

А.А. Анищенко<sup>1</sup>, В.В. Штамбург<sup>1</sup>, Е.А. Клоц<sup>2</sup>, А.В. Мазепа<sup>3</sup>,  
А.В. Плетенец<sup>1</sup>, В.Г. Штамбург<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

<sup>2</sup>Кировоградский государственный педагогический университет

<sup>3</sup>Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины

<sup>4</sup>Украинский государственный химико-технологический университет

## КОНДЕНСАЦИЯ 4-ГАЛОИДФЕНИЛГЛИОКСАЛЕЙ С *N,N*-ДИМЕТИЛГИДРАЗОНОМ ФУРФУРОЛА. НОВЫЕ СЛУЧАИ СПОНТАННОЙ АЦИЛОИНОВОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

4-бромфенилглиоксаль конденсуется с *N,N*-диметилгидразоном фурфурулу с утврещением при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\alpha$ -ацилоину, а при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $\beta$ -ацилоину. 4-флуорфенилглиоксаль с *N,N*-диметилгидразоном фурфурулу при  $-20$  –  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  утворює  $\alpha$ -ацилоин, а при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $\beta$ -ацилоин.

Удобным и синтетически важным способом получения арил-(гетерил)-ацилоинов является конденсация в мягких условиях, в отсутствие катализаторов, арилглиоксалеи или гетерилглиоксалеи с *N,N*-диметилгидразоном фурфурула [2-5;9;10]. Фенилглиоксаль [4,5,9] и 2-тиенилглиоксаль [10] конденсируются с *N,N*-диметилгидразоном фурфурула с образованием  $\alpha$ -ацилоинов А, 1-арил-2-фурилэтанон-1 (схема 1 [2,9] (схема 1)). В присутствии оснований  $\alpha$ -ацилоины А изомерируются в  $\beta$ -ацилоины В, 2-арил-1-фурилэтанон-1 [4-6;9;10], в которых становится возможным прямое полярное сопряжение карбонильной группы с *N,N*-диметилгидразонилметиновой группой. Данное сопряжение обуславливает большую термодинамическую стабильность  $\beta$ -ацилоинов по сравнению с  $\alpha$ -ацилоинами [4; 6; 9; 10].

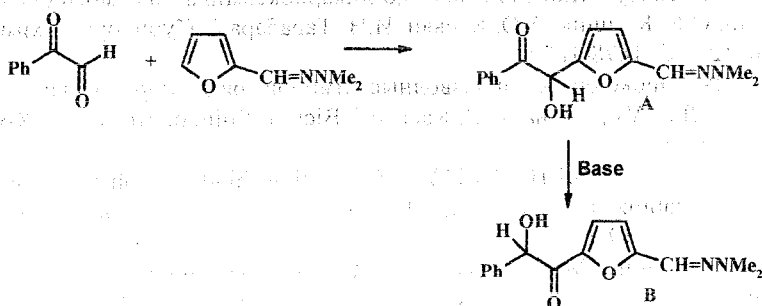


Схема 1. Конденсация глиоксалеи с *N,N*-диметилгидразоном

Катализ основаниями  $\alpha \rightarrow \beta$  ацилоиновой изомеризации, установленный нами для 1-арил-2-фурилэтанон-1 [6;9], достаточно хорошо описан для других разновидностей  $\alpha$ -ацилоинов [7]. Однако нами был описан случай необычной спонтанной  $\alpha \rightarrow \beta$  ацилоиновой изомеризации, наблюдающийся в отсутствие оснований при конденсации 4-хлорфенилглиоксалеи с *N,N*-диметилгидразоном фурфурула [1;8]. Первоначально образующийся  $\alpha$ -ацилоин 1 при комнатной температуре переходит в  $\beta$ -ацилоин 2 [1] (схема 2). В то же время фенилглиоксаль [4;9] и 2-тиенил-

глиоксаль [10] при комнатной температуре селективно образуют  $\alpha$ -ацилоины типа А, образования  $\beta$ -ацилоинов В не происходит.

