

УДК 547.235 + 547.7

# 5-(АРИЛМЕТИЛИДЕН)-2,4,6-ПИРИМИДИН-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-ТРИОНЫ В РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ С ОКСИМАМИ АРЕНКАРБАЛЬДЕГИДОВ В ПРИСУТСТВИИ *N*-БРОМСУКЦИНИМИДА И ТРИЭТИЛАМИНА

© 2019 г. А. Г. Тырков<sup>а, \*</sup>, Е. А. Юртаева<sup>б, \*\*</sup>

<sup>а</sup> ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», 414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна 1  
\*e-mail: tyrkov@rambler.ru

<sup>б</sup> ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный медицинский университет»,  
Пятигорский медико-фармацевтический институт-филиал,  
357532, Россия, г. Пятигорск, пр. Калинина 11  
\*\*e-mail: huitre\_88@mail.ru

Поступила в редакцию 09 января 2019 г.  
После доработки 10 марта 2019 г.  
Принята к публикации 15 марта 2019 г.

Реакция 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов с оксимами аренкарбальдегидов в присутствии NBS и триэтиламина приводит к синтезу 1,4-диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионов и 3,4-диарил-1,2,5-оксадиазол-*N*-оксидов.

**Ключевые слова:** 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионы, оксимы аренкарбальдегидов, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения, *N*-бромсукцинимид, триэтиламин, 1,4-диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионы, 3,4-диарил-1,2,5-оксадиазол-*N*-оксиды.

DOI: 10.1134/S0514749219070103

Сведения о химических превращениях *N*-оксидов нитрилов, полученных дегидрогалогенированием хлорбензгидроксамовых кислот триэтиламином, в литературе ограничиваются реакциями 1,3-диполярного циклоприсоединения к сопряженным или несопряженным нитроэтенам, которые привели к образованию 3,5-замещенных изоксазолинов [1, 2]. Реакции тринитро- или этилнитрохлорацетонитрила с этими 1,3-диполями приводят к синтезу производных 5-нитрометил-1,2,4-оксадиазолов [3–5].

Необходимо отметить, что реакции гетероциклизации *N*-оксидов нитрилов *in situ*, полученных действием *N*-бромсукцинимидом (NBS) в присутствии триэтиламина на оксимы аренкарбальдегидов к 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионам ранее не изучались.

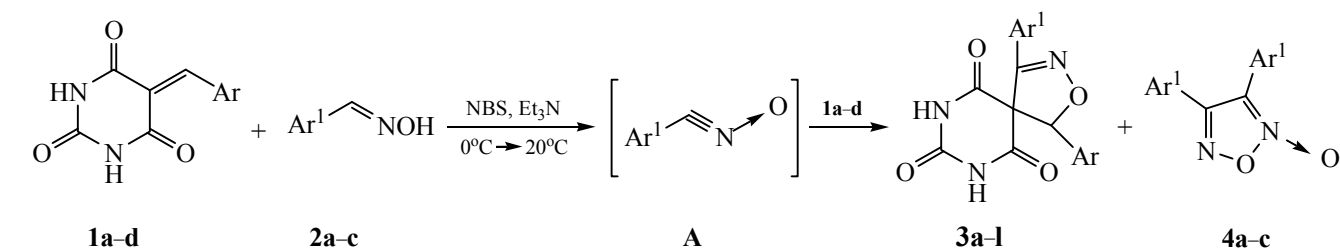
Продолжая развивать исследования в этом направлении, а также с целью изучения синтетических возможностей реакции *N*-оксидов нитрилов с диполярными соединениями различной природы нами исследована реакция *N*-

оксидов ароматических нитрилов с новым типом соединений – 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионами.

Установлено, что взаимодействие 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов **1a–d** с оксимами аренкарбальдегидов **2a–c** в присутствии NBS и триэтиламина протекает при 0–5°C в среде ДМФА и приводит к серии ранее неизвестных 1,4-диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионов **3a–l** с выходом 35–38%. Дополнительно из реакционной среды выделены продукты спонтанной димеризации нитрилоксидов **2a–c** – 3,4-диарил-1,2,5-оксадиазол-*N*-оксиды **4a–c**, выход 52–55%.

