

УДК 547.495:547.93

*В.Г. Штамбург, А.В. Цыганков, О.В. Шишкин, Р.И. Зубатюк, В.В. Штамбург,
А.А. Анищенко, Б.В. Успенский, Р.Г. Костяновский*

СТРОЕНИЕ N-МЕТОКСИМОЧЕВИНЫ И АНОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В N-X-N-АЛКОКСИМОЧЕВИНАХ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Кировоградская летная академия НАУ
ГНУ «НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара
ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Методом РСА изучено строение N-метоксимочевины и проведен сравнительный анализ со строением N-X-N-метоксимочевин ($X=Cl, OAc, OMe, N^+C_5H_5$). Найденно, что замена атома Н в N-X-N-метоксимочевинах на заместитель X приводит к существенному возрастанию степени пирамидальности атома азота в геминальной системе $X-N-O(Me)$ и к укорочению связи $N-O(Me)$.

Как правило, атом азота в амидах карбоновых кислот имеет либо планарную конфигурацию, либо слабо пирамидальную. Однако амиды, в которых атом азота связан с двумя электроотрицательными гетероатомами (обычно атомами O, Cl, N), имеющими неподеленные электронные пары (НЭП), обладают особым комплексом физических и химических свойств и называются «аномерными» [1–4]. В аномерных

амидах максимизация распределения электронной плотности у электроотрицательных гетероатомов приводит к sp^3 гибридизации атома азота, который принимает ярко выраженную пирамидальную конфигурацию. sp^3 Гибридизация атома азота увеличивает р-характер σ -связей $N-Het$ ($Het=O, N, Cl$), что облегчает сдвиг электронной плотности к более электроотрицательному гетероатому. Возрастает s-характер

© В.Г. Штамбург, А.В. Цыганков, О.В. Шишкин, Р.И. Зубатюк, В.В. Штамбург, А.А. Анищенко, 2013

НЭП атома азота, т.к. она становится sp^3 гибридной орбиталью. Соответственно, снижается сопряжение НЭП атома азота с карбонильной группой, приводя к удлинению амидной связи $N-C(=O)$ [1,2].

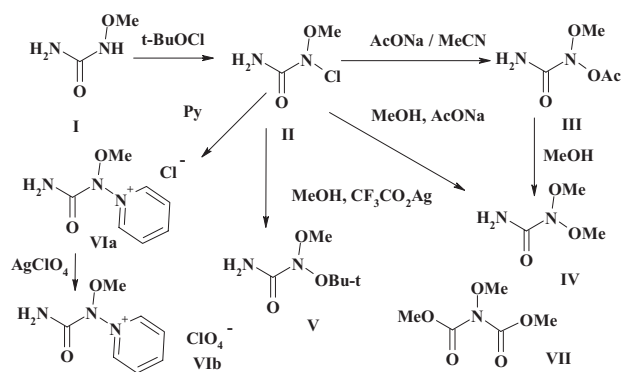
Для N-X-N-алкоксибензамидов ($X=O-C(=O)R, O-R, Cl$) наблюдается аномерный эффект $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$, реализация которого облегчается высокой степенью пирамидальности амидного атома азота [1–8]. Вследствие действия данного аномерного эффекта связь N-X ослабляется и удлиняется, а связь N-O(Alk) усиливается и укорачивается [5–8]. Это, как и пирамидальная конфигурация амидного атома азота, подтверждено данными РСА для N-ацилокси-N-алкоксибензамидов [5,7,8], N,N-диалкоксибензамидов [6] и N-хлор-N-алкоксибензамидов [7,8]. Весомым аргументом в пользу доминирования аномерного эффекта $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$ ($X=Cl, OAc$) представляется укорачивание связей N-O(Me) в N-хлор-N-метокси-4-нитробензамиде и N-ацетокси-N-метокси-4-нитробензамиде сравнительно с той же связью N-O(Me) в N-метокси-4-нитробензамиде [7,8]. Ослабление связи N-X согласуется также с возможностью нуклеофильного замещения группы X ($X=O-C(=O)R, Cl$) у амидного атома азота в N-ацилокси-N-алкоксибензамидах [1–4,7–10] и N-хлор-N-алкоксибензамидах [1–3,7–11].