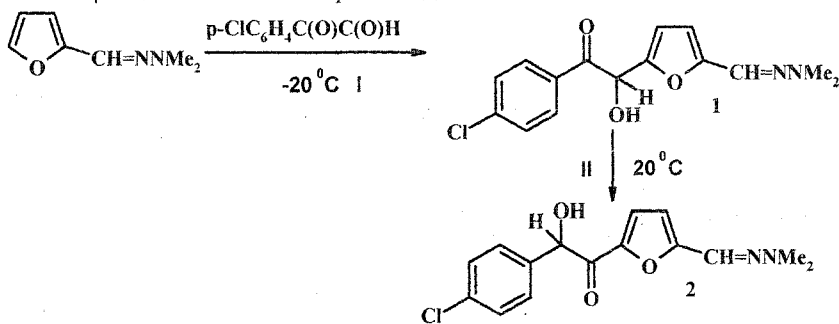


Схема 2.1 – в  $\text{Et}_2\text{O}$ ; II – в  $\text{PhH}$

Вероятно, снижение  $\pi$ -электронной донорности арильного заместителя при переходе от 2-тиенилглиоксала и фенилглиоксала к 4-хлорфенилглиоксалу увеличивают дестабилизацию  $\alpha$ -ацилоина 1 по сравнению с  $\beta$ -ацилоином 2. В целях установления влияния природы *para*-заместителя в арильной группе на возможность спонтанной перегруппировки первоначально образующегося  $\alpha$ -ацилоина в  $\beta$ -изомер мы изучили взаимодействие  $N,N$ -диметилгидразона фурфурола с 4-метилфенилглиоксалем, 4-метоксифенилглиоксалем, дифенилглиоксалем, 4-бромфенилглиоксалем и 4-фторфенилглиоксалем.

Присоединение  $N,N$ -диметилгидразона фурфурола к 4-дифенилглиоксалу при комнатной температуре в бензоле и 4-метоксифенилглиоксалу на холоду в эфире приводит к образованию стабильных  $\alpha$ -ацилоинов 3,4, соответственно (схема 3). Если присоединять к  $N,N$ -диметилгидразону фурфурола 4-метоксифенилглиоксаль при комнатной температуре в бензоле, образуется  $\alpha$ -дикетон 5.

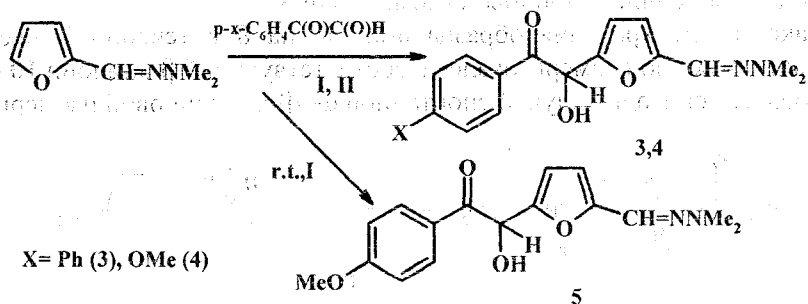


Схема 3. – I в  $\text{PhH}$ ; II в  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Электронная донорность *para*-метокси-, *para*-фенильного и *para*-метильного заместителей стабилизирует  $\alpha$ -ацилоиновую ( $\alpha$ -гидроксикетонную) функцию, препятствуя протеканию  $\alpha \rightarrow \beta$  изомеризации.

4-Бромфенилглиоксаль реагирует с  $N,N$ -диметилгидразоном фурфурола в при  $-20^\circ\text{C}$  с образованием  $\alpha$ -ацилоина 6, а при комнатной температуре образуется  $\beta$ -ацилоин 7 (схема 4).

При взаимодействии 4-фторфенилглиоксала с  $N,N$ -диметилгидразоном фурфурола при  $40^\circ\text{C}$  в бензоле образуется смесь  $\alpha$ -ацилоина 8 и  $\alpha$ -дикетона 9 (схема 5).

5). Если же данную реакцию проводить в эфире при  $-20^{\circ}\text{C}$  в инертной атмосфере,  $\alpha$ -ацилоин **8** образуется более селективно.

