

Результати визначення фізико-хімічних характеристик отриманих драглів желатину

	цукор: 10 %-ий розчин стевіозиду		
	1:1	1:2	1:3
Органолептична оцінка (смак; запах; прозорість)	5;7;5	2;5;7	6;4;4
Поверхневий натяг, Н/м	238	250	236
Міцність за Валентом, Н	46,5	40	30

оптимальним у першій системі виступає співвідношення 1 : 0. На основі отриманого оптимуму визначено співвідношення другої системи. Воно складає 1 : 1, тому що органолептичний показник «смак» достатньо мірою впливає на загальну оцінку створеного продукту.

Таким чином, за умов міцності оптимумом композиційного моделювання є структура із співвідношенням вуглеводного та стевіозидного модулів 1 : 1 на фоні желатино-пектинової матриці.

Бібліографічні посилання

1. **Кондратюк Н. В.** Розробка функціональних продуктів для дитячого харчування на основі стевії кримської. Тези доп. / Н. В. Кондратюк, О. С. Сергєєва, О. І. Нечепоренко // Наук. конф. молодих вчених, асп. і студ. – К., 2008. – С. 296.
2. **Кондратюк Н. В.** Особливості композиційного моделювання низькокалорійних желейних страв: Тези доп. / Н. В. Кондратюк, О. С. Сергєєва // І Всукр. конф. студ. та асп. – Д., 2008. – С. 31.
3. Збірник рецептур національних страв та кулінарних виробів: Для підприємств громад. харчування всіх форм власності / О. В. Шалимінов Т. П. Дяченко, Л. О. Кравченко – К., 2005. – С. 278.

Надійшла до редколегії 05.06.08

УДК 547. 238

В. Г. Штамбург¹, А. В. Цыганков², С. В. Кравченко³, О. В. Шишкин⁴,
Р. И. Зубатюк⁴, А. В. Мазепа⁵, Д. А. Олефир³

¹Украинский государственный химико-технологический университет

²Государственная летняя академия Украины

³Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара

⁴НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

⁵Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ N-АЛКОКСИГРУППЫ НА СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ N-АЦИЛОКСИ-N- АЛКОКСИМОЧЕВИН И N-ХЛОР-N-АЛКОКСИМОЧЕВИН

У N-ацилокси-N-алкоксисечовинах будова N-алкоксизамісника впливає на загальну конформацію молекули, ступінь пірамідальності атома нітрогену та можливість нуклеофільного заміщення ацилоксигрупи на алкоксигрупу у випадку алкоголізу. На відміну від перебігу алкоголізу первинними спиртами, перебіг ізопропанолізу N-хлор-N-алкоксисечовин у присутності ацетату натрію залежить від природи N-алкоксигрупи.

В N-хлор-N-алокси-N',N'-диметилмочевинах і N-хлор-N-алокси-N'-метилмочевинах атом хлора являється анионноподвижным и при алкоголизе пер-

© В. Г. Штамбург, А. В. Цыганков, С. В. Кравченко, О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк, А. В. Мазепа,
Д. А. Олефир, 2008

вичными спиртами в присутствии оснований селективно замещается на алкокси-группу [3–5]. Например, метанолиз незамещенных *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин в присутствии AcONa является удобным получения *N,N*-диалкоксимочевин [2; 3], и, в частности, метанолизом *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **1** впервые получена *N,N*-диметоксимочевина **2** [2]. Аналогично, метанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **3** в присутствии AcONa приводит к селективному образованию *N*-этокси-*N*-метоксимочевин **4** (схема 1).

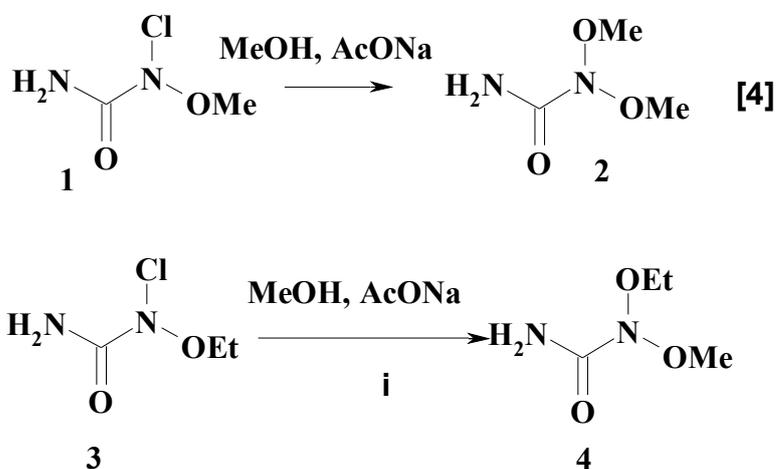


Схема 1. Метанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **3** (i – выход мочевины **4** – 65 %)

Однако при изопропанолизе *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **3** в аналогичных условиях основным продуктом является *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5**, а *N*-*изо*-пропилокси-*N*-этоксимочевина **6** образуется лишь в следовых количествах (схема 2).

