

В. Г. Штамбург^{1*}, О. В. Шишкин², В. В. Штамбург³,
Р. И. Зубатюк², А. В. Мазепа⁴, Р. Г. Костяновский⁵

***N*-АЛКОКСИ-*N*-ХЛОРМОЧЕВИНЫ В СИНТЕЗЕ
3,4-ДИГИДРО-1*H*-2,1-БЕНЗОКСАЗИН-1-КАРБОКСАМИДА
И 1-АЛКОКСИ-1,3-ДИГИДРОБЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ОНОВ**

Циклизация *N*-(2-фенилэтоксид)-*N*-хлормочевин в присутствии трифторацетата серебра приводит к образованию 3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазин-1-карбоксамида, а *N*-алкокси-*N*-арил-*N*-хлормочевин в присутствии ацетата натрия образуют 1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-оны. Структуры 3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазин-1-карбоксамида и 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она изучены методом РСА.

Ключевые слова: 1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-оны, *N*-алкокси-*N*-хлормочевин, 3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазин-1-карбоксамида, азотсодержащие гетероциклы, циклизация.

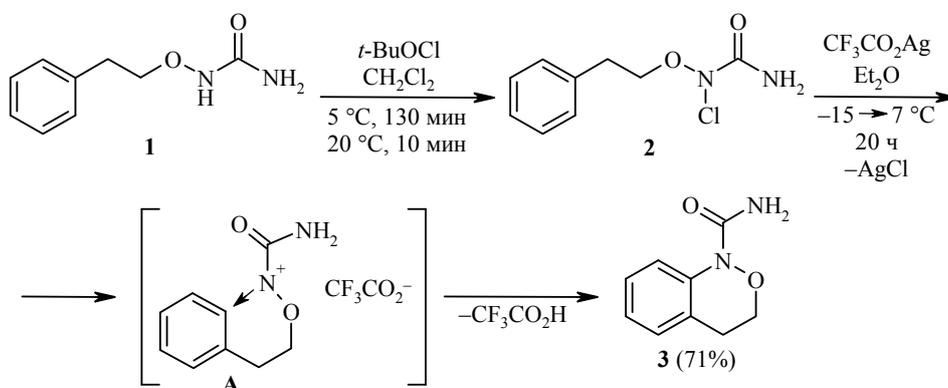
Внутримолекулярная циклизация *N*-алкокси-*N*-хлорамидов в присутствии солей серебра – перспективный метод синтеза гетероциклов с эндоциклической связью N–O (1-ацил-3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазинов и 1-ацил-4,5-дигидро-1*H*,3*H*-2,1-бензоксазепинов [1–5]), а также с экзоциклической связью N–O (1-алкокси-2-оксииндолов [2, 6, 7]). В частности, дестабилизация связи N–Cl в *N*-(2-фенилэтоксид)-*N*-хлорамидов вследствие орбитального взаимодействия $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ (аномерный эффект [7, 8]) облегчает отрыв катионом Ag⁺ аниона Cl[–] с последующей электрофильной атакой бензольного кольца образующимся нитрениевым катионом [7, 8]. Усилению данного орбитального взаимодействия в "аномерных" *N*-алкокси-*N*-хлорбензамидах благоприятствует высокая степень пирамидальности амидного атома азота, подтвержденная расчётами, ИК спектрами [8] и рентгеноструктурным анализом *N*-метокси-4-нитро-*N*-хлорбензамида [9].

N-Алкокси-*N*-хлормочевин также можно отнести к "аномерным амидам" [10–12], то есть к соединениям, в которых под действием аномерного эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$, наблюдается существенное удлинение связи N–Cl и укорочение связи N–O(Alk), а атом азота, связанный с хлором, обладает высокой степенью пирамидальности [7, 8], что подтверждено исследованием строения незамещённых *N*-алкокси-*N*-хлормочевин: *N*-метокси-*N*-хлормочевин [10], *N*-хлор-*N*-этоксимочевин [9] и *N*-алкокси-*N*-арил-*N*-хлормочевин [10, 12], в том числе *N*-метокси-*N*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевин [12]. Поэтому вполне естественно было предположить, что дестабилизация связи N–Cl в *N*-(2-арилэтоксид)-*N*-хлормочевинах также будет способствовать превращению их под действием солей серебра в 3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазины неизвестного ранее типа, содержащие у эндоциклического атома азота карбамоильный фрагмент.

N-Алкокси-*N*-арил-*N*-хлормочевин в присутствии сильных оснований (NaN или *t*-BuOK) циклизуются в 1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-оны [13]. Однако влияние на их возможные превращения более слабых оснований не изучалось.

В настоящей работе мы изучили реакции *N*-(2-фенилэтокси)-*N*-хлормочевины с солями серебра и *N*-алкокси-*N*-арил-*N*-хлормочевин с ацетатом натрия с целью получения 3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазинов неизвестного ранее типа и 1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-онов и исследование строения этих гетероциклических систем методом РСА.

Хлорированием *N*-(2-фенилэтокси)мочевины (**1**) получена нестабильная *N*-(2-фенилэтокси)-*N*-хлормочевина (**2**). Известно, что в незамещённых по второму атому азота *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах атом хлора легко замещается внешним нуклеофилом [10, 11, 14–16]. Возможность же внутримолекулярного нуклеофильного замещения до наших работ не изучалась. Первым примером такого замещения является найденная нами циклизация *N*-(2-фенилэтокси)-*N*-хлормочевины (**2**) под действием $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ с образованием 3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазин-1-карбоксамиды (**3**). При этом первоначально генерируемый алкоксинитрениевый ион **A** атакует бензольное кольцо. Возможно, разрыв связи N–Cl и электрофильное замещение в бензольном цикле протекают согласованно.



Строение 2,1-бензоксазина **3** доказано спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрией и рентгеноструктурным анализом (рис. 1).

Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C 2,1-бензоксазина **3** близки к значениям химических сдвигов в спектрах его аналога – 1-ацетил-3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазина [4].

По данным РСА, конформация оксазинового цикла – "полукресло" с отклонением атомов O(1) и C(8) от плоскости остальных атомов цикла на $0.453(4)$ и $-0.324(5)$ Å соответственно. Атом азота N(1) имеет незначительную степень пирамидальности: сумма валентных углов при атоме N(1) составляет 357.6° , параметр пирамидальности Винклера–Дунитца [17] $\chi = 161.7^\circ$. Карбамоильный заместитель ориентирован перпендикулярно неподелённой электронной паре (НЭП) атома N(1) (торсионный угол O(1)–N(1)–C(9)–N(2) составляет $-4.3(3)^\circ$) и образует в такой ориентации внутримолекулярные водородные связи N(2)–H(2b)···O(1) (H···O 2.17 Å, N–H···O 107°) и C(2)–H(2)···O(2) (H···O 2.48 Å, C–H···O 109°). В кристалле молекулы связаны в centrosymmetric димеры водородными связями между амидными фрагментами N(2)–H(2a)···O(2)ⁱ [i: $1-x, -y, -z$] (H···O 2.03 Å, N–H···O 163°). Димеры связаны в слои параллельные плоскости (1 0 1) слабыми водородными связями C(7)–H(2a)···O(1)ⁱⁱ [ii: $-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$] (H···O 2.48 Å, C–H···O 156°).

