

В. Г. ШТАМБУРГ, А. В. ЦЫГАНКОВ, О. В. ШИШКИН, Р. И. ЗУБАТЮК, А. В. МАЗЕПА,
М. В. ГЕРАСИМЕНКО, С. В. КРАВЧЕНКО

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА N-ХЛОР-N-МЕТОКСИ-N'-4-НИТРОФЕНИЛМОЧЕВИНЫ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Государственная летная академия Украины, г. Кировоград
ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков
Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса
ГВУЗ «Днепропетровский государственный аграрный университет»

N-Хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (IV) в кристалле существует в шести формах, отличающихся степенью пирамидальности атома азота геминальной системы O-N-Cl. Под действием ацетата натрия N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (IV) циклизуется в 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-он (VII), а при метанолизе в присутствии трифторацетата серебра образует N,N-диметокси-N'-4-нитрофенилмочевину (VIII), в которой атом азота геминальной системы O-N-O обладает высокой степенью пирамидальности.

N-Хлор-N-алкоксимочевина относятся к «аномерным амидам» [1–4] и, в частности, к «деформированным» мочевинам [5–8], то есть к амидам, в которых, вследствие действия орбитального взаимодействия (аномерного эффекта) $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma_{N-Cl}^*$, наблюдается существенное удлинение связи N-Cl и укорочение связи N-O(Alk), а амидный атом азота обладает высокой степенью пирамидальности [1,5–9]. Строение незамещенных N-хлор-N-алкоксимочевин изучено на примерах N-хлор-N-метоксимочевина (I) и N-хлор-N-этоксимочевина (II) [6,8–10], строение N-хлор-N-алокси-N'-арилмочевин — на примере N-хлор-N-2-метоксикарбонилпропил-2-окси-N'-4'-нитрофенилмочевина (III) [6], обладающей весьма разветвленной N-алкоксигруппой.

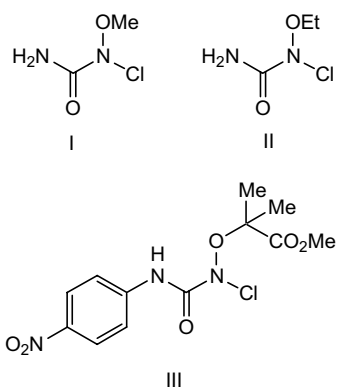


Схема 1

Строение N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (IV), полученной селективным хлорированием NH-N-метокси-N'-4-нитрофенил-

мочевина [11] (схема 2), долгое время оставалось неисследованным. Поэтому актуальным являлось изучение особенностей строения N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (IV) и обусловленных им химических свойств, поскольку соединение (IV) является ближайшим аналогом незамещенной N-хлор-N-метоксимочевина (I), отличаясь только наличием арильного заместителя у второго атома азота.

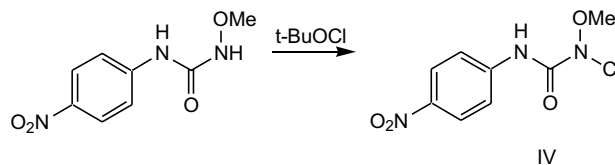


Схема 2

Исследование структуры N-хлор-N-этоксимочевина (II) (схема 1) методом электронной дифракции показало, что в кристалле данное соединение существует в виде двух изомеров, IIА и IIВ, отличающихся степенью пирамидальности атома азота геминальной системы O-N-Cl и длинами некоторых связей [10]. Это первый описанный случай такого рода изомерии. Для N-хлор-N-метоксимочевина (I) подобного явления не наблюдается [6]. Второй случай существования N-алкоксимочевина в кристалле в двух формах, отличающихся степенью пирамидальности атома азота, был установлен для N-бензилокси-N-[(бензоил)-(гидрокси)метил]-N'-2-бромфенилмочевина (V) (схема 3) [12]. Интересно, что для ближайшего аналога данного соединения, N-этокси-N-[(бензоил)-(гидрокси)метил]-N'-2-бромфенилмочевина (VI) (схема 3), данного вида изомерии не наблю-

дается [13]. В целях изучения влияния природы заместителей у атомов азота N-хлор-N-алкоксимочевин на степень пирамидальности атома азота в геминальной системе O–N–Cl и дестабилизацию связи N»Cl вследствие действия аномального эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma_{N-Cl}^*$ нами было проведено исследование строения N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевины (IV).

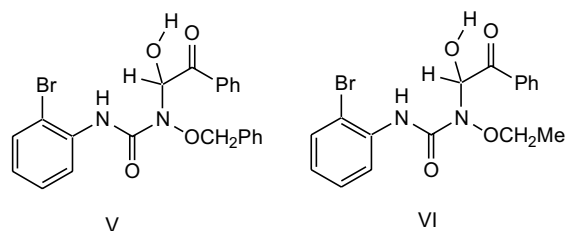


Схема 3

N-Хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (IV) была синтезирована нами по известной методике [11], выращены ее кристаллы, и их структура исследована методом РСА (рис. 1, табл. 1–4).