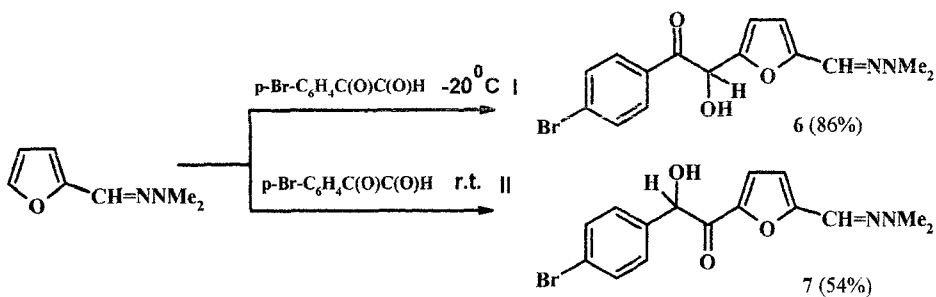


Схема 4.1 – в  $\text{Et}_2\text{O}$  II – в PhH

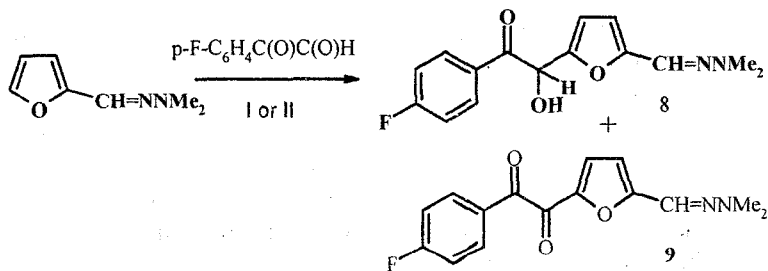


Схема 5.1 – в PhH, 74% **8**, II – в  $\text{Et}_2\text{O}$ , 82% **8**

Очевидно, в данном случае большая  $\pi$ -электронная донорность атома F (в сравнении с атомом Cl в  $\alpha$ -ацилоине **1** и атомом Br в  $\alpha$ -ацилоине **6**) обеспечивает достаточную термодинамическую стабильность  $\alpha$ -ацилоина **8**, препятствуя протеканию спонтанной  $\alpha \rightarrow \beta$ -ацилоиновой изомеризации.

Однако, после хранения образца  $\alpha$ -ацилоина **8** в течении 7 месяцев при  $5 - 10^{\circ}\text{C}$  он полностью изомеризовался в соответствующий  $\beta$ -ацилоин **10** (схема 6). Т. е. наблюдается еще один случай спонтанной  $\alpha \rightarrow \beta$ -ацилоиновой изомеризации.

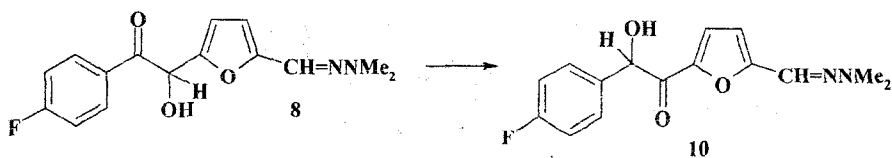


Схема 6

Вероятно, спонтанная  $\alpha \rightarrow \beta$ -ацилоиновая изомеризация 1-арил-2-фурилэтанон-1 является весьма избирательным процессом, и ее протекание при комнатной температуре становится возможным только при достаточной электроакцепторности *para*-заместителя в фенильном кольце. Возможность изомеризации является весьма чувствительной к температурному режиму.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Varian VXP-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – TMS; приведены значения  $\delta$ , м. д.;  $J$ , Гц. Масс-спектры записывали на масс-спектрометре «VG 770-7EQ» в FAB режиме. Бензол и

диэтиловый эфир абсолютировали кипячением и перегонкой над натрием, дихлорметан абсолютировали кипячением и перегонкой над  $P_2O_5$ .

