

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**

¹Профессор кафедры органической химии, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, УКРАИНА
email: stamburg@gmail.com

²Старший научный сот рудник кафедры органической химии, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, УКРАИНА
email: polytehnik@gmail.com

³Доцент кафедры химии, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, Днепр, УКРАИНА

* email: svtaylor@ukr.net

⁴Старший научный сотрудник, Институт физической химии им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса, УКРАИНА
email: almazepa@rambler.ru

⁵Доцент кафедры органической химии, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, Днепр, УКРАИНА

email: koloxai@gmail.com

⁶Старший преподаватель кафедры органической химии, биохимии и микробиологии, Национальный технический университет «ХПИ», Харьков, УКРАИНА
email: yevgenposokhov@gmail.com

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-метоксимочевины 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, декарбамолирование, синтез, обмен аниона, 4-диметиламинопиридин.

A NEW SYNTHESIS OF N-ALKOXYAMINOPYRIDINIUM SALTS

**V. G. SHTAMBURG¹, V. V. SHTAMBURG², S. V. KRAVCHENKO^{3*}, A. V. MAZEPA⁴,
A. A. ANISHCHENKO⁵, E. A. POSOKHOV⁶**

¹Professor at the Department of organic chemistry, Ukrainian State Chemicotechnological University, Dnipro, UKRAINE

email: stamburg@gmail.com

²Senior Research Officer at the Department of organic chemistry, Ukrainian State Chemicotechnological University, Dnipro, UKRAINE

email: polytehnik@gmail.com

³Associate professor at the Department of chemistry, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, Dnipro, UKRAINE

* email: svtaylor@ukr.net

⁴Senior Research Officer, A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Odessa, UKRAINE
email: almazepa@rambler.ru

⁵Associate professor at the Department of organic chemistry, O. Gonchar Dnepropetrovsk National University, Dnipro UKRAINE

email: koloxai@gmail.com

⁶Senior Lecturer at the Department of organic chemistry, biochemistry and microbiology, National Technical University «KhPI», Kharkov, UKRAINE

email: yevgenposokhov@gmail.com

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-octyloxy-carbamate 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 decarbamoylation 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 decarbamoylation 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, decarbamoylation, synthesis, anion exchange, 4-dimethylaminopyridine.

Вступление

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].

Данным способом получены соли 1-N-алкокси-N-трет.алкиламинопиридиния **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 $n_N \rightarrow \sigma^*_{N-OR}$ [12,13].

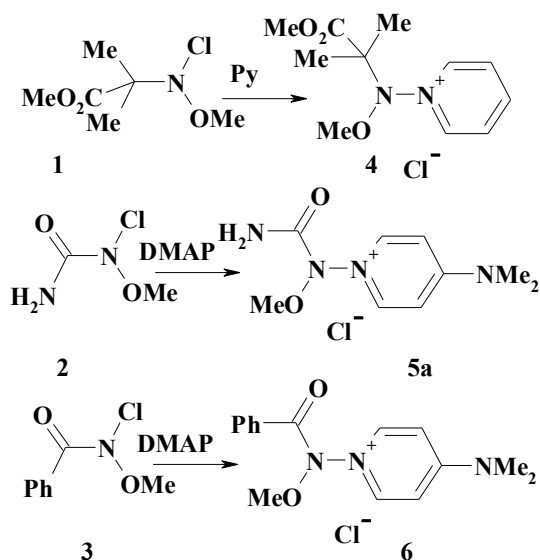


Рис. 1 – Схема синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **4–6**

Взаимодействием N-хлор-N-алкоксикарбаматов **7a–d** с диметиламинопиридином (ДМАП) 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 ¹³C, а так же масс-спектрами. В спектрах ЯМР ¹H солей **8e,f** в слабом поле присутствуют характерные 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)-N-алкоксимочевин **5** (рис. 3). Реакция протекает при комнатной температуре относительно селективно и заканчивается через 26–45 минут.

