

УДК 547.238

Светлана В. Кравченко\*

Днепропетровский государственный аграрный университет, ул. Ворошилова, 25,  
Днепропетровск 49600, Украина**N-ХЛОР-N-БЕНЗОИЛОКСИБЕНЗАМИД**

*N*-Хлор-*N*-бензоилоксибензамид получен хлорированием *N*-бензоилоксибензамида *трет*-бутилгипохлоритом. Структура *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида подтверждена с помощью данных ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектров. При перемешивании *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида и безводного ацетата натрия в ацетонитриле образуется *N*-бензоилоксибензамид. Реакция 4-*N,N*-диметиламинопиридина с *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамидом приводит к образованию гидрохлорида 4-*N,N*-диметиламинопиридина и *N*-бензоилоксибензамида. В обоих случаях продуктов нуклеофильного замещения у атома азота не было обнаружено. Исследование взаимодействия *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида с  $\text{AcONa}$  и 4-*N,N*-диметиламинопиридино показало, что реакции нуклеофильного замещения у атома азота не характерны для *N*-хлор-*N*-ацилоксиамидов.

*Ключевые слова:* *N*-хлор-*N*-ацилоксибензамиды; *N*-ацилоксибензамиды; нуклеофильное замещение у атома азота.

Как правило, *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины и *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы при взаимодействии с нуклеофильными агентами образуют продукты нуклеофильного замещения атома хлора [1–7], хотя в ряде случаев для *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов наблюдается протекание окислительно-восстановительных реакций [8]. Тем не менее, *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины и *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы, подобно *N*-хлор-*N*-алкоксибензамидам, описанным в работах С. А. Гловера [9], относятся к аномерным амидам, в которых возможность нуклеофильного замещения атома хлора у атома азота обусловлена аномерным эффектом  $\text{n}_{\text{O(Alk)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-Cl}}$  [9]. Возникает вопрос – возможно ли нуклеофильное замещение у атома азота в *N*-хлор-*N*-ацилоксибензамидах? Или же низкая электронодонорность атома кислорода *N*-ацилокси группы будет препятствовать дестабилизации связи  $\text{N-Cl}$  вследствие орбитального взаимодействия  $\text{n}_{\text{O(COR)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-Cl}}$ ?

Нам удалось получить малостабильный *N*-хлор-*N*-ацилоксиамид **2** хлорированием соответствующего *O*-бензоилбензгидроксиамата (*N*-бензоилоксибензамида) **1** *трет*-бутилгипохлоритом (схема 1). Выход близок к количественному.

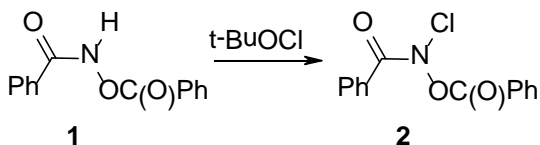


Схема 1

Полученный *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамид **2** представляет собою вязкое масло, довольно быстро превращающееся в исходный *O*-бензоилбензгидроксиамат **1** даже при температуре  $-26^\circ\text{C}$ . Тем не менее, удалось охарактеризовать *N*-хлор-*N*-ацилоксибензамид **2** с помощью спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , а также, с помощью масс-спектра. В спектре ЯМР данного соединения наблюдаются характерные сигналы протонов бензольных колец. В то же время отсутствует синглет протона  $\text{NH}$ -

\* Corresponding author: Tel.: +380994844378; fax: +380562455357; e-mail address: svtaylor@ukr.net

групи в області 12,66 м.д., характерний для *N*-ароилоксибензамида **1**.

Вследствие высокой лабильности мы изучили взаимодействие свежеполученного *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2** с такими «стандартными» для наших исследований нуклеофилами, как AcONa и 4-диметиламинопиридин.

Оказалось, что при длительном перемешивании раствора *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2** в ацетонитриле с AcONa образуется *N*-бензоилоксибензамид **1** (схема 2).

