

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА СОЛЕЙ 1-N-АЛКОКСИАМИНОПИРИДИНИЯ

**В. Г. ШТАМБУРГ¹, В. В. ШТАМБУРГ¹, С. В. КРАВЧЕНКО^{2*}, А. В. МАЗЕПА³,
А. А. АНИЩЕНКО⁴, Е. А. ПОСОХОВ⁵**

¹ кафедра органічної хімії, Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпр, УКРАЇНА

² кафедра хімії, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, Дніпр, УКРАЇНА

³ Інститут фізичної хімії ім. А. В. Богатського НАН України, Одеса, УКРАЇНА

⁴ кафедра органічної хімії, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, Дніпр, УКРАЇНА

⁵ кафедра органічної хімії, біохімії і мікробіології, Національний технічний університет «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

* email: svtailor@ukr.net

АННОТАЦИЯ Найдено, что взаимодействие метил-N-хлор-N-алкоксикарбаматов с 4-диметиламинопиридином является общим способом синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния. Предложен новый способ синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния аммонолизом хлоридов N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин в спиртовом растворе при комнатной температуре. Впервые получен фторид 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния взаимодействием хлорида N-(1-4-диметиламинопиридиний)-N-метоксимочевин с KF в ацетонитриле. Структура солей 1-N-алкоксиаминопиридиния доказана с помощью данных спектров ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектров.

Ключевые слова: соли 1-N-алкоксиаминопиридиния; хлориды N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин; аммонолиз; N-хлор-N-алкоксикарбаматы; N-алкоксигидразины; декарбамоилирование; синтез; обмен аниона; 4-диметиламинопиридин.

A NEW SYNTHESIS OF N-ALKOXYAMINOPYRIDINIUM SALTS

**V. G. SHTAMBURG¹, V. V. SHTAMBURG¹, S. V. KRAVCHENKO^{2*}, A. V. MAZEPA³,
A. A. ANISHCHENKO⁴, E. A. POSOKHOV⁵**

¹ Department of organic chemistry, Ukrainian State Chemico-Technological University, Dnepr, UKRAINE

² Department of chemistry, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, Dnepr, UKRAINE

³ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Odessa, UKRAINE

⁴ Department of organic chemistry, O. Gonchar Dnepropetrovsk National University, Dnepr, UKRAINE

⁵ Department of organic chemistry, biochemistry and microbiology, National Technical University «KhPI», Kharkov, UKRAINE

* email: svtailor@ukr.net

ABSTRACT It was found, that methyl N-alkoxy-N-chlorocarbamates interaction with 4-dimethylaminopyridine was overall manner of synthesis of 1-N-alkoxyaminopyridinium chlorides. New 1-N-n-octyloxyamino-4-dimethylaminopyridinium and 1-N-benzyloxyamino-4-dimethylaminopyridinium chlorides have been synthesized by the methyl N-chloro-N-n-octyloxycarbamate and methyl N-benzyloxy-N-chlorocarbamate interaction with 4-dimethylaminopyridine in acetonitrile solution, respectively. The novel synthesis of 1-N-alkoxyaminopyridinium chlorides by reaction of N-alkoxy-N-(1-pyridinium)ureas chlorides ammonolysis has been proposed. 1-N-Methoxyamino-4-dimethylaminopyridinium chloride and 1-N-n-butylxyamino-4-dimethylaminopyridinium chloride have been synthesized by reaction of N-1-4-dimethylaminopyridinium-N-methoxyurea chloride and N-n-butylxy-N-(1-4-dimethylaminopyridinium)urea chloride, respectively, with excess of ammonia in ethanol solution at room temperature during few minutes. Evidently, the carbamoyl proton elimination by ammonia causes further formation 1-N-alkoxy-4-dimethylaminopyridinium chlorides and HNCO. It is new example of decarbonylation of N-alkoxy-N-(1-pyridinium)ureas salts. 1-N-Methoxyamino-4-dimethylaminopyridinium fluoride has been synthesized by N-1-(4-dimethylamino)pyridinium-N-methoxyurea chloride reaction with potassium fluoride in acetonitrile. Probably, in this reaction N-1-(4-dimethylamino)pyridinium-N-methoxyurea caution decarbonylation occurs after the chloride anion exchange on fluoride anion. 1-N-Alkoxyaminopyridinium salts structures have been confirmed by data of NMR ¹H spectra, NMR ¹³C spectra and mass-spectra.

Keywords: 1-N-alkoxyaminopyridinium salts; N-alkoxy-N-(1-pyridinium)ureas chlorides; ammonolysis; N-alkoxy-N-chlorocarbamates; N-alkoxyhydrazines; decarbonylation; synthesis; anion exchange; 4-dimethylaminopyridine.

Введение

Данная статья является продолжением исследований, посвященных способам синтеза и изучению строения солей 1 - (N - алкоксиамино) пиридиния [1–8].

Анализ последних исследований и литературы

Соли 1 - N - алкоксиаминопиридиния селективно образуются при взаимодействии N-хлор-N-алкоксиаминов **1** [1,3,6] и N-хлор-N-алкоксиамидов **2,3** [2,4,5,7,8] с пиридинами (рис. 1) и являются уникальной стабильной разновидностью N-алкоксигидразинов [9–11].

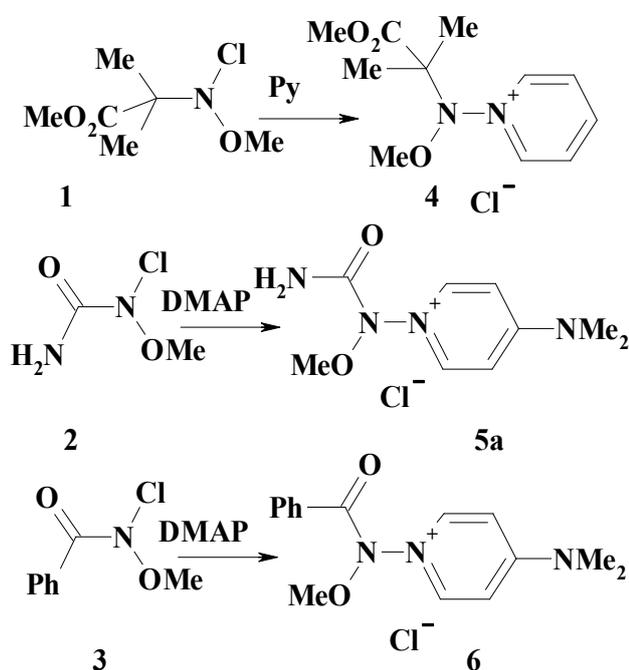


Рис. 1 – Схема синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния 4-6

Данным способом получены соли 1-N-алкокси-N-треталкиламинопиридиния **4** [1,3,6], 1-N-алкокси-N-карбамоиламинопиридиния **5** [2,4,5,7] и 1-N-алкокси-N-бензоиламинопиридиния **6** [7].