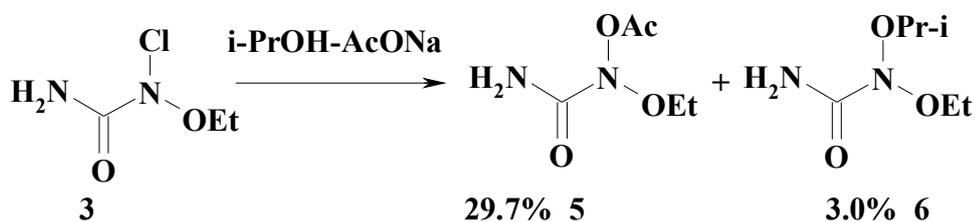


Схема 2. Изопропанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **3**

Преимущественное образование *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевин **5** при изопропанолизе *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **3** объясняется протеканием данной реакции по S_N2 механизму. Большая нуклеофильная активность аниона AcO^- по сравнению с изопропанолом, являющимся незаряженным и стерически затрудненным нуклеофилом, и обуславливает преимущественное образование соединения **5**.

Образование *N*-*изо*-пропилокси-*N*-этоксимочевин **6**, предположительно, может происходить как путем нуклеофильного замещения у азота как из *N*-хлор-*N*-этоксимочевин **3**, так и из *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевин **5**. Однако второй путь может быть исключен, так как выдерживание в изопропанолу *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевин **5** в течение 70 часов не приводит к образованию *N,N*-диалкоксимочевин **6** (схема 3), а из реакционной смеси выделена только непроконвертировавшая мочевина **5**.

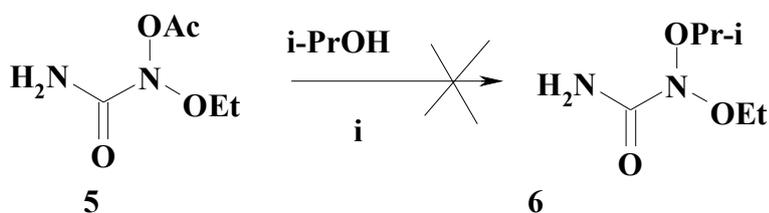


Схема 3. Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** (i – 70 ч, 27–28 °С, выделено 89,7 % **5**)

Устойчивая к изопропанолизу *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5** в то же время селективно превращается в *N*-этокси-*N*-метоксимочевину **4** при метанолизе, и в *N,N*-диэтоксимочевину **7** при этанолизе (схема 4).

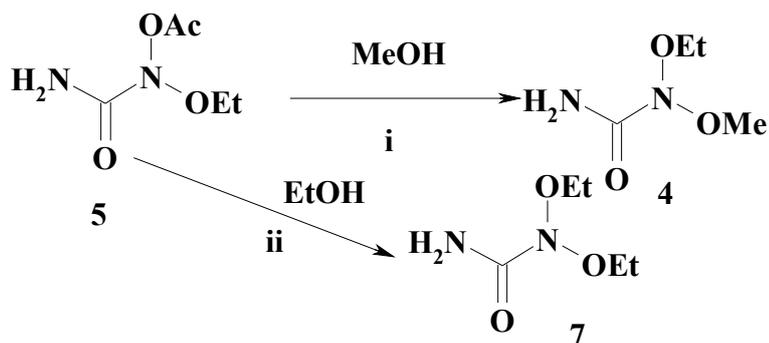


Схема 4. Метанолиз и этанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5**
(i – 103 ч, 20 °С, выход **4** 97,3 %; ii – 89 ч, 22 °С, выход **7** 83,8 %)

Но, устойчивость к изопропанолизу не оказалась общим свойством всех *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин. К примеру, *N*-ацетокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевина **8** гладко превращается в аналогичных условиях в *N*-(*n*-бутилокси)-*N*-(изопропилокси)мочевину **9** (схема 5).