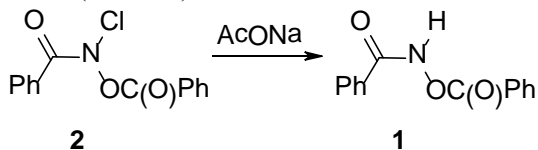


Схема 2

4-Диметиламинопиридин при действии раствора *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2** превращается в свой гидрохлорид, вторым продуктом реакции является *N*-бензоилоксибензамид **1** (схема 3).

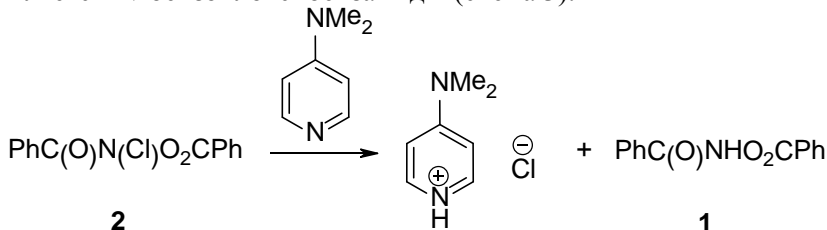


Схема 3

Таким образом, нуклеофильное замещение у атома азота в данном случае, как и ожидалось, не наблюдается.

Хотя двух «тестовых» реакций с нуклеофилами *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2** явно недостаточно, чтобы создать объективное описание химических свойств лабильных *N*-хлор-*N*-ацилоксиамидов, тем не менее, полученные результаты не позволяют рассматривать данный класс соединений в качестве удобного объекта для изучения нуклеофильного замещения у атома азота. Вероятно, низкая электронодонорность атома кислорода бензоилокси группы *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2** не способствует доминированию орбитального взаимодействия  $n_{O(Bz)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ . Дестабилизация связи N-Cl не происходит. Реакции нуклеофильного замещения у атома азота не характерны для *N*-хлор-*N*-ацилоксиамидов.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировали на спектрометре «Varian VXP-300» (300 МГц, внутренний стандарт –  $Me_4Si$ , химические сдвиги в  $\delta$ -шкале (м. д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в ФАВ режиме.

**О-Бензоигидроксамовая кислота (*N*-бензоилоксибензамид) (1).** К раствору 1.645 г (12.00 ммоль) бензгидроксамовой кислоты в 7 мл пиридина при  $-22^\circ C$  добавляли смесь 1.406 г (10.00 ммоль) бензоилхлорида и 0,5 мл  $CH_2Cl_2$ , выдерживали 10 мин при  $-20^\circ C$ , 1 ч при  $23^\circ C$ , затем удаляли пиридин в вакууме 7 мм рт. ст. Остаток поочередно промывали бензолом, затем экстрагировали 10 мл  $CH_2Cl_2$ , оставшуюся массу промывали 25 мл ледяной воды. Остаток высушивали в вакууме 5 мм рт. ст. Получено 0.783 г (32.4 %) *N*-бензоилоксибензамида **1**, бесцветные кристаллы., т. пл.  $156-157^\circ C$ , после перекристаллизации из  $CHCl_3$  т.пл.  $166-168^\circ C$  (ср. с т.пл.  $168^\circ C$  [137]). Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 7.48 т (2H,

$H_{BzN}^{3,5}$ ,  $^3J = 6.9$  Гц); 7.50 т (2H,  $H_{BzO}^{3,5}$ ,  $^3J = 7.8$  Гц); 7.59 т (H,  $H_{BzN}^4$ ,  $^3J = 6.9$  Гц); 7.66 т (H,  $H_{BzO}^4$ ,  $^3J = 7.8$  Гц); 7.89 д (2H,  $H_{BzN}^{2,6}$ ,  $^3J = 6.9$  Гц); 8.17 д (2H,  $H_{BzO}^{2,6}$ ,  $^3J = 7.8$  Гц); 9.92 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $(CD_3)_2SO$ ): 7.57 т (2H,  $H_{BzN}^{3,5}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 7.64 т (2H,  $H_{BzO}^{3,5}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 7.66 т (H,  $H_{BzN}^4$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 7.80 т (H,  $H_{BzO}^4$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 7.89 д (2H,  $H_{BzN}^{2,6}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 8.11 д (2H,  $H_{BzO}^{2,6}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 12.66 уш. с (1H, NH). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3200 (NH), 1764 (C=O), 1655 (C=O). Найдено (%): N 5.89.  $C_{14}H_{11}NO_3$ . Вычислено (%): N 5.81.