В соединениях **4-6** невозможна реализация аномерного эффекта $p_N \rightarrow \sigma^*_{N-OR}$. [12,13].

Взаимодействием N - хлор - N - алкоксикарбаматов **7a-d** с диметиламинопиридином (DMAPI) впервые получены незамещенные по атому азота соли 1-N-алкоксиаминопиридиния **8a-d** [14].

Цель работы

Целью данного исследования является как расширение границ применимости уже известного

способа синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8** из N-хлор-N-алкоксикарбаматов **7** [14], так и создание нового способа получения солей 1-N-алкоксиаминопиридиния **8** из хлоридов N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин (хлоридов 1-N-алкокси-N-карбамоиламинопиридиния) **5**.

Материалы исследований

Данная статья посвящена дальнейшему развитию способа синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8** из N-хлор-N-алкоксикарбаматов **7**, а также созданию альтернативного способа соединений **8** аммонолизом хлоридов N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин (соединения **5a** и его аналога **5c**).

Результаты исследований

Нами установлено, что взаимодействие N-хлор-N-алкоксиуретанов **7** с ДМАП является довольно общим способом синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8**. Это подтверждается селективным образованием весьма липофильного хлорида 1 - N - н - октилоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния **8e** и хлорида 1-N-н-бензилоксиамино-4-диметиламинопиридиния **8f** при взаимодействии метил-N-хлор-N-алкоксикарбаматов **7e,f**, соответственно, с ДМАП в MeCN (рис. 2). Соединение **7f** – это первый представитель солей 1-N-алкоксиаминопиридиния **8** с N-аралкоксильным заместителем.

Также предложены две методики выделения соли **8a**, основанные на его относительно слабой растворимости в органических растворителях.

Строение соединений **8e,f** подтверждается данными спектров ЯМР 1H и ^{13}C , а так же масс-спектрами. В спектрах ЯМР 1H солей **8e,f** в слабом поле присутствуют характеристичные сигналы протона группы NHO в виде синглета в области 11,00 – 11,60 м.д.

Исследование строения хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8a,b** с помощью PCA [14] показало, что оно более адекватно описывается хиноидной структурой (рис. 2) с положительным зарядом на атоме азота диметиламиногруппы.

Нами также предложен новый способ синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8** аммонолизом в этаноле при комнатной температуре хлоридов N-(1-пиридиний)-N5 (рис. 3). Реакция протекает при комнатной температуре относительно селективно и заканчивается через 26–45 минут.

Длительная выдержка солей **8** в этанольном растворе аммиака не желательна, т.к. в дальнейшем наблюдается их деструкция до гидрхлорида ДМАП.

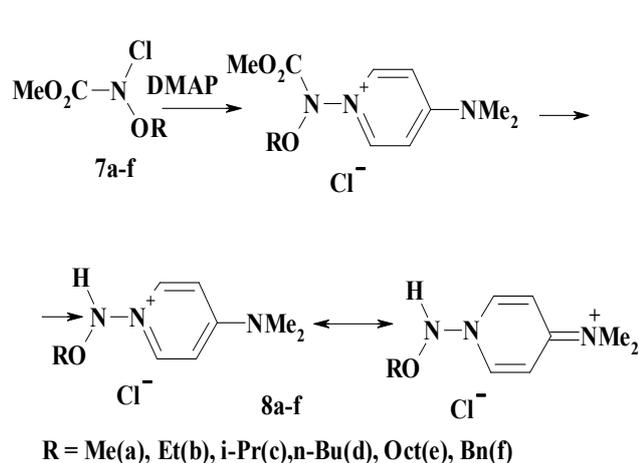


Рис. 2 – Схема синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния 8 из N-хлор-N-алкоксикарбаматов 7

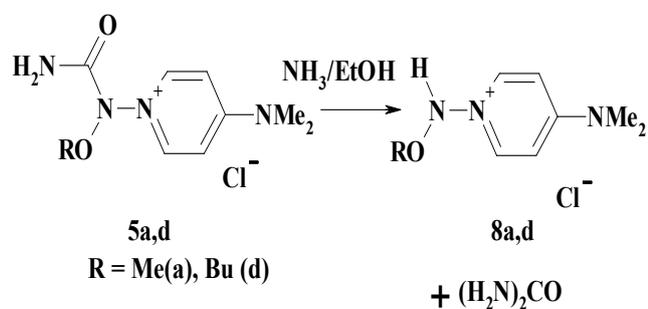


Рис. 3 – Схема синтеза солей 8 аммонолизом хлоридов N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин 5

Механизм декарбамоилирования N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин 5 в присутствии оснований остается неясным, но, по-видимому, на первой стадии происходит отрыв протона молекулой аммиака от карбамоильной группы с последующим отщеплением изоциановой кислоты, которая далее превращается в мочевины. При этом образуется также хлорид 1-N-алкоксиаминопиридиния 8.

Найдено, что кратковременная обработка хлорида N - (1 - 4 - диметиламинопиридиний) - N - метоксимочевин 5а избытком KF в MeCN приводит как к декарбамоилированию, так и к обмену аниона – образуется фторид 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния 9 (рис. 4), строение которого установлено с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и масс-спектрометрии.