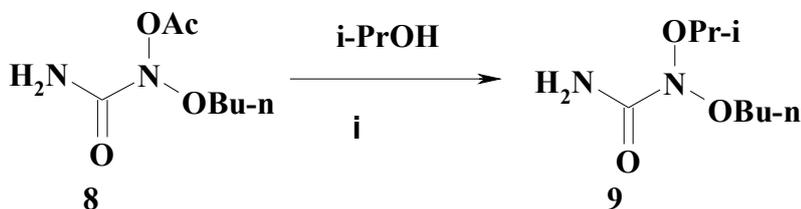


Схема 5. Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевины **8**
(i – 138 ч, 23 °С, выход **9** 65,6 %)

Данное различие в химических свойствах *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин **5** и **8** можно объяснить влиянием природы *N*-алкоксигруппы на конформацию молекулы, что, в свою очередь, приводит к различной степени перекрывания орбиталей p_O и σ^*_{N-OAc} , то есть влияет на аномерный эффект в геминальной системе O–N–O. Вследствие этого и изменяется анионная подвижность ацилоксигруппы.

Поскольку нестабильность *N*-ацетокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевины **8** препятствует выращиванию ее монокристаллов с последующим изучением структуры методом РСА, мы изучили влияние природы алкоксигруппы на конформацию *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин на примерах более стабильных *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевины **11** и *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевины **12** [8], синтезированных согласно схеме 6.

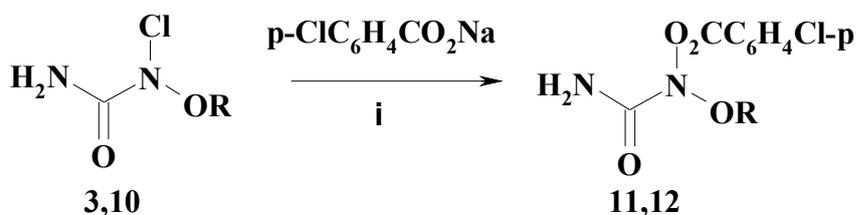


Схема 6. Синтез мочевины **11**, **12** (i – MeCN, к. т., R = Et (**3**, **11**), n-Bu (**10**, **12**))

Изучение структуры **11** методом РСА (рис. 1, табл. 1, 2) показало, что атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Сумма валентных углов, центрированных на атоме N(1), составляет $329,34(8)^\circ$, отклонение атома N(1) от плоскости связанных с ним атомов составляет $0,470(1) \text{ \AA}$. Связь N–OC(O)R ($1,437(1) \text{ \AA}$) намного длиннее связи N–OEt ($1,402(1) \text{ \AA}$). Неэквивалентность связей N(1)–O(1) и N(1)–O(3), наряду с высокой степенью пирамидальности атома азота N(1), свидетельствует о доминировании аномального эффекта $n_{\text{O}(3)} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-OC(O)Ar}}$.

Атом азота N(2) имеет уплощенную пирамидальную конфигурацию, (сумма валентных углов, центрированных на атоме N(2), составляет $354(2)^\circ$). Амидные связи N–C, как и в мочевинах **2.35** и **2.36**, также неэквивалентны. Связь sp^3 гибридного атома азота с атомом углерода карбонильной группы N(1)–C(10) ($1,459(2) \text{ \AA}$) длиннее, чем связь sp^2 гибридного атома азота с тем же атомом углерода N(2)–C(10) ($1,331(1) \text{ \AA}$).

Молекула *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевины **11** содержит два почти планарных фрагмента: 4-хлорбензоилоксигруппу (торсионный угол C(6)–C(1)–C(7)–O(2) равен $4,7^\circ$) и фрагмент NH₂–C(O)–N. В соединении **11** 4-хлорбензоилоксигруппа практически копланарна неподеленной электронной паре атома азота N(1). А связи N(1)–O(3) и N(1)–C(10) имеют синклинарную конформацию (*sc*-конформация) относительно плоскости заместителя (торсионные углы C(7)–O(1)–N(1)–O(3) $-64,8(1)^\circ$ и C(7)–O(1)–N(1)–C(10) $56,6(1)^\circ$). Ориентация карбонильной группы C(10)=O(4) относительно НЭП атома азота N(1) (торсионные углы O(1)–N(1)–C(10)–O(4) $36,2(2)^\circ$ и O(3)–N(1)–C(10)–O(4) $156,33(9)^\circ$) свидетельствует о наличии некоторого сопряжения между ними, которое, однако, заметно ослаблено вследствие высокой степени пирамидальности амидного атома азота N(1). Связь O(3)–C(8) имеет *ap*-конформацию относительно неподеленной электронной пары атома N(1) (торсионный угол C(8)–O(3)–N(1)–Lp(N1) 20°), где Lp(N1) – идеализированное положение неподеленной электронной пары атома N(1)). Этоксигруппа *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевины **11** находится в *sc*-конформации (торсионный угол N(1)–O(3)–C(8)–C(9) $-70,1(1)^\circ$).

