

УДК 547.495:547.93

*В.Г. ШТАМБУРГ, В.В. ШТАМБУРГ, О.В. ШИШКИН, Р.И. ЗУБАТЮК,  
М.В. ГЕРАСИМЕНКО, Е.А. КЛОЦ, А.В. ЦЫГАНКОВ, А.В. МАЗЕПА*

## **СИНТЕЗ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ N,N-ДИАЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИН И КАРБАМАТОВ**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск  
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков  
ГНУ «НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков  
Кировоградский государственный педагогический университет им. В. Винниченко, г. Кировоград  
Кировоградская летняя академия НАУ, г. Кировоград  
Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины

Предложен способ синтеза стерически затрудненных N,N-диалкоксимочевин и N,N-диалкоксикарбаматов алкоголизом в присутствии трифторацетата серебра N-хлор-N-алкоксимочевин и N-хлор-N-алкоксикарбаматов. Методом РСА изучено строение N-трет-бутилокси-N-метоксимочевинины.

Алкоголиз N-хлор-N-алкоксимочевин в присутствии оснований является наиболее удобным способом синтеза N,N-диалкоксимочевин [1-5] (схема 1).

Другим общим способом получения N,N-диалкоксимочевин является алкоголиз N-ацилокси-N-алкоксимочевин [5-7] (схема 2). В обоих случаях алкоголиз эффективно протекает при использовании первичных или вторичных спиртов. Однако алкоголиз N-хлор-N-алкоксимочевин и

N-ацилокси-N-алкоксимочевин трет-бутанолом не происходит, что объясняется стерическими затруднениями протеканию нуклеофильного замещения у амидного атома азота по S<sub>N</sub>2 механизму [1,7,8] (схемы 1,2).

Недавно нами был предложен удобный способ получения труднодоступных N,N-диалкокси-N'-арилмочевин метанолизом N-хлор-N-алкокси-N'-арилмочевин в присутствии CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag [9]. Данный способ также оказался удобным путем

получения N,N-диалкоксикарбаматов из N-хлор-N-алкоксикарбаматов (схема 3) [9]. В обоих случаях предполагается образование продуктов нуклеофильного замещения у азота по S<sub>N</sub>1 механизму [9].

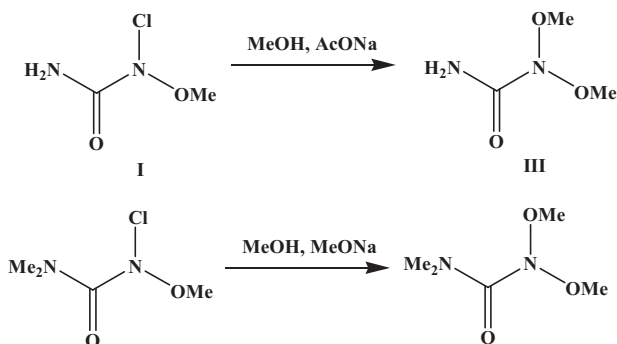


Схема 1

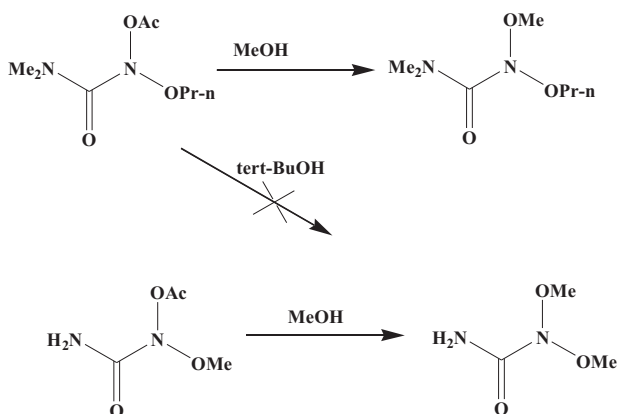


Схема 2

До сих пор единственным препаративным способом синтеза N,N-диалкоксикарбаматов был

алкоголиз N-ацилокси-N-алкоксикарбаматов спиртами, но только первичными. В изопропанольном растворе N-ацилокси-N-алкоксикарбаматы восстанавливаются до N,N'-бис(алкоксикарбонил)-N,N'-бис(алокси)гидразинов, а в *tert*-бутанольном растворе термически лабильные N-ацилокси-N-алкоксикарбаматы длительное время остаются неизменными [8,10].