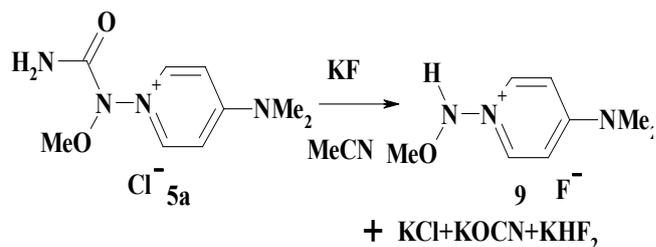


Рис. 4 – Схема синтеза фторида 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния 9

Вероятно, в данном случае первоначально происходит обмен хлорид-аниона на фторид-анион. Образующийся при этом хлорид калия нерастворим в MeCN и выпадает в осадок. Фторид-анион в ацетонитрильном растворе выступает в качестве сильного основания, отрывающего протон от катиона N - (1 - 4 - диметиламинопиридиний) - N - метоксимочевин 5а, что сопровождается отщеплением HCNO. Данная реакция является удобным способом получения ранее неизвестных фторидов 1-N-алкоксиаминопиридиния.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре VARIAN VXR-300 (300 МГц) и VARIAN GEMINI-400 (400 МГц), Me₄Si в качестве внутреннего стандарта; приведены значения δ, м.д., КССВ (J), Гц. Спектры ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре VARIAN VXR-300 (75 МГц, Me₄Si в качестве внутреннего стандарта, АРТ-режим). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FАВ режиме. Бензол сушил кипячением и перегонкой над Na. Этанол сушили кипячением и перегонкой над Са. MeCN сушили кипячением и перегонкой над P₂O₅. 4-Диметиламинопиридин (ДМАП) сублимировали в вакууме 3 мм рт. ст. KF сушили в вакууме 3 мм рт. ст. при 150 °С.

Хлорид 1 - N - метоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния (8а) [14]. Раствор 0,207 г (1,694 ммоль) ДМАП в 13 мл MeCN добавили к раствору 0,236 г (1,694 ммоль) метил-N-хлор-N-метоксикарбамата 7а в 6 мл MeCN при -15 °С, реакционную смесь нагрели до 20 °С в течение 17 ч, выдерживали ее при 5 °С в течение 5 ч, после чего растворитель упарили в вакууме, остаток экстрагировали 8 мл PhH при 5 °С в течение 20 ч, затем осадок фильтровали и сушили при 20 °С и 3 мм рт. ст., затем твердый осадок А (вариант А [15]) экстрагировали 11 мл CH₂Cl₂ при 6 °С в течение 19 ч, фильтровали, нерастворившийся осадок сушили при 3 мм рт. ст. Получено 0,146 г (39 %) моногидрата) хлорида 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния 8а·H₂O, бесцветные

кристаллы, т.пл. 83 – 85 °С (моногидрат) (CH₂Cl₂ – PhH), весьма гигроскопичен. Спектр ЯМР ¹H, 300 МГц, (CD₃)₂SO, δ, м.д., (J, Гц): 3,26 (6H, с, NMe₂); 3,58 (3H, с, NOME); 7,05 (2H, д, ³J = 7,5 Гц, C(3)H, C(5)H); 8,46 (2H, д, ³J = 7,5 Гц, C(2)H, C(6)H); 11,08 (1H, с, NHO). Спектр ЯМР ¹³C, 75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.: 40,77 (NMe₂); 60,76 (NOME); 107,39 (C(3), C(5)); 142,49 (C(2), C(6)); 156,96 (C(4)). Масс-спектр (FAB, m/z, I_{rel.}(%)): 373 [2M⁺-Cl⁻] (3), 371 [2M⁺-Cl⁻] (9), 168 M⁺ (100), 137 (24). Найдено (%): N 18,76; Cl 15,65. C₈H₁₄ClN₃O·H₂O. Вычислено (%): N 18,95; Cl 15,99. К оставшемуся CH₂Cl₂-фильтрату прибавили 17 мл Et₂O, смесь выдерживали при -16 °С в течение 3 ч, образовавшийся осадок фильтровали и сушили при 3 мм рт. ст. Дополнительно получено 0,099 г (26 %) соединения **8a**·H₂O.

Вариант Б. Реакционную смесь **A**, являющуюся (согласно данным спектра ЯМР ¹H) смесью соединения **8a** и ДМАП в соотношении 78:22% мольн., экстрагировали 6,6 мл MeCN при 5 °С в течение 22 ч, нерастворившийся осадок фильтровали и сушили в вакууме 3 мм рт. ст. Получено 0,086 г (23 %) чистого (согласно данным спектра ЯМР ¹H) моногидрата хлорида 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния **8a**·H₂O. Оставшийся MeCN-экстракт упаривали в вакууме, остаток растворяли в 7,3 мл CH₂Cl₂, добавляли 12,1 мл PhH, выдерживали при 5 °С в течение 20 ч, образовавшийся осадок фильтровали и сушили в вакууме 3 мм рт. ст. Получено 0,061 г (16 %) соединения **8a**·H₂O.

Хлорид 1 - N - н - бутилоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния (моногидрат) (8d) H₂O [14] был получен по аналогичной методике из метил-N-хлор-N-н-бутилоксикарбамата **7d** [16] в MeCN растворе, выход 46 %, гигроскопичные бесцветные кристаллы, т.пл. 49–51 °С (моногидрат.). Спектр ЯМР ¹H, 300 МГц, (CD₃)₂SO, δ, м.д., (J, Гц): 0,86 (3H, т, NOCH₂CH₂CH₂Me, ³J = 7,5 Гц); 1,27 (3H, секс, NOCH₂CH₂CH₂Me, ³J = 7,5 Гц); 1,51 (3H, квинт, NOCH₂CH₂CH₂Me, ³J = 7,5 Гц); 3,25 (6H, с, NMe₂); 3,79 (2H, т, NOCH₂, ³J = 6,3 Гц); 7,05 (2H, д, C(3)H, C(5)H, ³J = 7,8 Гц); 8,46 (2H, д, C(2)H, C(6)H, ³J = 7,8 Гц); 11,00 (1H, с, NHO). Спектр ЯМР ¹³C, 75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.: 13,52 (NO(CH₂)₃Me); 18,76 (NO(CH₂)₂CH₂Me); 30,12 (NOCH₂CH₂CH₂Me); 40,68 (NMe₂); 73,27 (NOCH₂Pr); 107,30 (C(3), C(5)); 142,37 (C(2), C(6)); 156,97 (C(4)). Масс-спектр (FAB, m/z, I_{rel.}(%)): 457 [2M⁺-Cl⁻] (1,3), 455 [2M⁺-Cl⁻] (4), 210 M⁺ (100), 136 (16), 122 (28). Найдено (%): C 53,45; H 8,45; N 16,98. C₁₁H₂₀ClN₃O. Вычислено (%): C 53,76; H 8,20; N 17,10.