Разновидностью аномерных амидов являются аномерные N-X-N-алкоксимочевины ($X=Cl, O-C(=O)R, OR, N^+C_5H_5$) [12–18]. В них, согласно данным РСА, связь N-X удлинена, а атом азота геминальной системы O-N-X имеет пирамидальную конфигурацию, находясь в состоянии sp^3 гибридизации, тогда как другой атом азота (группы NH_2) имеет планарную конфигурацию и находится в состоянии sp^2 гибридизации. К аномерным мочевинам относятся N-ацилокси-N-алкоксимочевины [14–16,18], N,N-диалкоксимочевины [14,17], N-хлор-N-алкоксимочевины [12,13,15] и соли N-1-пиридиний-N-алкоксимочевин [14,19].

Ослабление связи N-Cl в N-хлор-N-алкоксимочевинах вследствие аномерного эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ объясняет легкость образования N,N-диалкоксимочевин при алкоголизе N-хлор-

N-алкоксимочевин [20–22], а также образование N-ацилокси-N-алкоксимочевин при взаимодействии N-хлор-N-алкоксимочевин с карбоксилатами Na и K в среде MeCN [22,23]. Ослабление связи N-OC(O)R в N-ацилокси-N-алкоксимочевинах вследствие аномерного эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-OC(O)R}$ приводит к селективному образованию N,N-диалкоксимочевин при алкоголизе N-ацилокси-N-алкоксимочевин [22,23], а также объясняет возможность замены одной N-ацилоксигруппы на другую при взаимодействии N-ацилокси-N-алкоксимочевин с иными карбоксилатами K в среде MeCN [24].

N-Метоксимочевина (I) является ключевым соединением для получения семейства аномерных N-X-N-метоксимочевин (II)–(VI) (схема). Хлорирование N-метоксимочевины (I) приводит к селективному образованию N-хлор-N-метоксимочевины (II) [12], которая с AcONa в среде MeCN образует N-ацетокси-N-метоксимочевину (III) [18]. Метанолиз N-хлор-N-метоксимочевины (II) в присутствии AcONa приводит к N,N-диметоксимочевине (IV) [14], а при метанолизе в присутствии CF_3CO_2Ag образуется N-трет-бутокси-N-метоксимочевина (V) [25]. N,N-Диметоксимочевина (IV) может быть получена так же метанолизом N-ацетокси-N-метоксимочевины (III) [14]. При взаимодействии N-хлор-N-метоксимочевины (II) с пиридином селективно образуется хлорид N-1-пиридиний-N-метоксимочевины (VIa), далее превращенный в перхлорат (VIb) [14].



Схема

Таблица 1

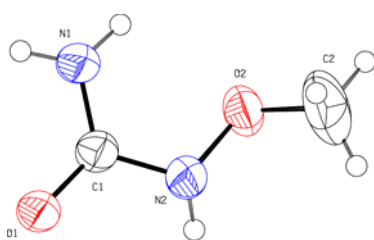
Сравнение некоторых структурных параметров N-метоксимочевины (I) и N-X-N-метоксимочевин (II)–(VI)

Параметр	X					
	H, (I)	Cl, (II) ¹²	OAc, (III) ¹⁸	OMe, (IV) ¹⁴	OBu-t, (V) ²⁵	N ⁺ C ₅ H ₅ , (VIb) ¹⁴
$\sum \beta_{N1}$, град.	338,0	329,0(2)	332,1(1)	331,8(2)	331,6(2)	333,9(1)
N(2)–OMe связь, Å	1,411(2)	1,3984(13)	1,401(2)	1,397(2);1,401(2)	1,406(2)	1,3999(17)
N(2)–C(=O) связь, Å	1,367(3)	1,4429(15)	1,445(2)	1,438(2)	1,438(3)	1,4515(19)
N(1)–C(=O) связь, Å	1,322(3)	1,3202(16)	1,317(2)	1,320(3)	1,322(3)	1,3234(18)
C=O связь, Å	1,244(2)	1,2264(15)	1,2324(16)	1,220(2)	1,217(2)	1,2218(17)
$\nu_{C=O}$, см ⁻¹	1685	1710	1708	1720	1712	1745(VIa)

