

## Одностадийный синтез 3-гидрокси- и 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов взаимодействием арилглиоксальгидратов с *N*-гидрокси- и *N*-алкоксимочевинами

Василий Г. Штамбург<sup>1\*</sup>, Виктор В. Штамбург<sup>1</sup>, Андрей А. Анищенко<sup>2</sup>, Роман И. Зубатюк<sup>3</sup>, Александр В. Мазепа<sup>4</sup>, Евгений А. Клоц<sup>5</sup>, Светлана В. Кравченко<sup>6</sup>, Ремир Г. Костяновский<sup>7</sup>

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

<sup>2</sup> Днепрпетровский национальный университет им. О. Гончара, ул. Научная, 25, Днепрпетровск 49050, Украина; e-mail: koloxai@gmail.com

<sup>3</sup> НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина; e-mail: zubatyuk@gmail.com

<sup>4</sup> Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, ул. Лютдорфская дорога, 86, г. Одесса 65060, Украина; e-mail: almazepa@rambler.ru

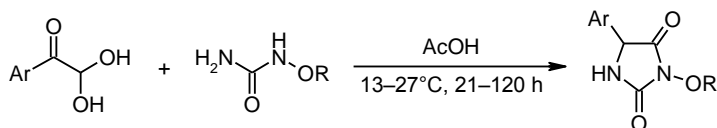
<sup>5</sup> Кировоградский государственный педагогический университет им. В. Винниченко, ул. Шевченко, 1, Кировоград 25006, Украина; e-mail: klotspgf@rambler.ru

<sup>6</sup> Днепрпетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова, 25, Днепрпетровск 49600, Украина; e-mail: svtaylor@ukr.net

<sup>7</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва 119991, Россия; e-mail: kost@chph.ras.ru

Поступило 6.04.2015

Принято 4.06.2015



Ar = Ph, 4-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (X = Cl, Br, F, Me, OMe), 2-thienyl; R = H, Me, Et, Bu

Арилглиоксальгидраты взаимодействуют с *N*-алкоксимочевинами и *N*-гидроксимочевинной в уксусной кислоте с селективным образованием 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов и 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионов соответственно. Строение 3-метокси-5-фенилимидазолидин-2,4-диона, 5-фенил-3-этоксиимидазолидин-2,4-диона и 3-бутоксии-5-(4-хлорфенил)-имидазолидин-2,4-диона исследовано методом РСА.

**Ключевые слова:** 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионы, *N*-алкоксимочевины, 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионы, арилглиоксали, *N*-гидроксимочевина, РСА, циклизация.

Взаимодействие арилглиоксали с бинуклеофилами является широко известным путем получения азотсодержащих гетероциклов. Конденсация глиоксали с мочевиной может, в зависимости от условий, приводить как к замещенным гидантоинам,<sup>1,2</sup> так и к 2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионам,<sup>3</sup> с тиомочевинами образуются 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тионы.<sup>4</sup>

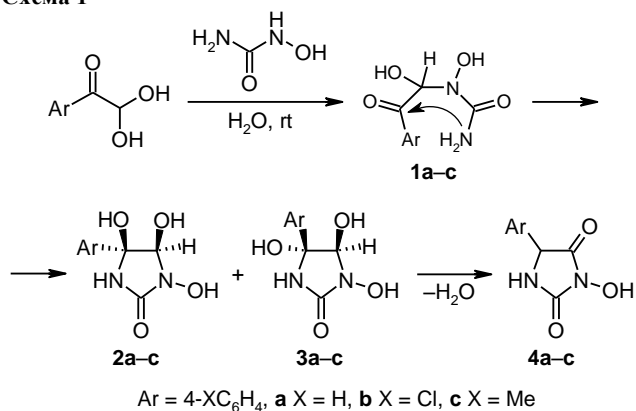
Цель данной работы – изучение возможности одностадийного селективного синтеза из арилглиоксали 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионов и 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов, а также исследование строения 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов.

Ранее нами было показано, что взаимодействие арилглиоксальгидратов с *N*-гидроксимочевинной в вод-

ной среде при комнатной температуре протекает через последовательное образование замещенных *N*-гидроксимочевин **1a–c**, циклизующихся в 5-арил-3,4,5-тригидроксиимидазолидин-2-оны **2**, **3 a–c**, у которых отщепляется молекула воды с образованием 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионов (5-арил-3-гидрокси-гидантоинов) **4a–c** (схема 1).<sup>5</sup>

Однако при проведении реакции при 20–23 °С, в зависимости от природы арилглиоксали, в различных случаях может образовываться как смесь замещенных *N*-гидроксимочевин **1** и 5-арил-3-гидрокси-гидантоинов **4** (X = Me,<sup>5</sup> OMe), т. е. продуктов первой и третьей стадий, либо смесь диастереомеров 5-арил-3,4,5-тригидроксиимидазолидин-2-онов, например соединений

Схема 1



**2**, **3** (X = Cl),<sup>5</sup> либо их смесь с продуктами третьей стадии, 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионом **4** (X = H).