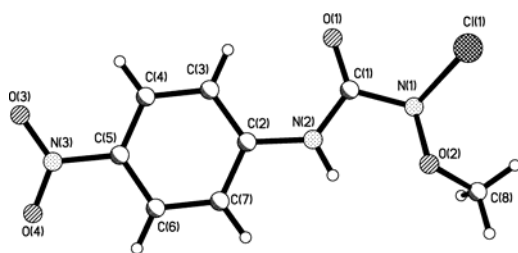


Рис. 1. Строение N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевины (IV)

Согласно данным РСА, в независимой части элементарной ячейки содержатся шесть молекул соединения (IV) (A–F), которые отличаются степенью пирамидальности атома азота геминальной системы O–N–Cl. Молекулы E и F разупорядочены по двум положениям 1 и 2 вследствие инверсии атома азота N(1) с относительными заселенностями 60:40%. Атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Сумма валентных углов ($\sum\beta$), центрированных на атоме N(1), составляет 329,3(7)–332,4(7)⁰ в разупорядоченных молекулах A–D и 326,6(2)–335,9(1)⁰ в разупорядоченных молекулах E и F, отклонения атома N(1) от плоскости связанных с ним атомов (h_N) составляет 0,469(4)–0,497(4) Å в молекулах A–D и 0,438(7)–0,518(1) Å в молекулах E и F (табл. 3).

Неподеленная пара электронов (НЭП) атома N(1) ориентирована практически перпендикулярно карбамоильному фрагменту (абсолютные значения торсионных углов $L_p(N1)–N(1)–C(1)–N(2)$ составляют 92–99⁰ в молекулах A–D и 67–84⁰ в молекулах E–F, где $L_p(N1)$ – идеализированное положение НЭП атома N(1)). Данная ориентация НЭП атома N(1), кроме p–π сопряжения, дополнительно стабилизируется образованием внутримолекулярной водородной связи N(2)–H...O(2) (в молекулах A–D: H...O 2,04–2,10 Å, N–H...O 109–112⁰; в молекулах E–F: H...O 2,12–2,34 Å, N–H...O 100–108⁰).

Метоксигруппа имеет sc-ориентацию относительно НЭП атома N(1) (абсолютные значения

Таблица 1

Длины связей (Е) в молекуле N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевины (IV) согласно данным РСА

Связь	Длина связи в (Å)					
	A	B	C	D	E	F
Cl(1)–N(1)	1,741(3)	1,751(3)	1,746(3)	1,746(3)	1,740(4)(1) 1,741(5)(2)	1,742(5)(1) 1,743(4)(2)
O(1)–C(1)	1,203(4)	1,204(4)	1,209(4)	1,209(4)	1,208(4)	1,208(4)(1) 1,213(5)(2)
O(2)–N(1)	1,389(4)	1,401(4)	1,398(4)	1,397(4)	1,396(4)(1) 1,395(5)(2)	1,396(4)(1) 1,396(5)(2)
O(2)–C(8)	1,428(5)	1,440(4)	1,434(5)	1,438(4)	1,431(4)(1) 1,423(4)(2)	1,455(4)(1) 1,431(5)(2)
O(3)–N(3)	1,225(4)	1,212(4)	1,217(4)	1,226(4)	1,226(4)	1,216(4)
O(4)–N(3)	1,224(4)	1,223(4)	1,222(4)	1,225(4)	1,224(3)	1,223(4)
N(1)–C(1)	1,446(5)	1,443(4)	1,440(5)	1,445(5)	1,445(4)(1) 1,447(5)(2)	1,442(4)(1) 1,445(5)(2)
N(2)–C(1)	1,347(5)	1,350(4)	1,340(5)	1,343(4)	1,342(4)	1,341(4)(1) 1,350(5)(2)
N(2)–C(2)	1,411(5)	1,398(4)	1,407(5)	1,400(4)	1,407(4)	1,409(5)
N(3)–C(5)	1,459(5)	1,468(4)	1,467(5)	1,459(4)	1,458(4)	1,467(5)
C(2)–C(3)	1,386(5)	1,386(5)	1,392(5)	1,396(4)	1,381(5)	1,400(5)
C(2)–C(7)	1,391(5)	1,395(5)	1,383(5)	1,386(5)	1,405(5)	1,398(5)
C(3)–C(4)	1,381(5)	1,379(5)	1,378(5)	1,377(5)	1,383(5)	1,365(6)
C(4)–C(5)	1,375(5)	1,375(5)	1,379(5)	1,395(5)	1,372(5)	1,375(5)
C(5)–C(6)	1,385(5)	1,379(5)	1,379(6)	1,382(5)	1,379(5)	1,398(5)
C(6)–C(7)	1,378(5)	1,372(5)	1,372(6)	1,374(5)	1,364(5)	1,359(5)

Валентные углы (град.) в молекуле N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевины (IV) согласно данным РСА