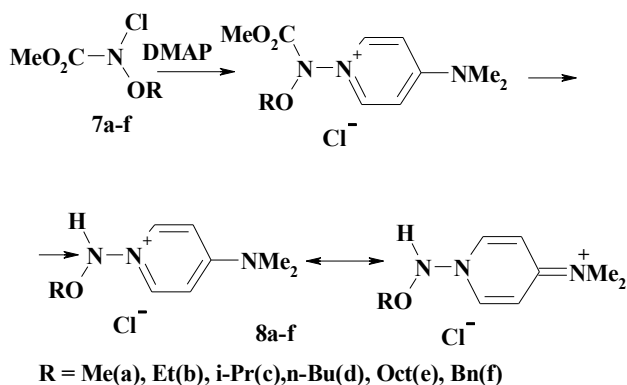


Рис. 2 – Схема синтеза хлоридов 1-N-алкоксиаминопиридиния **8** из N-хлор-N-алкоксикарбаматов **7**

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

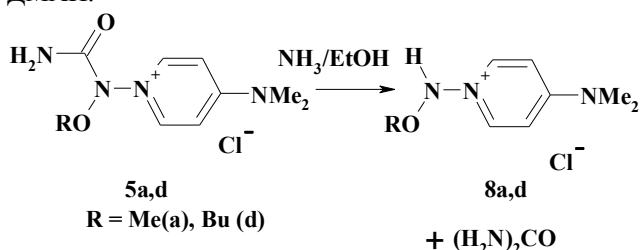


Рис. 3 – Схема синтеза солей **8** аммонолизом хлоридов N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин **5**

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 **5a** 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.

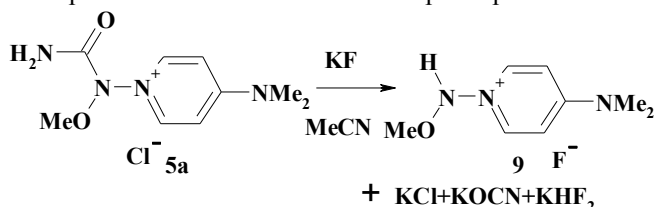


Рис. 4 – Схема синтеза фторида 1-N-метоксиамино-4-диметиламинопиридиния **9**

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 **5a**, что сопровождается отщеплением HCN. 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 FAB режиме. Бензол сушил кипячением и перегонкой над Na. Этанол сушили кипячением и перегонкой над Ca. 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 (8a) [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 **7a** 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 **8a**·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 А, 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 CH_2Cl_2 , 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**· H_2O .

Хлорид 1-N-н-бутилоксиамино-4-диметиламинопиридиния (моногидрат) (8d) H_2O [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, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д., (J , Гц): 0,86 (3H, т, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,5$ Гц); 1,27 (3H, секс, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,5$ Гц); 1,51 (3H, квинт, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,5$ Гц); 3,25 (6H, с, NMe_2); 3,79 (2H, т, NOCH_2 , $^3J = 6,3$ 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 ^{13}C , 75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.: 13,52 ($\text{NO}(\text{CH}_2)_3\text{Me}$); 18,76 ($\text{NO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Me}$); 30,12 ($\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 40,68 (NMe_2); 73,27 (NOCH_2Pr); 107,30 (C(3), C(5)); 142,37 (C(2), C(6)); 156,97 (C(4)). Масс-спектр (FAB, m/z , $I_{\text{rel.}}(\%)$): 457 [$2\text{M}^+\text{Cl}^-$] (1,3), 455 [$2\text{M}^+\text{Cl}^-$] (4), 210 M^+ (100), 136 (16), 122 (28). Найдено (%): C 53,45; H 8,45; N 16,98. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}$. Вычислено (%): C 53,76; H 8,20; N 17,10.

Хлорид 1-N-этоксиамино-4-диметиламинопиридиния (8b) [14]. Раствор 0,198 г (1,623 ммоль) ДМАР 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-этоксиамино-4-диметиламинопиридиния хлорида **8b**, бесцветные кристаллы, т.пл. 168–172 °С (с разл.) (MeCN). Спектр ЯМР ^1H , 300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д., (J , Гц): 1,13 (3H, т, $^3J = 7,0$ Гц, NOCH_2Me); 3,25 (6H, с, NMe_2); 3,83 (2H, к, $^3J = 7,0$ Гц, NOCH_2Me); 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 ^{13}C (75 МГц, CDCl_3): 13,43 (NOCH_2Me); 40,61 (NMe_2); 68,64 (NOCH_2Me); 107,16 (C(3), C(5)); 142,19 (C(2), C(6)); 156,68 (C(4)). Масс-спектр (FAB, m/z , $I_{\text{rel.}}(\%)$): 401 [$2\text{M}^+\text{Cl}^-$] (2), 399 [$2\text{M}^+\text{Cl}^-$] (7), 182 M^+ (100), 137 (13), 123 (17). Найдено (%): N 19,16; Cl 16,21. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$. Вычислено (%): N 19,30; Cl 16,29. MeCN-Фильтрат упарили в вакууме, остаток растворили в 5 мл CH_2Cl_2 и добавили 5 мл Et_2O . 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 Et_2O растворе, выход 81 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 175–177 °С (с разл.) (MeCN – Et_2O). Спектр ЯМР ^1H , 300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д., (J , Гц): 1,13 (6H, д, $^3J = 5,7$ Гц, NOCHMe_2); 3,25 (6H, с, NMe_2); 4,04 (1H,