Можно предположить, что в процессе взаимодействия оксимов аренкарбальдегидов **2a–c** в присутствии NBS и триэтиламина генерируются соответствующие интермедиатные *N*-оксиды нитрилов **A**. Последние, в результате реализации процесса 1,3-диполярного циклоприсоединения к молекулам диполярофила **1a–d** стабилизируются в

Схема 1.



**1**, Ar = Ph (**a**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**); **2**, Ar<sup>1</sup> = Ph (**a**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**); **3**, Ar = Ar<sup>1</sup> = Ph (**a**); Ar = Ph, Ar<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**); Ar = Ph, Ar<sup>1</sup> = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**); Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = Ph (**d**); Ar = Ar<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**e**); Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**f**); Ar = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = Ph (**g**); Ar = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**h**); Ar = Ar<sup>1</sup> = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**i**); Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = Ph (**j**); Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**k**); Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**l**); **4**, Ar<sup>1</sup> = Ph (**a**), Ar<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), Ar<sup>1</sup> = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**).

замещенные 1,4-диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро-[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионы **3a-1** (схема 1). Следует отметить, что возможность генерирования окисей нитрилов при действии *N*-бромсукцинимидом на оксимы аренкарбальдегидов в присутствии триэтиламина была показана ранее в работе [6]. Низкие выходы 1,4-диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионов **3a-1**, а также образование продуктов димеризации *N*-окисей нитрилов **4a-c** можно объяснить более низкой диполярфильной активностью 2,4,6-пиримидин-трионов **1a-d** по сравнению с тринитроацетонитрилом или этилнитрохлорацетонитрилом. Вероятно, что процесс димеризации *N*-окисей нитрилов протекает независимо от присутствия в реакционной смеси 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов. Целевые соединения представляют собой стабильные бесцветные или окрашенные высокоплавкие вещества, растворимые в этаноле.

Структура полученных соединений **3a-f** установлена совокупным использованием методов ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии, а состав данными элементного анализа. Картина ИК спектров циклоаддуктов **3a-1** характеризуется отсутствием полосы поглощения этеновой связи при 1625 см<sup>-1</sup>, характерной для исходных пиримидин-2,4,6-трионов **1a-d** [7]. Параметры спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соответствуют приписываемым структурам и близки спектрам модельных соединений ряда изоксазолинов [8]. Так, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наряду с мультиплетами протонов арильных колец фиксируются сигналы протонов атомов C<sup>1</sup> изоксазолинового цикла в области 5.30–5.38 м.д., отсутствующие в исходных соединениях. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C характеризуются появлением нового сигнала атома углерода C<sup>4</sup> этого

же гетероцикла в диапазоне 164.2–164.8 м.д. В масс-спектрах полученных соединений **3a-f** кроме малоинтенсивных пиков молекулярных ионов и фрагментов [M – 1]<sup>+</sup> удалось зафиксировать пики ионов процесса диссоциативной ионизации, протекающей по типу «ретро-1,3-диполярного циклоприсоединения» по связям C<sup>1</sup>–O<sup>2</sup> и C<sup>4</sup>–C<sup>5</sup> изоксазолинового цикла. Следует отметить, что в масс-спектрах целевых соединений кроме вышечисленных сигналов присутствует набор пиков ионов, которым возможно приписать несколько брутто-формул, что в итоге затрудняет более детальную интерпретацию масс-спектрограмм.

Таким образом, изученная нами реакция 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов **1a-d** с оксимами аренкарбальдегидов **2a-c** в присутствии NBS и триэтиламина открывает возможность встраивания в базовую часть молекулы соединений **1a-d** изоксазолинового цикла в результате реализации «one pot» процесса. Полученные соединения в перспективе могут представлять интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений, проявляющих антибактериальную активность или выступать в качестве агониста имидазолиновых рецепторов [9, 10].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных веществ снимали на спектрофотометре InfraLUM FT-02 в таблетках KBr в интервале частот 4000–400 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на приборе Bruker Avance II 300 SF с рабочей частотой соответственно 500 и 125 МГц в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектроскопические исследования проводили на приборе Finnigan SSQ-7000 в режиме прямого ввода, энергия ионизации 70 эВ, температура

испарения образцов 500–550°C. Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом восходящей ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе растворителей ацетон–гексан, 2:3, проявление парами йода [11]. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro EA-3000 фирмы Euro Vector. Температуры разложения определены на приборе OptiMelt.