Угол	Величина в град.					
	A	B	C	D	E	F
N(1)–O(2)–C(8)	109,3(3)	107,5(3)	109,5(3)	109,2(3)	111,0(4)(1) 109,8(5)(2)	107,9(4) (1) 105,6(6)(2)
O(2)–N(1)–C(1)	110,9(3)	111,0(3)	110,7(3)	110,2(3)	106,2(4)(1) 109,3(5)(2)	110,8(4)(1) 109,9(7)(2)
O(2)–N(1)–Cl(1)	109,7(2)	109,6(2)	109,7(2)	109,3(2)	111,6(4)(1) 112,2(5)(2)	113,4(4)(1) 107,8(5)(2)
C(1)–N(1)–Cl(1)	111,8(2)	109,6(2)	110,7(2)	109,8(2)	110,6(3)(1) 110,5(4)(2)	111,7(3)(1) 108,9(5)(2)
C(1)–N(2)–C(2)	128,1(3)	126,3(3)	126,8(3)	127,2(3)	124,6(3)	124,3(4)(1) 127,4(4)(2)
O(4)–N(3)–O(3)	123,6(3)	123,3(3)	122,9(4)	123,3(3)	122,8(3)	123,7(3)
O(4)–N(3)–C(5)	118,0(3)	118,3(3)	118,0(4)	118,1(3)	118,4(3)	118,1(3)
O(3)–N(3)–C(5)	118,4(3)	118,3(3)	119,1(3)	118,6(3)	118,7(3)	118,2(3)
O(1)–C(1)–N(2)	126,8(4)	127,0(3)	127,3(4)	127,8(3)	126,3(3)	127,8(5)(1) 127,9(8)(2)
O(1)–C(1)–N(1)	120,7(3)	119,5(3)	119,3(3)	118,9(3)	121,8(3)(1) 122,9(3)(2)	120,4(5)(1) 117,0(6)(2)
N(2)–C(1)–N(1)	112,3(3)	113,3(3)	113,1(3)	113,2(3)	111,0(3)(1) 109,7(3)(2)	111,6(4)(1) 115,0(5)(2)
C(3)–C(2)–C(7)	120,1(3)	119,7(3)	120,3(4)	120,4(3)	119,7(3)	119,1(4)
C(3)–C(2)–N(2)	123,2(3)	123,4(3)	123,6(3)	123,3(3)	122,9(3)	122,8(3)
C(7)–C(2)–N(2)	116,7(3)	116,9(3)	116,1(3)	116,3(3)	117,3(3)	118,0(3)
C(4)–C(3)–C(2)	119,3(3)	119,8(3)	119,2(4)	119,7(3)	120,0(3)	120,1(4)
C(5)–C(4)–C(3)	119,8(3)	119,5(3)	119,3(4)	119,0(3)	119,1(3)	120,1(4)
C(4)–C(5)–C(6)	121,8(4)	121,6(3)	122,0(4)	121,4(3)	121,9(3)	120,7(4)
C(4)–C(5)–N(3)	119,3(3)	119,3(3)	118,7(4)	119,4(3)	118,2(3)	119,5(3)
C(6)–C(5)–N(3)	118,9(3)	119,1(3)	119,3(3)	119,2(3)	119,9(3)	119,9(3)
C(7)–C(6)–C(5)	118,2(4)	118,9(3)	118,6(4)	119,2(3)	119,2(3)	119,4(4)
C(6)–C(7)–C(2)	120,7(3)	120,4(3)	120,5(4)	120,2(3)	120,1(3)	120,6(3)

Таблица 3

Параметры пирамидальности атома N(1) в N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевине (IV)

	Изомерные формы соединения (IV)							
	A	B	C	D	E1	E2	F1	F2
$\Sigma\beta$, град.	332,4(3)	330,2(3)	331,1(3)	329,3(3)	328,4(4)	332,0(5)	335,9(1)	326,6(2)
h_N , Å	0,469(4)	0,490(4)	0,481(4)	0,497(4)	0,505(7)	0,474(9)	0,438(7)	0,518(1)

торсионных углов $L_p(N1)–N(1)–O(2)–C(8)$ 31–36° в молекулах A–D и 28–37° в молекулах E–F).

Во всех молекулах карбамоильный фрагмент плоский (абсолютные значения торсионных углов O(1)–C(1)–N(2)–C(2) 0,9(6)–5,4(6)°). В молекулах A–D и в положении 1 молекулы F бензольное кольцо лежит практически в этой плоскости (абсолютные значения торсионных углов C(1)–N(2)–N(2)–C(3) 4,2(7)–12,3(6)°, а в молекулах D и F2 немного отклоняются от нее (соответствующие абсолютные значения торсионных углов 27,7(9)–30,8(5)°). Копланарная ориентация этих фрагментов стабилизируется образованием в молекулах A–D и F1 внутримолекулярной водородной связи C3–H...O(1) (H...O 2,14–2,29 Å, C–H...O 120–123°). В молекулах E и F2 это

взаимодействие заметно слабее и может быть классифицировано как аттрактивный контакт (H...O 2,43–2,46 Å, C–H...O 111–114°). Нитрогруппа находится практически в плоскости бензольного кольца (абсолютные значения торсионных углов C(4)–C(5)–N(3)–O(3) 2,7(5)–12,5(5)°).

В N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевине (IV), как и в ее структурных аналогах (I), (II) и (III), наблюдается существенная неэквивалентность связей N(1)–C(1) и N(2)–C(1). Это свидетельствует в пользу того, что sp^3 -гибридизованный атом азота группы Cl–N–O сопрягается со связью C=O карбамоильной группы в меньшей степени, чем sp^2 -гибридизованный атом азота группы NH₂. Данное явление является отличительным признаком «деформированных» мочевины [9].

Связь N—Cl в соединении (IV) так же, как и в ее структурных аналогах (I), (II) и (III), удлинена по сравнению с расчетной длиной связи N—Cl в N-хлорформамиде (1,735 Å) [1] и длинами связи N—Cl в замещенных N-хлор-N-фенилацетамидах (1,71–1,72 Å) [15]. Заметим, что в данных эталонных соединениях амидный атом азота имеет почти плоскую конфигурацию [1,15]. Такое удлинение связи N—Cl в соединении (IV) свидетельствует об ее дестабилизации и возможности нуклеофильного замещения атома хлора [8,9], и обусловлено действием аномерного эффекта $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ [1]. Это также подтверждается уменьшением длины связи N—OMe атома азота N(1) пирамидальной конфигурации (табл. 1, 4) по сравнению с длиной N—OMe в MeNHOMe (1,496 Å) [16].