септ, $^3J = 5,7$ Гц, NOCHMe_2); 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 ^{13}C , 75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.: 21,12 (NOCHMe_2); 40,70 (NMe_2); 75,15 (NOCHMe_2); 107,24 (C(3), C(5)); 142,26 (C(2), C(6)); 156,81 (C(4)). Масс-спектр (FAB, m/z , $I_{\text{rel.}}(\%)$): 429 [$2\text{M}^+\text{Cl}^-$] (2), 427 [$2\text{M}^+\text{Cl}^-$] (5), 196 M^+ (100), 137 (10), 123 (14). Найдено (%): N 18,01; Cl 15,25. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}$ 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 CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -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, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д., (J , Гц): 0,85 (3H, т, $^3J = 6,6$ Гц, $\text{NO}(\text{CH}_2)_7\text{Me}$); 1,15–1,23 (10H, м, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{Me}$); 1,43–1,59 (2H, м, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{Me}$); 3,24 (6H, с, NMe_2); 3,77 (2H, м, $^3J = 5,4$ Гц, NOCH_2); 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 ^{13}C , 75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., АРТ режим: 1) CH, CH_3 : 13,8 (Me); 40,7 (NMe_2); 107,2 (C-3, C-5 Py); 142,4 (C-2, C-6 Py); 2) $\text{C}_{\text{четн.}}$: 22,3; 25,6; 28,1; 29,0; 31,5; 48,5 ($\text{NOCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{Me}$); 73,4 (NOCH_2); 156,8 (C-4 Py). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн}} \%$): 266 M^+ (90), 152 (12), 137 (40), 123 (100). Найдено (%): C 59,82; H 9,55; N 13,82. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ClN}_3\text{O}$. Вычислено (%): C 59,69; H 9,35; N 13,92.

Хлорид 1-N-бензилоксиамино-4-диметиламинопиридиния (8f). К раствору 0,163 г (0,758 ммоль) 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 CH_2Cl_2 получено 0,068 г (36 %) соединения **8f**, бесцветное твердое очень гигроскопичное вещество. Спектр ЯМР ^1H , 300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д., (J , Гц): 3,24 (6H, с, NMe_2); 4,86 (2H, с, NOCH_2); 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 ^{13}C , CDCl_3 , δ , м.д., (J , Гц): 3,20 (6H, с, NMe_2); 4,83 (2H, с, NOCH_2); 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 ^{13}C , 75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., АРТ режим: 1) CH, CH₂: 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 ($I_{\text{отн}}$ %): 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-метоксимочевины (5a). К смеси 0,0424 г (0,1719 ммоль) хлорида N-1-(4-диметиламинопиридиний)-N-метоксимочевины **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-бутилоксимочевины **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-метоксимочевины **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, CDCl_3 , 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*'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, N 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*-алкоксигідразинів / **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*-метоксуретилан / **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*dialkoxy carbamates / **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 алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевины, карбаматов, бензамидов/ **В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, А. П. Плешкова** [и др.] // *Изв. РАН. Сер.: Хим.* – 2003. – № 10. – С. 2132–2140. – doi: 10.1023/B:RUCB.0000011887.40529.b0.
5. **Shtamburg, V. G., Tsygankov, A. V., Shtamburg, V. V., Gerasimenko, M. V.** *N'*-Алкоксиамино-*N*-пиридиниевые соли [N'-Alkoxyamino-*N*-pyridinium salts]. *Vop. Khimii and Khim. Technology.* – 2009. – no. 3, pp. 16–23.
 6. **Shtamburg, V. G., Tsygankov, A. V., Shtamburg, V. V., Gerasimenko, M. V., Zubatyuk, R. I., Shishkin, O. V.** *Cintez 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. – no. 4, pp. 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-N'* geminal systems and their structure. *Mendeleev Commun.* – 2012. – V. 22, no. 2, pp. 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. – V. 5, no. 4, pp. 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.– V. 23, no. 5, pp.289-291,doi: 10.1016/j.mencom 2013.09.018.
 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.