**N-Хлор-N-бензоилоксибензамид (2).** К смеси 0.122 г (0.506 моль) *N*-бензоилоксибензамида **1** и 3 мл  $CH_2Cl_2$  при  $-15^\circ C$  добавляли раствор 0.455 г (4.19 ммоль, 0.5 мл) *трет*-бутилгипохлорита в 3 мл  $CH_2Cl_2$ , за 4 ч поднимали температуру реакционной смеси до  $2^\circ C$ , добившись полного растворения осадка *N*-бензоилоксибензамида **1**, затем раствор упаривали в вакууме, остаток выдерживали при  $20^\circ C$  и 5 мм рт. ст. 15 мин. Получено 0.138 г (99%) *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2**, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ): 7.52 т (2H,  $H_{BzN}^{3,5}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 7.53 т (2H,  $H_{BzO}^{3,5}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 7.61 т (H,  $H_{BzN}^4$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 7.63 т (H,  $H_{BzO}^4$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 8.126 д (2H,  $H_{BzN}^{2,6}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 8.180 д (2H,  $H_{BzO}^{2,6}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц). Масс-спектр (FAB,  $H^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{отн.}$ , (%)): 278  $[M+H]^+$  (2.0); 276  $[M+H]^+$  (6.5); 105  $Bz^+$  (100). Найдено (%): Cl 12.35.  $C_{14}H_{10}ClNO_3$ . Вычислено (%): Cl 12.80. При хранении при  $-5^\circ C$  более двух недель продукт **2** переходит в кристаллический *N*-бензоилоксибензамид **1**.

**Взаимодействие N-хлор-N-бензоилоксибензамида (2) с AcONa.** Раствор 0.059 г (0.214 ммоль) свежеполученного *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2** в 12 мл MeCN и 0.190 г (2.317 ммоль) AcONa перемешивали 72 ч при  $20-23^\circ C$ , затем добавляли 10 мл  $CH_2Cl_2$ , отфильтровывали осадок, промывали на фильтре 7 мл  $CH_2Cl_2$ , объединенный фильтрат упаривали в вакууме. Получено 0.026 г (50.4%) *N*-бензоилоксибензамида **1**, идентифицированного с заведомым образцом по спектру ЯМР  $^1H$ .

**Взаимодействие N-хлор-N-бензоилоксибензамида (2) с 4-N,N-диметиламинопиридином.** К раствору 0.107 г (0.388 ммоль) *N*-хлор-*N*-бензоилоксибензамида **2** в 4 мл MeCN при  $-34^\circ C$  добавляли раствор 0.052 г (0.426 ммоль) 4-диметиламинопиридина в 4 мл MeCN. За 2 ч поднимали температуру реакционной смеси до  $-20^\circ C$ , выдерживали ее 70 ч при этой температуре и 48 ч при  $6^\circ C$ . Затем добавляли 5 мл абс.  $Et_2O$ , выдерживали 25 ч при  $-20^\circ C$ , отфильтровывали выпавший осадок, промывали 5 мл абс.  $Et_2O$ , сушили в вакууме. Получено 0.050 г (81.5%) гидрохлорида 4-диметиламинопиридина, идентифицированного с заведомым образцом по спектру ЯМР  $^1H$ . Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $(CD_3)_2SO$ ): 3.20 с (6H,  $NMe_2$ ); 7.00 д (2H,  $H_{py}^{3,5}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц); 8.24 д (2H,  $H_{py}^{2,6}$ ,  $^3J = 7.2$  Гц) Объединенный фильтрат упаривали до объема  $\sim 2$  мл, к остатку добавляли 5 мл  $CCl_4$ , отделили выпавший осадок фильтрованием, из фильтрата после упаривания в вакууме выделили 0.0924 г (98.7%) *N*-бензоилоксибензамида **1**, идентифицированного с заведомым образцом по спектру ЯМР  $^1H$ .

