

$^3J = 3,9$ Гц); 7,42 д. д. (2H , $H_{Ar}^{2,6}$, $^3J = 8,7$, $J = 5,25$). Найдено (%): С 62,25; Н 5,42. $C_{15}H_{15}FN_2O_3$. Вычислено (%): С 62,06; Н 5,21

Библиографические ссылки

1. Анищенко А.А. Спонтанная $\alpha \rightarrow \beta$ ацилоиновая изомеризация при комнатной температуре. Конденсация 4-хлорфенилглиоксаля с N,N-диметилгидразоном фурфурола / А.А. Анищенко, В.В. Штамбург, В.Б. Дистанов, А.В. Мазепа // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2006. – Вип. 9, № 8. – С. 63 – 68.
2. Жунгиету Г.И. Взаимодействие индола с α -кетоальдегидами / Г.И. Жунгиету, Ф.Н. Чухрий // ЖВХО им. Д.И. Менделеева – 1970. – Т.15, № 3. – С.353 – 354.
3. Жунгиету Г.И. Взаимодействие индола с фенилглиоксалем/ Г.И. Жунгиету, Ф.Н. Чухрий // Хим. гетероцикл.соед. – 1969. – № 5. – С. 952.
4. Ивонин С.П. Арилфуриллацилоины/ С.П. Ивонин, А.А. Анищенко, В.Г. Штамбург и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2000. – Вип. 5 – С. 27–32.
5. Ивонин С.П. Взаимодействие N,N-диметилгидразонометильной группы и α -гидроксикетонной групп в гетарильных аналогах несимметричных бензоинов/ С.П. Ивонин, А.В. Лапандин, В.Г. Штамбург // Хим. гетероцикл.соед. – 2005. – № 12. – С. 1805–1814.
6. Ивонин С.П. Изомеризация (гет)арилбензоинов в основных средах / С.П. Ивонин, А.В. Лапандин, В.Г. Штамбург // Хим. гетероцикл. соед. – 2004. – № 2. – С. 187 – 194.
7. Физер Л. / Органическая химия // Л. Физер, М. Физер. – М., 1970. – Т.2. – С. 398.
8. Штамбург В.Г. 2-Арил-1-(2'-фуриллацилоины). Возможность непосредственного получения из N,N-диметилгидразона фурфурола. / В.Г. Штамбург, А.А. Анищенко, Е.А. Клоц // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2003. – Вип. 9 – С. 67 – 70
9. Штамбург В.Г. 3-Арил-2-фурилхіноксаліні / В.Г. Штамбург, А.О. Аніщенко, С.П. Івонін // Хімія азотовмісн. гетероцикл. Міжнародн. конф-ція. Тези доп. – Х. 2000. – С. 117.
10. Штамбург В.Г. Синтез несимметричных ацилоинов и их гетероаналогов на основе 2-тиенилглиоксаля / В.Г. Штамбург, А.А. Анищенко, В.В. Штамбург и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2002. – Вип. 8 – С. 49 – 56.

Надійшла до редколегії: 15.01.09

УДК 547.495.2

В.Г. Штамбург¹, С.В. Кравченко², А.В. Цыганков³, М.В. Герасименко¹

¹Український державний хіміко-технологічний університет

²Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

³Государственная летная академия Украины

АЛКОГОЛИЗ N-ХЛОРО-N-АЛКОКСИКАРБАМАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРАЦЕТАТА СЕРЕБРА

У разі алкоголізу N-хлоро-N-алкоксикарбаматів у присутності трифторацетату срібла відбувається нуклеофільне заміщення біля атома Нітрогену з утворенням N,N-діалкоксикарбаматів.

При алкоголизе N-хлор-N-алкоксимочевин [2,3] и N-хлор-N-алкоксибензамидов [11;12] селективно протекает нуклеофильное замещение у атома азота гминальной системы O-N-CI, приводящее к образованию N,N-диалкоксимочевин и N,N-диалкоксибензамидов, соответственно. Однако возможность нуклеофильного замещения у атома азота в N-хлор-N-алкоксикарбаматах при алкоголизе долгое время оставалась спорной [10], вероятно, вследствие большой π -

акцепторности алкоксикарбонильной группы, препятствующей поляризации связи $N^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ [7,5]. Тем не менее, нами было показано, что при проведении метанолиза этил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамата в присутствии ацетата серебра доминирует образование этил-*N,N*-диметоксикарбамата, продукта нуклеофильного замещения у атома азота [7]. Однако, параллельно протекает конкурентная окислительно-восстановительная реакция [7]. Прецеденты образования *N,N*-диалкоксикарбаматов алкоголизом *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов иными, чем метанол, спиртами не были известны.

Поскольку *N,N*-диалкоксикарбаматы являются исходными соединениями для получения синтетически важных *NH,N,N*-диалкоксиаминов [1;8], мы продолжили исследование алкоголиза *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов с целью подбора условий селективного протекания нуклеофильного замещения у атома азота. Оказалось, что этанолиз метил-*N*-хлор-*N*-*изо*-пропилоксикарбамата **1** в присутствии липофильного и хорошо растворимого во многих органических растворителях трифторацетата серебра приводит к селективному образованию метил-*N*-*изо*-пропилокси-*N*-этоксикарбамата **2** (схема 1).

