

Функционализированные ацетали, благодаря высокой реакционной способности, являются удобными предшественниками для синтеза различных органических соединений [1,2]. Соединения, сочетающие в своей структуре азотсодержащий фрагмент и ацетальную группу, широко используются во многих, ставших уже классическими, методах синтеза разнообразных гетероциклических соединений. Ранее нами был разработан метод синтеза арилзамещенных имидазолидин-2-онов, основанный на кислотнo-катализируемой реакции фенолов с  $\alpha$ -уреидоацетальными [3]. Кроме того, было обнаружено, что взаимодействие  $\gamma$ -уреидоацеталей с фенолами (резорцин, 2-метилрезорцин, пирогаллол, гидрохинон,  $\beta$ -нафтол), также приводит к образованию гетероциклических соединений - 2-арилпирролидинов [4]. В упомянутой реакции нами были использованы  $\gamma$ -уреидоацетали, содержащие арильный заместитель у одного из атомов азота. С целью расширения круга  $\gamma$ -уреидоацеталей, вступающих в эту реакцию, нами было решено осуществить синтез  $\gamma$ -уреидоацеталей, имеющих у атома азота алкильные, а также фосфорсодержащие заместители. Существует несколько методов получения целевых  $\gamma$ -уреидоацеталей [5,6]. Наиболее эффективным среди них является взаимодействие 4,4-диэтоксипутан-1-амина с соответствующим изоцианатом. К преимуществам этого метода можно отнести простоту, легкость выделения конечного продукта и высокий выход соответствующих замещенных мочевины. Данная методика ранее нами была отработана на примере  $\gamma$ -уреидоацетала, содержащего ароматический заместитель у атома азота [7]. Синтез целевых  $\gamma$ -уреидоацеталей осуществлялся в две стадии. Первоначально взаимодействием цианата натрия с 1-бромбутаном был получен бутилизотиоцианат 1, который затем вовлекался в реакцию с 4,4-диэтоксипутан-1-амином 2 с образованием  $\gamma$ -уреидоацетала 3. Следует отметить, что получение бутилизотиоцианата 1 в чистом виде является весьма трудоемким из-за близости его температуры кипения к температуре кипения используемого для синтеза растворителя, и наиболее целесообразным оказалось проведение реакции без его выделения. Синтез фосфорсодержащего  $\gamma$ -уреидоацетала также осуществляли в две стадии. Первоначально взаимодействием цианата натрия с дифенилхлорфосфинатом 6 был получен изоцианат 7, который вовлекался в реакцию с 4,4-диэтоксипутан-1-амином с образованием фосфорилированного  $\gamma$ -уреидоацетала 8. Кроме того, взаимодействием фенилизотиоцианата с 4,4-диэтоксипутан-1-амином была получена соответствующая замещенная тиомочевина 9. Для нас также представлял интерес синтез  $\gamma$ -уреидоацетала 11, имеющего в своем составе третичный атом азота. Поскольку для синтеза подобного соединения ранее использовавшийся нами подход с использованием изоцианатов неприменим, он был получен по несколько отличающейся методике - взаимодействием диметилкарбамоилхлорида 10 с 4,4-диэтоксипутан-1-амином 2.

Экспериментальная часть Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker

Avance 600 рабочей частотой (600 МГц и 150 МГц соответственно) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (CDCl<sub>3</sub>, D<sub>6</sub>-DMSO). ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале 400-4000 см<sup>-1</sup>. Кристаллические образцы исследовались в виде суспензии в вазелиновом масле. Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе Stuart SMP 10.

1-бутил-3-(4,4-диэтоксипутил)мочевина 3 Смесь 10.24 г (74.73 ммоль) 1-бромбутана и 5 г (76.92 ммоль) цианата натрия в 165 мл ДМФА перемешивали в течении 6 ч при комнатной температуре. Отфильтровали избыток цианата натрия. Прикапали при охлаждении 4.88 г (30.30 ммоль) 4,4-диэтоксипутил-1-амин. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Полученное после удаления растворителя жёлтое воскообразное вещество высушили в вакууме (1 ч, 0.01 торр) до постоянной массы. Выход 3.86 г (49%). ИК-спектр, (ν/см<sup>-1</sup>): 1636 (C=O); 2926, 2972, 3039 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(d<sub>6</sub>-ДМСО), δ м.д., (J, Гц): 0.89 т (3H, CH<sub>3</sub>, 3JHH 7.38); 1.11 т (6H, CH<sub>3</sub>, 3JHH 7.03); 1.28-1.38 м (2H, CH<sub>2</sub>); 1.53-1.69 м (6H, CH<sub>2</sub>); 2.77-2.93 м (4H, CH<sub>2</sub>); 3.39-3.49 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.52-3.62 м (2H, CH<sub>2</sub>); 4.46-4.51 м (1H, CH). Найдено (%): C, 60.24; H, 10.64; N, 11.06. C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 59.97; H, 10.84; N, 10.76