Дестабилизация связи N—Cl вследствие действия орбитального взаимодействия $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ обуславливает легкость нуклеофильного замещения у атома азота N(1), как путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения, так и путем межмолекулярного нуклеофильного замещения (схема 4).

Под действием раствора ацетата натрия в метаноле или при взаимодействии с ацетатом натрия в среде ацетонитрила N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (IV) циклизуется в 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-он

(VII). Вероятно, генерация под действием ацетата натрия нуклеофильного центра в орто-положении сопровождается внутримолекулярным нуклеофильным замещением, или же оба процесса протекают синхронно (схема 5). Описано образование 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-она (VII) из N-хлор-N-метоксимочевины (IV) под действием NaH [11], но его образование под действием намного более слабого основания, ацетата натрия, не было известно.

Метанолиз соединения N-хлор-N-метоксимочевины (IV) в присутствии трифторацетата серебра приводит к селективному образованию N,N-диметокси-N'-4-нитрофенилмочевины (VIII) (предварительное сообщение [14]). В данном случае нуклеофильное замещение, вероятно, протекает по S_N1 -подобному механизму через генерацию алкоксинитриениевого иона (A), стабилизируемого подачей на N-катионный центр электронной плотности с атома кислорода метоксигруппы [17–19] (схема 6).

Строение полученных соединений (VII), (VIII) доказано с помощью ЯМР 1H спектроскопии и масс-спектрометрии, а для соединения (VIII) также с помощью ЯМР ^{13}C спектроскопии и РСА (рис. 2, табл. 4–6).

В N,N-диметокси-N'-4-нитрофенилмочевине (VIII) атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Отклонение атома

Таблица 4

Некоторые длины связей (Е) в N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевине (IV) и ее структурных аналогах

Соединение	Длина связи в Å			
	N(1)—C(=O)	N(2)—C(=O)	N—Cl	N—O(Alk)
IV	1,440(5)–1,447(5)	1,340(5)–1,350(4)	1,740(4)–1,751(3)	1,389(4)–1,401(4)
I [6]	1,4429(15)	1,3202(16)	1,7563(11)	1,3984(13)
IIA [10]	1,447(1)	1,324(1)	1,757(1)	1,383(1)
IIIB [10]	1,447(1)	1,324(1)	1,670(3)	1,318(7)
III [6]	1,4719(8)	1,3536(8)	1,7572(5)	1,4204(7)
VIII [14]	1,441(3)	1,357(3)	–	1,418(3); 1,412(3)
X [7]	1,438(2)	1,320(3)	–	1,397(2); 1,401(2)

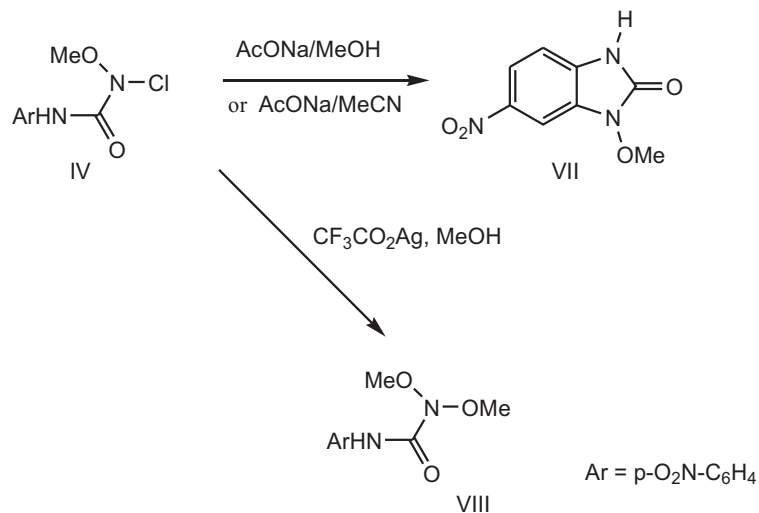
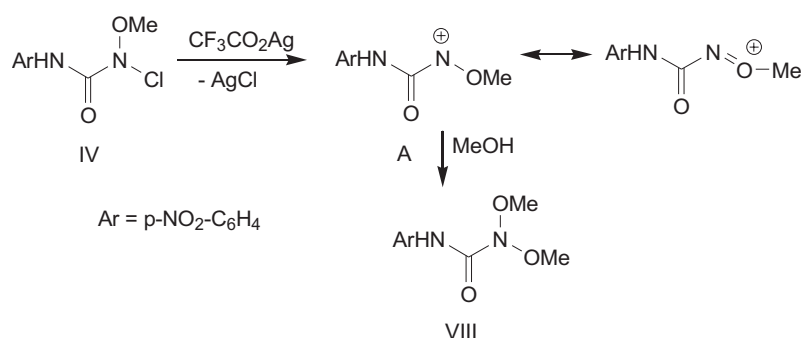
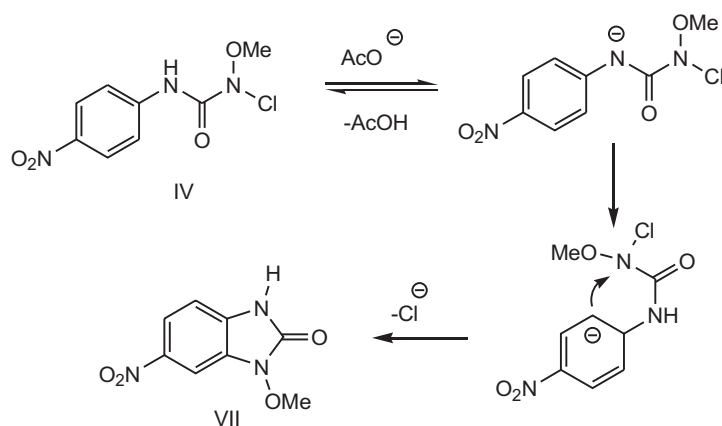