В последнем случае проведение реакции при слабом нагревании либо удаление воды из реакционной смеси отгонкой в вакууме при нагревании способствует полной конверсии диастереомеров 3,4,5-тригидрокси-5-фенилимидазолидин-2-она **2a** и **3a** в 3-гидрокси-5-фенилимидазолидин-2,4-дион **4a**.<sup>5</sup>

Доминирующим продуктом реакции (4-хлорфенил)глиоксальгидрата с *N*-гидроксимочевинной в водном растворе при 15–23 °C является диастереомер 3,4,5-тригидрокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2-она с *цис*-ориентацией гидроксигрупп при атомах углерода C-4,5 – соединение **2b**, строение которого установлено методом РСА.<sup>5</sup> Соотношение диастереомеров **2b** и **3b**, определенное по соотношению интенсивностей дублетов протонов группы СНОН в спектре ЯМР <sup>1</sup>H, составляет 97:3. Количественная конверсия соединений **2b**, **3b** в 3-гидрокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2,4-дион (**4b**) происходит при кипячении их раствора в MeCN.

При взаимодействии арилглиокселей с *N*-алкоксимочевинами следует ожидать образования соответствующих 3-алкоксиимидазолидинов. И действительно, в реакции с *N*-фенил-*N'*-этоксимочевинной в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 20 °C безводный фенилглиоксаль образует 1,5-бис(фенил)-3-этоксимидазолидин-2,4-дион с умеренным выходом (46%).<sup>6</sup> Таким образом, реакция арилглиокселей с *N*-гидрокси- и *N*-алкоксимочевинами могла бы стать общим способом получения 3-гидрокси- и 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов, который мог бы конкурировать с немногочисленными уже известными методами получения 3-гидрокси- и 3-алкоксиимидазолидинов и их производных.<sup>7–13</sup> Проблема заключалась в устранении трудноотделимых продуктов первой и второй стадий.

Схема 3

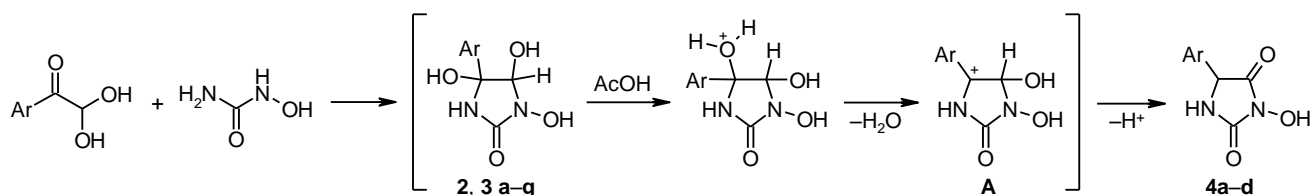
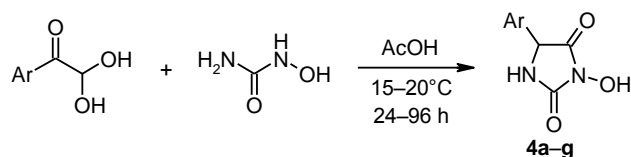


Схема 2

Таблица 1. Выходы моногидратов 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионов **4a–g**

Соединение	Ar	Температура, °C	Время, ч	Выход, %
<b>4a</b>	Ph	18–19	24	76
<b>4b</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	18–19	24	69
<b>4c</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	19–20	24	63
<b>4d</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	19–20	96	95
<b>4e</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	17–18	26	77
<b>4f</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16–17	24	63
<b>4g</b>	2-Тиенил	15–16	24	40

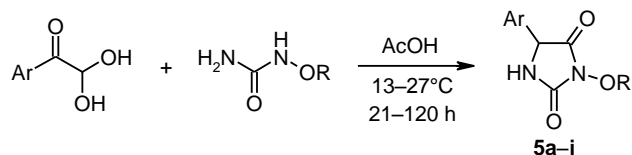
Найдено, что при проведении реакции *N*-гидроксимочевинной с арилглиоксальгидратами в уксусной кислоте при 15–20 °C единственными продуктами являются 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионы **4a–g**, продукты третьей стадии схемы 1 (схема 2, табл. 1). Продукты первой и второй стадий в реакционной смеси отсутствуют.

Обычно полная конверсия арилглиоксальгидрата наблюдается после суточного выдерживания реакционной смеси при комнатной температуре. В случае (4-метоксифенил)глиоксальгидрата для этого требуется большее время (табл. 1), что, вероятно, обусловлено пассивацией β-карбонильной группы глиоксаля *para*-метоксифенильным заместителем, затрудняющей протекание циклизации на второй стадии реакции (схема 1).

Вероятно, превращение промежуточно образующихся соединений **2**, **3 a–g** в 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионы **4a–g**, т. е. третья стадия (схема 1), облегчается кислотным катализом (AcOH) и, возможно, в кислой среде протекает через образование промежуточного "бензильного" катиона **A** с последующим 1,2-сдвигом атома водорода (схема 3).