Хлорид 1 - N - н - этоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния (8b) [14]. Раствор 0,198 г (1,623 ммоль) ДМАП в 10 мл MeCN добавили к раствору 0,248 г (1,612 ммоль) метил-N-хлор-N-

этоксикарбамата **7b** [16] в 5 мл MeCN при -17 °С, реакционную смесь нагрели до -11 °С в течение 1 ч, выдерживали ее при 12 °С в течение 42 ч, после чего растворитель упарили на 2/3 в вакууме, образовавшийся осадок фильтровали, сушили в вакууме 2 мм рт. ст. Получено 0,158 г (45 %) 1-N-этоксикарбамата **7b**, бесцветные кристаллы, т.пл. 168-172 °С (с разл.) (MeCN). Спектр ЯМР ¹H, 300 МГц, (CD₃)₂SO, δ, м.д., (J, Гц): 1,13 (3H, т, ³J = 7,0 Гц, NOCH₂Me); 3,25 (6H, с, NMe₂); 3,83 (2H, к, ³J = 7,0 Гц, NOCH₂Me); 7,04 (2H, д, ³J = 7,8 Гц, C(3)H, C(5)H); 8,46 (2H, д, ³J = 7,8 Гц, C(2)H, C(6)H); 10,90 (1H, с, NHO). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃): 13,43 (NOCH₂Me); 40,61 (NMe₂); 68,64 (NOCH₂Me); 107,16 (C(3), C(5)); 142,19 (C(2), C(6)); 156,68 (C(4)). Масс-спектр (FAB, m/z, I_{rel.}(%)): 401 [2M⁺-Cl⁻] (2), 399 [2M⁺-Cl⁻] (7), 182 M⁺ (100), 137 (13), 123 (17). Найдено (%): N 19,16; Cl 16,21. C₉H₁₆ClN₃O. Вычислено (%): N 19,30; Cl 16,29. MeCN-Фильтрат упарили в вакууме, остаток растворили в 5 мл CH₂Cl₂ и добавили 5 мл Et₂O. После выдерживания при -16 °С в теч. 20 ч образовавшийся осадок отфильтровали, сушили в вакууме. Дополнительно получено 0,095 г (27 %) соединения **8b**.

Тем же путем получили **хлорид 1-(N-изопропилоксиамино)-4-диметиламинопиридиния (8c)** [14] из метил-N-хлор-N-изопропилоксикарбамата **7c** [16] в Et₂O растворе, выход 81 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 175–177 °С (с разл.) (MeCN – Et₂O). Спектр ЯМР ¹H, 300 МГц, (CD₃)₂SO, δ, м.д., (J, Гц): 1,13 (6H, д, ³J = 5,7 Гц, NOCHMe₂); 3,25 (6H, с, NMe₂); 4,04 (1H, септ, ³J = 5,7 Гц, NOCHMe₂); 7,01 (2H, д, ³J = 7,5 Гц, C(3)H, C(5)H); 8,43 (2H, д, ³J = 7,5 Гц, C(2)H, C(6)H); 10,58 (1H, с, NHO). Спектр ЯМР ¹³C, 75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.: 21,12 (NOCHMe₂); 40,70 (NMe₂); 75,15 (NOCHMe₂); 107,24 (C(3), C(5)); 142,26 (C(2), C(6)); 156,81 (C(4)). Масс-спектр (FAB, m/z, I_{rel.}(%)): 429 [2M⁺-Cl⁻] (2), 427 [2M⁺-Cl⁻] (5), 196 M⁺ (100), 137 (10), 123 (14). Найдено (%): N 18,01; Cl 15,25. C₁₀H₁₈ClN₃O. Вычислено (%): N 18,13; Cl 15,30.

Хлорид 1 - N - н - октилоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния (8e). К раствору 0,220 г (0,975 ммоль) метил-N-хлор-N-н-октилоксикарбамата **7e** [17] в 5 мл MeCN при -8 °С прибавили раствор 0,126 г (1,032 ммоль) ДМАП в 8 мл MeCN, в течение 2 ч подняли температуру реакционной смеси до 0 °С, выдерживали 45 ч при 5 °С, затем удалили растворитель в вакууме. Остаток промыли 10 мл PhH, нерастворившийся остаток экстрагировали 3 мл CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-экстракт упарили в вакууме, остаток выдерживали при 2 °С и 2 мм рт. ст. Получено 0,145 г (49 %) хлорида 1-N-н-октилоксиамино-4-диметиламинопиридиния **8e**, желтоватое вязкое масло. Спектр ЯМР ¹H, 300 МГц, (CD₃)₂SO, δ, м.д., (J, Гц): 0,85

(3H, т, $^3J = 6,6$ Гц, NO(CH₂)₇Me); 1,15–1,23 (10H, м, NOCH₂CH₂(CH₂)₅Me); 1,43–1,59 (2H, м, NOCH₂CH₂(CH₂)₅Me); 3,24 (6H, с, NMe₂); 3,77 (2H, м, $^3J = 5,4$ Гц, NOCH₂); 7,04 (д, 2H, $^3J = 7,2$ Гц, C(3)H, C(5)H); 8,46 (д, 2H, $^3J = 7,2$ Гц, C(2)H, C(6)H); 11,00 (1H, с, NHO). Спектр ЯМР ¹³C, 75 МГц, CDCl₃, δ, м.д., АРТ режим: 1) CH, CH₃: 13,8 (Me); 40,7 (NMe₂); 107,2 (C-3, C-5 Py); 142,4 (C-2, C-6 Py); 2) C_{четн.}: 22,3; 25,6; 28,1; 29,0; 31,5; 48,5 (NOCH₂(CH₂)₆Me); 73,4 (NOCH₂); 156,8 (C-4 Py). Масс-спектр, m/z (I_{отн.} %): 266 M⁺ (90), 152 (12), 137 (40), 123 (100). Найдено (%): C 59,82; H 9,55; N 13,82. C₁₅H₂₈ClN₃O. Вычислено (%): C 59,69; H 9,35; N 13,92.

