевины и *N,N*-диалкоксикарбаматы, соответственно.

**Список литературы:** 1. Штамбург В. Г., Рудченко В. Ф., Насибов Ш. С., Червин И. И., Костяновский Р. Г. / *N*-Хлор-*N*-метоксиуретилан // Изв. АН. СССР. Сер. хим.- 1981. - № 2. - С. 449 - 452. 2. Штамбург В. Г., Плешкова А. П., Сердюк В. Н., Ивонин С. П. / *N*-Ацетокси-*N*-метоксиуретилан // Журн. орган. хим. - 1999. - Т.35, № 7. - С.1120. 3. Штамбург В.Г., Гринев В. М., Клоц Е. А., Цыганков А. В. / Метанолиз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. - 2005. - Вип. 11. - С. 104 - 109. 4. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Плешкова А. П. / Нуклеофильное замещение у азота в *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматах, *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматах и *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевинах // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. - 2000. - Вип. 5. - С. 13 - 27. 5. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Плешкова А. П., Ивонин С. П. / Образование *N*-ацилокси-*N*-алкоксикарбаматов и *N,N*-диалкоксикарбаматов при нуклеофильном замещении хлора в *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматах // Укр. хим. журн. - 2001. - Т. 67, № 12. - С.94 - 97. 6. 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. Сер. хим. - 2003. - № 10. - С. 2132 - 2140. 7. Штамбург В. Г., Цыганков А. В., Плешкова А. П. / Синтез *N,N*-диалкоксикарбаматов и *NH*-*N,N*-диалкоксиаминов // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. - 2007. - Вип. 13. - С. 75 - 85. 8. Shtamburg V. G., Tsygankov A. V., Gerasimenko M. V., Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Mazepa A. V., Kostyanovsky R. G. / New approach to *N,N*-dialkoxy-*N'*-arylureas and *N,N*-dialkoxy carbamates // Mendeleev Commun. - 2011. - V. 21, N1. - P. 50 - 52. 9. Glover S. A. / Anomeric Amides - Structure, Properties and Reactivity. // Tetrahedron. - 1998.- Vol. 54, № 26. - P. 7229-727. 10. S. A. Glover, A. Goosen, C. W. McClelland, and J.L. Schoonraad / *N*-Alkoxy-*N*-acylnitrenium Ions as Possible Intermediates in Intramolecular Aromatic Substitution: Novel Formation *N*-Acyl-3,4-dihydro-1*H*-2,1-benzoxazines and *N*-Acyl-4,5-dihydro-1*H*,3*H*-2,1-benzoazepines // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I - 1984, N 10. - P.2255 - 2260. 11. S.A. Glover, A. Goosen, C.W. McClelland, and J.L. Schoonraad / *N*-Alkoxy-*N*-acylnitrenium Ions in Intramolecular Aromatic Addition Reactions // Tetrahedron - 1987.- Vol. 43, N 11. - P. 2577 - 2592. 12. S.A. Glover, C. A. Rowbottom, A. P. Scott/ Alkoxy nitrenium Ion Cyclizations: Evidence for Different Mechanisms in the Formation of Benzoxazines and Benzoazepines // Tetrahedron - 1990. - Vol. 46, N 20. - P. 7247 - 7262. 13. Y. Kikugawa, and M. Kawase / Electrophilic Aromatic Substitution with Nitrenium Ion Generated *N*-Chloro-*N*-methoxyamides // J. Am. Chem. Soc. - 1984. - Vol. 106, 19.- P. 5728 - 5729. 14. M. Kawase, T. Kitamura, and Y. Kikugawa / Electrophilic Aromatic Substitution with *N*-Methoxy-*N*-acylnitrenium Ions Generated from *N*-Chloro-*N*-methoxyamides: Syntheses of Nitrogen Heterocyclic Compounds Bearing a *N*-Methoxyamide Group // J. Org. Chem.- 1989. - Vol. 54, N 14. - P. 3394 - 3403. 15. 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. 16. Штамбург В. Г., Дмитренко А. А., Плешкова А. П., Притыкин Л. М. / Получение  $\alpha,\omega$ -ди(*N*-алкокси-*N'*,*N'*-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов алкоголизом  $\alpha,\omega$ -ди(*N*-хлор-*N'*,*N'*-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов // Журн. орган. хим. - 1993. - Т.29, вып. 3. - С.1762 - 1771. 17. 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. 18. В.Г. Штамбург, С. В. Кравченко, А. В. Цыганков, О. В. Шишкин, Р. И.Зубатюк, А. В. Мазепа, И. М. Ракипов, Д. А. Олэфир, Е. А. Клоц / *N*-Хлор-*N*-алкоксимочевины как новая разновидность «аномерных» амидов. Влияние природы *N'*-заместителя на реакционную способность *N*-хлор-*N*-