Получить стерически затрудненные N,N-диалкоксикарбаматы трет-бутанолизом N-хлор-N-алкоксикарбаматов также не удалось [11]. Как и в предыдущих случаях, это объясняется стерическими затруднениями протеканию нуклеофильного замещения у амидного атома азота по S<sub>N</sub>2 механизму.

Для N-хлор-N-алкоксиаминов известен только один случай образования N-*tert*-бутилокси-N-метоксиаминов (VI) при *tert*-бутанолизе N-хлор-N-алкоксиаминов (V) в присутствии триэтиламина [12,13] (схема 4). Вероятно, в данном случае реализуется S<sub>N</sub>1 механизм нуклеофильного замещения у атома азота. Для ближайшего гомолога (V), N-хлор-N-алкоксиаминов (VII) нуклеофильное замещение по S<sub>N</sub>1 механизму невозможно, поэтому в тех же условиях образуется продукт восстановления (VII) по SET механизму, соответствующее азоксисоединение (схема 4).

Целью данной работы явилась проверка возможности синтеза стерически затрудненных мочевины и карбаматов на примере их N-*tert*-бутилокси-N-метоксипроизводных путем осуществления нуклеофильного замещения у амидного атома азота по S<sub>N</sub>1 механизму.

Нами был осуществлен *tert*-бутанолиз N-хлор-N-метоксимочевины (I) и N-хлор-N-метокси-N',N'-диметилмочевины (II) в присутствии CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag и впервые синтезированы с умеренными выходами стерически затрудненные N-*tert*-бутилокси-N-метоксимочевина (VIII) и N-*tert*-бутилокси-N-метокси-N',N'-диметилмочевина (IX), соответственно (схема 5). Как и в ранее описанных случаях [9], нуклеофильное замещение