**2-Гидрокси-1-(4''-хлорфенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (1).** К охлажденному до  $-20^\circ C$  раствору 0,650 г (3,90 ммоль) 4-хлорфенилглиоксаля в 20 мл диэтилового эфира прибавили 0,539 г (3,90 ммоль) N,N-диметилгидразона фурфурола. Реакционную смесь выдерживали неделю при температуре  $-20^\circ C$ . Реакционную смесь упаривали в вакууме при комнатной температуре. Остаток после упаривания промывали гексаном, сушили в вакууме. Получено 0,74 г (62 %) 2-гидрокси-1-(4''-хлорфенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 **1**, желтое аморфное вещество. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 2,85 с (6H,  $NMe_2$ ); 5,72 с (1H,  $\underline{CHOH}$ ); 6,18 с (1H,  $\underline{CHOH}$ ); 6,36 д (1H,  $H_{Fur}^3$ ,  $J = 3,1$ ); 6,41 д (1H,  $H_{Fur}^4$ ,  $J = 3,1$ ); 7,07 с (1H,  $CH=N$ ); 7,58 д (2H,  $H_{Ar}^{3,5}$ ,  $J = 6,9$ ); 7,49 д (2H,  $H_{Ar}^{2,6}$ ,  $J = 6,9$ ). Найдено (%): C 58,91; H 4,70; N 9,11.  $C_{15}H_{15}ClN_2O_3$ . Вычислено (%): C 58,73; H 4,93; N 9,13.

**2-Гидрокси-2-(4''-хлорфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (2).** К раствору 6,50 г (38,53 ммоль) 4-хлорфенилглиоксаля в 20 мл бензола прикапывали раствор 4,365 г (31,59 ммоль) N,N-диметилгидразона фурфурола в 5 мл бензола. Выдерживали реакционную смесь 4 суток при  $20^\circ C$ , отфильтровали выпавший осадок, промыли 7 мл бензола, затем 15 мл изопропанола, сушили в вакууме. Получено 5,90 г (60,9 %) 2-гидрокси-2-(4''-хлорфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 **2**, темно-красные кристаллы, т. пл.  $148 - 150^\circ C$  (изо-пропанол). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) 3,00 с (6H,  $NMe_2$ ); 5,72 д (1H,  $\underline{CHOH}$ ,  $J = 5,1$ ); 6,18 д (1H,  $\underline{CHOH}$ ,  $J = 5,1$ ); 6,56 д (1H,  $H_{Fur}^4$ ,  $J = 3,9$ ); 7,10 с (1H,  $CH=N$ ); 7,39 д (2H,  $H_{Ar}^{3,5}$ ,  $J = 8,4$ ); 7,49 д (2H,  $H_{Ar}^{2,6}$ ,  $J = 8,4$ ); 7,68 д (1H,  $H_{Fur}^3$ ,  $J = 3,9$ ). Спектр ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3420 (OH); 1645 (C=O); 1560 (C=N). Масс-спектр (m/z, отн. инт., %): 308  $M^+(0,5)$ ; 306  $M^+$ ,  $[M-H_2]^+(4,9)$ ; 304  $[M-H_2]^+(7,1)$ ; 166 (12,2); 165 (100); 143 (0,5); 141 (14,8); 139 (40,6); 113 (70,0); 111 (20,4); 109 (20,4). Найдено (%): C 58,84; H 4,72; N 9,02.  $C_{15}H_{15}ClN_2O_3$ . Вычислено (%): C 58,73; H 4,93; N 9,13.

**1-(4''-метоксифенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон (5).** К раствору 1,10 г (6,7 ммоль) 4-метоксифенилглиоксаля в 20 мл бензола прибавили 0,926 г (6,70 ммоль) N,N-диметилгидразона фурфурола. Реакционную смесь выдерживали три недели при комнатной температуре, после упарили в вакуум. Остаток после упаривания промывали гексаном, затем эфиром, сушили в вакууме. Получено 1,16 г (58 %) 1-(4''-метоксифенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон **5**, светло-коричневые кристаллы, т.пл.  $^\circ C$ . Спектр ЯМР  $^1H$   $CDCl_3$ : 3,09 с (6H,  $NMe_2$ ); 3,90 с (3H, OMe); 6,67 д (1H,  $H_{Fur}^3$ ,  $J = 3,9$ ); 7,49 д (1H,  $H_{Fur}^4$ ,  $J = 3,9$ ); 7,15 д (2H,  $H_{Ar}^{3,5}$ ,  $J = 8,4$ ); 7,16 с (1H,  $CH=N$ ); 7,94 (2H,  $H_{Ar}^{2,6}$ ,  $J = 8,4$ ). Найдено (%): C 63,81; H 5,57; N 9,40.  $C_{16}H_{16}N_2O_4$ . Вычислено (%): C 63,99; H 5,37; N 9,33.