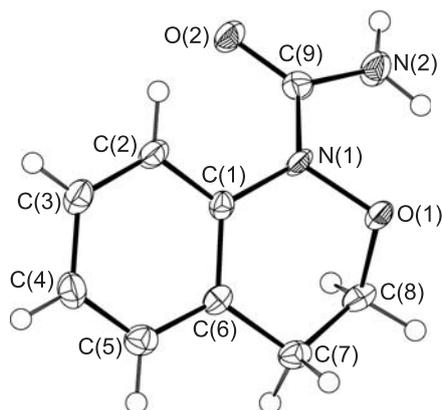
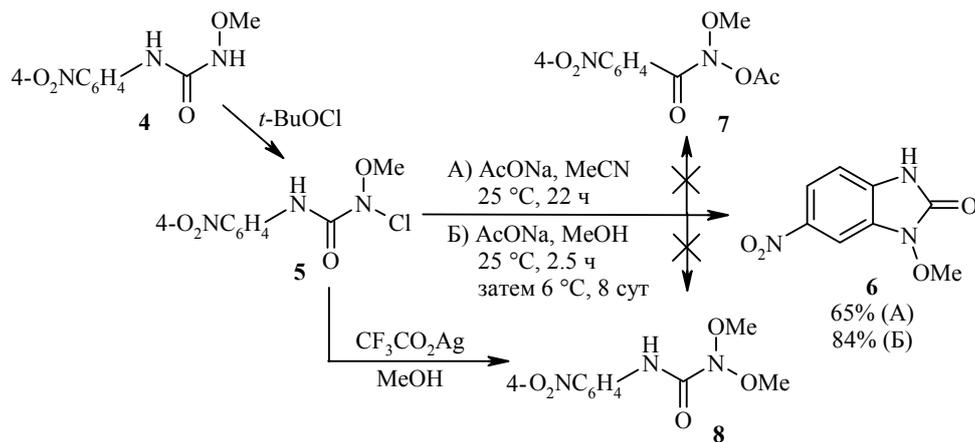


Рис. 1. Молекулярное строение соединения **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Следует отметить, что связь O(1)–N(1) (1.411(3) Å) существенно длиннее связей N–O(Me) и N–O(Et) в *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах (1.383–1.401 Å) [10–12], *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевинах (1.397–1.401 Å) [11, 15, 16], *N,N*-диметоксимочевине (1.397, 1.401 Å) [16] и перхлорате *N*-метокси-*N*-(1-пиридиний)мочевины (1.399 Å) [16], укороченных вследствие аномального эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$ (X = Cl, OCOR, OAlk, C₅H₅N⁺) [10–12, 15, 16].

Следует также отметить некоторую неэквивалентность карбамойльных связей N(1)–C(9) и N(2)–C(9). Связь N(1)–C(9) (1.384(3) Å) несколько длиннее, чем связь N(2)–C(9) (1.342(3) Å). Видимо, с сопряжением НЭП атома N(1) с карбонильной группой C(9)=O(2) конкурирует сопряжение НЭП атома N(1) с π -системой бензольного кольца.

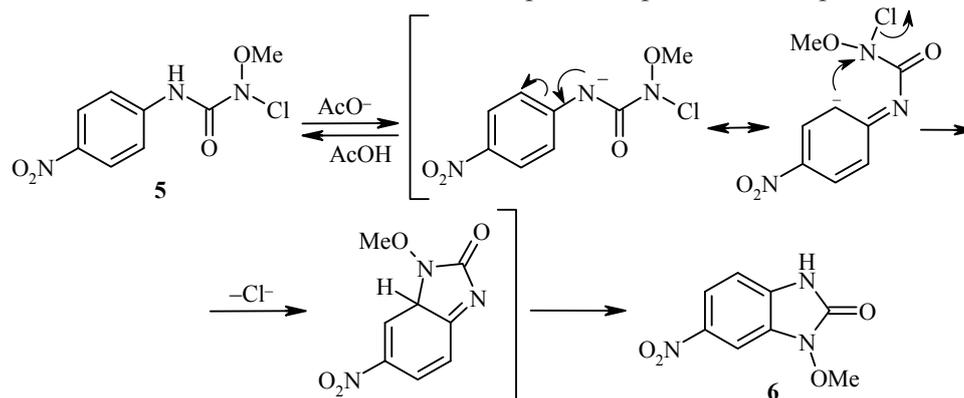
Другим вариантом гетероциклизации *N*-алкокси-*N*-хлормочевин, изученным нами в настоящей работе, является циклизация *N*-алкокси-*N*-хлор-*N'*-(4-*X*-фенил)мочевин (X = NO₂, Cl) в 1-алкокси-6-*X*-1,3-дигидробензимидазол-2-оны. *N*-Метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевина (**5**), полученная хлорированием мочевины **4** [12, 13], под действием AcONa селективно образует 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-он (**6**) как в ацетонитриле, так и в метаноле.



В отличие от незамещённых по второму атому азота *N*-алкокси-*N*-хлормочевин [10, 11, 14–16], образования продуктов нуклеофильного замещения атома хлора, *N*-ацетокси-*N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевины (**7**) или

N,N-диметокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевины (**8**), в данном случае не наблюдается. В то же время соединение **8** селективно образуется из *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевины (**5**) при метанолизе в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ [18].

Известно образование 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она (**6**) из *N*-метокси-*N*-хлормочевины **5** под действием NaH [13], однако её циклизация под действием намного более слабого основания, AcONa , не была известна. Вероятно, генерируемый под действием ацетата натрия анионный центр на атоме азота повышает электронную плотность в *орто*-положении, что приводит к внутримолекулярному нуклеофильному замещению по атому азота в геминальной системе $\text{O}-\text{N}-\text{Cl}$. Возможно, оба процесса протекают синхронно.



Структура 1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-онов ранее не исследовалась, поэтому строение 1-метокси-6-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она (**6**) изучено методом РСА (рис. 2).

В соединении **6** метоксигруппа ориентирована перпендикулярно бензимидазолоновому фрагменту (торсионный угол $\text{C}(8)-\text{O}(2)-\text{N}(2)-\text{C}(2) -87.2(6)^\circ$). При этом атом $\text{N}(2)$ имеет почти плоскую конфигурацию, $\Sigma\beta = 359.4^\circ$, индекс пирамидальности Винклера–Дунитца [17] $\chi = 172^\circ$. Нитрогруппа немного развёрнута относительно плоскости ароматического кольца (торсионный угол $\text{O}(3)-\text{N}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5) 171.1(5)^\circ$).