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Синтез и свойства аномерных амидов и их производных», номер госрегистрации № 0112U001242.

### Библиографические ссылки

1. *N*-Ацетокси-*N*-метоксиуретилан / В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин // Журн. орг. хим. – 1999. – Т. 35. – № 7. – С. 1120.
2. *N*-Ацилокси-*N*-алкоксимочевины / В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин // Журн. орг. хим. – 1999. – Т. 35, № 10. – С. 1578–1579.

3. 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. Серия «Химия». – 2003. – № 10. – С. 2132–2140.
4. «Деформированные» мочевины / В. Г. Штамбург, С. В. Кравченко, Д. А. Олефир и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Хімія». – 2007. – Вип. 13. – С. 85–97.
5. 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. Серія «Хімія». – 2000. – Вип. 5. – С. 13–27.
6. Получение и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевин / В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, В. Н. Сердюк и др. // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 7. – С. 49–55.
7. *N*-Хлор-*N*-алкоксимочевины как новая разновидность «аномерных» амидов. Влияние природы *N'*-заместителя на реакционную способность *N*-хлор-*N*-алкоксиаминногруппы / В. Г. Штамбург, С. В. Кравченко, А. В. Цыганков и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Хімія». – 2006. – Вип. 12. – С. 68–76.
8. *N*-Хлор-*N*-метоксиуретилан / В. Г. Штамбург, В. Ф. Рудченко, Ш. С. Насибов и др. // Изв. АН СССР. Серия «Химия». – 1981. – № 2. – С. 449–452.
9. Glover S. A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity / S. A. Glover // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54, № 26. – P. 7229–7271.

Svetlana V. Kravchenko

*Dnipropetrovsk state agrarian university, 25, Voroshilova str., Dnipropetrovsk 49600, Ukraine*

## N-CHLORO-N-BENZOILOXYBENZAMIDE

*N*-Chloro-*N*-(benzoyloxy)benzamide has been synthesized by chlorination of *N*-benzoyloxybenzamide with *tert*-butylhypochlorite. The structure of *N*-chloro-*N*-(benzoyloxy)benzamide has been confirmed by its NMR <sup>1</sup>H and mass-spectra. Upon storage at –26 °C, the labile *N*-chloro-*N*-(benzoyloxy)benzamide quickly converts into *N*-(benzoyloxy)benzamide. Reaction of *N*-chloro-*N*-(benzoyloxy)benzamide with anhydrous sodium acetate in acetonitrile gives *N*-benzoyloxybenzamide. 4-*N,N*-Dimethylaminopyridine reacts with *N*-chloro-*N*-(benzoyloxy)benzamide in acetonitrile leading to 4-*N,N*-dimethylaminopyridine hydrochloride and *N*-benzoyloxybenzamide. In both cases, the products of nucleophilic substitution at the amide nitrogen have not been found. The N-Cl bond polarization in *N*-chloro-*N*-(benzoyloxy)benzamide disfavors nucleophilic substitution at the amide nitrogen. Investigation of the interactions of *N*-chloro-*N*-(benzoyloxy)benzamide with AcONa and 4-*N,N*-dimethylaminopyridine has shown that nucleophilic substitution at the nitrogen atom does not occur in the case of *N*-chloro-*N*-acyloxyamides.

*Key-words:* *N*-chloro-*N*-acyloxybenzamides; *N*-acyloxybenzamides; nucleophilic substitution at nitrogen atom.