Ранее нами было установлено, что длины связей N–O(Me) в семействе N-X-N-метоксимочевин (II)–(VI), обладающих атомом азота с ярко выраженной пирамидальной конфигурацией, т.е. находящимся в состоянии sp^3 гибридизации, близки к длине связи N–O(Me) в N-метокси-N,N-ди(карбометокси)имиде (VII), атом азота которого имеет практически планарную конфигурацию (сумма центрированных на нем валентных углов ($\Sigma\beta$) составляет 359,7(1) град) и находится в состоянии sp^2 гибридизации [18]. В N-метоксиимиде (VII) длина связи N–O(Me) составляет 1,396(2) Å [18], длины связей N–O(Me) соединений (II)–(VI) приведены в табл. 1.

Поскольку длина той же связи N–O(Me) у sp^2 гибридизированного атома азота не может приближаться к длине связи sp^3 гибридизированного атома азота без дополнительного укорочения последней, был сделан вывод об укорочении связей N–O(Me) в N-X-N-метоксимочевинах (II)–(VI) вследствие действия аномерного эффекта $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma_{N-X}^*$ (X=Cl, OAc, OMe, O*t*-Bu, $N^+C_5H_5$) [18,25]. Удлинения же различных связей N–X [12,14,18,25] так же является доказательством доминирования аномерного эффекта $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma_{N-X}^*$.

Однако представляется более корректным выбрать в качестве эталона сравнения для семейства N-X-N-метоксимочевин (II)–(VI) не N-метоксиимид (VII), а исходную N-метоксимочевину (I). Это позволяет более селективно выявить структурные изменения, происходящие в данном семействе при замене атома водорода на заместитель X. Поэтому нами были выращены монокристаллы N-метоксимочевины (I) и проведен их РСА (рисунок, табл. 1–3).



Строение N-метоксимочевины (I)

В молекуле N-метоксимочевины (I), исходя из уточненных координат атомов водорода (которые согласуются также с геометрией межмолекулярных водородных связей), атом азота N(2) имеет слабо пирамидальную конфигурацию, $\Sigma\beta=338$ град, параметр пирамидальности Винклера-Дунитца [26] $\chi=128$ град. Таким образом становится очевидно, что в семействе N-X-N-метоксимочевин (II)–(VI) замещение атома H на электроотрицательный заместитель X (X=Cl, OAc, OMe, O*t*-Bu, $N^+C_5H_5$) приводит к резкому возрастанию степени пирамидальности атома

азота в геминальной системе X–N–O(Me) (табл. 1).

Конфигурация атома N(1) близка к планарной ($\Sigma\beta=357$ град, $\chi=160$ град).

Длина связи N–O(Me) в N-метоксимочевине (I) существенно больше длин одноименных связей N–O(Me) в N-X-N-метоксимочевинах (II)–(VI) (табл. 1). Поскольку связь N–O(Me) у атома азота с ярко выраженной пирамидальной конфигурацией (соединения (II)–(VI)), не может быть короче той же связи у атома азота, находящегося в слабо пирамидальной, почти планарной конфигурации (N-метоксимочевина (I)), в N-X-N-метоксимочевинах (II)–(VI) имеет место укорочение связи N–O(Me), обусловленное, вероятно, доминированием в молекулах соединений (II)–(VI) аномерного эффекта $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma_{N-X}^*$.

В молекуле N-метоксимочевины (I) связь C(2)–O(2) метоксигруппы ориентирована в направлении НЭП атома азота N(2) (торсионный угол C2–O2–N2–Lp(N2) 23 град), а карбамильный заместитель ориентирован практически перпендикулярно ей (торсионный угол N(1)–C(1)–N(2)–LpN(2) 96 град). В молекуле N-метоксимочевины (I) наблюдается сильное сопряжение между карбонильной группой и H₂N-группой, что выражается в укорочении связи C(1)–N(1) до 1,322(3) Å по сравнению со средним значением 1,34 Å для амидных связей C(O)–NH₂ [27], а также удлинением связи C(1)=O(1) до 1,244(2) Å (среднее значение 1,23 Å [27]). В N-X-N-метоксимочевинах (II)–(VI) связь C=O значительно короче (табл. 1), что характерно для аномерных амидов с sp^3 гибридизированным атомом азота [1–4]. Интересно отметить, что в исследованном ранее N-метокси-4-нитробензамиде [8] длина связи N–C(=O) заметно короче (1,319(5) Å), чем в N-метоксимочевине (I) (1,367(3) Å). Это связано, вероятно, с почти планарной конфигурацией атома азота в N-метокси-4-нитробензамиде ($\Sigma\beta=354$ град, $\chi=153$ град) [8].