1-(4,4-диэтоксипутил)-3-(дифенилфосфо-рил)мочевина 8 Смесь 0.55 г (8.45 ммоль) цианата натрия и 2 г (8.45 ммоль) дифенилхлорфосфината в 10 мл ацетонитрила перемешивали 27 часов при комнатной температуре. В реакционную смесь добавили 1.36 г (8.45 ммоль) 4,4-диэтоксипутил-1-амин. Перемешивали в течении 48 часов при комнатной температуре. Отфильтровали осадок, от фильтрата отогнали растворитель. Сырой продукт промыли 10 мл ацетона. Образовавшийся белый порошок высушили в вакууме (1 ч, 0.01 торр) до постоянной массы. Выход 0.26 г (7%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>), δ м.д., (J, Гц): 1.17 т (6H, CH<sub>3</sub>, 3JHH 7.08); 1.44-1.56 м (4H, CH<sub>2</sub>); 3.11-3.19 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.39-3.49 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.54-3.63 м (2H, CH<sub>2</sub>); 4.38-4.43 м (1H, CH); 7.43-7.50 м (4H, CHаром); 7.53-7.60 м (2H, CHаром); 7.76-7.84 м (4H, CHаром). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P(CDCl<sub>3</sub>), δ м.д., (J, Гц): 24.40. Найдено (%): C, 62.06; H, 7.56; N, 6.61; P, 7.92. C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено (%): C, 62.36; H, 7.23; N, 6.93; P, 7.66.

1-(4,4-диэтоксипутил)-3-фенилтиомочевина 9 К раствору 2.26 г (16.77 ммоль) фенилизотиоцианата в 10 мл бензола прикапали при охлаждении 2.70 г (16.77 ммоль) 4,4-диэтоксипутил-1-амин. Перемешивали при комнатной температуре в течении 6 ч. Полученное после удаления растворителя жёлтое воскообразное вещество высушили в вакууме (3 ч, 0.01 мм. рт. ст.) до постоянной массы. Выход 3.98 г (80%). ИК-спектр, (ν/см<sup>-1</sup>): 1597 (аром.); 1636 (C=O); 2869, 2874 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(d<sub>6</sub>-ДМСО), δ м.д., (J, Гц): 1.12 т (6H, CH<sub>3</sub>, 3JHH 7.02); 1.55-1.61 м (4H, CH<sub>2</sub>); 3.42-3.47 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.37-3.50 м (2H, CH<sub>2</sub>); 3.54-3.62 м (2H, CH<sub>2</sub>); 4.47-4.52 м (1H, CH); 7.10 т (1H, CHаром, 3JHH 7.35); 7.32 т (2H, CHаром, 3JHH 8.34); 7.42 д (2H, CHаром, 3JHH 7.68).

3-(4,4-диэтоксипутил)-1,1-диметилмочевина 11 К раствору 3.74 г (23.33 ммоль) 4,4-диэтоксипутил-1-амин

и 4.77 г триэтиламина (47.21 ммоль) в 27 мл бензола в токе аргона и при охлаждении (5-7°C) прикапали 2.5 г (23.26 ммоль) диметилкарбамоилхлорида. Перемешивали при охлаждении в течении 2 ч. Выдерживали при комнатной температуре в течении 12 ч. Выпавший солянокислый триэтиламин отфильтровали, от фильтрата отогнали растворитель. Полученное после удаления растворителя жёлтое маслообразное вещество высушили в вакууме (1 ч, 0.01 торр) до постоянной массы. Выход 4.39 г (81%). ИК-спектр, ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 1636 (C=O); 2926, 3039 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., (J, Гц): 0.93 т (6H,  $\text{CH}_3$ , 3JHH 7.09); 1.27-1.42 м (4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.63 с (6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.92-2.98 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.18-3.27 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.33-3.42 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.19-4.24 м (1H, CH).