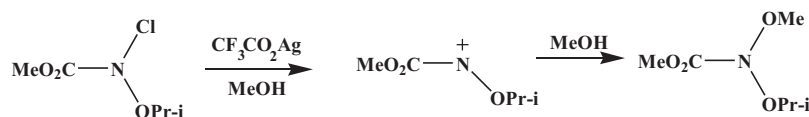
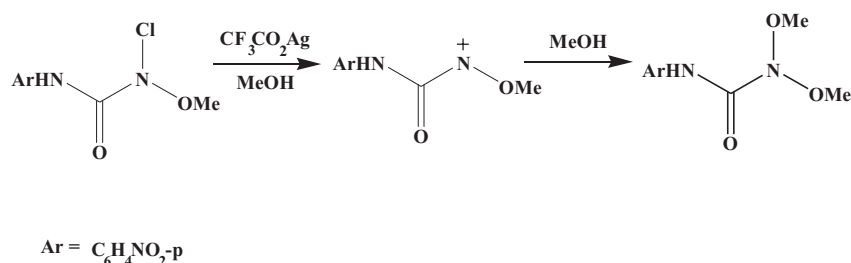
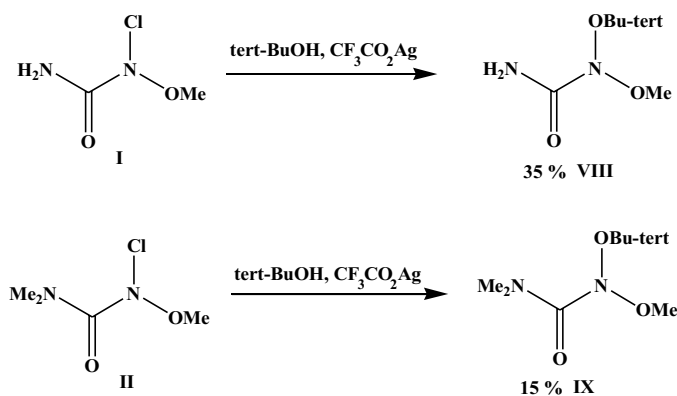
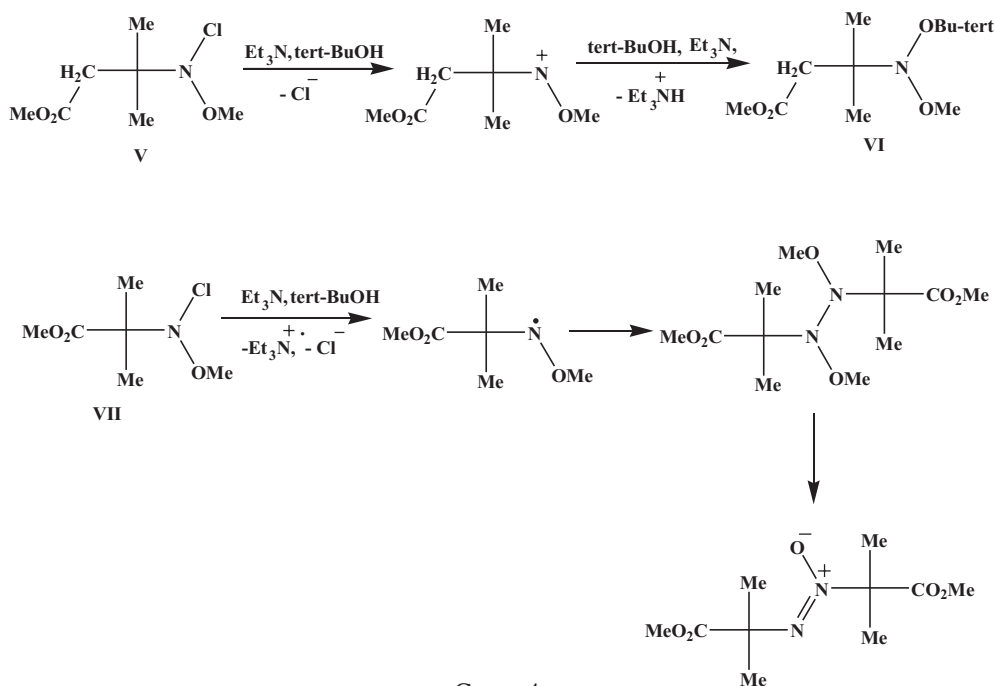


Схема 3



происходит, вероятно, по  $S_N1$  механизму и является менее чувствительным к стерическим затруднениям, создаваемым *tert*-бутильной группой спирта.

Аналогичным образом из метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамата (X) был получен с умеренным выходом метил-*N-tert*-бутилокси-*N*-метоксикарбамат (XI). Метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамат (XII) в той же реакции с низким выходом образует метил-*N-tert*-бутилокси-*N*-этоксикарбамат (XI) наряду со значительными количествами продукта SET-восстановления, *N,N'*-бис(метоксикарбонил)-*N,N'*-бис(этоксигидразина (XIV), (схема 6).

Строение соединений (VIII), (IX), (XI) и (XIII) доказано с помощью ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии, а для *N-tert*-бутилокси-*N*-метоксимочевины (VIII) структура исследована методом РСА (рисунок, табл. 1–3).

В соединении (VIII) атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Сумма валентных углов, центрированных на атоме N(1) ( $\Sigma\beta$ ), составляет  $331,6(2)^0$ , отклонение от плос-

кости 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  $L_p(N1)-N(1)-O(1)-C(1) -178^0$  и  $L_p(N1)-N(1)-O(2)-C(6) 19^0$  где  $L_p(N1)$  – идеализированное положение НЭП атома N(1)). Амидная группа ориентирована практически перпендикулярно к НЭП атома N(1) (торсионный угол  $L_p(N1)-N(1)-C(1)-O(3) -83^0$ ), что, кроме  $\pi$ - $\pi$  сопряжения, стабилизировано образованием укороченного внутримолекулярного аттрактивного контакта  $H(2b)...O(1) 2,21 \text{ \AA}$ , который нельзя классифицировать как водородную связь из-за малой величины угла  $N(2)-H(2b)...O(1) 105^0$ . *Tert*-Бутильная группа находится в заторможенной конформации относительно связи N(1)–O(1) (торсионный угол  $N(1)-O(1)-C(2)-C(3) -61,3(2)^0$ ). Атом N(2) имеет плоско-тригональную конфигурацию, как и в *N,N*-диметоксимочевине (III) [15].