В N-метоксимочевине (I) наблюдается неэквивалентность амидных связей N–C(=O), однако она намного ниже ярко выраженной неэквивалентности амидных связей N–C(=O) в N-X-N-метоксимочевинах (II)–(VI) (табл. 1), в которых НЭП sp^3 гибридизированного атома азота N(2) намного слабее сопрягается с карбамильной связью C=O, чем НЭП sp^2 гибридизированного атома азота N(1) [12–18,25].

Поляризация в молекуле метоксимочевины (I) стабилизируется образованием в кристалле межмолекулярных водородных связей N1–N1a...O1ⁱ [i: 1+x,y,z] (H...O 2.26(3) Å, N–H...O 138(2)^o), N1–N1b...O1ⁱⁱ [ii: –x,2–y,–z] (H...O 2.09(3) Å, N–H...O 169(3)^o) и N2–H2...O1ⁱⁱⁱ [iii: –x,1–y,–z] (H...O 2.11(3) Å, N–H...O 174(2)^o), ко-

торые связывают молекулы в слои параллельные плоскости (0 0 1).

Таблица 2

Длины связей в Å в N-метоксимочевине (I)

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
O(1)–C(1)	1,244(2)	N(2)–C(1)	1,367(3)
O(2)–N(2)	1,411(2)	N(1)–C(1)	1,322(3)
O(2)–C(2)	1,402(3)		

Таблица 3

Валентные углы (град.) в N-метоксимочевине (I)

Угол	Градус	Угол	Градус
C(2)–O(2)–N(2)	109,88(19)	O(1)–C(1)–N(1)	123,6(2)
C(1)–N(2)–2(2)	114,00(16)	N(1)–C(1)–N(2)	117,93(19)
O(1)–C(1)–N(2)	118,31(18)		

Таким образом установлено, что замена атома Н в N-X-N-метоксимочевинах (II)–(VI) на заместитель X приводит к существенному возрастанию степени пирамидальности атома азота в геминальной системе X–N–O(Me) и к укорочению связи N–O(Me), что представляется структурным доказательством доминирования аномерного эффекта $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$ в N-X-N-метоксимочевинах (II)–(VI).

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины, грант Ф-53/105-2013, и РФФИ, грант 07-РФФИ-01 (13-03-90460).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Varian VXR-300” (300 МГц), внутренний стандарт – Me_4Si , химические сдвиги в δ -шкале (м.д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FAB режиме (FAB). ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в тонком слое, вазелиновом масле и в таблетках КВг. РСА выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре “Xcalibur 3”.

N-Метоксимочевина (I)

К охлажденному до 0°C раствору 2,38 г (50,57 ммоль) MeONH_2 добавили охлажденный раствор 7 мл (75,86 ммоль) концентрация HCl в 10 мл воды, полученный раствор выдерживали при -10°C в течение 20 мин, затем в течение 1 ч при перемешивании порциями добавили 6,90 г (106,2 ммоль) NaOCN при -5°C – -10°C . Затем выдерживали реакционную смесь 1 ч при -5°C , 4 суток при 17 – 20°C . Отфильтровали твердую фазу, промыли 2 мл воды, объединенный водный фильтрат упарили в вакууме при 20°C . Твердый остаток экстрагировали: 1) 50 мл кипящего $i\text{-Pr}_2\text{O}$ в течение 30 мин; 2) 3×50 мл кипящего CHCl_3 . Органические экстракты выдерживали 24 ч при 5°C , отфильтровали выпавший осадок, фильтраты упаривали на $2/3$ в вакууме, получая дополнительное количество N-метоксимочевины (I). Всего получено 3,19 г (70%) N-метоксимочевины (I), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 78 –

81°C (CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 3,52 с (3H, NOMe); 6,39 уш. с (2H, NH_2); 9,06 уш. с (1H, NH). Спектр ИК (ν , КВг, cm^{-1}): 3415 (NH), 1685 (C=O). Найдено (%): N 30,95. $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): N 31,10.