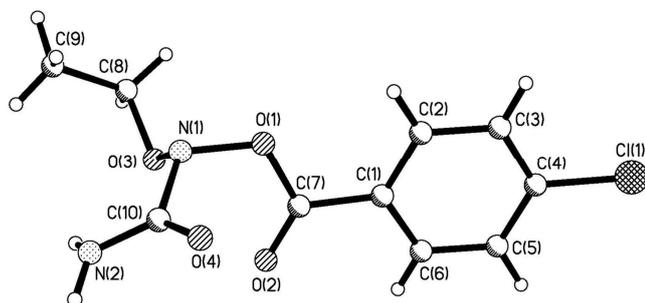


Рис. 1. Структура *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевины (**11**) согласно данным РСА

Длины связей в *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевине (11)

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Cl(1)–C(4)	1,732(1)	C(1)–C(6)	1,396(2)
O(1)–C(7)	1,379(2)	C(1)–C(2)	1,398(2)
O(1)–N(1)	1,437(1)	C(1)–C(7)	1,486(1)
O(2)–C(7)	1,204(1)	C(2)–C(3)	1,391(2)
O(3)–N(1)	1,402(1)	C(3)–C(4)	1,390(2)
O(3)–C(8)	1,454(1)	C(4)–C(5)	1,388(2)
O(4)–C(10)	1,222(1)	C(5)–C(6)	1,392(2)
N(1)–C(10)	1,459(2)	C(8)–C(9)	1,508(2)
N(2)–C(10)	1,331(1)		

Таблица 2

Валентные углы (град.) в *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевине (11)

Связи,	Угол, °	Связи	Угол, °
C(7)–O(1)–N(1)	114,07(8)	C(5)–C(4)–Cl(1)	119,99(9)
N(1)–O(3)–C(8)	109,90(8)	C(3)–C(4)–Cl(1)	118,42(9)
O(3)–N(1)–O(1)	108,80(7)	C(4)–C(5)–C(6)	118,7(1)
O(3)–N(1)–C(10)	110,75(9)	C(5)–C(6)–C(1)	120,5(1)
O(1)–N(1)–C(10)	109,79(8)	O(2)–C(7)–O(1)	123,42(9)
C(6)–C(1)–C(2)	120,06(9)	O(2)–C(7)–C(1)	125,2(1)
C(6)–C(1)–C(7)	117,14(9)	O(1)–C(7)–C(1)	111,36(9)
C(2)–C(1)–C(7)	122,8(1)	O(3)–C(8)–C(9)	112,4(1)
C(3)–C(2)–C(1)	119,6(1)	O(4)–C(10)–N(2)	127,1(1)
C(4)–C(3)–C(2)	119,5(1)	O(4)–C(10)–N(1)	118,2(1)
C(5)–C(4)–C(3)	121,6(1)	N(2)–C(10)–N(1)	114,13(9)

Преобладающее аномерное взаимодействие во фрагменте O–N–O ($n_{O(3)} \rightarrow \sigma^*_{N-OC(O)Ar}$) приводит к значительному удлинению связи N(1)–O(1) ($r_{N-O(1)}$ 1,437 Å) и укорочению связи N(1)–O(3) ($r_{N-O(3)}$ 1,402 Å). Однако следует заметить, что в данном случае связь N–OC(O)C₆H₄Cl-4 ($r_{N-OC(O)}$ 1,437 Å) для соединения **11** несколько длиннее, чем та же связь (r_{N-OAc} 1,426 Å) в *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевине **5** [7]. Различия в длинах связей, вероятно, обусловлены более сильным взаимодействием $n_{O(3)} \rightarrow \sigma^*_{N-OC(O)Ar}$ в соединении **11**, чем взаимодействие $n_{O(3)} \rightarrow \sigma^*_{N-OAc}$ в *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевине **5**.

Замена *N*-этоксигруппы на *N*-*n*-бутилоксигруппу приводит к значительному изменению конформации молекулы *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевины и степени пирамидальности атома азота. Так, в *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевине **12**, согласно данным РСА (рис. 2, табл. 3 и 4), степень пирамидальности атома азота N(1) намного выше, чем в его *N*-этоксиналоге **11**, и приближается к степени пирамидальности атома азота в *N*-ацилокси-*N*-алкоксибензамидах [6].

Атом азота N(1) в мочеивине **12** также имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Сумма валентных углов, центрированных на атоме N(1), равна 323,8°, отклонение атома азота N(1) от плоскости связанных с ним атомов составляет 0,511 Å, связи N(1)–O(1) (1,447(2) Å) и N(1)–O(4) (1,397(2) Å) неэквивалентны. Это свидетельствует о доминировании в соединении **12** аномерного взаимодействия $n_{O(4)} \rightarrow \sigma^*_{N-OC(O)Ar}$.