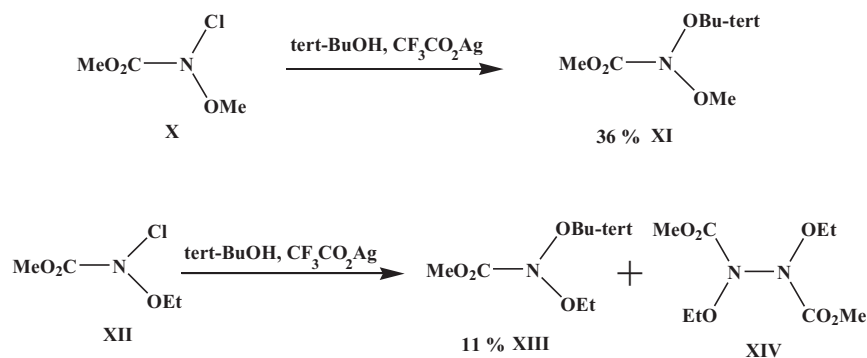
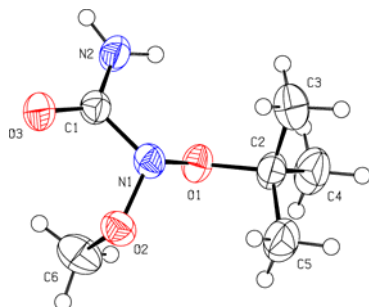


Схема 6



Строение N-*tert*-бутилокси-N-метоксимочевины (VIII) согласно данным РСА

Таблица 1  
Длины связей в N-*tert*-бутилокси-N-метоксимочевине (VIII) 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-*tert*-бутилокси-N-метоксимочевине (VIII) согласно данным РСА

Угол	Градус	Угол	Градус
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)

Конформация соединения (VIII) аналогична конформации исследованной нами ранее N,N-ди-

метоксимочевины (III) [15] (табл. 3). 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 2,11 Å, N–H...O 172°).

Для мочевины (VIII) карбоамидные 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<sup>3</sup>-гибридизированным атомом азота N(1) и sp<sup>2</sup>-гибридизированным атомом азота N(2). Данная существенная разница в карбоамидных связях N–C, наряду с различной конфигурацией атомом азота N(1) и N(2), свидетельствует о принадлежности соединения (VIII) к «деформированным» мочевинам [16]

В ИК-спектре N-*tert*-бутилокси-N-метоксимочевины (VIII) поглощение карбонильной группы является «эфироподобным» (1712 см<sup>-1</sup>). Как показал С. Гловер, это характерная особенность «аномерных» амидов, обусловленная снижением сопряжения карбонильной группы с sp<sup>3</sup>-гибридизированным атомом азота [11].

Алкоголиз в присутствии CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag позволяет также селективно получить из N-хлор-N-*n*-додецилоксимочевины (XV) N-*n*-додецилокси-N-метоксимочевину (XVI) (схема 7). До сих пор N,N-диалкоксимочевины с длинной липофильной алкоксигруппой удавалось получать только алкоголизом в течение длительного времени соответствующих N-ацетокси-N-алкоксимочевин [8].

Таким образом, алкоголиз N-хлор-N-алкоксимочевин и N-хлор-N-алкоксикарбаматов *tert*-бутанолом в присутствии CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag позволяет

Таблица 3

Сравнение структурных параметров N,N-диалкоксимочевин (III), (IV) и (VIII)

Соединение	∑β, °	h <sub>N</sub> , Å	N–OMe, Å	N–OBu-t, Å	N–C(1), Å	N–C(2), Å
(III) [15]	331,8(2)	0,444(2)	1,401(2), 1,397(2)	–	1,438(2)	1,320(3)
(VIII)	331,6(2)	0,447(2)	1,406(2)	1,408(2)	1,438(3)	1,322(3)
(IV) [9]	324,0(2)	0,508(3)	1,418(3), 1,412(3)	–	1,441(3)	1,357(3)