Кристаллы (I) триклинные, из CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, при 298 К $a=4,9905(16)$ Å, $b=6,842(3)$ Å, $c=7,412(3)$ Å, $\alpha=77,33(4)^\circ$, $\beta=72,60(3)^\circ$, $\gamma=72,07(4)^\circ$, $V=227,51(15)$ Å³, $M_r=90,09$, $Z=2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{выч}}=1,315$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=0,115$ мм⁻¹, $F(000)=96$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1696 отражений (1050 независимых, $R_{\text{int}}=0,017$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK_α , графитовый монохроматор, CCD детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{макс}}=58,32^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [28]. Положения атомов водорода метильной группы рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}}=1,5U_{\text{экр}}$ несущего атома. Атомы водорода при атомах азота уточнены независимо в изотропном приближении. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2=0,181$ по 1050 отражениям ($R_1=0,059$ по 756 отражениям с $F>4\sigma(F)$, $S=1,04$). Код регистрации данных РСА в Кембриджском центре кристаллографических данных 948639.

N-Хлор-N-метоксимочевина (II)

К смеси 0,163 г (1,81 ммоль) N-метоксимочевины (I) и 10 мл CH_2Cl_2 добавили 0,46 г (4,24 ммоль) $t\text{-BuOCl}$, выдерживали реакционную смесь 1 ч при 20°C , затем упарили в вакууме, остаток перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 -гексан (-20°C). Получено 0,177 г (79%) N-хлор-N-метоксимочевины (II), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 64 – 65°C . Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 3,86 с (3H, OMe); 5,50 уш.с (1H, NH); 5,89 уш.с (1H, NH). ИК (ν , вазелиновое масло, cm^{-1}): 3410 (NH), 1710 (C=O). Найдено (%): N 22,34; Cl 28,31. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): N 22,50; Cl 28,47. Код регистрации данных РСА в Кембриджском центре кристаллографических данных 606463 [12].

N-Ацетокси-N-метоксимочевина (III)

Смесь раствора 0,100 г (0,803 ммоль) N-хлор-N-метоксимочевины (II) в 8 мл MeCN и 0,165 г (2,00 ммоль) AcONa перемешивали при 18 – 20°C в течение 54 ч. Затем твердую фазу отфильтровали, промыли CH_2Cl_2 , объединенный фильтрат упарили в вакууме. Получено 0,099 г (83,4%) N-ацетокси-N-метоксимочевины (III), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 99 – 100°C (CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2,21 (с, 3H, NO_2CMe); 3,90 (с, 3H, OMe); 5,56 (уш. с, 1H, NH); 6,00 (уш. с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3395 (NH), 1780, 1708 (C=O). Масс-спектр (FAB,

Na⁺, *m/z*, I_{отн.}, %): 319 [2M+Na]⁺ (28%), 171 [M+Na]⁺ (100). Найдено (%): C 32,19; H 5,54; N 18,71. C₄H₈N₂O₄. Вычислено (%): C 32,44; H 5,44; N 18,91. Код регистрации данных PCA в Кембриджском центре кристаллографических данных 679787 [18].

Синтез N,N-диметоксимочевины (IV) метанолизом N-хлор-N-метоксимочевины (II)

К раствору 0,93 г (11,34 ммоль) AcONa в спирте при –20°C прибавили 0,622 г (5 ммоль) N-хлор-N-метоксимочевины (II), за 4 ч подняли температуру до 0°C, выдерживали 40 ч при 25°C. Удаляли спирт в вакууме (5 мм рт. ст.), к остатку добавляли 30 мл бензола, 0,5 г NaHCO₃ и 1 мл воды, перемешивали, отделяли бензольную фазу, сушили MgSO₄, упаривали в вакууме. Остаток выдерживали 30 мин при 3 мм рт. ст. и 28°C, получено 0,554 г (92,3%) N,N-диметоксимочевины (IV), бесцветные кристаллы, T_{пл.} 46–48°C (CH₂Cl₂–C₆H₁₄). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 3,87 с (6H, OMe); 5,72 уш. с (1H, NH), 5,97 уш. с (1H, NH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3440 (NH), 1720 (C=O). Масс-спектр (FAB, H⁺, *m/z*, I_{отн.}, %): 241 [2M+H]⁺ (17,2); 121 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 30,27, H 6,74, N 23,12. C₃H₈N₂O₃. Вычислено, %: C 30,06 H 6,71, 23,82. Код регистрации данных PCA в Кембриджском центре кристаллографических данных 624635 [14].