**2-Гидрокси-1-(1'',4''-дифенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (3).** К раствору 1,03 г (5,60 ммоль) 4-дифенилглиоксаля в 20 мл бензола прибавили 0,774 г (5,60 ммоль) N,N-диметилгидразона фурфурола. Реакционную смесь выдерживали неделю при комнатной температуре, затем упаривали в вакууме. Остаток промыли гексаном, сушили в вакууме. Получено 1,41 г (72 %) 2-гидрокси-1-(1'',4''-дифенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 **3**, светло-коричневые кристаллы, т.пл.  $^\circ C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): 2,86 с (6H,  $NMe_2$ ); 6,07 с (1H,  $\underline{CHOH}$ ); 6,19 с (1H,  $\underline{CHOH}$ ); 6,36 т (1H,  $H_{Fur}^3$ ,  $J = 3,3$ ); 6,46 д (1H,  $H_{Fur}^4$ ,  $J = 3,3$ ); 7,10 с (1H,  $CH=N$ ); 7,46 т (1H,  $H_{Ph}^4$ ,  $J = 7,2$ ); 7,51 т (2H,  $H_{Ph}^{3,5}$ ,  $J = 7,2$ ); 7,74 д (2H,  $H_{Ph}^{2,6}$ ,  $J = 7,2$ ); 7,81 д (2H,  $H_{Ar}^{3,5}$ ,  $J = 8,4$ ); 8,10 д (2H,  $H_{Ar}^{2,6}$ ,  $J = 8,4$ ). Найдено (%): C 72,35; H 6,08; N 8,31.  $C_{21}H_{20}N_2O_3$ . Вычислено (%): C 72,40; H 5,79; N 8,04.

**2-Гидрокси-1-(4''-бромфенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (6).** К охлажденному до  $-20^{\circ}\text{C}$  раствору 0,480 г (2,30 ммоль) 4-бромфенилглиоксиала в 20 мл диэтилового эфира прибавили 0,318 г (2,30 ммоль) *N,N*-диметилгидразона фурфурола. Реакционную смесь выдерживали неделю при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ , затем упаривали в вакууме 1 мм Hg при  $10^{\circ}\text{C}$ . Остаток после упаривания промыли гексаном и сушили в вакууме. Получено 0,72 г (86 %) 2-гидрокси-1-(4''-бромфенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанона-1 **6**, темно-коричневое аморфное вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,96 с (6H,  $\text{NMe}_2$ ); 6,00 с (1H,  $\text{CH}$ ); 6,29 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $J = 3,3$ ); 6,34 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $J = 3,3$ ); 7,00 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7,58 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ,  $J = 8,7$ ); 7,84 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ,  $J = 8,7$ ). Найдено (%): C 52,01; H 4,55; N 7,82.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C 51,30; H 4,31; N 7,98.

**2-Гидрокси-2-(4''-бромфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (7).** К раствору 0,580 г (2,70 ммоль) 4-бромфенилглиоксиала в 20 мл бензола прибавили 0,373 г (2,70 ммоль) *N,N*-диметилгидразона фурфурола. Реакционную смесь выдерживали 4 суток при комнатной температуре, затем упаривали в вакууме при комнатной температуре. Остаток после упаривания переосаждали гексаном из хлористого метилена. Получено 0,51 г (54 %) 2-гидрокси-2-(4''-бромфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 **7**, темно-коричневые кристаллы. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,08 с (6H,  $\text{NMe}_2$ ); 5,79 с (1H,  $\text{CHON}$ ); 6,92 с (1H,  $\text{CHON}$ ); 6,46 д (1H,  $\text{H}_{\text{F}}^4$ ,  $J = 3,9$ ); 7,20 д (1H,  $\text{H}_{\text{F}}^3$ ,  $J = 3,9$ ); 7,32 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7,35 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ,  $J = 8,4$ ); 7,45 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ,  $J = 8,4$ ). Найдено (%): C 51,02; H 4,64; N 8,17.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C 51,30; H 4,31; N 7,98.