5-(Арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-трионы **1a–d** получали по методике [12], оксимы аренкарбальдегидов **2a–c** по методике [13], NBS по методике [14], триэтиламин использовали марки «ХЧ» фирмы «Aldrich».

**1,4-Диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионы 3a–l** (общая методика). К охлажденной до 0°C и энергично перемешиваемой смеси 6 ммоль *N*-бромсукцинимид и 6 ммоль оксимов аренкарбальдегидов **2a–c** в 30 мл осушенного ДМФА через 30 мин добавляли 6.5 ммоль триэтиламина в 5 мл ДМФА и затем 5 ммоль соединений **1a–d**. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при 0–5°C и выдерживали при 20–25°C 24 ч, осадок отфильтровывали и промывали 10 мл ДМФА. Растворитель упаривали под вакуумом, остаток подвергали хроматографированию на нисходящей стеклянной колонке, заполненной активированным силикагелем марки Silicagel 100/400μ с использованием растворителей ряда Траппе. Элюенты для соединений **3a–l** – этанол, для соединений **4a, b** – бензол, для соединения **4c** – хлороформ.

**1,4-Дифенил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3a)**. Выход 0.586 г (35%), бесцветные кристаллы, т.пл. 235–239°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 5.38 с (1H, CH), 7.35–7.58 м (10H<sub>аром</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 11.42 уш.с (1H, NH), 11.47 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 62.3 (C<sup>5</sup>), 69.5 (C<sup>1</sup>), 128.1–142.5 (C<sub>аром</sub>), 152.2 (C<sup>6</sup>), 161.3 (C<sup>10</sup>), 162.5 (C<sup>8</sup>), 164.7 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  (*I*<sub>отн.</sub>, %): 335 (10) [M]<sup>+</sup>, 334 (4) [M – 1]<sup>+</sup>, 216 (100), 119 (20.4). Найдено, %: C 64.32; H 3.76; N 12.36. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 64.47; H 3.91; N 12.53. *M* 335.31.

**4-(4-Метоксифенил)-1-фенил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3b)**. Выход 0.676 г (37%), бледно-желтые кристаллы, т.пл. 245–248°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.82 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 5.37 с (1H, CH), 6.90–7.52 м (9H<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.43 уш.с (1H, NH), 11.48

уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 55.6 (CH<sub>3</sub>O), 62.4 (C<sup>5</sup>), 68.4 (C<sup>1</sup>), 114.4–158.5 (C<sub>аром</sub>), 161.5 (C<sup>6</sup>), 161.9 (C<sup>10</sup>), 162.7 (C<sup>8</sup>), 164.2 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  (*I*<sub>отн.</sub>, %): 365 (8) [M]<sup>+</sup>, 364 (5) [M – 1]<sup>+</sup>, 216 (100), 149 (25.2). Найдено, %: C 62.31; H 3.97; N 11.32. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 62.46; H 4.14; N 11.50. *M* 365.34.

**4-(4-Диметиламинофенил)-1-фенил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3c)**. Выход 0.719 г (38%), красные кристаллы, т.пл. 310–314°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.43 с (6H, 2CH<sub>3</sub>N), 5.37 с (1H, CH), 6.95–7.55 м (9H<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.43 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 40.7 (CH<sub>3</sub>N), 62.5 (C<sup>5</sup>), 68.3 (C<sup>1</sup>), 112.6–154.4 (C<sub>аром</sub>), 161.4 (C<sup>6</sup>), 161.6 (C<sup>10</sup>), 162.5 (C<sup>8</sup>), 164.6 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  (*I*<sub>отн.</sub>, %): 378 (9) [M]<sup>+</sup>, 377 (6) [M – 1]<sup>+</sup>, 216 (100), 162 (26.5). Найдено, %: C 63.32; H 4.67; N 14.62. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 63.48; H 4.79; N 14.81. *M* 378.38.