Следует отметить весьма короткую связь $\text{MeO}(2)-\text{N}(2)$ ($1.363(6) \text{ \AA}$). В *N*-метокси-*N,N*-бис(метоксикарбонил)имиде связь $\text{MeO}-\text{N}$ несколько длиннее ($1.396(1) \text{ \AA}$) при той же степени планарности атома азота ($\Sigma\beta = 359.7^\circ$) [11]. Вероятно, вследствие сопряжения НЭП атома $\text{N}(2)$ с π -системой бензольного кольца, взаимное отталкивание НЭП атомов $\text{N}(2)$ и $\text{O}(2)$ снижается, что и приводит к укорочению связи $\text{O}(2)-\text{N}(2)$.

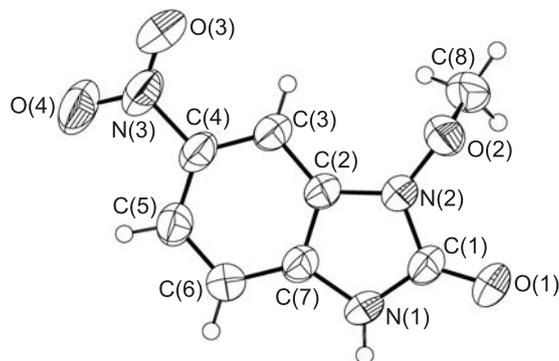


Рис. 2. Молекулярное строение соединения **6** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Неэквивалентность связей N(1)–C(1) (1.371(7) Å) и N(2)–C(1) (1.385(6) Å) свидетельствует о преимущественном сопряжении карбонильной группы C(1)=O(1) с НЭП атома азота N(1) по сравнению с сопряжением с НЭП атома N(2).

В кристалле молекулы соединения **6** связаны в цепочки водородными связями N(1)–H(1)···O(1)ⁱ [*i*: 0.5–*x*, –0.5+*y*, –0.5+*z*] (H···O 2.22 Å, N–H···O 141°).

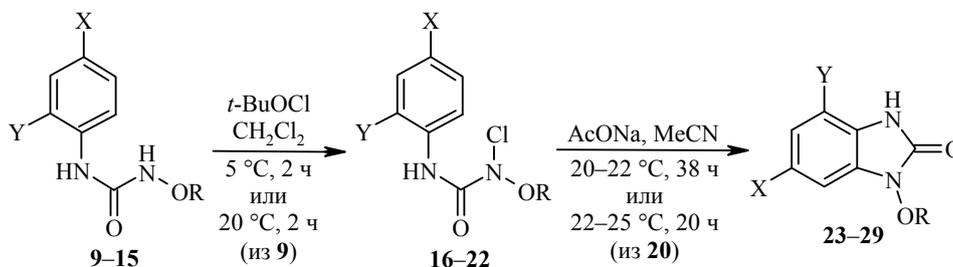
Известно, что *N*-метокси-*N'*-фенил-*N*-хлормочевина способна к самопроизвольной перегруппировке при комнатной температуре с разрывом связи N–Cl и хлорированием фенильного заместителя [13]. Однако мы обнаружили, что подобные соединения, содержащие нитрогруппу или атом хлора в *орто*- или *пара*-положении фенильного ядра, более стабильны, хотя и время их существования не превышает нескольких часов. Поэтому в дальнейших исследованиях мы более подробно изучили циклизацию *орто*- и *пара*-нитро(хлор)замещённых *N*-алкокси-*N*-хлормочевин под действием AcONa.

Хлорированием *N*-алкокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевин **9–12** и *N*-(4-хлорфенил)-*N'*-этоксимочевин **13** были синтезированы соответствующие *N*-алкокси-*N*-хлормочевин **16–20**. При взаимодействии с AcONa соединения **16–20** селективно циклизуются в 1-алкокси-6-*X*-1,3-дигидробензимидазол-2-оны **23–27** (*X* = NO₂, Cl) (таблица).

Как правило, реакция протекает в ацетонитриле, но *N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлор-*N*-этоксимочевина (**17**) циклизуется также и в спиртовом растворе. 6-Хлор-1-этокси-1,3-дигидробензимидазол-2-он (**27**) может быть синтезирован также прямым хлорированием *N*-(4-хлорфенил)-*N'*-этоксимочевин (**13**) действием *t*-BuOCl в MeCN в присутствии AcONa.

Аналогичным образом *N*-алкокси-*N'*-(2-*Y*-фенил)-*N*-хлормочевин **21**, **22** при действии AcONa в MeCN циклизуются в 4-*Y*-1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-оны **28**, **29** с высокими выходами.

Объёмистые *N*-алкоксизаместители данной циклизации не препятствуют.



Выходы 1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-онов **23–29**

Исходная <i>N</i> -алкокси- <i>N'</i> -арилмочевина (<i>N</i> -хлормочевина)	Продукт	R	X	Y	Выход, %
9 (16)	23	СMe ₂ CO ₂ Me	NO ₂	H	67
10 (17)	24	Et	NO ₂	H	71 (61)*
11 (18)	25	<i>i</i> -Pr	NO ₂	H	60
12 (19)	26	CH ₂ CH ₂ Ph	NO ₂	H	87
13 (20)	27	Et	Cl	H	76 (71)**
14 (21)	28	СMe ₂ CO ₂ Me	H	NO ₂	79
15 (22)	29	<i>i</i> -Pr	H	Cl	95

* Реакцию проводили в MeOH.

** Непосредственно из мочевины **13** действием *t*-BuOCl и AcONa в MeCN.

Таким образом, циклизация под действием AcONa *N*-алкокси-*N'*-арил-*N*-хлормочевин, содержащих в *o*- или *n*-положениях арильного заместителя нитрогруппу или атом хлора, представляется удобным методом синтеза 4(6)-*X*-1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-онов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре UR-20 в тонком слое (соединение **16**) или в таблетках KBr (остальные соединения). Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Mercury-400 (400 МГц, соединение **6**), Bruker Avance DRX-500 (500 МГц, соединение **3**) и Varian VXP-300 (300 МГц, остальные соединения). Растворители – DMCO-d_6 (соединения **4**, **11–14**, **24**, **26**), $\text{DMCO-d}_6+\text{CDCl}_3$ (2:1, соединение **10**) или CDCl_3 (остальные соединения). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **3** зарегистрирован на спектрометре Bruker Avance DRX-500 (125 МГц) в CDCl_3 . Для всех спектров ЯМР использовали внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на спектрометре VG 70-70EQ в режиме бомбардировки ускоренными атомами (соединения **5**, **6**, **12**, **16**, **26**) или ЭУ (70 эВ, остальные соединения). Элементный анализ на С, Н, N проводили на анализаторе Carlo Erba, элементный анализ на Cl выполняли по Шенигеру [21]. Температуры плавления определены в капилляре на серно-кислотном приборе ПТОП. MeCN и CH_2Cl_2 абсолютировали кипячением и перегонкой над P_2O_5 , MeOH и EtOH абсолютировали кипячением и перегонкой над кальцием, PhH абсолютировали кипячением и перегонкой над натрием. AcONa сушили при $140\text{ }^\circ\text{C}$ и 2 мм рт. ст.