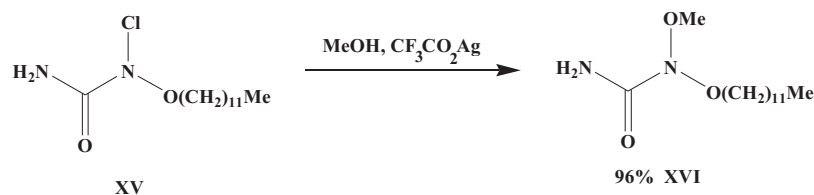


Схема 7

получать стерически затрудненные *N*-*трет*-бутилокси-*N*-алкоксимочевины и *N*-*трет*-бутилокси-*N*-алкоксикарбаты, соответственно.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре "Varian VXP-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  $\text{Na}$ .

*N*-Хлор-*N*-метоксимочевина (I) получена согласно [4].

*N*-Хлор-*N*-метокси-*N'*,*N'*-диметилмочевина (II) получена согласно [1].

*N*-трет-Бутилокси-*N*-метоксимочевина (VIII). К раствору 0,410 г (1,856 ммоль)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  в смеси 7 мл *t*-BuOH и 3 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $-24^\circ\text{C}$  прибавили раствор 0,190 г (1,523 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины (I) в 3 мл *t*-BuOH. За 18 ч подняли температуру реакционной смеси до  $16^\circ\text{C}$ , отфильтровали осадок  $\text{AgCl}$ , промыли его 8 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ . Объединенный фильтрат упарили в вакууме 5 мм рт.ст., к остатку добавили 0,19 г (2,317 ммоль)  $\text{AcONa}$  в 5 мл  $\text{MeOH}$ . Упарили реакционную смесь в вакууме 30 мм рт.ст., остаток экстрагировали 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , отфильтровали  $\text{MgSO}_4$ , промыли 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Объединенный фильтрат упарили в вакууме, остаток промыли 2 мл холодного ( $5^\circ\text{C}$ ) гексана, сушили в вакууме 5 мм рт.ст. Остаток экстрагировали 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 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 (VIII), бесцветные кристаллы,  $T_{\text{пл}}$  115–118 $^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  — гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,36 (с, 9H,  $\text{NOCMe}_3$ ), 3,72 (с, 3H,  $\text{NOMe}$ ), 5,50 (уш.с, 1H, NH), 5,95 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3427 (NH), 1712 (C=O). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}$  (%)): 163 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (10), 57 *t*-Bu $^+$  (100). Масс-спектр (FAB,  $\text{K}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн.}}$  (%)): 201 [ $\text{M}+\text{K}$ ] $^+$  (34), 57 *t*-Bu $^+$  (100). Найдено, %: N 17,09.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: N: 17,27.

Кристаллы (VIII) моноклинные,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ , при 298 К  $a=14,429(5)$  Å,  $b=6,332(2)$  Å,  $c=10,334(5)$  Å,  $V=892,6(6)$  Å $^3$ ,  $M_r=162,19$ ,  $Z=4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $d_{\text{ввч}}=1,207$  г/см $^3$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=0,10$  мм $^{-1}$ ,  $F(000)=352$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6089 отражений (1761 независимых,  $R_{\text{int}}=0,059$ ) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» ( $\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор, CCD детектор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{макс}}=60,88^\circ$ ).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [17]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с  $U_{\text{изо}}=nU_{\text{эquiv}}$  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  $wR_2=0,099$  по 1761 отражениям ( $R_1=0,044$  по 988 отражениям с  $F>4\sigma(F)$ ,  $S=0,97$ ). Код регистрации данных РСА в Кембриджском центре кристаллографических данных 885614.