Синтез N,N-диметоксимочевины (IV) метанолизом N-ацетокси-N-метоксимочевины (III)

Растворяли 3 ммольа N-ацетокси-N-метоксимочевины (III) в 10 мл метанола и выдерживали при 20°C в течение 14 ч. Затем удалили метанол в вакууме, остаток экстрагировали 30 мл CH₂Cl₂, экстракт упаривали в вакууме. Остаток выдерживали 1 ч при 1 Торр и 25–30°C. Таким образом N,N-диметоксимочевина (IV) получена с выходом 79%.

N-трет-Бутилокси-N-диметоксимочевина (V) синтезирована согласно [25]. Код регистрации данных PCA в Кембриджском центре кристаллографических данных 885614 [25].

N-(1-Пиридиний)-N-метоксимочевины хлорид (VIa)

Раствор 0,095 г (1,206 ммоль) пиридина в 2 мл Et₂O добавили к раствору 0,135 г (1,085 ммоль) N-хлор-N-метоксимочевины (II) в 3 мл Et₂O при –30°C. В течение 3 ч реакционную смесь нагрели до 5°C и выдержали при этой температуре 40 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли Et₂O, сушили в вакууме. Получено 0,198 г (89%) мочевины (VIa), бесцветные кристаллы, T_{пл.} 97–98°C (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO): 3,90 с (3H, OMe); 8,31 уш.с (2H, NH₂); 8,32 т (2H, H_{ph}^{3,5}, ³J=7,5 Гц); 8,83 т, (1H, H_{ph}⁴, ³J=7,5 Гц); 9,40 д (2H, H_{ph}^{2,6}, ³J=7,5 Гц). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3285 (NH), 1745 (C=O). Масс-спектр (FAB, H⁺, *m/z*,

I_{отн.}, %): 371 2M⁺Cl⁻ (4.1); 168 M⁺ (100). Найдено, %: C 41,18; H 5,02; N 20,75; Cl 17,32. C₇H₁₀N₃O₂Cl. Вычислено: %: C 41,29; H 4,95; N 20,64; Cl 17,41.

N-(1-Пиридиний)-N-метоксимочевины перхлорат (VIb)

К раствору 0,137 г (0,670 ммоль) мочевины (VIa) в смеси 5 мл MeCN и 2 мл MeOH добавили раствор 0,139 г AgClO₄ (0,670 ммоль) в 5 мл MeCN. Отфильтровали выпавший осадок AgCl, промыли смесью MeCN–MeOH, фильтрат упарили в вакууме. Полученный остаток мыли 3 мл тетрагидрофурана и перекристаллизовали из смеси MeCN–CH₂Cl₂ при –20°C. Получено 0,159 г (88%) мочевины (VIb), бесцветные кристаллы, T_{пл.} 128–130°C (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO): 3,90 с (3H, OMe); 8,29 с (2H, NH₂); 8,32 т (2H, H_{ph}^{3,5}, ³J=7,5 Гц); 8,83 т (1H, H_{ph}⁴, ³J=7,5 Гц); 9,39 д (2H, H_{ph}^{2,6}, ³J=7,5 Гц). Масс-спектр (FAB, H⁺, *m/z*, I_{отн.}, %): 435 2M⁺ClO₄⁻ (6.1); 168 M⁺ (100). Найдено, %: C 31,23; H 3,92; N 15,45. C₇H₁₀ClN₃O₆. Вычислено, %: C 31,42; H 3,77; N 15,70. Код регистрации данных PCA в Кем-бриджском центре кристаллографических данных 624636 [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glover S.A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity // Tetrahedron. – 1998. – Vol.54. – № 26. – P.7229-727.
2. Glover S.A. Chapter 18. N-Heteroatom-substituted hydroxamic esters // In “The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids”. – Ed. Rappoport Z. and Liebman J.F. – 2009. – John Wiley & Sons, Ltd.
3. 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. – № 20. – P.5377-5380.
4. S_N2 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. 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. – № 19. – P.3430-3437.
6. Synthesis and thermal decomposition of N,N-dialkoxyamides / K.M. Digianantonio, S.A. Glover, J.P. Johns, A.A. Rosser // Org. Biomol. Chem. – 2011. – Vol.9. – P.4116-4126.
7. The properties and structure of N-chloro-N-methoxy-4-nitrobenzamide / Shtamburg V.G., Tsygankov A.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Uspensky B.V., Shtamburg V.V., Mazeпа A.V., Kostyanovsky R.G. // Mendeleev Commun. – 2012. – Vol.22. – № 3. – P.164-166.
8. Строение и свойства N-X-N-метокси-4-нитробензамидов / Штамбург В.Г., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И.,