В соединении **12** амидные связи N–C также неэквивалентны. Связь атома углерода карбонильной группы с пирамидальным атомом азота N(1)–C(8) намного длин-

нее (1,441(2) Å), чем связь того же углеродного атома с плоским атомом азота N(2)–C(8) (1,321(2) Å). Как и в предыдущих двух случаях, это отражает различную степень сопряжения группы C(8) = O(3) с атомами азота N(1) и N(2). Таким образом *N*-ацил-окси-*N*-алкоксимочевины **11**, **12** есть мочевины «аномерные», а также, учитывая различные длины амидных связей N–C, мочевины «деформированные» [2].

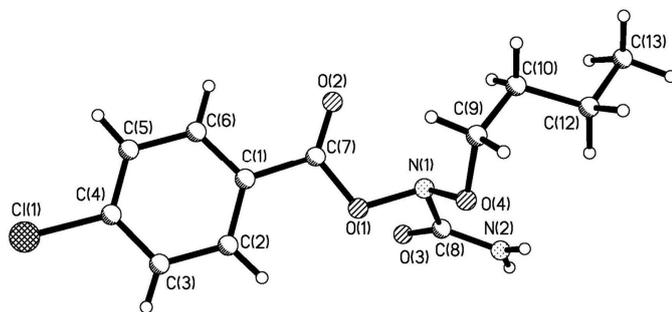


Рис. 2. Строение *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины (**12**) согласно данным РСА

Таблица 3

Длины связей (Å) в *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевине **12**

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Cl(1)–C(4)	1.744(2)	C(1)–C(6)	1.382(3)
O(1)–C(7)	1.369(2)	C(1)–C(7)	1.500(2)
O(1)–N(1)	1.447(2)	C(2)–C(3)	1.410(3)
O(2)–C(7)	1.197(2)	C(3)–C(4)	1.377(4)
O(3)–C(8)	1.232(2)	C(4)–C(5)	1.361(4)
O(4)–N(1)	1.397(2)	C(5)–C(6)	1.392(3)
O(4)–C(9)	1.462(2)	C(9)–C(10)	1.505(3)
N(1)–C(8)	1.441(2)	C(10)–C(12)	1.529(3)
N(2)–C(8)	1.321(2)	C(12)–C(13)	1.531(4)
C(1)–C(2)	1.375(3)		

Таблица 4

Валентные углы (град.) в *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевине **12**

Связи	Угол, °	Связи	Угол, °
C(7)–O(1)–N(1)	110.9(1)	C(3)–C(4)–Cl(1)	119.6(2)
N(1)–O(4)–C(9)	108.9(1)	C(4)–C(5)–C(6)	119.9(2)
O(4)–N(1)–C(8)	111.5(1)	C(1)–C(6)–C(5)	119.9(2)
O(4)–N(1)–O(1)	106.4(1)	O(2)–C(7)–O(1)	124.2(2)
C(8)–N(1)–O(1)	105.9(1)	O(2)–C(7)–C(1)	125.6(2)
C(2)–C(1)–C(6)	120.2(2)	O(1)–C(7)–C(1)	110.2(1)
C(2)–C(1)–C(7)	122.6(2)	O(3)–C(8)–N(2)	126.3(1)
C(6)–C(1)–C(7)	117.2(2)	O(3)–C(8)–N(1)	117.8(1)
C(1)–C(2)–C(3)	119.7(2)	N(2)–C(8)–N(1)	115.7(1)
C(4)–C(3)–C(2)	118.9(2)	O(4)–C(9)–C(10)	113.3(1)
C(5)–C(4)–C(3)	121.4(2)	C(9)–C(10)–C(12)	113.4(2)
C(5)–C(4)–Cl(1)	119.1(2)	C(10)–C(12)–C(13)	111.9(2)

В соединении **12** ацилокси группа имеет противоположную ориентацию по сравнению с ориентацией той же ацилокси группы в *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этокси-

мочевине **11** и ацетоксигруппы в соединении **5** [7]. Благодаря вращению вокруг связи N(1)–O(1) карбонильная группа ацилоксильного заместителя C(7)–O(2) ориентирована к неподеленной электронной паре атома азота N(1) таким образом, что торсионные углы C(7)–O(1)–N(1)–O(4) и C(7)–O(1)–N(1)–C(8) составляют 119,3° и -122,0° соответственно. Подобная ориентация ацилоксизаместителя наблюдается и в *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевинах [6]. В соединениях же **5** и **11** карбонил ацилоксигруппы ориентирован в противоположную сторону от НЭП пары амидного атома N(1).