При взаимодействии арилглиоксальгидратов с *N*-алкоксимочевинами в уксусной кислоте при комнатной температуре в течение нескольких суток селективно образуются 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионы **5a–j** (схема 4, табл. 2), что, вероятно, происходит по механизму, приведенному на схемах 1 и 3.

## Схема 4

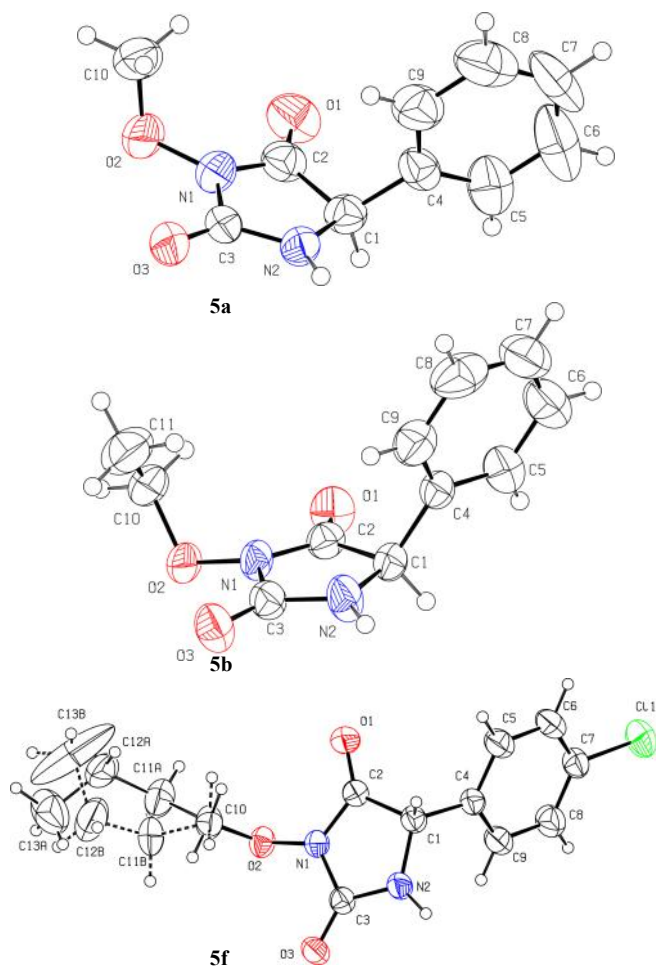
Таблица 2. Выходы 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов **5a–j**

Соединение	Ar	R	Температура, °C	Время, ч	Выход, %
<b>5a</b>	Ph	Me	14–15	74	69
<b>5b</b>	Ph	Et	17–18	118	99
<b>5c</b>	Ph	<i>n</i> -Bu	13–14	45	63
<b>5d</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	26–27	92	78
<b>5e</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	26–27	98	78
<b>5f</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -Bu	25–26	95	88
<b>5g</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	26–27	21	78
<b>5h</b>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	26–27	91	99
<b>5i</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	15–16	68	85
<b>5j</b>	2-Тиенил	Et	20–21	120	64

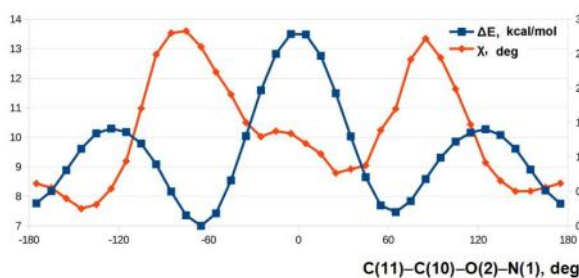
Строение 3-гидрокси- и 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов подтверждается данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии, а соединений **5a,b,f** – также рентгеноструктурным анализом (рис. 1, 3, табл. 3).

Соединения **5a,b,f** в целом имеют сходную структуру (рис. 1). Во всех трех структурах пятичленный цикл плоский, эндоциклические торсионные углы не превышают 4°. Алкильный заместитель при атоме O(2) ориентирован ортогонально плоскости пятичленного цикла (торсионный угол C(10)–O(2)–N(1)–C(2) –87.6(4)°, –83.2(2)° и –87.3(2)° для соединений **5a,b,f** соответственно). При этом бутильный заместитель в молекуле соединения **5f** разупорядочен по двум положениям А и В с относительной заселенностью 0.59(1):0.41(1) вследствие вращения вокруг связи O(2)–C(10), а его конформация для положений А и В несколько отличается. Соответствующие торсионные углы N(1)–O(2)–C(10)–C(11) (158.6(4)° и –166.1(5)° в положениях А и В) и C(10)–C(11)–C(12)–C(13) (–91.3(9)° и 85.3(17)°) отличаются знаками, при этом значения торсионного угла O(2)–C(10)–C(11)–C(12) практически одинаковы (–175.7(5)° и 178.7(7)°).