**2-Гидрокси-1-(4''-фторфенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонифурил-2')-этанон-1 (8).** i) Раствор 0,194 г (1,404 ммоль) *N,N*-диметилгидразона фурфурола и 0,245 г (1,615 ммоль) 4-фторфенилглиоксиала в 12 мл бензола в запаянной ампуле (в атмосфере аргона) выдерживали 9 ч при  $40^{\circ}\text{C}$  и 80 ч при  $24^{\circ}\text{C}$ . Затем раствор упаривали в вакууме до объема 3 мл, высаждали 10 мл гексана, выпавшую фазу экстрагировали тетрахлометаном. Экстракт упаривали в вакууме (2 мм Hg). Получено 0,302 г (74,3%) 2-гидрокси-1-(4''-фторфенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонифурил-2')-этанон-1 **8**, ярко красное полуаморфное вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,94 с (6H,  $\text{NMe}_2$ ); 6,00 с (1H,  $\text{CH}$ ); 6,28 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $^3J = 3,6$ ); 6,38 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3,6$ ); 7,00 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7,15 д.д. (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ,  $^3J = 8,7$ ,  $J = 8,7$ ); 8,01 д.д. (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ,  $^3J = 8,7$ ,  $^4J = 5,25$ ). Масс-спектр (FAB,  $\text{H}^+$ ,  $m/z$ ,  $I_{\text{отн}}(\%)$ ): 289  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (25%). Найдено (%): C 62,11; H 4,80; N 9,72.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C 62,06; H 5,21; N 9,65. ii) К охлажденному до  $-20^{\circ}\text{C}$  раствору 0,110 г (0,800 ммоль) 4-фторфенилглиоксиала в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0,122 (0,800 ммоль) *N,N*-диметилгидразона фурфурола. Реакционную смесь выдерживали 4 сут. при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ , затем упарили в вакууме при 3 мм Hg. Получено 0,190 г (81,8 %) соединения **7**.

**2-Гидрокси-1-(4''-метоксифенил)-2-(5'-N,N-диметилгидразонилфурил-2')-этанон-1 (4)** получен аналогично соединению **8** по методике ii). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,85 с (6H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ); 3,83 с (3H,  $\text{OMe}$ ); 5,93 д (1H,  $\text{CHON}$ ,  $J = 8,7$ ); 6,10 д (1H,  $\text{CHON}$ ,  $J = 8,7$ ); 6,36 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,  $J = 4,2$ ); 6,41 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $J = 4,2$ ); 7,02 д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ,  $J = 13,2$ ); 7,08 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 8,00 (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$ ,  $J = 13,2$ ). Найдено (%): C 63,64; H 6,28; N 9,31.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено (%): C 63,57; H 6,00; N 9,27.

**2-Гидрокси-2-(4''-фторфенил)-1-(5'-N,N-диметилгидразонифурил-2')-этанон-1 (10).** Образец  $\alpha$ -ацилоина **8** выдерживали при  $5 - 10^{\circ}\text{C}$  9 месяцев. Наблюдалось количественное превращения в  $\beta$ -ацилоин **10**, темнокрасное вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,08 с (6H,  $\text{NMe}_2$ ); 5,73 с (1H,  $\text{CH}$ ); 6,47 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^4$ ,  $^3J = 3,9$  Гц); 6,93 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7,02 д.д. (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$ ,  $^3J = 8,7$ ,  $J = 8,7$ ); 7,19 д (1H,  $\text{H}_{\text{Fur}}^3$ ,

$^3J = 3,9$  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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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. Штамбург<sup>1</sup>, С.В. Кравченко<sup>2</sup>, А.В. Цыганков<sup>3</sup>, М.В. Герасименко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Український державний хіміко-технологічний університет

<sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

<sup>3</sup>Государственная 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 геминальной 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  $\pi$ -