Ориентация карбамоильного и алкоксильного заместителей относительно НЭП атома N(1) аналогична наблюдаемой в соединениях **5** [7] и **11** (торсионные углы C(9)–O(4)–N(1)–C(8) 146,8°, C(9)–O(4)–N(1)–O(1) -98,2° и O(4)–N(1)–C(8)–O(3) 162,3° и O(1)–N(1)–C(8)–O(3) 46,9°). Бутилоксигруппа имеет *sc-ap* конформацию (торсионные углы O(4)–C(9)–C(10)–C(12) -65,6(2)° и C(9)–C(10)–C(12)–C(13) 178,0(2)°).

В кристаллах соединения **12** образуются полимерные цепочки вдоль направления (0 0 1) за счет слабых межмолекулярных водородных связей N(2)–H(2NA)...O(3') (x, y, -0.5+z) (H...O 2.30 Å, N–H...O 137°), N(2)–H(2NB)...O(3'') (-x, -y, -z) (H...O 2.06 Å, N–H...O 167°).

Таким образом, обобщенный анализ данных РСА *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин **5**, **11** и **12** позволяет сделать вывод о наличии зависимости между природой *N*-алкоксильной группы, с одной стороны, и конформацией молекулы и степенью пирамидальности атома азота, с другой стороны. Поскольку замена этоксигруппы на бутилоксигруппу приводит к увеличению пирамидальности атома азота и удлинению связи N–OC(O)R, а, соответственно, к ее ослаблению, это должно приводить к существенным различиям в реакционной способности для *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин с различными *N*-алкоксильными группами. Это объясняет, вероятно, различное поведение *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** и *N*-ацетокси-*N*-бутилоксимочевины **8** при изопропанализе.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре «Varian VXP-300» (300 МГц, внутренний стандарт – Me₄Si, химические сдвиги в σ-шкале (м. д.), КССВ в Гц). ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле и КВт. Масс-спектры записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FАВ режиме (FАВ). РСА выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Спирты абсолютировали кипячением и перегонкой над кальцием.

***N*-Хлор-*N*-этоксимочевина (3)** получена согласно [1], белое твердое вещество с т. пл. 53–54 °С (с разл.), после кристаллизации (CH₂Cl₂-C₆H₁₄) бесцветные кристаллы с т. пл. 54–55 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,26 (т, 3H, OCH₂Me, J = 7,2); 4,04 (кв, 2H, OCH₂Me, J = 7,2); 6,09 (уш. с, 2H, NH₂). ИК-спектр (ν/cm⁻¹): 1725 (C = O). Масс-спектр (FАВ, H⁺, m/z, I_{отн} (%)): 141 [M+H]⁺ (32); 139 [M+H]⁺ (100). Найдено (%): Cl, 25,20. C₃H₇ClN₂O₂. Вычислено, (%): Cl, 25,59.

***N*-ацетокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевина (8) и *N*-хлор-*N*-(*n*-бутилокси)мочевина (10)** получены согласно [1].

***N*-Ацетокси-*N*-этоксимочевина (6)** получена согласно [7].

***N*-Этокси-*N*-метоксимочевина (4)** получена метанолизом *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **3** в присутствии AcONa (40 ч, 25 °С) с выходом 65,1 % и метанолизом *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **6** (103 ч, 20 °С) с выходом 97,3 % по стандартным методикам [3; 8], бесцветная жидкость, n_D²⁰ 1,4493. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц,

CDCl₃): 1,32 (т, 3H, OCH₂Me, J = 7); 3,83 (с, 3H, NOMe); 4,12 (кв, 2H, OCH₂Me, J = 7); 5,50 (уш. с, 1H, NH); 5,93 (уш. с, 1H, NH). Найдено (%): С 35,93; Н 7,80; N 20,69. C₄H₁₀N₂O₃. Вычислено (%): С 35,82, Н 7,51, N 20,88.

***N,N*-Дизтоксимочевина (7)** получена этанолизом *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **6** (89 ч, 22 °С) с выходом 83,8 % по стандартным методике [1, 3], бесцветные кристаллы, т. пл. 61–63 °С. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,30 (т, 3H, OCH₂Me, J 7,2); 4,09 (кв, 2H, OCH₂Me, J 7,2); 5,58 (уш. с, 1H, NH); 5,95 (уш. с, 1H, NH). Найдено (%): С 40,32; Н 8,45; N 18,76. C₅H₁₂N₂O₃. Вычислено (%): С 40,53; Н 8,16; N 18,91.

Изопропанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимочевины (3). К перемешиваемой смеси 7 мл *i*-PrOH и 0,185 г (2,259 ммоль) AcONa прибавили 0,209 г (1,506 ммоль) *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **3**, перемешивали реакционную смесь 25 ч при 20 °С, добавили 10 мл CH₂Cl₂ и 4 мл C₆H₁₄, отфильтровали осадок, промыли 5 мл CH₂Cl₂, упарили в вакууме. Остаток промывали смесью CH₂Cl₂-C₆H₁₄ (1 : 4). В остатке 0,071 г (29,7 %) *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5**, бесцветные кристаллы, т. пл. 99–100 °С, идентифицирован по спектру ЯМР ¹H. Упарили объединенный CH₂Cl₂-C₆H₁₄-экстракт, остаток хроматографировали на колонке (Al₂O₃, CH₂Cl₂). Получено 0,0076 г (3,0 %) *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксимочевины **6**, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,303 и 1,323 (д, 6H, OCHMe₂, J = 6,0); 1,306 (т, OCH₂Me, J = 7,2); 4,09 (кв, 2H, OCH₂Me, J = 7,2); 4,32 (септ, 1H, OCHMe₂, J = 6,0). Найдено (%): N 17,02. C₆H₁₄N₂O₃. Вычислено (%): N 17,27.

Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины (5). К 0,023 г (0,144 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** прибавили 2 мл *i*-PrOH и выдерживали в течение 70 ч при 27–28 °С. Реакционную смесь упаривали в вакууме при 20 Торр и 20 °С, остаток выдерживали 20 мин. при 2 Торр и 20 °С. Получено 0,021 г (91,3 %) исходной *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5**.

***N*-*n*-Бутилокси-*N*-(*изо*-пропилокси)мочевина (9)** получена изопропанолизом *N*-ацетокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевина **8** (138 ч, 23 °С) по стандартной методике [1] с выходом 65,6 %, бесцветная жидкость, *n*_D²² 1,4518. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 0,94 (т, 3H, O(CH₂)₃Me, J = 7,2); 1,29 (д, 6H, OCHMe₂, J = 6,3); 1,42 (секс, 2H, OCH₂CH₂CH₂Me, J = 7,2); 1,65 (квинт, 2H, OCH₂CH₂CH₂Me, J = 7,2); 4,01 (т, 2H, OCH₂CH₂CH₂Me, J = 7,2); 4,30 (септ, 1H, OCHMe₂, J = 6,3); 5,52 (уш. с, 1H, NH); 5,91 (уш. с, 1H, NH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3360 (NH), 1720 (C = O). Найдено (%): N 14,38. C₈H₁₈N₂O₃. Вычислено (%): N 14,72.

***N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевина (11)**. 1,12 г (6,27 ммоль) 4-ClC₆H₄CO₂Na добавили к раствору 0,43 г (3,12 ммоль) *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **3** в 20 мл MeCN, реакционную смесь перемешивали 43 ч при 20 °С, затем добавили 10 мл CH₂Cl₂, отфильтровали осадок, промыли CH₂Cl₂. Объединенный фильтрат упарили в вакууме наполовину, отфильтровали выпавшую 4-ClC₆H₄CO₂H, полученный фильтрат упарили в вакууме, остаток проэкстрагировали 18 мл CH₂Cl₂. Экстракт упарили в вакууме, остаток промыли 15 мл Et₂O, остаток выдерживали при 20 °С и 2 Торр 0,5 ч. Получено 0,19 г (23,5 %) *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-этоксимочевины **11**, бесцветные кристаллы, т.пл. 102–104 °С (с разл.), после кристаллизации т.пл. 109–111 °С (с разл.) (Me₂CO – Et₂O – C₆H₁₄ при –20 °С). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,29 (т, 3H, OCH₂Me, J = 7,2); 4,17 (кв, 2H, OCH₂Me, J = 7,2); 5,96 (уш.с, 2H, NH₂); 7,42 (д, 2H, H_{Ph}^{3,5}, J = 9); 7,96 (д, 2H, H_{Ph}^{2,6}, J = 9). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3470 (NH), 1760 (C = O). Масс-спектр (FAB, Na⁺, *m/z*, I_{отн.}, (%)): 283 [M+Na]⁺ (23); 281 [M+Na]⁺ (100). Найдено (%): С 46,18; Н 4,01; N 10,94. C₁₀H₁₁ClN₂O₄. Вычислено (%): С 46,44; Н 4,29; N 10,83.

Кристаллы соединения **11** триклинные, $C_{10}H_{11}N_2O_4Cl$, при 100 К, $a = 7,044(1)$, $b = 7,4780(9)$, $c = 11,720(2)$ Å, $\alpha = 85,57(1)^\circ$, $\beta = 84,91(1)^\circ$, $\gamma = 70,32(1)$, $V = 578,2(1)$ Å³, $M_r = 258,66$, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{выч}} = 1,486$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,335$ мм⁻¹, $F(000) = 268$; код CCCD 698694.