Світлана В. Кравченко

*Дніпропетровський державний аграрний університет, вул. Ворошилова, 25,  
Дніпропетровськ 49600, Україна*

## N-ХЛОР-N-БЕНЗОЇЛОКСИБЕНЗАМІД

*N*-Хлор-*N*-бензоїлоксибензамід отримано хлоруванням *N*-бензоїлоксибензаміду трет-бутилгіпохлоритом. Будову *N*-хлор-*N*-бензоїлоксибензаміду підтверджено за допомогою даних ЯМР <sup>1</sup>H і мас-спектрів. При перемішуванні *N*-хлор-*N*-бензоїлоксибензаміду з безводним натрій ацетатом в ацетонітрилі утворюється *N*-бензоїлоксибензамід. Реакція 4-*N,N*-диметиламінопіридина з *N*-хлор-*N*-бензоїлоксибензамідом приводить до утворення гідрохлориду 4-*N,N*-диметиламінопіридина та *N*-бензоїлоксибензаміду. В обох випадках продуктів нуклеофільного заміщення біля атома Нітрогену не було виявлено. Дослідження взаємодії *N*-хлор-*N*-бензоїлоксибензаміду з AcONa і 4-*N,N*-диметиламінопіридином показало, що

реакції нуклеофільного заміщення біля атому Нітрогену не є властивими для N-хлор-N-ацилокснамідів.

*Ключові слова:* N-Хлор-N-ацилоксибензаміди; N-ацилоксибензаміди; нуклеофільне заміщення біля атома Нітрогену.

### References

1. Shtambyrg, V. G., Pleshkova, A. P., Serdyk, V. N., Ivonin, S. P. N-Acetoxy-N-methoxyurethilane. *J. Org. Chem.*, 1999, no. 7, p. 1120.
2. Shtambyrg, V. G., Pleshkova, A. P., Serdyk, V. N., Ivonin, S. P. N-Acyloxy-N-alkoxyureas. *J. Org. Chem.*, 1999, no. 10, p. 1578-1579.
3. Shtambyrg, V. G., Klots, E. A., Pleshkova, A. P. Geminal system. Message 50. Synthesis and alcoholysis N-alkoxy-N-acyloxy derivatives of ureas, carbamates and substituted benzamides. *Izv. RAN.: Khim*, 2003, no.10, p. 70-73.
4. Shtambyrg, V. G., Kravchenko, S. V., Olefir, D. A. "Deformed" ureas. *Visn. Dnipropetr. Univ. : Khim*, 2007, no. 13, p. 85-97.
5. Shtambyrg, V. G., Klots, E. A., Serdyk, V. N., Pleshkova, A. P. Nucleophilic substitution on the nitrogen atom in the N-alkoxy-N-chlorocarbamates, N-alkoxy-N-acyloxyureas and N-alkoxy-N-acyloxyureas. *Visn. Dnipropetr. Univ. : Khim*, 2000, no. 5, p. 13-27.
6. Shtambyrg, V. G., Klots, E. A., Serdyk, V. N. Preparation and alcoholism N-alkoxy-N-acyloxyureas. *Ukr. Khim. Journ.*, 2002, no. 7, p. 49-55.
7. Shtambyrg, V. G., Kravchenko, S. V., Tsygankov, A. V. N-Chloro-N-alkoxyureas as a new kind of "anomeric" amides. Influence of the nature N'-substituents on the reactivity of N-chloro-N-alkoxyaminogroup. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim*, 2006, no. 12, p. 68-76.
8. Shtambyrg, V. G., Rudchenko, V. F., Nasibov, Sh. S. N-Chloro-N-methoxyurethilane. *Izv. AN. USSR.: Khim*, 1981, no. 2, p. 449-452.
9. Glover, S. A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity. *Tetrahedron*, 1998, Vol. 54, no. 26, p. 7229-7271.

*Надійшла до редколегії 22.04.13*