*N*-трет-Бутилокси-*N*-метокси-*N'*,*N'*-диметилмочевина (IX). К раствору 0,3786 г (2,486 ммоль) *N*-хлор-*N*-метокси-*N'*,*N'*-диметилмочевины (II) в 10,5 мл *t*-BuOH и 1 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  при перемешивании и  $20^\circ\text{C}$  прибавили раствор 0,631 г (2,859 ммоль)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  в смеси 3 мл *t*-BuOH и 1 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , реакционную смесь перемешивали 30 мин, выдерживали при  $20^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Затем отфильтровали осадок  $\text{AgCl}$ , промыли его 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . К объединенному фильтрату прибавили 0,246 г (3,00 ммоль)  $\text{AcONa}$ , упарили его в вакууме 5 мм рт.ст., остаток обработали 4 мл  $\text{MeOH}$  при  $5^\circ\text{C}$ . 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Объединенный фильтрат упарили в вакууме 20 мм рт.ст., остаток сушили в вакууме 5 мм рт.ст. Остаток проэкстрагировали 20 мл гексана. 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 (IX), 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,  $\text{Me}_2\text{N}$ ,  $J_{\text{рем}}=8,0$  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 *t*-Bu $^+$  (100). Най-



дено, %: N 14,69.  $C_8H_{184}N_2O_3$ . Вычислено, %: N: 14,72.

Метил-N-хлор-N-метоксикарбамат (X) получен согласно [14].

Метил-N-трет-бутилокси-N-метоксикарбамат (XI). К раствору 0,769 г (5,5095 ммоль) метил-N-хлор-N-метоксикарбамата (X) в 9 мл трет-бутанола при 18°C прикапали при энергичном перемешивании раствор 1,386 г (6,061 ммоль)  $CF_3CO_2Ag$  в 3 мл  $Et_2O$ , выдерживали реакционную смесь в темноте при 18°C, затем отфильтровали осадок  $AgCl$ , промыли 9 мл  $Et_2O$ , объединенный фильтрат упарили в вакууме при 1) 30 мм рт.ст., 2) при 5 мм рт.ст. Остаток растворили в 3 мл  $MeOH$ , перемешивали с 0,560 г (6,5 ммоль)  $AcONa$ , затем реакционную смесь упарили в вакууме 16 мм рт.ст., остаток экстрагировали смесью 7 мл  $CH_2Cl_2$  и 7 мл  $n-C_6H_{14}$ , экстракт упарили в вакууме, остаток экстрагировали 8 мл  $n-C_6H_{14}$ , гексановый экстракт упарили в вакууме, остаток перегоняли на воротничковой разгонке при 5 мм рт.ст. и температуре бани 65–70°C. Получено 0,3496 г (35,8%) метил-N-трет-бутилокси-N-метоксикарбамата (XI), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц,  $CDCl_3$ ): 1,322 (с, 9H,  $NOBu-t$ ), 3,697 (с, 3H,  $NOMe$ ), 3,865 (с, 3H,  $CO_2Me$ ). Найдено, (%): C 47,62, H 8,39, N 7,81.  $C_7H_{15}NO_4$ . Вычислено (%): C 47,45, H 8,53, N 7,90.

Метил-N-хлор-N-этоксикарбамат (XII). К раствору 0,596 г (5 ммоль) метил-N-этоксикарбамата в 6 мл  $CH_2Cl_2$  при –20°C прибавили раствор 1,086 г (10 ммоль)  $t-BuOCl$  в 3 мл  $CH_2Cl_2$ , выдерживали 3 ч при 5°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 (XII), желтоватая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1,31 (т, 3H,  $NOCH_2Me$   $^3J=6,9$  Гц), 3,92 (с,  $CO_2Me$ ), 4,07 (кв, 2H,  $NOCH_2Me$   $^3J=6,9$  Гц), ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1795 ( $C=O$ ). Найдено (%): Cl 22,85.  $C_4H_8ClNO_3$ . Вычислено (%): Cl 23,09.

Метил-N-трет-бутилокси-N-этоксикарбамат (XIII). К смеси 5 мл  $t-BuOH$  и 2 мл  $Et_2O$  при –20°C прибавили раствор 0,641 г (4,176 ммоль) метил-N-хлор-N-этоксикарбамата (XII) в 2 мл  $Et_2O$ , 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  $CH_2Cl_2$ , отфильтровали осадок. Фильтрат упарили в вакууме, остаток экстрагировали смесью 6 мл  $CH_2Cl_2$  и 16 мл  $n-C_6H_{14}$ . Экстракт сушили  $MgSO_4$ , отфильтровали  $MgSO_4$ , фильтрат упарили в вакууме 25 мм рт.ст., остаток (согласно спектру ЯМР  $^1H$  это смесь N,N-диалкоксикарбамата XIII и гидразина XIV) фракционировали на воротничковой микроразгонке. Получено 0,0874 г (11%) метил-N-трет-бутилокси-N-этоксикарбамата