***N*-(2-Фенилэтокси)мочевина (1)** получена по стандартной методике из *O*-(2-фенилэтил)гидроксиламина [19], NaOCN и AcOH , бесцветные кристаллы, т. пл. $97\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.95 (2H, т, $^3J = 6.6$, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.08 (2H, т, $^3J = 6.6$, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.19 (2H, уш. с, CONH_2); 7.20–7.37 (5H, м, H Ph); 7.60 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 181 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 59.81; Н 6.92; N 15.20. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 59.99; Н 6.71; N 15.55.

3,4-Дигидро-1*H*-2,1-бензоксазин-1-карбоксамид (3). К смеси 0.112 г (0.62 ммоль) *N*-(2-фенилэтокси)мочевины (**1**) и 3 мл CH_2Cl_2 при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ добавляют 0.460 г (4.19 ммоль) *t*-BuOCl, выдерживают реакционную смесь в течение 130 мин при $5\text{ }^\circ\text{C}$, 10 мин при $20\text{ }^\circ\text{C}$, затем упаривают в вакууме (5 мм рт. ст.). Количественно получают нестабильную промежуточную *N*-(2-фенилэтокси)-*N*-хлормочевину (**2**), бесцветные кристаллы, т. пл. $45\text{--}47\text{ }^\circ\text{C}$ (с разл., CH_2Cl_2 -гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.03 (2H, т, $^3J = 6.6$, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.32 (2H, т, $^3J = 6.6$, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.38 (1H, уш. с) и 5.57 (1H, уш. с, CONH_2); 7.24–7.38 (5H, м, H Ph). Полученное соединение **2** растворяют в 3 мл Et_2O и при $-15\text{ }^\circ\text{C}$ добавляют к раствору 0.226 г (1.02 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 7 мл Et_2O . Выпадает белый осадок AgCl . Температуру реакционной смеси поднимают в течение 20 ч до $7\text{ }^\circ\text{C}$, отфильтровывают осадок AgCl , промывают его 5 мл Et_2O , объединённый фильтрат упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 5 мл MeOH , добавляют 0.1 г AcONa , через 10 мин реакционную смесь упаривают в вакууме, остаток экстрагируют 15 мл CH_2Cl_2 при $5\text{ }^\circ\text{C}$. Экстракт упаривают в вакууме, остаток выдерживают при 2 мм рт. ст. и $20\text{ }^\circ\text{C}$. Получают 3,4-дигидро-1*H*-2,1-бензоксазин-1-карбоксамид (**3**). Выход 0.079 г (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. $140\text{--}142\text{ }^\circ\text{C}$ (после двух перекристаллизаций из смеси PhH -гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.06 (2H, т, $^3J = 6.0$, 4- CH_2); 4.36 (2H, т, $^3J = 6.0$, 3- CH_2); 5.65 (2H, уш. с, CONH_2); 7.07 (1H, т, $^3J = 7.0$, H-6); 7.15 (1H, д, $^3J = 7.0$, H-5); 7.20 (2H, т, $^3J = 7.0$, H-7); 7.71 (1H, д, $^3J = 7.0$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.8 (C-4); 69.7 (C-3); 121.5 (C-8); 122.3 (C-4a); 124.1 (C-6); 126.3 (C-7); 128.7 (C-5); 136.8 (C-8a); 156.2 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 178 [M] $^+$ (18), 135 (100). Найдено, %: С 60.79; Н 5.78; N 15.61. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 60.67; Н 5.66; N 15.72.

***N*-Метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевина (4)** получена из *O*-метилгидроксиламина и (4-нитрофенил)изоцианата в PhH согласно методике [13], бело-желтоватые

кристаллы, т. пл. 145–147 °С (т. пл. 152 °С [13]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3224 (NH), 3215 (NH), 1664 (C=O), 1510 (NO₂), 1344 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.65 (3H, с, OCH₃); 7.89 (2H, д, ³*J* = 9.6, H-2,6 Ar); 8.19 (2H, д, ³*J* = 9.6, H-3,5 Ar); 9.58 (1H, уш. с, ArNH); 9.97 (1H, уш. с, NHOMe).

***N*-Метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевина (5)** получена хлорированием *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевины (4) *t*-BuOCl согласно методике [13], желтовато-белые кристаллы, т. пл. 98–102 °С (CH₂Cl₂) (т. пл. 120 °С [13]). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.96 (3H, с, OCH₃); 7.71 (2H, д, ³*J* = 9.3, H-2,6); 8.22 (1H, уш. с, NH); 8.26 (2H, д, ³*J* = 9.3, H-3,5). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %) (для изотопа ³⁵Cl): 246 [M+H]⁺ (40), 119 (100).

1-Метокси-6-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-он (6). А. К смеси 0.200 г (2.44 ммоль) AcONa и 10 мл MeCN добавляют 0.054 г (0.22 ммоль) *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевины (5), реакционную смесь перемешивают при 25 °С в течение 22 ч, затем добавляют 5 мл CH₂Cl₂, осадок отфильтровывают, промывают 5 мл CH₂Cl₂, объединённый фильтрат упаривают в вакууме. Выход 0.030 г (65%).

Б. К раствору 200 мг (2.438 ммоль) AcONa в 4 мл MeOH добавляют 35 мг (0.141 ммоль) *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевины (1), перемешивают при 25 °С в течение 2.5 ч, затем выдерживают реакционную смесь в течение 8 сут при 6 °С. Метанол удаляют в вакууме при 20 мм рт. ст., остаток выдерживают при 5 мм рт. ст. и 30 °С, затем экстрагируют 15 мл CH₂Cl₂, экстракт упаривают в вакууме. Выход 12.8 мг (43%), бесцветные кристаллы, т. пл. 264–265 °С (266 °С [13]). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 4.07 (3H, с, OCH₃); 7.16 (1H, д, ³*J* = 8.4, H-4); 7.90 (1H, д, ⁴*J* = 2.4, H-7); 7.98 (1H, д, д, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.4, H-5); 11.80 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 210 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 45.85; Н 3.58; N 19.82. С₈H₇N₃O₄. Вычислено, %: С 45.94; Н 3.37; N 20.09.

Твёрдый остаток после экстракции высушивают на воздухе, промывают на фильтре водой, оставшийся продукт сушат в вакууме при 5 мм рт. ст. при 30 °С. Дополнительно получают 12.2 мг (41%) бензимидазол-2-она 6.