Хлорид 1 - N - бензилоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния (8f). К раствору 0,163 г (0,758 моль) метил-N-хлор-N-бензилоксикарбамата **7f** [15] в 5 мл MeCN при -22 °С прибавили раствор 0,115 г (0,945 ммоль) ДМАП в 10 мл MeCN, в течение 20 ч подняли температуру реакционной смеси до 18 °С, затем удалили растворитель в вакууме. Остаток экстрагировали 2·10 мл PhH при 5 °С в течение 2 суток, нерастворившийся осадок фильтровали и сушили при 3 мм рт. ст. и 20 °С. Получено 0,153 г (72 %) хлорида 1-N-бензилоксиамино-4-диметиламинопиридиния **8f**, содержащего незначительные примеси. После дополнительной очистки переосаждением 3 мл PhH из раствора в 1 мл CH₂Cl₂ получено 0,068 г (36 %) соединения **8f**, бесцветное твердое очень гигроскопичное вещество. Спектр ЯМР ¹H, 300 МГц, (CD₃)₂SO, δ, м.д., (J, Гц): 3,24 (6H, с, NMe₂); 4,86 (2H, с, NOCH₂); 7,00 (2H, д, $^3J = 7,5$ Гц, C(3)H, C(5)H Py); 7,34 (5H, с, Ph); 8,38 (2H, д, $^3J = 7,5$ Гц, C(2)H, C(6)H Py); 10,97 (1H, с, NHO). Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃, δ, м.д., (J, Гц): 3,20 (6H, с, NMe₂); 4,83 (2H, с, NOCH₂); 6,77 (2H, д, $^3J = 7,6$ Гц, C(3)H, C(5)H Py); 7,26 (5H, с, Ph); 8,27 (2H, д, $^3J = 7,6$ Гц, C(2)H, C(6)H Py); 11,60 (1H, с, NHO). Спектр ЯМР ¹³C, 75 МГц, CDCl₃, δ, м.д., АРТ режим: 1) CH, CH₃: 40,4 (NMe₂); 106,8 (C-3, C-5 Py); 127,9; 128,0; 128,4 (C-2,3,4,5,6 Ph); 142,0 (C-2, C-6 Py); 2) C_{четн.}: 75,5 (NOCH₂); 135,8 (C-1 Ph); 156,3 (C-4 Py). Масс-спектр, m/z (I_{отн.} %): 525 [2M⁺-Cl⁻] (1), 523 [2M⁺-Cl⁻] (1), 244 M⁺ (100), 152 (7), 137 (28), 123 (33), 91 (7). Найдено (%): C 59,96; H 6,85; N 14,76. C₁₄H₁₈ClN₃O. Вычислено (%): C 60,10; H 6,49; N 15,02.

Получение хлорида 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния (8a) аммонолизом хлорида N-1-(4-диметиламинопиридиний) - N - метоксимочевинны (5a). К смеси 0,0424 г (0,1719 ммоль) хлорида N-1-(4-диметиламинопиридиний)-N-метоксимочевинны **5a** [8] и 2 мл EtOH прибавили раствор 0,0272 г (1,597 ммоль) NH₃ в 2,5 мл EtOH, выдерживали реакционный раствор при 22 °С в течение 45 минут, затем удалили

растворитель в вакууме 3 мм рт. ст. при 22 °С. Остаток экстрагировали 13 мл CH₂Cl₂, экстракт упарили в вакууме. Остаток растворили в 2,5 мл CH₂Cl₂, добавили 7,5 мл PhH, выдерживали 24 ч при 10 °С, осадок фильтровали и сушили в вакууме 3 мм рт. ст. Получено 0,026 г (68 %) моногидрата хлорида 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния **8a**, идентифицированного по спектру ЯМР ¹H и масс-спектру с заведомым образцом.

Хлорид 1 - N - н - бутилоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния (8d). К смеси 0,0570 г (0,1972 ммоль) хлорида N-1-(4-диметиламинопиридиний)-N-бутилоксимочевинны **5d** [8] и 1 мл EtOH прибавили раствор 0,0542 г (1,597 ммоль) NH₃ в 0,5 мл EtOH, выдерживали реакционный раствор при 15 °С в течение 26 минут, затем удалили растворитель в вакууме 3 мм рт. ст. при 15 °С. Остаток экстрагировали 12 мл CH₂Cl₂, экстракт упарили в вакууме. Получено 0,0352 г (67 %) моногидрата хлорида 1-N-н-бутилоксиамино-4-диметиламинопиридиния **8d**, идентифицированного по спектру ЯМР ¹H и масс-спектру с заведомым образцом. Нерастворившийся в CH₂Cl₂ осадок, 0,0088 г (74 %), является, согласно масс-спектру, мочевиной.

Фторид 1 - N - метоксиамино - 4 - диметиламинопиридиния (9). Смесь 0,0583 г (0,2363 ммоль) хлорида N-1-(4-диметиламинопиридиний)-N-метоксимочевинны **5a**, 0,30 г (5,340 ммоль) KF и 10 мл MeCN интенсивно перемешивали при 19-20 °С в теч. 20 минут, затем осадок KF отфильтровали, промыли 5 мл MeCN, объединенный фильтрат упарили в вакууме. Остаток экстрагировали 3 мл CH₂Cl₂, экстракт упарили в вакууме. Остаток растворили в 0,5 мл CH₂Cl₂, полученный раствор прикапали в 5 мл PhH, выпавшую нижнюю жидкую фазу отделили и выдерживали в вакууме 2 мм рт. ст. при 20 °С. Получено 0,0342 г (77 %) фторида 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния **9**, желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, 400 МГц, CDCl₃, δ, м.д., (J, Гц): 3,26 (6H, с, NMe₂); 3,62 (3H, с, NOMe); 6,78 (2H, д, $^3J = 7,6$ Гц, C(3)H, C(5)H); 8,63 (2H, д, $^3J = 7,6$ Гц, C(2)H, C(6)H). Масс-спектр (FAB, m/z, I_{rel.}(%)): 168 M⁺ (100), 137 (49), 123 (25).