Интересно отметить, что конфигурация атома азота N(1) в 3-метокси-5-фенилимидазолидин-2,4-дионе (**5a**) плоская, а в соединениях **5b,f** – немного пирамидальная. Параметры пирамидальности Винклера–Дуница  $\chi$ ,<sup>14</sup> которые представляют собой углы между плоскостями, проведенными через атом азота и два связанных с ним атома, для соединений **5a,b,f** составляют 0.3(7)°, 17.7(3)° и 9.2(4)° соответственно. Таким образом, пирамидальность атома N(1) увеличивается в ряду заместителей Me→Bu→Et. Более высокую пирамидальность в случае этильного заместителя, по сравнению с бутильным, по

Рисунок 1. Молекулярное строение соединений **5a,b,f** в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% (соединения **5a,b**) и 30% (соединение **5f**) вероятностью.

всей видимости, можно объяснить различиями в ориентации связи C(10)–C(11) относительно связи N(1)–O(2): *син*-клиная – в *N*-этоксигидантоине **5b** и *анти*-перипланарная – в *N*-бутоксигидантоине **5f** (значения соответствующих торсионных углов 65.1(3)° для соединения **5b** и 158.6(4)° и –166.1(5)° для двух разупорядоченных положений соединения **5f**). Связь между углом поворота вдоль связи O(2)–C(10) и степенью пирамидальности атома азота подтверждается квантово-химическими расчетами методом функционала плотности B97-D3/def2-SVP. Сканирование релаксированной поверхности потенциальной энергии при изменении торсионного угла N–O–C–C в молекуле 5-фенил-3-этоксимидазолидин-2,4-диона **5b** (рис. 2) показало, что максимальная степень пирамидальности атома азота соответствует *син*-клиная ориентации связи C–C относительно связи C–O, а минимальная – *син*- и *анти*-перипланарной. Вероятно, эту зависимость можно объяснить взаимодействием между неподеленной парой электронов атома азота и атомом водорода метильной группы, которое является аттрактивным именно при *син*-клиная ориентации. По рентгеноструктурным данным расстояние N···H в

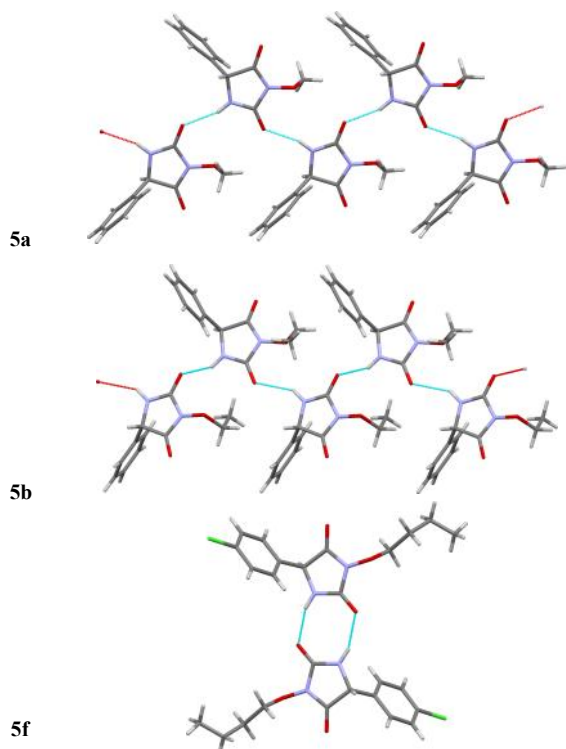


**Рисунок 2.** Зависимость степени пирамидальности атома N(1) ( $\chi$ ) и энергии ( $\Delta E$ ) молекулы 5-фенил-3-этоксиимидазолидин-2,4-диона (**5b**) от значения торсионного угла C(11)–C(10)–O(2)–N(1), по данным метода B97-D3/def2-SVP.

5-фенил-3-этоксиимидазолидин-2,4-дионе (**5b**) составляет 2.65 Å, что соответствует сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов.<sup>15</sup> Также на кривой зависимости энергии от значения торсионного угла наблюдаются два минимума в *син*-клинальной и *анти*-перипланарной областях, которые соответствуют наблюдаемым в кристалле конформациям молекул **5b,f**.

В кристалле молекулы 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов связаны между собой межмолекулярными водородными связями N(2)–H···O(3). При этом в 3-алкокси-5-фенилимидазолидин-2,4-дионах **5a,b** за счет водородных связей образованы цепочки вдоль винтовой оси  $2_1$ , а в 3-бутокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2,4-дионе (**5f**) молекулы связаны в centrosymmetric димеры (рис. 3).

У всех трех соединений амидная связь N(1)–C(2) намного короче связи N(1)–C(3). Это, вероятно, обусловлено большим сопряжением НЭП атома N(1) с



**Рисунок 3.** Водородные связи в кристаллической упаковке 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов **5a,b,f**.