**1-(4-Метоксифенил)-4-фенил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3d)**. Выход 0.657 г (36%), бледно-желтые кристаллы, т.пл. 215–219°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.81 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 5.36с (1H, CH), 6.90–7.55 м (9H<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.43 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 55.8 (CH<sub>3</sub>O), 61.7 (C<sup>5</sup>), 68.2 (C<sup>1</sup>), 114.5–160.2 (C<sub>аром</sub>), 161.3 (C<sup>6</sup>), 161.7 (C<sup>10</sup>), 162.2 (C<sup>8</sup>), 164.5 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  (*I*<sub>отн.</sub>, %): 365 (11) [M]<sup>+</sup>, 364 (6) [M – 1]<sup>+</sup>, 246 (100), 119 (20.6). Найдено, %: C 62.28; H 3.96; N 11.33. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 62.46; H 4.14; N 11.50. *M* 365.34.

**1,4-Ди-(4-диметоксифенил)-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3e)**. Выход 0.751 г (38%), бледно-желтые кристаллы, т.пл. 282–286°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.80 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 3.81 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 5.37 с (1H, CH), 6.90–7.52 м (8H<sub>аром</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.43 уш.с (1H, NH), 11.46 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 55.3 (CH<sub>3</sub>O), 55.5 (CH<sub>3</sub>O), 61.6 (C<sup>5</sup>), 61.8 (C<sup>1</sup>), 113.8–158.3 (C<sub>аром</sub>), 161.4 (C<sup>6</sup>), 161.8 (C<sup>10</sup>), 162.3 (C<sup>8</sup>), 164.1 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  (*I*<sub>отн.</sub>, %): 395 (8) [M]<sup>+</sup>, 394 (5) [M – 1]<sup>+</sup>, 246 (100), 149 (26.5). Найдено, %: C 60.58; H 4.17; N 10.48. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 60.76; H 4.33; N 10.63. *M* 395.37.

**4-(4-Диметиламинофенил)-1-(4-метоксифенил)-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-**

**6,8,10-трион (3f).** Выход 0.755 г (37%), бледно-желтые кристаллы, т.пл. 305–309°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.42 с (6H, 2CH<sub>3</sub>N), 3.80 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 5.34 с (1H, CH), 6.95–7.55 м (8H<sub>аром</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.42 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 40.5 (CH<sub>3</sub>N), 55.4 (CH<sub>3</sub>O), 62.6 (C<sup>5</sup>), 68.1 (C<sup>1</sup>), 112.8–155.2 (C<sub>аром</sub>), 161.5 (C<sup>6</sup>), 161.8 (C<sup>10</sup>), 162.8 (C<sup>8</sup>), 164.5 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 408 (10) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 407 (5), [ $M - 1$ ]<sup>+</sup>, 246 (100), 162 (25.3). Найдено, %: С 61.60; Н 4.77; N 13.54. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 61.76; Н 4.94; N 13.72.  $M$  408.41.

**1-(4-Диметиламинофенил)-4-фенил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3g).** Выход 0.663 г (35%), розовые кристаллы, т.пл. 280–285°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.41 с (6H, 2CH<sub>3</sub>N), 5.37 с (1H, CH), 6.95–7.58 м (9H<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.42 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 40.7 (CH<sub>3</sub>N), 62.7 (C<sup>5</sup>), 68.3 (C<sup>1</sup>), 112.5–154.7 (C<sub>аром</sub>), 161.5 (C<sup>6</sup>), 161.7 (C<sup>10</sup>), 162.6 (C<sup>8</sup>), 164.6 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 378 (12) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 377 (8), [ $M - 1$ ]<sup>+</sup>, 259 (100), 119 (20.5). Найдено, %: С 63.32; Н 4.61; N 14.62. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63.48; Н 4.79; N 14.81.  $M$  378.13.

**1-(4-Диметиламинофенил)-4-(4-метоксифенил)-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3h).** Выход 0.779 г (38%), розовые кристаллы, т.пл. 320–325°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.40 с (6H, 2CH<sub>3</sub>N), 3.80 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 5.30 с (1H, CH), 6.90–7.54 м (8H<sub>аром</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.42 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 40.4 (CH<sub>3</sub>N), 55.3 (CH<sub>3</sub>O), 62.5 (C<sup>5</sup>), 68.1 (C<sup>1</sup>), 112.7–155.4 (C<sub>аром</sub>), 161.4 (C<sup>6</sup>), 161.7 (C<sup>10</sup>), 162.8 (C<sup>8</sup>), 164.5 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 408 (10) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 407 (5), [ $M - 1$ ]<sup>+</sup>, 259 (100), 149 (25.2). Найдено, %: С 61.58; Н 4.81; N 13.54. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 61.76; Н 4.94; N 13.72.  $M$  408.41.