Метилловый эфир 2-метил-2-((4-нитрофенил)карбамоил)амино}окси)пропановой кислоты (9). К раствору 0.302 г (1.841 ммоль) (4-нитрофенил)изоцианата в 10 мл PhH добавляют раствор 0.278 г (2.088 ммоль) метилового эфира 2-аминоокси-2-метилпропановой кислоты [20] в 4 мл PhH, реакционную смесь выдерживают в закрытой колбе при 23 °С в течение 5 сут, затем кипятят в течение 3 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 3 мл PhH, сушат в вакууме. Выход 0.511 г (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 166–167 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410 (NH), 3190 (NH), 1743 (C=O), 1685 (C=O), 1560 (NO₂), 1350 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.60 (6H, с, C(CH₃)₂); 3.80 (3H, с, CO₂CH₃); 7.37 (1H, с, ArNH); 7.70 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-2,6 Ar); 8.22 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-3,5 Ar); 9.30 (1H, с, NHO). Найдено, %: С 48.46; Н 5.19; N 14.02. С₁₂H₁₅N₃O₆. Вычислено, %: С 48.49; Н 5.09; N 14.14.

***N*-(4-Нитрофенил)-*N'*-этоксимочевина (10)** получена по аналогичной методике из (4-нитрофенил)изоцианата и *O*-этилгидроксиламина. Выход 0.348 г (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 143–145 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.32 (3H, т, ³*J* = 6.9, OCH₂CH₃), 3.97 (2H, к, ³*J* = 6.9, OCH₂CH₃); 7.78 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-2,6 Ar); 8.15 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-3,5 Ar); 8.80 (1H, с, ArNH); 9.34 (1H, с, NHO). Найдено, %: С 47.84; Н 5.05; N 18.48. С₉H₁₁N₃O₄. Вычислено %: С 48.00; Н 4.92; N 18.66.

***N*-Изопропокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевина (11)**. К раствору 0.423 г (2.579 ммоль) свежеперегнанного (4-нитрофенил)изоцианата в 12 мл PhH добавляют раствор 0.246 г (3.280 ммоль) *O*-изопропилгидроксиламина в 5 мл PhH, реакционную смесь выдерживают в закрытой колбе при 20 °С в течение 3 сут, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 6 мл PhH. Выход 0.490 г (65%), бледно-жёлтые кристаллы, т. пл. 145–148 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.22 (6H, д, ³*J* = 6.0, CH(CH₃)₂); 3.99 (1H, септ, ³*J* = 6.0, CHMe₂); 7.88 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-2,6 Ar); 8.18 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-3,5); 9.20 (1H, с, ArNH); 9.73 (1H, с, NHO). Найдено, %: С 50.08; Н 5.56; N 17.45. С₁₀H₁₃N₃O₄. Вычислено, %: С 50.21; Н 5.48; N 17.56.

***N*-(4-Нитрофенил)-*N'*-(2-фенилэтокси)мочевина (12).** К раствору 0.967 г (7.049 ммоль) *O*-(2-фенилэтил)гидроксиламина [19] в 5 мл PhH добавляют раствор 1.102 г (6.713 ммоль) (4-нитрофенил)изоцианата в 15 мл PhH, реакционную смесь выдерживают в закрытой колбе при 20 °С в течение 2 сут, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 5 мл PhH. Выход 1.869 г (92%), бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 108–110 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.99 (2H, т, ³*J* = 6.6, PhCH₂CH₂O); 4.03 (2H, т, ³*J* = 6.6, PhCH₂CH₂O); 7.24–7.38 (5H, м, H Ph); 7.83 (2H, д, ³*J* = 9.3, H-2,6 Ar); 8.20 (2H, д, ³*J* = 9.3, H-3,5 Ar); 9.32 (1H, с, ArNH); 10.02 (1H, с, NHO). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 302 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 59.85; H 5.09; N 13.91. C₁₅H₁₅N₃O₄. Вычислено, %: C 59.80; H 5.02; N 13.95.

***N*-(4-Хлорфенил)-*N'*-этоксимочевина (13)** получена по аналогичной методике из (4-хлорфенил)изоцианата и *O*-этилгидроксиламина. Выход 0.757 г (50%), бесцветные кристаллы, т. пл. 107–109 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3365 (NH); 3200 (NH), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.22 (3H, т, ³*J* = 6.9, OCH₂CH₃); 3.82 (2H, к, ³*J* = 6.9, OCH₂CH₃); 7.32 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-2,6 Ar); 7.64 (2H, д, ³*J* = 9.0, H-3,5 Ar); 8.92 (1H, с, ArNH); 9.55 (1H, с, NHO). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %) (для изотопа ³⁵Cl): 214 [M]⁺ (16), 153 (18), 61 (100). Найдено, %: C 50.21; H 5.28; N 12.94. C₉H₁₁ClN₂O₂. Вычислено, %: C 50.36; H 5.17; N 13.05.

Метиловый эфир 2-метил-2-((2-нитрофенил)карбамоил)аминоокси)пропановой кислоты (14). К раствору 0.549 г (3.346 ммоль) свежеперегнанного (2-нитрофенил)изоцианата в 4 мл PhH добавляют раствор 0.490 г (3.691 ммоль) метилового эфира 2-аминоокси-2-метилпропановой кислоты [20] в 4 мл PhH, реакционную смесь выдерживают в закрытой колбе при 23 °С в течение 3 сут, затем кипятят в течение 8 ч и упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из 3 мл PhH, охлаждая раствор до 5 °С, полученные кристаллы отфильтровывают, промывают 2 мл PhH и 7 мл гексана. Выход 0.793 г (80%), жёлтые кристаллы, т. пл. 119–121 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.50 (6H, с, C(CH₃)₂); 3.64 (3H, с, CO₂CH₃); 7.24 (1H, т. д, ³*J* = 8.2, ⁴*J* = 1.4, H-4 Ar); 7.74 (1H, т. д, ³*J* = 8.2, ⁴*J* = 1.4, H-5 Ar); 8.30 (1H, д. д, ³*J* = 8.2, ⁴*J* = 1.4, H-6 Ar); 8.51 (1H, д. д, ³*J* = 8.2, ⁴*J* = 1.4, H-3); 9.83 (1H, с, ArNH); 10.41 (1H, с, NHO). Найдено, %: C 48.35; H 5.15; N 13.95. C₁₂H₁₅N₃O₆. Вычислено, %: C 48.49; H 5.09; N 14.14.

***N*-Изопропокси-*N'*-(2-хлорфенил)мочевина (15).** К раствору 0.751 г (10.00 ммоль) *O*-изопропилгидроксиламина в 7 мл PhH добавляют раствор 1.028 г (6.69 ммоль) (2-хлорфенил)изоцианата в 7 мл PhH, выдерживают реакционную смесь в закрытой колбе при 20–22 °С в течение 5 сут, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 мл гексана, сушат в вакууме при 2 мм рт. ст. Выход 0.682 г (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 81–82 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3390 (NH), 3180 (NH), 1693 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.34 (6H, д, ³*J* = 6.3, CH(CH₃)₂); 4.13 (1H, септ, ³*J* = 6.3, CHMe₂); 7.01 (1H, т. д, ³*J* = 7.8, ⁴*J* = 1.2, H-4 Ar); 7.28 (1H, т. д, ³*J* = 7.8, ⁴*J* = 1.2, H-5 Ar); 7.37 (1H, д. д, ³*J* = 7.8, ⁴*J* = 1.2, H-6 Ar); 7.51 (1H, с, ArNH); 8.33 (1H, с, NHO); 8.35 (1H, д. д, ³*J* = 7.8, ⁴*J* = 1.2, H-3 Ar). Найдено, %: C 52.44; H 5.86; N 12.01. C₁₀H₁₃ClN₂O₂. Вычислено, %: C 52.52; H 5.73; N 12.25.