(XIII), бесцветная жидкость, т.кип. 78–82°C (6 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 1,255 (т,  $NOCH_2Me$ ,  $^3J=7,2$  Гц), 1,323 (с, 9H,  $NOBu-t$ ), 3,858 (с, 3H,  $CO_2Me$ ), 4,009 (кв, 2H,  $NOCH_2Me$ ,  $^3J=7,2$  Гц). Масс-спектр (FAB,  $m/z(I_{отн.} \%)$ ): 192  $[M+H]^+$  (100), 146  $[M-Et]^+$  (60), 136  $[M+H-C_4H_8]^+$  (75).

N-Хлор-N-н-додецилоксимочевина (XV) получена согласно [8].

N-н-Додецилокси-N-метоксимочевина (XVI). К раствору 0,130 г (0,590 ммоль)  $CF_3CO_2Ag$  в 10 мл абс.  $MeOH$  при –23°C добавили раствор 0,150 г (0,537 ммоль) N-хлор-N-н-додецилоксимочевины (XV) в 2 мл  $CH_2Cl_2$ . 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  $CH_2Cl_2$ . Объединенный фильтрат упарили при 20 мм рт.ст. и 20°C, остаток экстрагировали смесью 5 мл  $CH_2Cl_2$  и 10 мл  $CCl_4$ , экстракт упарили в вакууме. Получено 0,142 (96,5%) N-н-додецилокси-N-метоксимочевины (XVI), белые кристаллы,  $T_{пл.}$  46–49°C. Идентифицирована по спектру ЯМР  $^1H$  с заведомым образцом [8]. Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ): 0,904 (т, 3H,  $NO(CH_2)_{11}Me$ ,  $^3J=6,6$  Гц), 1,257–1,332 (м, 18H,  $NOCH_2CH_2(CH_2)_9$ ), 1,688 (квинт, 2H,  $NOCH_2CH_2(CH_2)_9$ ,  $^3J=6,6$  Гц), 3,807 (с, 3H,  $NOMe$ ), 4,011 (т, 2H,  $NOCH_2$   $^3J=6,6$  Гц), 5,847 (с, 2H,  $NH_2$ ). Масс-спектр (FAB,  $CF_3CO_2Na$ ,  $m/z(I_{отн.} \%)$ ): 571  $[2M+Na]^+$  (5), 297  $[M+Na]^+$  (13), 243  $H_2NC(O)N^{(+)}OC_{12}H_{25}$  (45), 200  $HN^{(+)}OC_{12}H_{25}$  (100), 89  $H_2NC(O)N^{(+)}OMe$  (57). Масс-спектр (FAB,  $NaI$ ,  $m/z(I_{отн.} \%)$ ): 571  $[2M+Na]^+$  (14), 297  $[M+Na]^+$  (100), 266  $[M+Na-Me]^+$  (18), 200  $HN^{(+)}OC_{12}H_{25}$  (10), 112 (51), 89  $H_2NC(O)N^{(+)}OMe$  (7).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудченко В.Ф., Шевченко В.И., Костяновский Р.Г. Геминальные системы. Сообщение 28. Алкоголиз N-хлор-N-алкоксиамидов и синтез N,N-диалкоксимочевины // Изв. АН. СССР. Сер. Химия. – 1986. – № 3. – С.598-606.
2. Рудченко В.Ф., Костяновский Р.Г. Геминальные системы кислород-азот-галоген. Производные N-галоген-гидроксиламинов // Успехи химии. – 1098. – Т.676. – № 3. – С.203-218.
3. Получение  $\alpha,\omega$ -ди(N-алкокси-N',N'-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов алкоголизом  $\alpha,\omega$ -ди(N-хлор-N',N'-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов / В.Г. Штамбург, А.А. Дмитренко, А.П. Плешкова, Л.М. Притыкин // Журн. орган. хим. – 1993. – Т.29. – Вып.3. – С.1762-1771.
4. N-Chloro-N-alkoxyureas: synthesis, structure and properties / Shtamburg V.G., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Kravchenko S.V., Tsygankov A.V., Mazepa A.V., Klots E.A., Kostyanovsky R.G. // Mendeleev Commun. « 2006. –

№ 6. — P.323-325.