Заключение

Найдено, что взаимодействие N-хлор-N-алкоксиуретанов **7** с ДМАП является общим способом синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8**. Предложены новый способ синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8** взаимодействием хлоридов N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин **5** с аммиаком в этаноле при комнатной температуре и новый способ синтеза фторидов 1-N-алкоксиаминопиридиния **9** взаимодействием хлоридов N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин **5** с KF в MeCN при комнатной температуре.

Список литературы

- 1 Штамбург, В. Г. Геминальные системы. Сообщение 16. Реакции N-хлор-N-алкоксиаминов с аминами / В. Г. Штамбург, В. Ф. Рудченко, Ш. С. Насибов [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1981. – № 10. – С. 2320–2326.
- 2 Рудченко, В. Ф. Геминальные системы. Сообщение 20. Реакции N-хлор-N-метокси-N',N'-диметилмочевины с N-нуклеофилами / В. Ф. Рудченко, В. И. Шевченко, Р. Г. Костяновский // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1986. – № 3. – С. 606–610.
- 3 Shtamburg, V. G. *N,N*-Dimethoxy-*N*-*tert*-alkylamines: new synthesis methods and crystal structure of precursor / V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, E. A. Klots [et. al] // *Mendeleev Commun.* – 2006. – V. 16, N 2. – P. 84–85. – doi: 10.1070/MC2006v016n02ABEH002222.
- 4 Shtamburg, V. G. 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. – V. 17, N 3. – P. 178–180. – doi: 10.1016/j.mencom.2007.05.016.
- 5 Штамбург, В. Г. *N'*-Алкоксиамино-*N*-пиридиниевые соли / В. Г. Штамбург, А. В. Цыганков, В. В. Штамбург [и др.] // *Вопр. химии и хим. технолог.* – 2009. – № 3. – С. 1–23.
- 6 Штамбург, В. Г. Синтез и строение перхлората метилового эфира 3-[*N*-метокси-*N*-(4'-диметиламино-1'-пиридиний)]-амино-3-метилбутановой кислоты / В. Г. Штамбург, А. В. Цыганков, М. В. Герасименко [и др.] // *Вопр. химии и хим. технолог.* – 2010. – № 4. – С. 20–24.
- 7 Shtamburg, V. G. 1 - Alkoxyamino - 4 - dimethylaminopyridinium derivatives as new representatives of *O*-*N*-*N*⁺geminal systems and their structure / V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, O. V. Shishkin [et. al] // *Mendeleev Commun.* – 2012. – V. 22, N 2. – P. 92–94. – doi: 10.1016/j.mencom.2012.03.014.
- 8 Shtamburg, V. G. Synthesis and structure of new *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea chlorides / V. G. Shtamburg, V. V. Shtamburg, A. V. Tsygankov [et. al] // *Eur. Chem. Bull.* – 2016. – V. 5, N 4. – P. 142–146 – doi: 10.17628/BCB.2016.5.142.
- 9 Shtamburg, V. G. Synthesis and structure of *N*-alkoxyhydrazines and *N* - alkoxy - *N',N',N'* - trialkylhydrazinium salts / V. G. Shtamburg, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk [et. al] // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23, 5. – P. 289–291. – doi: 10.1016/j.mencom.2013.09.018.
- 10 Shtamburg, V. G. 1-(*N*-Alkoxyamino)pyridine Derivatives and others *N*-Alkoxyhydrazines. / V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, V. V. Shtamburg [et. al] // *VII International conference "Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles"*. – Kharkiv, Ukraine. Abstr. – 2015. – O-10.
- 11 Штамбург, В. Г. Синтез та будова похідних *N*-алкоксигідрозинів / В. Г. Штамбург, С. В. Шишкіна, В. В. Штамбург [та ін.] // *Матеріали XXIV Української конференції з органічної хімії.* – Полтава, Україна. Тез. доп. – 2016. – Д-10. – С. 28.
- 12 Glover, S.A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity / S. A. Glover // *Tetrahedron.* – 1998. – V. 54, N 26. – P. 7229-7271. – doi:10.1016/S0040-4020(98)00197-5.
- 13 Glover, S.A. HERON Rearrangement of *N,N'*-Diacyl-*N,N'*-dialkoxyhydrazines – a Theoretical and Experimental Study / S. A. Glover, A. Rauk // *Tetrahedron.* – 1999. – V. 55, N 11. – P. 3413–3426. – doi: 10.1016/S0040-4020(98)01151-X.
- 14 Штамбург, В. Г. 1 - Alkoxyamino - 4 - dimethylaminopyridinium salts: synthesis and structure / V. G. Shtamburg, S. V. Shishkina, V. V. Shtamburg [et. al] // *Mendeleev Commun.* – 2016. – V. 26, N 2. – P. 169–171. – doi: 10.1016/j.mencom.2016.03.030.
- 15 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.
- 16 Shtamburg, V. G. Alcoholysis of *N*-acetoxy-*N*-alkoxycarbamates. Synthesis of *NH*-*N,N*-dialkoxyamines from *N,N*dialkoxyureas / V. G. Shtamburg, A. A. Anishchenko, V. V. Shtamburg [et. al] // *Eur. Chem. Bull.* – 2014. – V. 3, N 12. – P. 1119–1125.
- 17 Штамбург, В. Г. Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алколиз *N*-алкокси-*N*-ацилосипроизводных мочевины, карбаматов, бензамидов / В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, А. П. Пleshkova [и др.] // *Изв. РАН. Сер.: Хим.* – 2003. – № 10. – С. 2132–2140. – doi: 10.1023/B:RUCB.0000011887.40529.b0.