Бензольный фильтрат упаривают в вакууме, остаток перемешивают с 18 мл гексана, отфильтровывают выпавший осадок, промывают 2 мл гексана, сушат в вакууме при 2 мм рт. ст. Дополнительно получают 0.678 г (44%) мочевины **15**, бесцветные кристаллы, т. пл. 78–79 °С; после дополнительной перекристаллизации т. пл. 79–81 °С (CH₂Cl₂–гексан).

Метиловый эфир 2-метил-2-(хлоро[(4-нитрофенил)карбамоил]аминоокси)пропановой кислоты (16). Смесь раствора 0.455 г (4.190 ммоль) *t*-BuOCl в 4 мл CH₂Cl₂ и 0.079 г (0.267 ммоль) метилового эфира 2-метил-2-((4-нитрофенил)карбамоил)аминоокси)пропановой кислоты (**9**) выдерживают при 20 °С в течение 2 ч, затем упаривают в вакууме. Полученный белый твёрдый остаток промывают гексаном, сушат в вакууме. Выход 0.079 г (89%), бесцветные кристаллы, т. пл. 101–103 °С (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3290 (NH), 1740 (C=O), 1720 (C=O), 1562 (NO₂), 1332 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.72 (6H, уш. с, C(CH₃)₂); 3.87 (3H, с,

CO₂CH₃); 7.79 (2H, д, ³J = 9.0, H-2,6 Ar); 8.25 (2H, д, ³J = 9.0, H-3,5 Ar); 10.59 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %) (для изотопа ³⁵Cl): 332 [M+H]⁺ (92), 78 (100). Найдено, %: С 43.49; Н 4.26; Cl 10.57; N 12.85. С₁₂Н₁₄ClN₃O₆. Вычислено, %: С 43.45; Н 4.25; Cl 10.69; N 12.67.

Синтез *N*-алкокси-*N'*-арил-*N*-хлормочевин 17–22 (общая методика). Раствор 3 ммоль *t*-BuOC_l в 4 мл CH₂Cl₂ при –20 °С добавляют к раствору 1 ммоль *N*-алкокси-*N'*-арилмочевин 10–15 в 6 мл CH₂Cl₂, выдерживают при 5 °С в течение 2 ч, затем раствор упаривают в вакууме, остаток выдерживают в течение 15 мин при 1 мм рт. ст. и 20 °С.

***N*-(4-Нитрофенил)-*N'*-хлор-*N'*-этоксимочевина (17)**. Выход 0.213 г (82%), бледно-жёлтые кристаллы, т. пл. 98–100 °С (CH₂Cl₂–гексан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, т, ³J = 6.9, ОСН₂СН₃); 4.23 (2H, к, ³J = 6.9, ОСН₂СН₃); 7.07 (2H, д, ³J = 9.0, H-2,6 Ar); 8.26 (2H, д, ³J = 9.0, H-3,5 Ar); 8.27 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 42.02; Н 4.01; Cl 13.45; N 15.89. С₉Н₁₀Н₃О₄Cl. Вычислено, %: С 41.63; Н 3.88; Cl 13.65; N 16.18.

***N*-Изопропокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевина (18)**. Выход 0.268 г (98%), вязкая жёлтая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.41 (6H, д, ³J = 6.3, СН(СН₃)₂); 4.50 (1H, септ, ³J = 6.3, СНМе₂); 7.70 (2H, д, ³J = 9.3, H-2,6 Ar); 8.22 (1H, с, NH); 8.26 (2H, д, ³J = 9.3, H-3,5 Ar). Найдено, %: С 43.70; Н 4.52; Cl 12.74; N 15.29. С₁₀Н₁₂ClN₃O₄. Вычислено, %: С 43.89; Н 4.42; Cl 12.95; N 15.35.

***N*-(4-Нитрофенил)-*N'*-(2-фенилэтокси)-*N'*-хлормочевина (19)**. Выход 0.332 г (99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 71–73 °С (CH₂Cl₂–С₆Н₁₄). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.11 (2H, т, ³J = 6.0, PhСН₂СН₂О); 4.46 (2H, т, ³J = 6.0, PhСН₂СН₂О); 7.19 (2H, д, ³J = 9.3, H-2,6 Ar); 7.34 (2H, т, ³J = 7.5, H-3,5 Ph); 7.38 (1H, т, ³J = 7.5, H-4 Ph); 7.40 (2H, д, ³J = 7.5, H-2,6 Ph); 7.49 (1H, с, NH); 8.14 (2H, д, ³J = 9.3, H-3,5 Ar). Найдено, %: С 53.59; Н 4.23; Cl 10.39; N 12.35. С₁₅Н₁₄ClN₃O₄. Вычислено, %: С 53.66; Н 4.20; Cl 10.56; N 12.52.

***N*-Хлор-*N'*-(4-хлорфенил)-*N*-этоксимочевина (20)**. Выход 0.199 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 73–74 °С. ИК спектр, ν, см^{–1}: 1742 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.41 (3H, т, ³J = 7.2, ОСН₂СН₃); 4.21 (2H, к, ³J = 7.2, ОСН₂СН₃); 7.34 (2H, д, ³J = 8.7, H-2,6 Ar); 7.48 (2H, д, ³J = 8.7, H-3,5 Ar); 7.97 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 43.28; Н 4.19; N 11.52; Cl 28.20. С₉Н₁₀Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: С 43.40; Н 4.05; N 11.25; Cl 28.47.

Метилловый эфир 2-метил-2-({хлор[2-нитрофенил]карбамоил}амино)оксипропановой кислоты (21). Выход 0.328 г (99%), бесцветная вязкая жидкость, медленно кристаллизующаяся при хранении на холоду (–20 °С). (Т. пл. закристаллизовавшегося продукта 32–33 °С.) Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.75 (6H, с, С(СН₃)₂); 3.73 (3H, с, СО₂СН₃); 7.26 (1H, т. д, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-4 Ar); 7.71 (1H, т. д, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-5 Ar); 8.26 (1H, д. д, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-6 Ar); 8.72 (1H, д. д, ³J = 8.0, ⁴J = 1.5, H-3 Ar); 11.61 (1H, с, NH). Найдено, %: С 43.22; Н 4.41; Cl 10.38; N 12.50. С₁₂Н₁₄ClN₃O₆. Вычислено, %: С 43.45; Н 4.25; Cl 10.69; N 12.67.