алкоксиаминогруппы // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. – 2006. – Вип. 12. – С. 68 – 76. **19.** Штамбург В. Г., Пleshкова А. П., Сердюк В. Н., Ивонин С. П. /N-Ацилокси-N-алкоксимочевины // Журн. орган. хим. – 1999. – Т.29, вып. 10. – С.1578 – 1579. **20.** Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Штамбург В. Г., Ивонин С. П. / Получение и алкоголиз N-ацилокси-N-алкоксимочевин // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 7. – С. 49 – 55. **21.** 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. **22.** Perronnet J., Demoute J. P. / Approach to the 1-methoxy-2-benzimidazolinones // Gazz. Chim. Ital. -1982/ - Vol. 112. – P/507-511. **23.** Romero A. G., Darlington W. H., McMillan M.W. / Synthesis of the Selective D<sub>2</sub> Receptor Agonist PNU-95666E from d-Phenylalanine Using a Sequential Cyclization Strategy // J. Org. Chem. – 1997/ - V.62. –P/6582-6587. **24.** Sheldrick G. M. / A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – V.64. - P. 112-122.

УДК 547.495:547.93

**Зручний метод синтезу N,N-диалкоксикарбаматів и N,N-диалкоксисечовин / Штамбург В. Г., Штамбург В. В., Герасіменко М. В., Мазепа О. В., Шишкін О. В., Зубатюк Р. І., Кравченко С. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950) . С. 96 - 113.**

Запропонований новий метод синтезу труднодоступних та стерично затруднених N,N-диалкоксикарбаматів и N,N-диалкоксисечовин алкоголізом N-хлор-N-алкоксикарбаматів та N-хлор-N-алкоксисечовин, відповідно, у присутності трифторацетату Аргентуму. Іл.: 16. Бібліогр.: 24 назв.

**Ключові слова:** N,N-диалкоксикарбамати, N,N-диалкоксисечовини, N-хлор-N-алкоксикарбамати, N-хлор-N-алкоксисечовини, трифторацетату Аргентуму.

UDC 547.495:547.93

**The new synthesis method of N,N-dialkoxycarbamates and N,N-dialkoxyureas / Shtamburg V., Shtamburg V., Gerasimenko M., Mazepa A., Shishkin O., Zubatyuk R., Kravchenko S. // Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue : New decisions of modern technologies. – Kharkiv: NTU “KhPI”. – 2012. – №44(950), P. 96 - 113.**

The new synthesis method of hard-to-reach and sterically hindered N,N-dialkoxycarbamates and N,N-dialkoxyureas by alcoholysis N-chloro-N-alkoxycarbamates and N-chloro-N-alkoxyureas respectively in the presence of argentums trifluoroacetate has been proposed. Im.: 16; Bibliogr.: 24

**Keywords:** N,N-dialkoxycarbamates, N,N-dialkoxyureas, N-chloro-N-alkoxycarbamates, N-chloro-N-alkoxyureas, argentums trifluoroacetate.

Надійшла до редакції 31.07.2012

**УДК 666.29.022:546.74**

**А. А. ЮРЧЕНКО**, аспір., НТУ «ХПІ», Харків;

**А. Н. БУТЕНКО**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Харків

## **КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ**

В статье приведены основные методы переработки никельсодержащего сырья. Рассмотрены достоинства гидрометаллургических способов извлечения никеля из вторичного сырья, в частности железо-никелевых аккумуляторов. Рассчитаны основные кинетические характеристики данного процесса. Из.: 2. Библиогр.: 9 назв.

© А.А. ЮРЧЕНКО, А.Н. БУТЕНКО, 2012