Bibliography (transliterated)

- 1 Shtamburg, V. G., Rudchenko, V. F., Nasibov, Sh. S., Chervin, I. I., Pleshkova, A. P., Kostyanovsky, R. G. Geminal'nye sistemy. Soobshhenie 16. Reakcii n-hloral-N-alkoksiaminov s aminami [Geminal systems. Communication 16. Reactions of N-chloro-N-alkoxy-N-alkylamines with amines]. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, 1981, **30**, 10, 1914–1920.
- 2 Rudchenko, V. F., Shevchenko, I. I., Kostyanovsky, R. G. Geminal'nye sistemy. Soobshhenie 20. Reakcii n-hloral-N-metoksi-N',N'-dimetilmocheviny s N-nukleofilami. [Geminal systems. Communication 20. Reactions of N-chloro-N-metoxy-N',N'-dimethylurea wit N-nucleophiles]. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, 1986, **35**, 3, 551–554.
- 3 Shtamburg, V. G., Tsygankov, A. V., Klots, E. A., Fedyanin, I. V., Lyssenko, K. A., Kostyanovsky, R. G. *N,N*-Dimethoxy-*N*-*tert*-alkylamines: new synthesis methods and crystal structure of precursor. *Mendeleev Commun.*, 2006, **16**, 2, 84 – 85, doi: 10.1070/C206v016n02ABEH002222.
- 4 Shtamburg, V. G., Shishkin, O. V., Zubatyuk, R. I., Kravchenko, S. V., Tsygankov, A. V., Klotz, E. A., Shtamburg, V. V., Distanov, V. B., Kostyanovsky, R. G. Synthesis, structure and properties of *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea salts, *N*-alkoxy-*N*-acyloxyureas and *N,N*-dialkoxyureas. *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 3, 178–180, doi: 101016/j.mencom.2007.05.016.
- 5 Shtamburg, V. G., Tsygankov, A. V., Shtamburg, V. V., Gerasimenko, M. V. *N'*-Alkoxi-amino-*N*-piridinievye soli [*N'*-Alkoxyamino-*N*-pyridinium salts]. *Vop. Khimii and Khim. Technology*, 2009, **3**, 16–23.
- 6 Shtamburg, V. G., Tsygankov, A. V., Shtamburg, V. V., Gerasimenko, M. V., Zubatyuk, R. I., Shishkin, O. V. Sintez i stroenie perhlorata metilovogo jefira 3-[*N*-metoksi-*N*-(4'-dimetilamino-1'-piridiniij)]amino-3-metilbutanovoj kisloty.[A synthesis and structure of perchlorate of methyl

- ester of 3-[*N*-methoxy-*N*-(4'-dimethylamino-1'-pyridinium)]amino-3-methylbutanoic acid]. *Vop. Khimii and Khim. Technology*, 2010, **4**, 20–24.
- 7 **Shtamburg, V. G., Tsygankov, A. V., Shishkin, O. V., Zubatyuk, R. I., Shtamburg, V. V., Gerasimenko, M. V., Mazepa, A. V., Kostyanovsky, R. G.** 1-Alkoxyamino-4-dimethylaminopyridinium derivatives as new representatives of *O*-*N*' geminal systems and their structure. *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 2, 92–94, doi: 10.1016/j.mencom.2012.03.014.
- 8 **Shtamburg, V. G., Shtamburg, V. V., Tsygankov, A. V., Anishchenko, A. A., Zubatyuk, R. I., Shishkina, S. V., Mazepa, A. V., Klots, E. A.** Synthesis and structure of new *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea chlorides. *Eur. Chem. Bull.*, 2016, **5**, 4, 142–146, doi: 10.17628/BCB.2016.5.142.
- 9 **Shtamburg, V. G., Shishkin, O. V., Zubatyuk, R. I., Shtamburg, V. V., Tsygankov, A. V., Mazepa, A. V., Kadorkina, G. K., Kostyanovsky, R. G.** Synthesis and structure of *N*-alkoxyhydrazines and *N*-alkoxy-*N*',*N*',*N*'-trialkylhydrazinium salts. *Mendeleev Commun.*, 2013, **23**, 5, 289 - 291, doi: 10.1016/j.mencom2013.09.018.
- 10 **Shtamburg, V. G., Tsygankov, A. V., Shtamburg, V. V., Klots, E. A., Shishkina, S. V., Zubatyuk, R. I., Mazepa, A. V.** 1-(*N*-Alkoxyamino)pyridine Derivatives and others *N*-Alkoxyhydrazines. *VII International conference "Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles"*, Kharkiv, Ukraine. Abstr., 2015, O-10.
- 11 **Shtamburg, V. G., Shishkina, S. V., Shtamburg, V. V., Tsygankov, A. V., Zubatyuk, R. I., Mazepa, A. V., Kravchenko, S. V.** Syntez ta budova poxidnykh *N*-alkoksigidrazyniv [The synthesis and structure of *N*-alkoxyhydrazines derivatives] *XXIV Ukrainian conference by organic chemistry*, Poltava, Ukraine. Abstr., 2016, D-10, P. 28.
- 12 **Glover, S. A.** Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity. *Tetrahedron.*, 1998, **54**, 26, 7229–7271, doi: 10.1016/S0040-4020(98)00197-5.
- 13 **Glover, S. A., Rauk, A.** HERON Rearrangement of *N,N'*-Diacyl-*N,N'*-dialkoxyhydrazines – a Theoretical and Experimental Study. *Tetrahedron.*, 1999, **55**, 11, 3413–3426, doi:10.1016/S00404020(98)01151-X.
- 14 **Shtamburg, V. G., Shishkina, S. V., Shtamburg, V. V., Mazepa, A. V., Kadorkina, G. K., Kostyanovsky, R. G.** 1-Alkoxyamino-4-dimethylaminopyridinium salts: synthesis and structure. *Mendeleev Commun.*, 2016, **26**, 2, 169–171, doi: 10.1016/j.mencom.2016.03.030.
- 15 **Shtamburg, V. G., Rudchenko, V. F., Nasibov, S. S., Chervin, I. I., Kostyanovsky, R. G.** *N*-hlor-*N*-metoksiuretilan. [N-Chloro-*N*-methoxyuretylane]. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, 1981, **30**, 2, 423–426.
- 16 **Shtamburg, V. G., Anishchenko, A. A., Shtamburg, V. V., Tsygankov, A. V., Kostyanovsky, R. G.** Alcoholysis of *N*-acetoxy-*N*-alkoxycarbamates. Synthesis of NH-*N,N*-dialkoxyamines from *N,N*-dialkoxy carbamates. *Eur. Chem. Bull.*, 2014, **3**, 12, 1119–1125.
- 17 **Shtamburg, V. G., Klots, E. A., Pleshkova, A. P., Avramenko, V. I., Ivonin, S. P., Tsygankov, A. V., Kostyanovsky, R. G.** Geminal'nye sistemy. Soobshhenie 50. Cintež I alkogoliz *N*-alkoksi-*n*-aciloksiiproizvodnyh mochevin, karbamatov, benzamidov. [Geminal systems. Communication 50. Synthesis and alcoholysis of *N*-acyloxy-*N*-alkoxy derivatives of ureas, carbamates, and benzamides]. *Russ. Chem. Bull.*, 2003, **52**, 10, 2251–2250, doi:10.1023/B:RUCB.0000011887.40529.b0.