**Таблица 3.** Характеристичные длины связей в 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионах **5a,b,f**

Соединение	Длины связей, Å			
	N(1)–O(2)	N(2)–C(3)	N(1)–C(3)	N(1)–C(2)
<b>5a</b>	1.386(4)	1.330(4)	1.403(4)	1.354(5)
<b>5b</b>	1.379(2)	1.323(3)	1.412(2)	1.368(3)
<b>5f</b>	1.374(2)	1.341(2)	1.400(3)	1.362(3)

карбонильной связью C(2)=O(1), чем с карбонильной связью C(3)=O(3) (табл. 3). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов **5a,b,f** сигналы протонов N(1)–H и C(1)–H являются синглетами, как и в случае других 3-алкоксигидантоинов и 3-гидрокси-гидантоинов. Это согласуется с наблюдаемой в кристалле планарной конфигурацией атома азота N(1).

Предлагаемый одностадийный способ получения 3-гидрокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов и 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов взаимодействием арилглиокселей с *N*-гидроксимочевинной и *N*-алкоксимочевинами в уксусной кислоте при комнатной температуре представляется перспективным. Исследованы особенности строения 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов, в частности установлены планарность пятичленного цикла и неравноценность амидных связей N–C в цикле.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Varian VXP-300 (300 и 75 МГц соответственно). Растворители: ДМСО- $d_6$  (соединения **1d**, **2b**, **3b**, **4a–g**, **5a,g**; спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **5h–j**) и  $\text{CDCl}_3$  (соединения **5b–e**; спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **5h–j**), внутренний стандарт – ТМС. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **2b**, **4e,g**, **5b,c** зарегистрированы в режиме АРТ. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре VG 70-70EQ в режиме бомбардировки ускоренными атомами (FAB). Элементный анализ на C, H, N проведен на анализаторе Carlo Erba. Температуры плавления определены в капилляре на сернокислотном приборе ПТОП.

*N*-Гидроксимочевина<sup>16</sup> (хранение при  $-26\text{ }^\circ\text{C}$ ), *N*-метоксимочевина,<sup>17</sup> *N*-этоксимочевина<sup>18</sup> и *N*-*n*-бутилоксимочевина<sup>18</sup> получены по литературным методикам. 2-Тиенилглиоксальгидрат получен по литературной методике<sup>19</sup> с последующей очисткой перегонкой в вакууме, превращением в гидрат и перекристаллизацией из PhH. Фенилглиоксальгидрат получен по литературной методике<sup>20</sup> с последующей очисткой перегонкой в вакууме и превращением в гидрат. Аналогично получены остальные арилглиоксальгидраты. Растворители очищены согласно стандартным методикам.

**Получение *цис*- и *транс*-3,4,5-тригидрокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2-онов **2b**, **3b**.** Раствор 90 мг (1.180 ммоль) *N*-гидроксимочевины в 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  перемешивают с 220 мг (1.180 ммоль) (4-хлорфенил)глиоксальгидрата при  $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 27 ч (наблюдается почти полное растворение осадка глиоксаль-

гидрата). Затем добавляют еще 80 мг (1.052 ммоль) *N*-гидроксимочевин и перемешивают 0.5 ч до выпадения осадка. Выпавший белый осадок выдерживают в течение 24 ч при 20 °С, затем отфильтровывают и сушат в вакууме (3 мм рт. ст.), таким образом получают 218 мг (66%) смеси диастереомеров **2b** и **3b** в соотношении 97:3 (по данным спектра ЯМР <sup>1</sup>H).

Водный фильтрат упаривают в вакууме (3 мм рт. ст.) при 20 °С до половины объема, выпавший осадок отфильтровывают и сушат в вакууме (3 мм рт. ст.), получают еще 38 мг (11%) смеси диастереомеров **2b**, **3b** в соотношении 97:3. Полученные диастереомеры **2b**, **3b** объединяют и перекристаллизовывают из смеси ТГФ–гексан, 1:1. Получают *цис*-диастереомер **2b**, идентифицированный по данным спектра ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектра.<sup>5</sup>

**цис-Диастереомер 2b.** Выход 167 мг (53%), бесцветные кристаллы, т. пл. 104–106 °С (с разл.) (т. пл. 103–106 °С (ТГФ–гексан)).<sup>5</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 82.1 (C(OH)Ar); 89.7 (C(OH)); 128.0, 128.1 (CH Ar); 132.8, 141.7 (C Ar); 159.6 (C=O).

**транс-Диастереомер 3b.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.84 (1H, д, C(OH), *J* = 5.7); 6.41 (1H, д, *J* = 5.7, C(OH)); 6.60 (1H, с, 5-OH); 7.34–7.51 (4H, м, H Ar); 8.01 (1H, с, NH); 9.07 (1H, с, NOH).

При взаимодействии фенилглиоксальгидрата с *N*-гидроксимочевин в воде при 20 °С образуется трудноразделимая смесь диастереомеров **2a** и **3a** (4:1–9:1) и гидантоина **4a**, схожих по растворимости в воде. Соединения **2a** и **3a** легко селективно превращаются в гидантоин **4a** при незначительном нагревании.