5. *N*-Хлор-*N*-алкоксимочевины как новая разновидность «аномерных» амидов. Влияние природы *N'*-заместителя на реакционную способность *N*-хлор-*N*-алкоксиаминогруппы / Штамбург В.Г., Кравченко С.В., Цыганков А.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Мазепа А.В., Ракипов И.М., Олефир Д.А., Клоц Е.А. // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Сер. Хімія. — 2006. — Вип.12. — С.68-76.

6. *N*-Ацилокси-*N*-алкоксимочевины / В.Г. Штамбург, А.П. Плешкова, В.Н. Сердюк, С.П. Ивонин // Журн. орган. химия. — 1999. — Т.29. — Вып.10. — С.1578-1579.

7. Получение и алкоголиз *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин / Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Сердюк В.Н., Штамбург В.Г., Ивонин С.П. // Укр. хим. журн. — 2002. — Т.68. — № 7. — С.49-55.

8. Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевины, карбаматов, бензамидов / Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Плешкова А.П., Авраменко В.И., Ивонин С.П., Цыганков А.В., Костяновский Р.Г. // Изв. АН. Сер. Химия. — 2003. — № 10. — С.2132-2140.

9. New approach to *N,N*-dialkoxy-*N'*-arylureas and *N,N*-dialkoxy-carbamates / Shtamburg V.G., Tsygankov A.V., Gerasimenko M.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Mazeпа A.V., Kostyanovsky R.G. // Mendeleev Commun. — 2011. — Vol.21. — № 1. — P.50-52.

10. *N*-Ацетокси-*N*-метоксиуретилан / В.Г. Штамбург, А.П. Плешкова, В.Н. Сердюк, С.П. Ивонин // Журн. орган. химия. — 1999. — № 5. — Вып.7. — С.1120.

11. Glover S.A. Anomeric Amides — Structure, Properties and Reactivity // Tetrahedron. — 1998. — Vol.54. — № 26. — P.7229-727.

12. *Asymmetrical Nonbridgehead Nitrogen-XXVI*. Synthesis, Configurational stability, and Resolution of *N,N*-dialkoxyamines into Antipodes / Kostyanovsky R.G., Rudchenko V.F., Shtamburg V.G. et al. // Tetrahedron. — 1981. — Vol.37. — № 24. — P.4245-4254.

13. Геминальные системы. Сообщение 15. Химические свойства *N*-хлор-*N*-алкоксиаминов / Штамбург В.Г., Рудченко В.Ф., Насибов Ш.С., Червин И.И., Костяновский Р.Г. // Изв. АН. СССР. Сер. Химия. — 1981. — № 10. — С.2320-2326.

14. *N*-Хлор-*N*-метоксиуретилан / Штамбург В.Г., Рудченко В.Ф., Насибов Ш.С., Червин И.И., Костяновский Р.Г. // Изв. АН. СССР. Сер. Химия. — 1981. — № 2. — С.449-452.

15. Synthesis, structure and properties of *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea salts, *N*-alkoxy-*N*-acyloxyureas and *N,N*-dialkoxyureas / Shtamburg V.G., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Kravchenko S.V., Shtamburg V.V., Distanov V.B., Tsygankov A.V., Kostyanovsky R.G. // Mendeleev Commun. — 2007. — № 17. — P.178-180.

16. «Деформированные мочевины» / Штамбург В.Г., Олефир Д.А., Кравченко С.В., Мазепа А.В., Ракипов И.М., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Штамбург В.В. // Вісн. Дніпропетровськ. ун-у. Сер. Хімія. — 2007. — Вип.13. — № 10/2. — С.85-95.

17. Sheldrick G. M. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data // Acta Cryst., Sect. A. — 2008. — Vol.64. — P.112-122.

Поступила в редакцию 3.07.2012