Схема 4



N(1) от плоскости связанных с ним атомов (h_N) составляет $0,508(3)$ Е, сумма валентных углов ($\Sigma\beta$), центрированных на атоме N(1), — $324,0(2)^\circ$. В незамещенной N,N-диметоксимочевине (X) степень пирамидальности атома азота N,N-диметоксигруппы значительно ниже: h_N равно $0,444$ Å, $\Sigma\beta$ составляет $331,8^\circ$ [7]. Таким образом, по степени пирамидальности амидного атома азота N,N-диметокси-N-4-нитрофенилмочевина (VIII) приближается к «самым пирамидальным» ациклическим амидам N-ацилокси-N-алкоксибензамидам С. Гловера ($\Sigma\beta=323,51^\circ$, $h_N=0,513$ Å [3]).

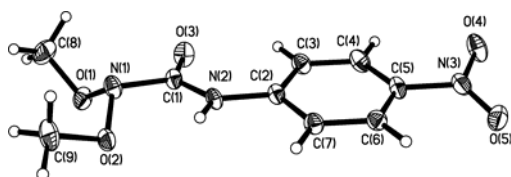


Рис. 2. Структура N,N-диметокси-N'-4-нитрофенилмочевины (VIII)

В соединении (VIII) НЭП атома N(1) расположена практически перпендикулярно плоскости амидного фрагмента (торсионный угол $O(3)-C(1)-N(1)-L_p(N1) = 83,1^\circ$, где $L_p(N1)$ — идеализированное положение НЭП атома N(1)). Две метоксигруппы ориентированы связями C—O в направлении НЭП атома N(1) (торсионные углы $C(8)-O(1)-N(1)-L_p(N1) 7,0^\circ$ и $C(9)-O(2)-N(1)-L_p(N1) 32,7^\circ$). Связи N—ОМе в соединении (VIII) несколько длиннее (табл. 4) со-

ответствующих связей незамещенной N,N-диметоксимочевины [7]. Тем не менее, в соединении (VIII) связи N—ОМе короче, чем в MeNHOMe ($1,496$ Å) [16].

В соединении (VIII) арильный заместитель копланарен карбамоильному фрагменту (торсионный угол $C(3)-C(2)-N(2)-C(1) 5,4(4)^\circ$), а нитрогруппа немного развернута относительно плоскости бензольного цикла (торсионный угол $C(4)-C(5)-N(3)-O(4) 13,4(4)^\circ$). Наблюдаемая конформация молекулы, кроме эффектов сопряжения, стабилизируется также за счет образования внутримолекулярных водородных связей $N(2)-H(2)\cdots O(2)$ ($H\cdots O 2,13$ Å, $N-H\cdots O 108^\circ$) и $C(3)-H(3)\cdots O(3)$ ($H\cdots O 2,24$ Å, $C-H\cdots O 122^\circ$).

В кристалле молекулы (VIII) связаны межмолекулярными водородными связями $N(2)-H(2)\cdots O(4')$ [$-1+x, 0,5-y, -0,5+z$] ($H\cdots O 2,27$ Å, $N-H\cdots O 155^\circ$), а также стеклинг-взаимодействиями между p-системами двух молекул, связанных трансляцией вдоль оси a (центр бензольного кольца находится над серединой связи $C(1)-N(2)$ на расстоянии $3,50$ Å).

Следует отметить значительную неэквивалентность карбамоильных связей N—C(=O) в N,N-диметокси-N'-4-нитрофенилмочевине (VIII) (табл. 4). Аналогичная неэквивалентность связей наблюдается и для незамещенной N,N-диметоксимочевины [7]. Как и в случае N-хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевины (IV), это явление

обусловлено тем, что sp^3 -гибридизованный атом азота O—N—O-группы с пирамидальной конфигурацией сопрягается со связью C=O карбамильной группы в меньшей степени, чем sp^2 -гибридизованный атом азота группы NH₂ планарной конфигурации [1,7,10].

Таблица 5
Длины связей (Е) в N,N-диметокси-N'-4-нитрофенилмочевине (VIII)

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
O(1)–N(1)	1,418(3)	N(2)–C(2)	1,401(3)
O(2)–N(1)	1,412(3)	N(3)–C(5)	1,452(3)
O(1)–C(8)	1,428(3)	C(2)–C(7)	1,380(4)
O(2)–C(9)	1,437(3)	C(2)–C(3)	1,397(3)
O(3)–C(1)	1,204(3)	C(3)–C(4)	1,375(4)
O(4)–N(3)	1,247(3)	C(4)–C(5)	1,365(4)
O(5)–N(3)	1,220(3)	C(5)–C(6)	1,385(4)
N(1)–C(1)	1,441(3)	C(6)–C(7)	1,376(4)
N(2)–C(1)	1,357(3)		

Таблица 6
Валентные углы (град.) в N,N-диметокси-N'-4-нитрофенилмочевине (VIII)