**1,4-Ди-(4-Диметиламинофенил)-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3i).** Выход 0.782 г (37%), красные кристаллы, т.пл. 272–277°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.40 с (6H, 2CH<sub>3</sub>N), 2.41 с (6H, 2CH<sub>3</sub>N), 5.33 с (1H, CH), 6.95–7.62 м (8H<sub>аром</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.43 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 40.5 (CH<sub>3</sub>N), 40.6 (CH<sub>3</sub>N), 62.3 (C<sup>5</sup>), 68.2 (C<sup>1</sup>), 112.9–154.5 (C<sub>аром</sub>), 161.3 (C<sup>10</sup>), 161.4 (C<sup>6</sup>), 162.5 (C<sup>8</sup>),

164.5 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 421 (11) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 420 (6), [ $M - 1$ ]<sup>+</sup>, 259 (100), 162 (24.5). Найдено, %: С 62.52; Н 5.34; N 16.47. C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 62.70; Н 5.50; N 16.62.  $M$  421.45.

**1-(4-Толлил)-4-фенил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3j).** Выход 0.663 г (38%), бесцветные кристаллы, т.пл. 255–260°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.32 с (3H, CH<sub>3</sub>), 5.35 с (1H, CH), 7.05–7.55 м (9H<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.42 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.6 (CH<sub>3</sub>), 62.4 (C<sup>5</sup>), 68.6 (C<sup>1</sup>), 125.6–137.3 (C<sub>аром</sub>), 161.4 (C<sup>6</sup>), 161.7 (C<sup>10</sup>), 162.5 (C<sup>8</sup>), 164.8 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 349 (10) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 348 (5), [ $M - 1$ ]<sup>+</sup>, 230 (100), 119 (18.5). Найдено, %: С 65.14; Н 4.17; N 11.85. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 65.32; Н 4.33; N 12.03.  $M$  349.34.

**4-(4-Метоксифенил)-1-(4-толил)-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3k).** Выход 0.663 г (35%), бесцветные кристаллы, т.пл. 265–270°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.31 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.80 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 5.31 с (1H, CH), 6.92–7.52 м (8H<sub>аром</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.42 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.5 (CH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>O), 62.4 (C<sup>5</sup>), 68.2 (C<sup>1</sup>), 112.6–155.3 (C<sub>аром</sub>), 161.2 (C<sup>6</sup>), 161.5 (C<sup>10</sup>), 162.6 (C<sup>8</sup>), 164.6 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 379 (10) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 378 (10), [ $M - 1$ ]<sup>+</sup>, 230 (100), 149 (25.5). Найдено, %: С 63.13; Н 4.37; N 10.91. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 63.32; Н 4.52; N 11.08.  $M$  379.37.

**4-(4-Диметиламинофенил)-1-(4-толил)-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трион (3l).** Выход 0.725 г (37%), бесцветные кристаллы, т.пл. 301–307°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3355 (NH), 1770, 1750 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.32 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.42 с (6H, 2CH<sub>3</sub>N), 5.32 с (1H, CH), 6.90–7.55 м (8H<sub>аром</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.42 уш.с (1H, NH), 11.48 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.4 (CH<sub>3</sub>), 40.5 (CH<sub>3</sub>N), 62.5 (C<sup>5</sup>), 68.3 (C<sup>1</sup>), 112.8–155.2 (C<sub>аром</sub>), 161.4 (C<sup>6</sup>), 161.6 (C<sup>10</sup>), 162.7 (C<sup>8</sup>), 164.6 (C<sup>4</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 392 (12) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 391 (10), [ $M - 1$ ]<sup>+</sup>, 230 (100), 162 (22.4). Найдено, %: С 64.09; Н 4.95; N 14.11. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 64.28; Н 5.14; N 14.28.  $M$  392.41.