**Получение 5-арил-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дионов 4a–g** (общая методика). Смесь 118 мг (1.546-ммоль) *N*-гидроксимочевин и 1.546 ммоль арилглиоксальгидрата с 10 мл AcOH перемешивают до полного растворения, полученный раствор выдерживают при 15–20 °С в течение 24–96 ч (табл. 1), растворитель упаривают в вакууме (3 мм рт. ст.) при 20 °С, остаток промывают 5 мл холодной воды (5 °С), сушат в вакууме (3 мм рт. ст.). Для дополнительной очистки соединения **4a–g** перекристаллизовывают из смеси ТГФ–гексан, 1:2.

**3-Гидрокси-5-фенилимидазолидин-2,4-дион (4a).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 170–172 °С (с разл.) после повторной перекристаллизации 175–176 °С (с разл.) (т. пл. 175–176 °С (с разл., ТГФ–гексан)).<sup>5</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 57.7 (C-5); 126.9, 128.6, 128.8, 135.5 (C Ph); 154.4 (C=O); 167.8 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 193 [M+H]<sup>+</sup> (100), 175 [M+H–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (10).

**3-Гидрокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2,4-дион (4b).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 167–169 °С (с разл.) (т. пл. 132–134 °С (с разл.)).<sup>5</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 57.0 (C-5); 128.7, 128.8, 133.2, 134.3 (C Ar); 154.4 (C=O); 167.5 (C=O).

Также гидрат 3-гидрокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2,4-диона **4b** образуется со 100% выходом при двухчасовом кипячении раствора 3,4,5-тригидрокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2-она (**2b**) в MeCN с последующим удалением растворителя в вакууме (10 мм рт. ст.).

**3-Гидрокси-5-(4-метилфенил)имидазолидин-2,4-дион (4c).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 141–143 °С (с разл.) (т. пл. 136–139 °С (с разл.)).<sup>5</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 20.6 (CH<sub>3</sub>); 57.4 (C-5); 126.8, 129.4, 132.4, 137.9 (C Ar); 154.5 (C=O); 167.8 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 207 [M+H]<sup>+</sup> (49), 119 (100), 91 (36).

**3-Гидрокси-5-(4-метоксифенил)имидазолидин-2,4-дион (4d).** Розовато-белые кристаллы, т. пл. 158–159 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1715 (C=O), 1770 (C=O), 3260 (N–H), 3580 (O–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.77 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.17 (1H, с, 5-CH); 6.99 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.25 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 8.69 (1H, с, NH); 10.59 (1H, с, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 55.2 (OCH<sub>3</sub>); 57.2 (C-5); 114.2, 127.3, 128.1 (C Ar); 154.4 (C=O); 159.4 (C-4 Ar); 168.1 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 223 [M+H]<sup>+</sup> (100), 205 [M+H–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (34). Найдено, %: C 49.74; H 5.28; N 11.57. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 50.00; H 5.04; N 11.66.

**Синтез соединения 4d в нейтральной водной среде.** К теплому (45 °С) раствору 911 мг (5.00 ммоль) (4-метоксифенил)глиоксальгидрата в 50 мл H<sub>2</sub>O добавляют раствор 380 мг (5.00 ммоль) *N*-гидроксимочевин в 7 мл H<sub>2</sub>O, реакцию смесь перемешивают при 27–30 °С в течение 2 ч, затем выдерживают без перемешивания в течение 40 ч при 27–30 °С, отфильтровывают выпавший осадок *N*-гидрокси-*N*-[гидрокси(4-метоксибензоил)]метилмочевин (**1d**). Оставшийся водный фильтрат выдерживают еще в течение 24 ч при 27–30 °С, затем охлаждают до 0 °С и выдерживают в течение 5 сут. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат в вакууме. Получают 211 мг (18%) гидрата 3-гидрокси-5-(4-метоксифенил)имидазолидин-2,4-диона (**4d**), идентифицированного по спектру ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектру.

**Соединение 1d.** Выход 489 мг (41%), белые кристаллы, т. пл. 145–147 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1660 (C=O), 1680 (C=O), 3295 (NH<sub>2</sub>), 3346 (OH), 3450 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.88 (1H, д, *J* = 8.4, C(OH)); 6.53 (1H, д, *J* = 8.4, C(OH)); 6.54 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.06 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 7.99 (2H, д, *J* = 9.0, H Ar); 9.24 (1H, с, NOH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 241 [M+H]<sup>+</sup> (50), 223 (18), 180 (76), 176 (46), 165 (57), 120 (48), 107 (31), 105 (44), 89 (86), 77 (100). Найдено, %: C 49.85; H 5.16; N 11.49. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 50.00; H 5.04; N 11.66.

**5-(4-Бромфенил)-3-гидроксиимидазолидин-2,4-дион (4e).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 175–177 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 5.28 (1H, с, 5-CH); 7.32 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.64 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 8.78 (1H, с, NH); 10.70 (1H, уш. с, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 56.9 (C-5); 121.6 (C Ar); 128.8 (CH Ar); 131.5 (CH Ar); 134.7 (C Ar); 154.1 (C=O); 167.1 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 273 [M(<sup>81</sup>Br)+H]<sup>+</sup> (100), 271 [M(<sup>79</sup>Br)+H]<sup>+</sup> (92). Найдено, %: C 37.14; H 3.45; N 9.55. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 37.39; H 3.14; N 9.69.