Угол	Град.	Угол	Град.
N(1)–O(1)–C(8)	108,2(2)	N(2)–C(1)–N(1)	113,4(2)
N(1)–O(2)–C(9)	108,5(2)	C(7)–C(2)–C(3)	119,5(2)
O(2)–N(1)–O(1)	106,46(19)	C(7)–C(2)–N(2)	117,5(2)
O(2)–N(1)–C(1)	109,5(2)	C(3)–C(2)–N(2)	123,0(2)
O(1)–N(1)–C(1)	108,0(2)	C(4)–C(3)–C(2)	119,5(3)
C(1)–N(2)–C(2)	127,3(2)	C(5)–C(4)–C(3)	120,2(3)
O(5)–N(3)–O(4)	122,6(2)	C(4)–C(5)–C(6)	121,2(3)
O(5)–N(3)–C(5)	119,6(2)	C(4)–C(5)–N(3)	120,3(3)
O(4)–N(3)–C(5)	117,9(2)	C(6)–C(5)–N(3)	118,6(3)
O(3)–C(1)–N(2)	126,8(2)	C(7)–C(6)–C(5)	118,8(3)
O(3)–C(1)–N(1)	119,6(2)	C(6)–C(7)–C(2)	120,8(3)

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре “Varian VXP-300” (300 МГц, внутренний стандарт – Me₄Si, химические сдвиги в δ-шкале (м.д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в ФАВ режиме (ФАВ). РСА выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре “Xcalibur 3”. MeCN и CH₂Cl₂ абсолютировали кипячением и перегонкой над P₂O₅, метанол абсолютировали кипячением и перегонкой над кальцием.

N-Метокси-N'-4-нитрофенилмочевина получена из метоксиамина и п-нитрофенилизотиоцианата согласно [11], бело-желтоватые кристаллы. T_{пл.} 145–147°C, лит. T_{пл.} 152°C [11]. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO): 3,65 с (3H, OMe), 7,89 д (2H, H_{Ar}^{2,6}, ³J=9,6 Гц); 8,19 д (2H, H_{Ar}^{3,5}, ³J=9,6 Гц); 9,58 уш. с (1H, NH); 9,97 уш. с

(1H, NH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3224 (NH), 3215 (NH), 1664 (C=O); 1510 (NO₂); 1344 (NO₂).

N-Хлор-N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (IV) получена согласно [11] хлорированием N-метокси-N'-4-нитрофенилмочевины трет-бутилгипохлоритом, желтовато-белые кристаллы, T_{пл.} 98–102°C (CH₂Cl₂). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 3,96 с (3H, OMe), 7,71 д (2H, H_{Ar}^{2,6}, ³J=9,3 Гц), 8,22 уш. с (1H, NH), 8,26 д (2H, H_{Ar}^{3,5}, ³J=9,3 Гц). Масс-спектр (ФАВ, H⁺, m/z, I_{отн.}⁺ (%)): 248 [M+H]⁺ (15); 246 [M+H]⁺ (40); 119 (100).

Кристаллы соединения (IV) выращивали из CH₂Cl₂, моноклинные, C₈H₈N₃O₄Cl, при 100 К a=13,0232(6) Å, b=21,0805(7) Å, c=22,4324(11) Å, β=90,573(4)°, V=6158,2(5) Å³, M_r=245,62, Z=24, пространственная группа P2₁/n, d_{выч.}=1,59 г/см³, μ(MoK_α)=0,38 мм⁻¹, F(000)=3024. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 26976 отражений (13934 независимых, R_{int}=0,043) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK_α, графитовый монохроматор, CCD детектор, ω-сканирование, 2θ_{макс}=57,76°).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [20]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с U_{изо}=nU_{эвк} несущего атома (n=1,5 для метильных групп и n=1,2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR₂=0,147 по 13934 отражениям (R₁=0,067 по 8645 отражениям с F>4σ(F), S=1,06). При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей с участием разупорядоченных атомов, которые принимались равными средним длинам соответствующих связей в неразупорядоченных молекулах с точностью 0,005 Å. Также налагались ограничения на равенство компонент тензора анизотропных колебаний вдоль линий связей с участием разупорядоченных атомов с точностью 0,01 Å² и на также на равенство между собой компонент тензора для разупорядоченного атома Cl молекулы F с точностью 0,01 Å².

1-Метокси-6-нитро-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-он (VII)

А. К смеси 0,100 г (1,219 ммоль) ацетата натрия и 5 мл MeCN прибавили раствор 0,0878 г (0,3576 ммоль) N-хлор-N-метоксимочевины (IV) в 6 мл MeCN, реакционную смесь перемешивали при 15–19°C 20 ч, затем отфильтровали белый осадок, промыли 5 мл MeCN, объединенный фильтрат упарили в вакууме. Получено 0,0298 г (39,8%) 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-она (VII), бесцветные кристаллы, T_{пл.} 264–265°C, лит. 266°C [11]. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): 4,070 с (3H, NOME), 7,159

д (1H, N_{Ar}^4 , $^3J=8,4$ Гц), 7,899 д (1H, N_{Ar}^7 , $^4J=2,4$ Гц), 7,983 дд (1H, N_{Ar}^5 , $^3J=8,4$ Гц, $^4J=2,4$ Гц), 11,76 уш. с (1H, NH) Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $(CD_3)_2SO$): 4,035 с (3H, NOMe), 7,200 д (1H, N_{Ar}^4 , $^3J=8,4$ Гц), 7,946 с (1H, N_{Ar}^7), 8,010 д (1H, N_{Ar}^5 , $^3J=8,4$ Гц). Масс-спектр (ФАВ, H^+ , m/z , $I_{отн}^0$ (%)): 210 $[M+H]^+$ (100). Найдено (%): N 19,82. $C_8H_7N_3O_4$. Вычислено (%): N 20,09.