**3,4-Дифенил-1,2,5-оксадиазол-N-оксид (4a).** Выход 0.747 г (52%), бесцветные кристаллы, т.пл. 114°C [15].

**3,4-Ди-(4-метоксифенил)-1,2,5-оксадиазол-*N*-оксид (4b).** Выход 0.969 г (54%), бесцветные кристаллы, т.пл. 113°C [15].

**3,4-Ди-(4-диметиламинофенил)-1,2,5-оксадиазол-*N*-оксид (4c).** Выход 1.065 г (55%), бесцветные кристаллы, т.пл. 123°C [15].

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.9288.2017БЧ).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бараньски А., Келарев В.И. *ХТС*. **1990**, 26, 435. [Baranski A., Kelarev V.I. *Chem. Heterocycl. Comp.* **1990**, 26, 371.] doi 10.1007/BF00497204
2. Baranski A., Shvekhgeimer G.A. *Pol. J. Chem.* **1982**, 56, 459.
3. Ладьяжникова Т.Д., Алтухов К.В., Соловьев Н.А. *ЖОрХ*. **1986**, 22, 2618.
4. Тырков А.Г., Суйханова Б.Г. *ЖОрХ*. **1999**, 35, 1330. [Tytkov A.G., Suikhanova B.G. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, 35, 1299.]
5. Тырков А.Г. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 1269. [Tytkov A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1218.] doi 10.1023/A:1020934400960
6. Grundmann C., Richter R. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 476 doi 10.1021/jo01265a120
7. Юртаева Е.А., Тырков А.Г. *ЖОрХ*. **2016**, 52, 305. [Yurtaeva E.A., Tytkov A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 289.] doi.10.1134/s1070428016020214
8. Shvekhgeimer G.A., Baranski A., Grzegozek M. *Synthesis*. **1976**, 9, 611 doi. 10.1055/s-1976-24140
9. Граник В.Г. *Основы медицинской химии*. М.: Вузовская книга, **2001**, 248.
10. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. М.: Новая волна, **2002**, 1, 432.
11. Кирхнер Ю. *Тонкослойная хроматография*. М.: Мир, **1981**, 1, 129, 218.
12. Лужнова С.А., Тырков А.Г., Габитова Н.М., Юртаева Е.А. *Хим.-фарм. ж.* **2018**, 52, 18. [Luzhnova S.A., Tytkov A.G., Gabitova N.M., Yurtaeva E.A. *Pharm. Chem. J.* **2018**, 52, 506.] doi 10.1007/s11094-018-1849-7
13. Вейганд К. *Методы эксперимента в органической химии*. М.: ИЛ, **1952**, 2, 288.
14. *Реакции и методы исследования органических соединений*. М.: ГНТИХЛ, **1957**, 6, 39.
15. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. *Химия фуранов (строение и синтез)*. М.: Наука, **1981**, 129.

## 5-(Arylmethylidene)-2,4,6-pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-triones in the Reaction of Heterocyclization with Oximes Arencarbaldehydes in the Presence of *N*-Bromosuccinimide and Triethylamine

A. G. Tyrkov<sup>a, \*</sup> and E. A. Yurtaeva<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup> Astrakhan State University, 414000, Russia, Astrahan, pl. Shaumyana 1  
\*e-mail: tytkov@rambler.ru

<sup>b</sup> Volgograd State Medical University, Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute Branch,  
357532, Russia, Pyatigorsk, pr. Kalinina 11  
\*\*e-mail: huitre\_88@mail.ru

Received January 9, 2019; revised March 10, 2019; accepted March 15, 2019

The reaction of 5-(arylmethylidene)-2,4,6-pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trions with arencarbaldehyde oximes in the presence of NBS and triethylamine leads to the synthesis of 1,4-diaryl-2-oxa-3,7,9-triazaspiro[4.5]dec-3-ene-6,8,10-trions and 3,4-diaryl-1,2,5-oxadiazole-*N*-oxides.

**Keywords:** 5-(arylmethylidene)-2,4,6-pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trions, oximes arencarbaldehydes, reaction 1,3-dipolar cycloaddition, *N*-bromosuccinimide, triethylamine, 1,4-diaryl-2-oxa-3,7,9-triazaspiro[4.5]dec-3-ene-6,8,10-trions, 3,4-diaryl-1,2,5-oxadiazole-*N*-oxides