***N*-4-Хлорбензоилокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевина (12)**. Раствор 0,362 г (2,171 ммоль) *N*-хлор-*N*-(*n*-бутилокси)мочевины **10** в 25 мл MeCN и 0,78 г (4,37 ммоль) 4-ClC₆H₄CO₂Na перемешивали при 20 °С в течение 80 ч, затем добавили 10 мл CH₂Cl₂, отфильтровали осадок и промыли CH₂Cl₂. Объединенный фильтрат упарили в вакууме, осадок проэкстрагировали 15 мл CH₂Cl₂. CH₂Cl₂-Экстракт упарили в вакууме, остаток выдерживали при 20 °С и 2 Торр в течение 0,5 ч. Получено 0,467 г (75 %) *N*-4-хлорбензоилокси-*N*-(*n*-бутилокси)мочевины **12**, бесцветные кристаллы, т. пл. 79–81 °С (C₆H₁₄). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 0,93 (т, 3H, NO(CH₂)Me, J = 7,2); 1,39 (секс, 2H, NO(CH₂)CH₂Me, J = 7,2); 1,71 (квинт, 2H, NOCH₂CH₂CH₂Me, J = 7,2); 4,17 (т, 2H, NOCH₂, J = 7,2); 6,10 (уш. с, 2H, NH₂); 7,46 (д, 2H, H_{Ph}^{3,5}, J = 8,4); 8,03 (д, 2H, H_{Ph}^{2,6}, J = 8,4). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃): 13,7 (Me); 19,0, 30,0 (CH₂); 75,6 (CH₂O); 125,9 C(4); 129,0 C(3,5); 131,4 C(2,6); 140,5 C(1); 160,3 (H₂NC = O); 163,9 (C = O). Масс-спектр (FAB, Na⁺, m/z , I_{отн.} (%)): 311 [M+Na]⁺ (7,7); 309 [M+Na]⁺ (31,7); 141 (44,0); 139 (100). Найдено (%): С 50,14; Н 5,42; N 9,61. C₁₂H₁₅ClN₂O₄. Вычислено (%): С 50,27; Н 5,27; N 9,77. Кристаллы мочевины **12** моноклинные, C₁₂H₁₅N₂O₄Cl, при 100 К, $a = 17,362(2)$, $b = 20,000(2)$, $c = 9,7443(8)$ Å, $\beta = 121,10(1)^\circ$, $V = 2897,1(4)$ Å³, $M_r = 286,71$, $Z = 8$, пространственная группа C2/c, $d_{\text{выч}} = 1,315$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,275$ мм⁻¹, $F(000) = 1200$; код CCCD 632716 [8].

Библиографические ссылки

1. **Штамбург В. Г.** / Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевины, карбаматов и бензамидов / В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, А. П. Плешкова и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2003. – № 10 – С. 2132–2140.
2. **Штамбург В. Г.** / «Деформированные» мочевины / В. Г. Штамбург, С. В. Кравченко, Д. А. Олефир и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 13, № 10/2 – С. 85–97.
3. **Штамбург В. Г.** / Нуклеофильное замещение у азота в *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматах, *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматах и *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевинах / В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, В. Н. Сердюк, А. П. Плешкова // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2000. – Вип. 5 – С. 13–27.
4. **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.
5. **Рудченко В. Ф.** / Геминальные системы. Сообщение 28. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксиамидов и синтез *N,N*-диалкоксимочевины / В. Ф. Рудченко, В. И. Шевченко, Р. Г. Костяновский // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 3 – С. 598–606.
6. **Crystal structures and properties of mutagenic *N*-acyloxy-*N*-alkoxyamides – «most pyramidal» acyclic amides** / A-M. E. Gillson, S. A. Glover, D. J. Tucker, P. Turner // Org. Biomol. Chem. – 2003. – Vol. 1, № 19. – P. 3430–3437.
7. **Pyramidal Amide Nitrogen in *N*-Acyloxy-*N*-alkoxyureas and *N*-Acyloxy-*N*-alkoxy-carbamates** / O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, V. G. Shtamburg et al. // Mendeleev Commun. – 2006. – № 4. – P. 222–223.
8. **Synthesis, structure and properties of *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea salts, *N*-alkoxy-*N*-acyloxyureas and *N,N*-dialkoxyureas** / V. G. Shtamburg, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk et al. // Mendeleev Commun. – 2007. – Vol. 17, № 3. – P. 178–180.

Надійшла до редколегії 20.05.08