Сведения об авторах (About the Authors)

Штамбург Василий Георгиевич – доктор химических наук, профессор, Украинский государственный химико-технологический университет, профессор кафедры органической химии, г. Днепр, Украина; e-mail: stamburg@gmail.com.

Vasiliy Georgievych Shtamburg – Doctor of Chemical Sciences, Full Professor, Ukrainian State Chemicotechnological University, Professor at the Department of organic chemistry, Dnepr, Ukraine; e-mail: stamburg@gmail.com.

Штамбург Виктор Васильевич – кандидат химических наук, Украинский государственный химико-технологический университет, старший научный сотрудник кафедры органической химии, г. Днепр, Украина; e-mail: stamburg@gmail.com.

Victor Vasyliievych Shtamburg – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Ukrainian State Chemicotechnological University, Senior Research Officer at the Department of organic chemistry, Dnepr, Ukraine; e-mail: polytechnik@gmail.com.

Кравченко Светлана Владимировна – кандидат химических наук, доцент, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, доцент кафедры химии, г. Днепр, Украина; e-mail: svtailor@ukr.net.

Svetlana Vladimirovna Kravchenko – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Docent, Dnepropetrovsk State Agrarian-Economic University, Associate professor at the Department of chemistry, Dnepr, Ukraine; e-mail: svtailor@ukr.net.

Мазепа Александр Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины, старший научный сотрудник, г. Одесса, Украина; e-mail: almazepa@rambler.ru.

Aleksandr Vladymyrovych Mazepa – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Senior Research Officer, A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Senior Research Officer, Odesa, Ukraine; e-mail: almazepa@rambler.ru.

Анищенко Андрей Александрович – кандидат химических наук, доцент, Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, доцент кафедры органической химии, г. Днепр, Украина; e-mail: koloxai@gmail.com

Andrey Aleksandrovych Anishchenko – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Docent, O. Gonchar Dnepropetrovsk National University, Associate professor at the Department of organic chemistry, Dnepr, Ukraine; tel.: e-mail: koloxai@gmail.com.

Посохов Евгений Александрович – доктор химических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший преподаватель кафедры органической химии, биохимии и микробиологии, г. Харьков, Украина; e-mail: yevgenposokhov@gmail.com.

Evgen Aleksandrovych Posohov – Doctor of Chemical Sciences, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Senior Lecturer at the Department of organic chemistry, biochemistry and microbiology, Kharkiv, Ukraine; e-mail: yevgenposokhov@gmail.com.

Пожалуйста, ссылаетесь на эту статью следующим образом:

Штамбург, В. Г. Новый способ синтеза солей 1-N-алкоксиаминопиридиния / **В. Г. Штамбург, В. В. Штамбург, С. В. Кравченко, А. В. Мазепа, А. А. Анищенко, Е. А. Посохов** // *Вестник НТУ «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 7 (1229). – С. 211-218. – doi:10.20998/2413-4295.2017.07.30.

Please cite this article as:

Shtamburg, V. G., Shtamburg, V. V., Kravchenko, S. V., Mazepa, A. V., Anishchenko, A. A., Posokhov, E. A. A new synthesis of N-alkoxyaminopyridinium salts. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU «ХПИ», 2017, 7 (1229), 211-218, doi:10.20998/2413-4295.2017.07.30.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Штамбург, В. Г. Новий спосіб синтезу солей 1-N-алкоксиамінопіридинія. **В. Г. Штамбург, В. В. Штамбург, С. В. Кравченко, А. В. Мазепа, А. О. Аніщенко, С. О. Посохов** // *Вісник НТУ «ХПИ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 7 (1229). – С. 211-218. – doi:10.20998/2413-4295.2017.07.30.

АНОТАЦІЯ Знайдено, що взаємодія метил-N-хлор-N-алкоксикарбаматів з 4-диметиламінопіридином є загальним способом синтезу хлоридів 1-N-алкоксиамінопіридинію. Запропоновано новий спосіб синтезу хлоридів 1-N-алкоксиамінопіридинію амонілізом хлоридів N-(1-піридиній)-N-алкоксисечовин у спиртовому розчині при кімнатній температурі. Уперше отримано флуорид 1-N-метоксиаміно-4-диметиламінопіридинію взаємодією хлориду N-(1-4-диметиламінопіридиній)-N-метоксисечовини з KF в ацетонітрилі. Структуру солей 1-N-алкоксиамінопіридинію доведено за допомогою даних спектрів ЯМР ^1H , ^{13}C та мас-спектрів.

Ключові слова: солі 1-N-алкоксиамінопіридинію; хлориди N-(1-піридиній)-N-алкоксисечовин; амоніліз; N-хлор-N-алкоксикарбамати; N-алкоксигідразини; декарбамоїлування; синтез; обмін аніону; 4-диметиламінопіридин.

Поступила (received) 16.02.2017