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. –V. 30, no. 10, pp. 1914–1920.
2. **Rudchenko, V. F., Shevchenko I. I., Kostyanovsky R. G.** *Geminal'nye sistemy. Soobshhenie 20. Rreakcii 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. –V. 35, no. 3, pp. 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. – V. 16, no. 2, pp. 84 – 85, doi: 10.1070/C206v016n02ABEH002222.
4. **Shtamburg, V. G., Shishkin, O. V., Zubatyuk, R. I., Kravchenko, S. V., Tsygankov, A. V., Klots, 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. –V. 17, no. 3, pp.178–180, doi: 101016/j.mencom.2007.05.016.
5. **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. – V. 30, no. 2, pp. 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. – V. 3, no. 12, pp. 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. Sintez i alkogoliz N-alkoksi-n-aciloksi proizvodnyh 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. – V. 52, no. 10, pp. 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; тел.: (097) 6516172; email: stamburg@gmail.com.

Shtamburg Vasily Georgiyevich – Doctor of Chemical Sciences, Full Professor, Ukrainian State Chemico-Technological University, Professor at the Department of organic chemistry, Dnepr, Ukraine; tel.: (097) 6516172; email: stamburg@gmail.com.

Штамбург Виктор Васильевич – кандидат химических наук, Украинский государственный химико-технологический университет, старший научный сотрудник кафедры органической химии, г. Днепр, Украина; тел.: (056) 7785400; email: stamburg@gmail.com.

Shtamburg Victor Vasyliyevich – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Ukrainian State Chemico-Technological University, Senior Research Officer at the Department of organic chemistry, Dnepr, Ukraine; tel.: (056) 7785400; email: polytehnika@gmail.com.

Кравченко Светлана Владимировна – кандидат химических наук, доцент, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, доцент кафедры химии, г. Днепр, Украина; тел.: (099) 4844378; email: svtailor@ukr.net.

Kravchenko Svetlana Vladimirovna – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Docent, Dnepropetrovsk State Agrarian-Economic University, Associate professor at the Department of chemistry, Dnepr, Ukraine; tel.: (099) 4844378; email: 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; тел.: (050) 3909632; almazepa@rambler.ru.

Mazepa Aleksandr Vladymyrovych – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Senior Research Officer, A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Senior Research Officer, Odesa, Ukraine; tel.: (050) 3909632; email: almazepa@rambler.ru.

Анищенко Андрей Александрович – кандидат химических наук, доцент, Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, доцент кафедры органической химии, г. Днепр, Украина; тел.: (068) 4104179; email: koloxai@gmail.com

Anishchenko Andrey Aleksandrovych – Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Docent, O. Gonchar Dnepropetrovsk National University, Associate professor at the Department of organic chemistry, Dnepr, Ukraine; tel.: (068) 4104179; email: 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; тел.: (097) 5980177; yevgenposokhov@gmail.com.

Posohov Evgen Aleksandrovych – Doctor of Chemical Sciences, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Senior Lecturer at the Department of organic chemistry, biochemistry and microbiology, Kharkiv, Ukraine; tel.: (097) 5980177, email: yevgenposokhov@gmail.com.

Пожалуйста ссылайтесь 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. – № . – С.

Please cite this article as:

V. G. Shtamburg, V. V. Shtamburg, S. V. Kravchenko, A. V. Mazepa, A. A. Anishchenko, E. A. Posokhov. A new synthesis of *N*-alkoxyaminopyridinium salts. Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU «ХПИ»,

2017,







Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Штамбург, В. Г. Новий спосіб синтезу солей 1-N-алкоксиамінопіридиня. **В. Г. Штамбург, В. В. Штамбург, С. В. Кравченко, А. В. Мазепа, А. О. Аніщенко, Є. А. Посохов** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № . – С.

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

Ключові слова: солі 1-N-алкоксиамінопіридиню, хлориди N-(1-піридиній)-N-алкоксисечовин, амоніліз, N-хлор-N-алкоксикарбамати, N-алкоксидразини, декарбамолювання, синтез, обмін аніону, 4-диметиламінопіридин

Надійшла (received) 16.02.2017

 Штамбург В.Г.
 Штамбург В.В.
 Кравченко С.В.
 Мазепа А.В.
 Аніщенко А.О.
 Посохов Є.А.