**3-Гидрокси-5-(4-фторфенил)имидазолидин-2,4-дион (4f).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 198–199 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 5.27 (1H, с, 5-CH); 7.26 (2H, д, *J* = 8.4, *J* = 10.3, H Ar); 7.34 (2H, д, *J* = 8.4, *J* = 5.8, H Ar); 8.74 (1H, с, NH); 10.60 (1H, уш. с, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 56.9 (C-5); 115.6 (д,

$J_{CF} = 21.8$ , C-3,5 Ar); 128.9 (д,  $J_{CF} = 9.0$ , C-2,6 Ar); 131.6 (C-1 Ar); 154.3 (C=O); 162.2 (д,  $J_{CF} = 250.5$ , C-4 Ar); 167.7 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 211  $[M+H]^+$  (100), 193  $[M+H-H_2O]^+$  (11). Найдено, %: C 47.41; H 4.07; N 12.13.  $C_9H_7FN_2O_3 \cdot H_2O$ . Вычислено, %: C 47.37; H 3.98; N 12.28.

**3-Гидрокси-5-(2-тиенил)имидазолидин-2,4-дион (4g).** Желтоватые кристаллы, нестабильные при комнатной температуре, т. пл. 98–103 °С (при 176–178 °С разлагается с отщеплением воды) (т. пл. 107–108 °С (с разл.)).<sup>5</sup> Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 54.1 (C-5); 126.5, 126.6, 127.3 (C-3,4,5 тиофен); 138.0 (C-2 тиофен); 154.1 (C=O); 167.0 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 199  $[M+H]^+$  (100), 181  $[M+H-H_2O]^+$  (9). Найдено, %: C 38.70; H 3.95; N 12.73.  $C_7H_6N_2O_3S \cdot H_2O$ . Вычислено, %: C 38.89; H 3.73; N 12.96.

**Получение 3-алкокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов 5a–j** (общая методика). Смесь 0.965 ммоль *N*-алкоксимочевина, 0.965 ммоль арилглиоксаль-гидрата и 10 мл AcOH перемешивают до полного растворения, полученный раствор выдерживают при 13–27 °С в течение 21–120 ч (табл. 2), затем в вакууме (3 мм рт. ст.) при 20 °С упаривают AcOH, остаток промывают 10 мл холодной воды (5 °С), сушат в вакууме (3 мм рт. ст.). Для дополнительной очистки полученные соединения перекристаллизовывают из  $CH_2Cl_2$  (соединение **5g**),  $CCl_4$  (соединения **5e, j**) или смеси  $CH_2Cl_2$ –гексан, 1:2 (остальные соединения).

**3-Метокси-5-фенилимидазолидин-2,4-дион (5a).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 161–162 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.25 (1H, с, 5-CH); 7.35–7.45 (5H, м, H Ph); 8.90 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 57.8 (C-5); 64.7 (OCH<sub>3</sub>); 126.9, 128.6, 128.8, 134.8 (C Ph); 152.6 (C=O); 166.7 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 207  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 58.02; H 4.98; N 13.37.  $C_{10}H_{10}N_2O_3$ . Вычислено, %: C 58.25; H 4.89; N 13.59.

**5-Фенил-3-этоксимидазолидин-2,4-дион (5b).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 130–131 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1740 (C=O), 1770 (C=O), 3320 (N–H). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.34 (3H, т,  $J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.19 (2H, д,  $J = 1.8$ ,  $J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.03 (1H, с, 5-CH); 6.54 (1H, уш. с, NH); 7.34–7.48 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 58.7 (C-5); 73.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 126.4, 129.0, 129.1 (CH Ph); 133.3 (C-1 Ph); 154.2 (C=O); 166.8 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 221  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 60.14; H 5.02; N 12.43.  $C_{11}H_{12}N_2O_3$ . Вычислено, %: C 59.99; H 5.49; N 12.72.

**3-*n*-Бутоксид-5-фенилимидазолидин-2,4-дион (5c).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 78–80 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1730 (C=O), 1775 (C=O), 3240 (N–H). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.92 (3H, т,  $J = 7.2$ , O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me); 1.44 (2H, секстет,  $J = 7.2$ , O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me); 1.68 (2H, кв,  $J = 7.2$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et); 4.04–4.15 (2H, м, NOCH<sub>2</sub>); 5.02 (1H, с, 5-CH); 7.03 (1H, с, NH); 7.34–7.44 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.5 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); 18.5 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me); 29.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et); 58.6 (C-5); 77.4 (OCH<sub>2</sub>); 126.4, 129.1, 129.2 (CH Ph); 133.4 (C-1 Ph); 154.1 (C=O); 166.7 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 249  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 63.12; H 6.67; N 11.14.  $C_{13}H_{16}N_2O_3$ . Вычислено, %: C 62.89; H 6.50; N 11.28.