***N*-Изопропокси-*N*-хлор-*N'*-(2-хлорфенил)мочевина (22)**. Выход 0.255 г (97%), бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.41 (6H, д, ³J = 6.3, СН(СН₃)₂); 4.48 (1H, септ, ³J = 6.3, СНМе₂); 7.09 (1H, т. д, ³J = 8.1, ⁴J = 0.9, H-4 Ar); 7.33 (1H, т. д, ³J = 8.1, ⁴J = 0.9, H-5 Ar); 7.40 (1H, д. д, ³J = 8.1, ⁴J = 1.2, H-6 Ar); 8.34 (1H, д. д, ³J = 8.1, ⁴J = 1.2, H-3 Ar); 8.72 (1H, с, NH). Найдено, %: С 45.42; Н 4.61; Cl 26.82; N 10.62. С₁₀Н₁₂Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: С 45.65; Н 4.60; Cl 26.95; N 10.65.

Синтез 4(6)-замещённых 1-алкокси-1,3-дигидробензимидазол-2-онов 23–26, 28, 29 (общая методика). К раствору 0.285 ммоль *N*-алкокси-*N*-хлормочевин 16–19, 21, 22 в 12 мл MeCN добавляют 0.200 г (2.439 ммоль) AcONa, реакционную смесь перемешивают при 20–22 °С в течение 38 ч, добавляют 12 мл CH₂Cl₂, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 5 мл CH₂Cl₂, объединённый фильтрат упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из смеси 2 мл CH₂Cl₂ и 2 мл ССl₄.

Метилловый эфир 2-метил-2-[(6-нитро-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазол-1-ил)окси]пропановой кислоты (23). Выход 0.056 г (67%), бледно-жёлтые крис-

таллы, т. пл. 189–190 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3210 (NH), 1740 (C=O), 1720 (C=O), 1520 (NO₂), 1320 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.76 (6H, с, C(CH₃)₂); 3.87 (3H, с, CO₂CH₃); 7.19 (1H, д, ³*J* = 8.7, H-4); 8.11 (1H, д, д, ³*J* = 8.7, ⁴*J* = 2.1, H-5); 8.16 (1H, д, ⁴*J* = 2.1, H-7); 10.35 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 295 [M]⁺ (6); 195 (39), 178 (14), 101 (100). Найдено, %: С 48.59; Н 4.50; N 13.93. C₁₂H₁₃N₃O₆. Вычислено, %: С 48.82; Н 4.44; N 14.23.

1-Этокси-6-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-он (24). Выход 0.047 г (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 211–212 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3180 (NH), 1740 (C=O), 1550 (NO₂), 1358 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.33 (3H, т, ³*J* = 6.9, OCH₂CH₃); 4.30 (2H, к, ³*J* = 6.9, OCH₂CH₃); 7.21 (1H, д, ³*J* = 8.4, H-4); 7.94 (1H, д, ⁴*J* = 2.1, H-7); 8.02 (1H, д, д, ³*J* = 8.4, ⁴*J* = 2.1, H-5); 11.85 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 223 [M]⁺ (44), 195 [M–CO]⁺ (100), 179 (11), 178 (15). Найдено, %: С 48.21; Н 4.35; N 18.53. C₉H₉N₃O₄. Вычислено, %: С 48.43; Н 4.06; N 18.83.

6-Нитро-1-этоксидигидробензимидазол-2-он (24) был получен также по следующей методике. Растворяют 0.058 г (0.223 ммоль) *N*-хлор-*N*-этоксимочевинны **17** в растворе 0.087 г (0.333 ммоль) АсОНа в 6 мл MeOH при –30 °С. Раствор нагревают до 15 °С в течение 3 ч, затем выдерживают при 15–17 °С в течение 24 ч. Метанол упаривают в вакууме, остаток экстрагируют 10 мл CH₂Cl₂, экстракт упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из смеси Me₂CO–CH₂Cl₂. Выход 0.030 г (61%), бесцветные кристаллы, т. пл. 209–211 °С. Спектру ЯМР ¹H идентичен спектру образца, полученного по описанному выше методу.

1-Изопропокси-6-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-он (25). Выход 0.041 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 179–180 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.49 (6H, д, ³*J* = 5.7, CH(CH₃)₂); 4.79 (1H, септ, ³*J* = 5.7, СНMe₂); 7.25 (1H, д, ³*J* = 8.7, H-4); 8.03 (1H, д, ⁴*J* = 2.1, H-7); 8.12 (1H, д, ³*J* = 8.7, H-5); 10.77 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 237 [M]⁺ (9), 195 (100), 178 (8), 43 (37). Найдено, %: С 50.61; Н 4.54; N 17.93. C₁₀H₁₁N₃O₄. Вычислено, %: С 50.63; Н 4.67; N 17.71.

6-Нитро-1-(2-фенилэтоксидигидробензимидазол-2-он (26). Выход 0.074 г (87%), бесцветные кристаллы, т. пл. 176–179 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710 (C=O), 1529 (NO₂), 1334 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.11 (2H, т, ³*J* = 6.6, PhCH₂CH₂O); 4.50 (2H, т, ³*J* = 6.6, PhCH₂CH₂O); 7.19 (1H, д, ³*J* = 8.6, H-4); 7.27–7.40 (5H, м, H Ph); 7.60 (1H, д, ⁴*J* = 2.4, H-7); 7.99 (1H, д, д, ³*J* = 8.6, ⁴*J* = 2.4, H-5); 11.87 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 322 [M+Na]⁺ (15), 300 [M+H]⁺ (70), 195 (8), 178 (26), 105 [PhCH₂CH₂]⁺ (100), 91 [C₇H₇]⁺ (42). Найдено, %: С 60.04; Н 4.56; N 13.76. C₁₅H₁₃N₃O₄. Вычислено, %: С 60.20; Н 4.38; N 14.04.

Метилловый эфир 2-метил-2-[(4-нитро-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазол-1-ил)окси]пропановой кислоты (28). Выход 0.066 г (79%), ярко-жёлтые кристаллы, т. пл. 151–152 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3215 (NH), 1749 (C=O), 1740 (C=O), 1535 (NO₂), 1350 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.61 (6H, с, C(CH₃)₂); 3.73 (3H, с, CO₂CH₃); 7.26 (1H, т, ³*J* = 7.5, H-6); 7.58 (1H, д, ³*J* = 7.5, H-7); 7.86 (1H, д, ³*J* = 7.5, H-5); 11.99 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 295 [M]⁺ (8), 195 (48), 178 (17), 133 (9), 101 (100). Найдено, %: С 48.72; Н 4.60; N 14.02. C₁₂H₁₃N₃O₆. Вычислено, %: С 48.82; Н 4.44; N 14.23.

1-Изопропокси-4-хлор-1,3-дигидробензимидазол-2-он (29). Выход 0.061 г (95%), бесцветные кристаллы, т. пл. 159–161 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3170 (NH), 1725 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.41 (6H, д, ³*J* = 6.3, CH(CH₃)₂); 4.71 (1H, септ, ³*J* = 6.3, СНMe₂); 6.99–7.09 (3H, м, H-5,6,7); 9.13 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %) (для изотопа ³⁵Cl): 226 [M]⁺ (18); 184 (100), 167 (30), 113 (17), 105 (79), 43 (34). Найдено, %: С 52.95; Н 5.01; N 12.31. C₁₀H₁₁ClN₂O₂. Вычислено, %: С 52.99; Н 4.89; N 12.36.