Белый осадок, оставшийся после экстракции MeCN, промыли разбавленной уксусной кислотой, затем водой и сушили в вакууме 2 мм рт.ст. Получено дополнительно 0,0388 г (51,8%) 1-метокси-6-нитробензимидазол-2-она (VII), идентифицированного по спектру ЯМР 1H .

Б. Прибавили 34,7 мг (0,1413 ммоль) N-хлор-N'-метоксимочевин (IV) в растворе 200 мг (2,438 ммоль) ацетата натрия в 4 мл абс. метанола, перемешивали реакционную смесь 2,5 ч при 25°C, затем выдерживали реакционную смесь 8 суток при 6°C. Удалили метанол вакууме 20 мм рт.ст., остаток выдерживали при 5 мм рт.ст. и 30°C, затем проэкстрагировали 15 мл CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -экстракт упарили в вакууме. Получено 12,8 мг (43,3%) 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-она (VII), идентифицированного по спектру ЯМР 1H .

Твердый остаток после CH_2Cl_2 -экстракции высушили на воздухе, промыли на фильтре избытком воды, оставшийся продукт сушили в вакууме 5 мм рт.ст. при 30°C. Дополнительно получено 12,8 мг (41,3%) 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-она (VII).

N,N-Диметокси-N'*γ*-4-нитрофенилмочевина (VIII)

Раствор 0,099 г (0,403 ммоль) N-хлор-N'-метокси-N-4-нитрофенилмочевин (VIII) в 2 мл CH_2Cl_2 при -27°C добавляли к раствору 0,107 г (0,484 ммоль) трифторацетата серебра в 5 мл абс. MeOH, выпадал осадок AgCl. Реакционную смесь медленно нагрели до 8°C в течение 16 ч, затем добавили 0,082 г (1,00 ммоль) AcONa. MeOH упарили в вакууме 20 мм рт.ст., остаток проэкстрагировали 15 мл CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -экстракт упарили в вакууме, остаток проэкстрагировали 15 мл бензола. Бензольный экстракт упарили в вакууме 20 мм рт.ст., остаток выдерживали в вакууме 5 мм рт.ст. Получено 0,091 г (93%) N,N-диметокси-N'*γ*-4-нитрофенилмочевина (VIII), бледно желтые кристаллы, $T_{пл}$ 81–83°C ($PhH-C_6H_{14}$). Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$): 3,97 с (3H, $N(OMe)_2$), 7,72 д (2H, $H_{C_6H_4}^{2,6}$, $^3J=9,3$ Гц); 8,18 уш. с (1H, NH); 8,26 д (2H, $H_{C_6H_4}^{3,5}$, $^3J=9,3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (400 МГц, $CDCl_3$): 62,23 (OMe), 118,75 [C(2), C(6)], 124,84 [C(3), C(5)], 142,25 [C(1)], 143,86 [C(4)], 156,24 [NHCO]. Масс-спектр (ФАВ, H^+ , m/z , $I_{отн}^0$ (%)): 242 $[M+H]^+$ (82); 210 $[M+H-MeOH]^+$ (100). Найдено (%): C 44,79; H 4,83; N 17,25.

$C_9H_{11}N_3O_5$. Вычислено (%): C 44,82; H 4,60; N 17,42.

Кристаллы соединения (VIII) выращивали при -20°C в $CH_2Cl_2-C_6H_{14}$, моноклинные, $C_9H_{11}N_3O_5$, при 100 K $a=4,8371(3)$ Å, $b=16,9591(11)$ Å, $c=12,7986(9)$ Å, $\beta=92,609(7)^\circ$, $V=1048,82(12)$ Å³, $M_r=241,21$, $Z=4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{выч}=1,528$ г/см³, $m(MoK_\alpha)=0,126$ мм⁻¹, $F(000)=504$. Исследованный кристалл представлял собой немероздрический двойник в котором компоненты дают относительные вклады 0,58:0,42 и развернуты на 180° вдоль оси а друг относительно друга. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 9049 отражений (4131 независимых, $R_{int}=0,072$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK $_\alpha$, графитовый монохроматор, CCD детектор, ω -сканирование, $2\theta_{max}=57,74^\circ$).

Структура VIII расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [20]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{изв}=nU_{эвк}$ несущего атома ($n=1,5$ для метильных групп и $n=1,2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2=0,145$ по 4037 отражениям ($R_1=0,059$ по 2316 отражениям с $F>4\sigma(F)$, $S=0,98$). Код ССДС в Кембриджском банке данных 776941.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glover S.A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity // Tetrahedron. – 1998. – Vol.54. – № 26. – P.722-727.
2. N-Acetoxy-N-alkoxyamides – a New Class of Nitrenium Ion Precursors, which are Mutagenic / R.G. Gerdes, S.A. Glover, J.F. ten Have, C.A. Rowbottom // Tetrahedron Lett. – 1989. – Vol.31. – No20. – P.5377-5380.
3. Crystal structures and properties of mutagenic N-acyloxy-N-alkoxyamides – «most pyramidal» acyclic amides / A.-M.E. Gillson, S.A. Glover, D.J. Turner, P. Turner // Org. Biomol. Chem. – 2003. – Vol.1. – No19. – P.3430-3437.
4. SN2 Substitution Reactions at the Amide Nitrogen in the Anomeric Mutagens, N-Acyloxy-N-alkoxyamides / K.T. Cavanagh, S.A. Glover, H.L. Price, R.R. Schumacher // Aust. J. Chem. – 2009. – Vol.62. – P.700-710.
5. Pyramidal Amide Nitrogen in N-Acyloxy-N-alkoxyureas and N-Acyloxy-N-alkoxycarbamates / O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, V.G. Shtamburg, A.V. Tsygankov, E.A. Klots, A.V. Mazepa, R.G. Kostyanovsky // Mendeleev Commun. – 2006. – No4. – P.222-223.
6. N-Chloro-N-alkoxyureas: synthesis, structure and properties / V.G. Shtamburg, O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, S.V. Kravchenko, A.V. Tsygankov, A.V. Mazepa, E.A. Klots,