Штамбург В.В., Мазепа А.В., Успенский Б.В., Герасименко М.В. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С.33-40.

9. Glover S.A. S_N2 reactions at amide nitrogen – theoretical models for reactions of mutagenic N-acyloxy-N-alkoxyamides with binucleophiles // *Archivoc.* – 2001. – P.143-160.

10. Glover S.A., Hammond J.P., Bonin A.M. A Comparison of the Reactivity and Mutagenicity of N-(Benzoyloxy)-N-(benzyloxy)-benzamides // *J. Org. Chem.* – 1998. – Vol.63. – № 25. – P.9684-9589.

11. Glover S.A., Mo G. Hindered ester formation by S_N2 azidation of N-acetoxy-N-alkoxyamides and N-alkoxy-N-chloroamides – novel application of HERON rearrangements // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 2002. – № 10. – P.1728-1739.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. «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.

16. Pyramidal Amide Nitrogen in N-Acyloxy-N-alkoxyureas and N-Acyloxy-N-alkoxycarbamates. Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Shtamburg V.G., Tsygankov A.V., Klots E.A., Mazepa A.V., Kostyanovsky R.G. // *Mendeleev Commun.* – 2006. – № 4. – С.222-223.

17. 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., Mazepa A.V., Kostyanovsky R.G. // *Mendeleev Commun.* – 2011. – Vol.21. – № 1. – P.50-52.

18. 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 / Shishkin O.V., Shtamburg V.G., Zubatyuk R.I., Olefir D.A., Tsygankov A.V., Prosyaniuk A.V., Mazepa A.V., Kostyanovsky R.G. // *Chirality.* – 2008. – № 21. – P.642-647.

19. 1-Alkoxyamino-4-dimethylaminopyridinium derivatives as new representatives of O–N–N⁺ geminal systems and their structure. Shtamburg V.G., Tsygankov A.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Shtamburg V.V., Gerasimenko M.V., Mazepa A.V., Kostyanovsky R.G. // *Mendeleev Commun.* – 2012. – Vol.22. – № 2. – P.92-94.

20. 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. Химия.* – 1986. – № 3. – С.598-606.

21. Получение α,ω -ди(N-алкокси-N',N'-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов алкоголизом α,ω -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.

22. 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.

23. 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.

24. Acyloxy group exchange in N-acyloxy-N-alkoxyamides / V.G. Shtamburg, A.V. Tsygankov, E.A. Klots, R.G. Kostyanovsky // *Mendeleev Commun.* – 2004. – № 5. – P.208-210.

25. Синтез стерически затрудненных N,N-диалкоксипроизводных мочевины и карбаматов / Штамбург В.Г., Штамбург В.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Герасименко М.В., Клоц Е.А., Цыганков А.В., Мазепа А.В. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 5. – С.36-42.

26. Winkler F.K.; Dunitz J.D. // *J. Mol. Biol.* – 1971. – Vol.59. – P.169-182.

27. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure correlation. // Vol.2. VCH. Weinheim. – 1994. – P.741-784.

28. 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 1.07.2013