6-Хлор-1-этоксидигидробензимидазол-2-он (27). А. Смесь раствора 0.153 г (0.613 ммоль) *N*-хлор-*N*-этоксимочевинны **20** в 12 мл MeCN и 0.125 г (1.534 ммоль) АсОНа перемешивают при 22–25 °С в течение 20 ч, затем добавляют 10 мл CH₂Cl₂, выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, остаток экстра-

гируют CH_2Cl_2 . Экстракт упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из $(i\text{-Pr})_2\text{O}$. Выход 0.087 г (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 170–171 °С.

Б. К смеси раствора 0.133 г (0.620 ммоль) мочевины **13** в 10 мл MeCN и 0.200 г (2.439 ммоль) AcONa при перемешивании добавляют раствор 0.081 г (0.743 ммоль) $t\text{-BuOCl}$ в 3 мл MeCN, перемешивают при 23–25 °С в течение 20 ч. Затем добавляют 5 мл CH_2Cl_2 , осадок отфильтровывают и промывают CH_2Cl_2 . Фильтрат упаривают в вакууме до объёма 2 мл, выпавший осадок бензимидазол-2-она **27** отфильтровывают, промывают CH_2Cl_2 . Выход 0.094 г (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 170–171 °С ($(i\text{-Pr})_2\text{O}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3195 (NH), 1740 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.46 (3H, т, $^3J = 7.5$, OCH_2CH_3); 4.36 (2H, к, $^3J = 7.5$, OCH_2CH_3); 7.02 (1H, д, $^3J = 8.4$, H-4); 7.08 (1H, д, $^3J = 8.4$, H-5); 7.13 (1H, с, H-7); 9.74 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) (для изотопа ^{35}Cl): 212 $[\text{M}]^+$ (50), 184 (35), 167 (100). Найдено, %: C 50.88; H 4.37; N 13.08. $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 50.84; H 4.27; N 13.17.

Рентгеноструктурные исследования соединений **3**, **6**.

Кристаллы соединения **3** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, M 178.19) моноклинные (из смеси PhH–гексан); при 100 К: a 7.3957(18), b 16.120(3), c 7.606(2) Å; β 113.30(3)°; V 832.8(3) Å³; Z 4; пространственная группа $P2_1/n$; $d_{\text{выч}}$ 1.42 г/см³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.103 мм⁻¹; $F(000)$ 376. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 5589 отражений (1920 независимых, R_{int} 0.083) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 56.9°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [22]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}$ несущего атома. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR_2 0.120 по 1920 отражениям (R_1 0.067 по 985 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, S 1.01).

Кристаллы соединения **6** ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, M 209.17) ромбические; при 298 К: a 25.895(3), b 3.8783(8), c 8.6183(11) Å; V 865.5(2) Å³; Z 4; пространственная группа $Pna2_1$; $d_{\text{выч}}$ 1.605 г/см³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.132 мм⁻¹; $F(000)$ 432. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6090 отражений (1114 независимых, R_{int} 0.053) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, θ_{max} 28.81°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [22]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильной группы и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR_2 0.191 по 1114 отражениям (R_1 0.065 по 699 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, S 1.04).

Координаты атомов, геометрические параметры молекул и кристаллографические данные соединений **3** и **6** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 933417 и CCDC 929064 соответственно).

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф-53.3/001) и РФФИ (грант 13-03-90460).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. A. Glover, A. Goosen, C. W. McClelland, J. L. Schoonraad, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2255 (1984).
2. M. Kawase, T. Kitamura, Y. Kikugawa, *J. Org. Chem.*, **54**, 3394 (1989).
3. S. A. Glover, A. Goosen, C. W. McClelland, J. L. Schoonraad, *Tetrahedron*, **43**, 2577 (1987).
4. S. A. Glover, C. A. Rowbottom, A. P. Scott, J. L. Schoonraad, *Tetrahedron*, **46**, 7247 (1990).
5. S. A. Glover, K. M. Jones, I. R. McNeen, C. A. Rowbottom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1367 (1996).

6. Y. Kikugawa, M. Kawase, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5728 (1984).
7. S. A. Glover, in *The chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic acids*, Z. Rappoport, J. F. Liebman (Eds.), John Wiley & Sons, 2009, p. 839.
8. S. A. Glover, *Tetrahedron*, **54**, 7229 (1998).
9. V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, B. V. Uspensky, V. V. Shtamburg, A. V. Mazepa, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, **22**, 164 (2012).
10. V. G. Shtamburg, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, S. V. Kravchenko, A. V. Tsygankov, A. V. Mazepa, E. A. Klots, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, **16**, 323 (2006).
11. O. V. Shishkin, V. G. Shtamburg, R. I. Zubatyuk, D. A. Olefir, A. V. Tsygankov, A. V. Prosyaniuk, A. V. Mazepa, R. G. Kostyanovsky, *Chirality*, **21**, 642 (2009).
12. В. Г. Штамбург, А. В. Цыганков, О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк, А. В. Мазепа, М. В. Герасименко, С. В. Кравченко, *Вопр. химии и хим. технологии*, 24 (2012).
13. J. Perronnet, J.-P. Demoute, *Gazz. Chim. Ital.*, **112**, 507 (1982).
14. В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, А. П. Плешкова, В. И. Авраменко, С. П. Ивонин, А. В. Цыганков, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2132 (2003).
15. O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, E. A. Klots, A. V. Mazepa, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, **16**, 222 (2006).
16. V. G. Shtamburg, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, S. V. Kravchenko, A. V. Tsygankov, V. V. Shtamburg, V. B. Distanov, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, **17**, 178 (2007).
17. F. K. Winkler, J. D. Dunitz, *J. Mol. Biol.*, **59**, 169 (1971).
18. V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, M. V. Gerasimenko, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, A. V. Mazepa, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, **21**, 50 (2011).
19. D.-K. Kim, J. Gam, Y.-W. Kim, J. Lim, H.-T. Kim, K. H. Kim, *J. Med. Chem.*, **40**, 2363 (1997).
20. H. Kornovski, M. Trichlot, B. Delage, M. Phan-Chi-Don, *Bull. Soc. Chim. France*, 679 (1966).
21. *Методы количественного органического элементного микроанализа*, под общ. ред. Н. Э. Гельмана, Химия, Москва, 1987, с. 226.
22. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS. PC Version*, Rev.5.1., 1998.

¹ Украинский государственный
химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, Днепрпетровск 49005, Украина
e-mail: stamburg@gmail.com

Поступило 22.03.2013

² НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
пр. Ленина, 60, Харьков 61000, Украина
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com

³ Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт",
ул. Фрунзе, 21, Харьков 61002, Украина
e-mail: polytehnika@gmail.com

⁴ Институт физической химии
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина
e-mail: almazepa@rambler.ru

⁵ Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва 119991, Россия
e-mail: kost@center.chph.ras.ru