- R.G. Kostyanovsky // Mendeleev Commun. — 2006. — № 6. — P.323-325.
7. *Synthesis*, structure and properties of N-alkoxy-N-(1-pyridinium)urea salts, N-alkoxy-N-acyloxyureas and N,N-dialkoxycarbamates / V.G. Shtamburg, O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, S.V. Kravchenko, A.V. Tsygankov, V.V. Shtamburg, V.B. Distanov, R.G. Kostyanovsky // Mendeleev Commun. — 2007. — No17. — P.178-180.
8. N-Хлор-N-алкоксимочевины как новая разновидность «аномерных» амидов. Влияние природы N¹-заместителя на реакционную способность N-хлор-N-алкоксиминогруппы / В.Г. Штамбург, С.В. Кравченко, А.В. Цыганков, О.В. Шишкин, Р.И. Зубатюк, А.В. Мазера, И.М. Ракипов, Д.А. Олефир, Е.А. Клоч // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. — 2006. — Вип.12. — С.68-76.
9. «Деформированные» мочевины. / В.Г. Штамбург, С.В. Кравченко, Д.А. Олефир, А.В. Мазера, И.М. Ракипов, О.В. Шишкин, Р.И. Зубатюк, В.В. Штамбург // Вісн. Дніпропетровськ. ун-у. Хімія. — 2007. — Вип.13. — С.85-95.
10. Chiral Ureas with Two Electronegative Substituents at 1-N and An Unusual Case of Coexisting a Pyramidal and Almost Planar 1-N Atoms in the Same Crystal / O.V. Shishkin., V.G. Shtamburg, R.I. Zubatyuk, D.A. Olefir, A.V. Tsygankov, A.V. Prosyaniuk, A.V. Mazera, R.G. Kostyanovsky // Chirality. — 2008. — № 21. — P.642-647.
11. Perronnet J., Demoute J.-P. Approach to the 1-methoxy-2-benzimidazolinones // Gazzet. Chim. Ital. — 1982. — Vol.112. — P.507-511.
12. Pyramidal nitrogen in the crystal of N-[(benzoyl)-(hydroxy)methyl]-N-benzyloxy-N'-(2-bromophenyl)urea / R.G. Kostyanovsky, V.G. Shtamburg, O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, V.V. Shtamburg, A.A. Anishchenko, A.V. Mazera // Mendeleev Commun. — 2010. — Vol.20, № 3. — P.167-169.
13. Синтез и строение N-[(бензоил)-(гидрокси)метил]-N-этокси-N'-2-бромфенилмочевины. В.Г. Штамбург, А.А. Анищенко, В.В. Штамбург, Р.И. Зубатюк, А.В. Плещенко, О.В. Шишкин // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 5. — С.13-17.
14. New approach to N,N-dialkoxycarbamates and N,N-dialkoxycarbamates / V.G. Shtamburg, A.V. Tsygankov, M.V. Gerasimenko, O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, A.V. Mazera, R.G. Kostyanovsky // Mendeleev Commun. — 2011. — Vol.21. — № 1. — P.50-52.
15. Zeitschrift fur Naturforschung / S.-Q. Dou, B.T. Gowda, H. Paulus, A. Weiss // A: Phys. Sci. — 1994. — Vol.49. — S.1136-1138.
16. The molecular structure of O-methylhydroxylamine, N-methylhydroxylamine, N,O-dimethylhydroxylamine and N,N,O-trimethylhydroxylamine in the gas phase, determined by electron diffraction / D.W.H. Rankin, M.R. Todd, F.G. Riddell, S.E. Turner // J. Mol. Struct. 1981. — Vol.71. — P.71-182.
17. Asymmetrical Nonbridgehead Nitrogen-XXVI. Synthesis, Configurational stability, and Resolution of N,N-Dialkoxylamines into Antipodes / R.G. Kostyanovsky, V.F. Rudchenko, V.G. Shtamburg, I.I. Chervin, Sh.S. Nasibov // Tetrahedron. — 1981. — Vol.37. — № 24. — P. 4245-4254.
18. Геминальные системы. Сообщение 15. Химические свойства N-хлор-N-алкоксиминов / В.Г. Штамбург, В.Ф. Рудченко, Ш.С. Насибов, И.И. Червин, Р.Г. Костяновский // Изв. АН СССР. Сер. Химия. — 1981. — № 10. — С.2320-2326.
19. Реакции N-хлор-N-алкокси-трет. алкиламинов с изобутиленом и метанолом / В.Г. Штамбург, В.Ф. Рудченко, В.М. Гринев, А.А. Дмитренко, А.П. Плещкова, Р.Г. Костяновский // Изв. АН СССР. Серия химия. — 1991. — № 5. — С.1069-1072.
20. Sheldrick G. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data // Acta Cryst., Sect. A. — 2008. — Vol.64. — P.112.

Поступила в редакцию 24.11.2011