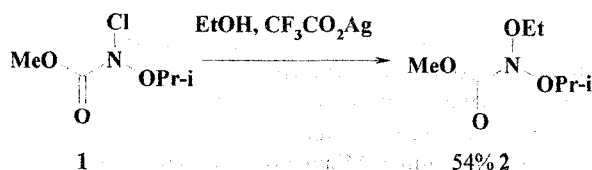


Схема 1. Этанализ *N*-хлор-*N*-*изо*-пропилоксикарбамата **1**

Тот же метил-*N*-*изо*-пропилокси-*N*-этоксикарбамат **2** селективно образуется при *изо*-пропанолизе метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3** в присутствии трифторацетата серебра (схема 2).

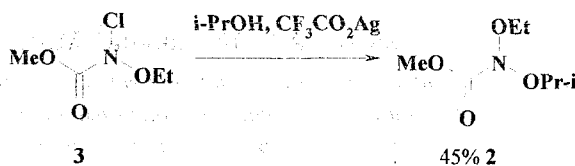


Схема 2. *изо*-Пропанолиз *N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3**

До сих пор считалось, что нуклеофильное замещение у атома азота при действии вторичных или третичных спиртов в *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматах и *N*-ацилокси-*N*-алкоксикарбаматах не возможно, поскольку стерические препятствия, создаваемые объемным *втор*- или *трет*-алкильным заместителем в спирте или в *N*-алкоксигруппе, препятствуют реализации S_N2 механизма нуклеофильного замещения [6,13]. Однако образование метил-*N*-*изо*-пропилокси-*N*-этоксикарбамата **2** как этанолизом *N*-хлор-*N*-*изо*-пропилоксикарбамата **1** так и *изо*-пропанолизом *N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3** можно объяснить протеканием в обоих случаях нуклеофильного замещения по S_N1 механизму (схема 3).

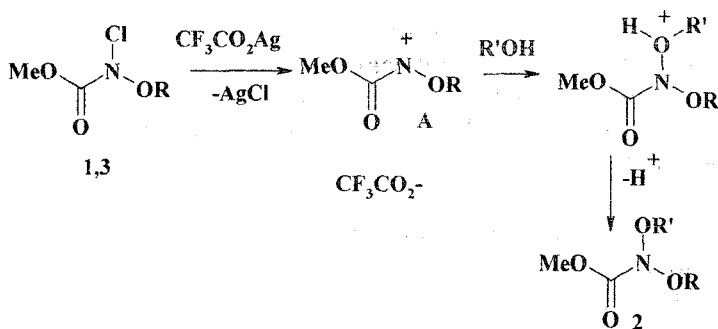


Схема 3. R,R' = Et, *i*-Pr

Отрыв аниона Cl⁻ катионом Ag⁺ приводит к образованию весьма реакционно-способного нитрениевого катиона А, которые присоединяет не слабонуклеофильный анион CF₃CO₂⁻, а более нуклеофильную молекулу спирта из сольватной оболочки. Значительная π-акцепторность метоксикарбонильной группы по сравнению с диметилкарбамоильной обуславливает некоторую инертность геминальной системы O-N-O *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксикарбамата 2 к действию образующейся трифторуксусной кислоты [4,9] и позволяет выделить *N,N*-ди-алкоксикарбамат 2 с препаративно приемлемыми выходами.

Данный способ синтеза *N,N*-диалкоксикарбаматов алкоголизом *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов может иметь важное значение для органического синтеза и требует дальнейшего изучения.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Varian VXP-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС; приведены значения δ, м. д. этанол абсолютировали кипячением и перегонкой над кальцием, диэтиловый эфир абсолютировали кипячением и перегонкой над натрием.

Метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамат (1) получен согласно [8].

Этаноллиз метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата (1). К раствору 0,833 г (3,772 ммоль) трифторацетата серебра в 8 мл этанола при –28 °С прибавили 0,575 г (3,430 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата 1, за 24 ч подняли температуру реакционной смеси до 15 °С, выдерживали 3 ч при 20 °С, затем отфильтровали выпавший осадок хлорида серебра, к фильтрату добавили 0,35 г ацетата натрия, перемешивали 2 ч, упарили реакционную смесь в вакууме 15 мм. рт. ст., остаток проэкстрагировали 40 мл диэтилового эфира. Отогнали эфир, остаток перегоняли в вакууме 5 мм рт.ст. на вороничковой разгонке. Получено 0,331 г (54 %) метил-*N*-изо-пропилокси-*N*-этоксикарбамата 2, бесцветная жидкость, n_D^{21} 1,4200. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,296 (т, 3H, NOCH₂Me, ³J = 7,2 Гц); 1,297 (д, 6H, NOCHMe₂, ³J = 6,0 Гц); 3,85 (с, 3H, CO₂Me); 4,05 (кв, 2H, NOCH₂Me, ³J = 7,2 Гц); 4,26 (септ, H, NOCHMe₂, ³J = 6,0 Гц). Найдено (%): С 47,19; Н 8,67; N 7,74. С₇H₁₅NO₄. Вычислено (%): С 47,45; Н 8,53; N 7,90.

Метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамат (3) получен согласно [8].

изо-Пропанолиз метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата (3). К раствору 1,097 г (4,966 ммоль) трифторацетата серебра в 5 мл *изо*-пропанола при –25 °С прибавили 0,726 г (4,730 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата 3, за 24 ч подняли температуру реакционной смеси до 5 °С, выдерживали 24 ч при 5 °С, затем добавили 0,41 г ацетата натрия, перемешивали 4 ч, отфильтровали выпавший осадок, упарили ре-

акционную смесь в вакууме 15 мм. рт. ст., остаток проэкстрагировали 12 мл дихлорметана. Упарили дихлорметан в вакууме, остаток перегоняли в вакууме 5 мм рт.ст. на воротничковой разгонке. Получено 0,381 г (45 %) метил-*N*-изопропилокси-*N*-этоксикарбамата **2**, идентифицированного по спектру ЯМР ^1H и ^{13}C с заведомым образцом.

Библиографические ссылки

1. Рудченко В.Ф. Асимметрический азот. Сообщение 47. Геминальные системы. Сообщение 31. NH-Диалкоксиамины, синтез, реакции окси- и аминометилирования, спектры ЯМР, конфигурационная стабильность. / В.Ф. Рудченко., С.М. Игнатов, И.И. Червин и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 5. – С.1153 – 1160.
2. Рудченко В.Ф. Геминальные системы кислород – азот – галоген. Производные *N*-галогенгидроксиламинов. / В.Ф. Рудченко, Р.Г. Костяновский. // Усп. хим. – 1998. – Т. 67, № 3. – С.203 – 218.
3. Рудченко В.Ф. Геминальные системы. Сообщение 28. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксиамидов и синтез *N,N*-диалкоксимочевин. / В.Ф. Рудченко, В.И. Шевченко, Р.Г. Костяновский // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 3. – С. 598 – 606.
4. Штамбург В.Г. Взаимодействие *N*-ацетокси-*N*-пропилокси-*N,N'*-диметилмочевины с нуклеофилами и электрофилами. / В.Г. Штамбург, А.В. Цыганков, Е.А. Клоц // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2004. – Вип. 10. – С. 33 – 38.
5. Штамбург В.Г. Метанолиз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов. / В.Г. Штамбург, В.М. Гринев, Е.А. Клоц, А.В. Цыганков // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія –2005 – Вип. 11 – С. 104– 109.
6. Штамбург В.Г. Нуклеофильное замещение у азота в *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматах, *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматах и *N*-алкокси-*N*-ацилокси-мочевинах / В.Г. Штамбург, Е.А. Клоц, В.Н. Сердюк, А.П. Плешкова // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. –2000. – Вип. 5. – С. 13 – 27.
7. Штамбург В.Г. Образование *N*-ацилокси-*N*-алкоксикарбаматов и *N,N*-диалкоксикарбаматов при нуклеофильном замещении хлора в *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматах. / Штамбург В.Г., Клоц Е.А. Сердюк В.Н. и др. // Укр. хим. журн. –2001 – Т.67, № 12 –С.94 – 97.
8. Штамбург В.Г. Синтез *N,N*-диалкоксикарбаматов и NH-*N,N*-диалкоксиаминов. / В.Г. Штамбург, А.В. Цыганков, А.П. Плешкова // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 13, № 10/2. – С. 75 – 85.
9. Штамбург В.Г. Синтез симметричных *N,N*-диалкоксимочевин. / В.Г. Штамбург, А.В. Цыганков, Е.А. Клоц, В.М. Гринев // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. –2005. – Вип. 11. – С. 110 – 115.
10. Штамбург В.Г. *N*-Хлор-*N*-метоксиуретилан. / В.Г. Штамбург, В.Ф. Рудченко, Ш.С. Насибов и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – № 2. –С.449 – 452.
11. Buccigross J.M. Decomposition of *N,N'*-Diacyl-*N,N'*-dialkoxyhydrazines Revisited. / J.M. Buccigross, S.A. Glover, J.P. Hammond, S.A. Rowbottom // Aust. J. Chem. – 1995. – V. 45, №2. – P.353 – 361.
12. Glover S.A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity // Tetrahedron – 1998. – V. 54, № 26. – P. 7229 – 7271.
13. Shtamburg V.G. Geminal systems. 50. Synthesis and alcoholysis of *N*-acyloxy-*N*-alkoxy derivatives of ureas, carbamates, and benzamides. / V.G. Shtamburg, E.A. Klots, A.P. Pleshkova e.a. // Russ. Chem. Bull. – 2003. – V. 52, № 10. – P. 2251 – 2260.

Надійшла до редколегії 15.01.09