**3-Метокси-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2,4-дион (5d).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 142–145 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.00 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.06 (1H, с, 5-CH); 6.28 (1H, с, NH); 7.35 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.43 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 58.2 (C-5); 65.3 (OCH<sub>3</sub>); 127.8, 129.4, 131.6, 135.6 (C Ar); 153.1 (C=O); 165.6 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 243  $[M(^{37}Cl)+H]^+$  (35), 241  $[M(^{35}Cl)+H]^+$  (100). Найдено, %: C 49.84; H 3.95; N 11.55.  $C_{10}H_9ClN_2O_3$ . Вычислено, %: C 49.91; H 3.77; N 11.64.

**5-(4-Хлорфенил)-3-этоксимидазолидин-2,4-дион (5e).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 115–118 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.34 (3H, т,  $J = 7.5$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.19 (2H, д,  $J = 1.2$ ,  $J = 7.1$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.04 (1H, с, 5-CH); 6.66 (1H, с, NH); 7.32 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.40 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 58.1 (C-5); 73.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 127.8, 129.4, 131.8, 135.8 (C Ar); 154.2 (C=O); 166.5 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 257  $[M(^{37}Cl)+H]^+$  (32), 255  $[M(^{35}Cl)+H]^+$  (100). Найдено, %: C 51.75; H 4.58; N 10.85.  $C_{11}H_{11}ClN_2O_3$ . Вычислено, %: C 51.88; H 4.35; N 11.00.

**3-*n*-Бутоксид-5-(4-хлорфенил)имидазолидин-2,4-дион (5f).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 151–152 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.93 (3H, т,  $J = 7.4$ , O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); 1.45 (2H, секстет,  $J = 7.4$ , O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me); 1.69 (2H, кв,  $J = 7.4$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et); 4.12 (2H, т, д,  $J = 7.4$ ,  $J = 2.4$ , NOCH<sub>2</sub>); 5.03 (1H, с, 5-CH); 6.61 (1H, уш. с, NH); 7.32 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.40 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.89 (3H, т,  $J = 7.4$ , O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); 1.40 (2H, секстет,  $J = 7.4$ , O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me); 1.59 (2H, кв,  $J = 7.2$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et); 4.03 (2H, т, д,  $J = 7.4$ ,  $J = 2.1$ , NOCH<sub>2</sub>); 5.29 (1H, с, 5-CH); 7.39 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.50 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 8.89 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.6 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); 18.7 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me); 29.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et); 58.1 (C-5); 78.0 (NOCH<sub>2</sub>); 127.8, 129.4, 131.8, 135.4 (C Ar); 154.0 (C=O); 166.3 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 283  $[M(^{35}Cl)+H]^+$  (100). Масс-спектр (FAB, KI),  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 321  $[M(^{35}Cl)+K]^+$  (33), 283  $[M(^{35}Cl)+H]^+$  (41), 134 (100). Найдено, %: C 55.01; H 5.36; N 9.85.  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ . Вычислено, %: C 55.23; H 5.35; N 9.91.

**3-Метокси-5-(4-фторфенил)имидазолидин-2,4-дион (5g).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 163–164 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.29 (1H, с, 5-CH); 7.28 (2H, т,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.43 (2H, д,  $J = 8.7$ ,  $J = 5.7$ , H Ar); 8.94 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 57.2 (C-5); 64.9 (OCH<sub>3</sub>); 115.8 (д,  $J_{CF} = 21.8$ , C-3,5 Ar); 129.2 (д,  $J_{CF} = 8.8$ , C-2,6 Ar); 131.1 (C-1 Ar); 152.7 (C=O); 162.3 (д,  $J_{CF} = 243.4$ , C-4 Ar); 166.8 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 225  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: C 53.39; H 4.22; N 12.32.  $C_{10}H_9FN_2O_3$ . Вычислено, %: C 53.57; H 4.05; N 12.50.

**5-(4-Фторфенил)-3-этоксимидазолидин-2,4-дион (5h).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 126–129 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, т,  $J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.09 (2H, к,  $J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.29 (1H, с, 5-CH); 7.26 (2H, т,  $J = 8.7$ , H Ar); 7.43 (2H, д,  $J = 8.1$ ,  $J = 5.7$ , H Ar); 8.89 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 13.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 58.1 (C-5); 73.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 116.2 (д,  $J_{CF} = 21.8$ , C-3,5 Ar); 128.3 (д,  $J_{CF} = 8.5$ , C-2,6 Ar); 129.0

(C-1 Ar); 153.8 (C=O); 163.1 (д,  $J_{CF} = 247.1$ , C-4 Ar); 166.5 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 239  $[M+H]^+$  (100). Найдено, %: С 55.25; Н 4.82; N 11.63.  $C_{11}H_{11}FN_2O_3$ . Вычислено %: С 55.46; Н 4.65; N 11.76.

**5-(4-Бромфенил)-3-этоксимидазолидин-2,4-дион (5i).** Бесцветные кристаллы, т. пл. 140–142 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.21 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 4.08 (2H, к,  $J = 6.9$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 5.29 (1H, с, 5-CH); 7.33 (2H, д,  $J = 8.1$ , Н Ar); 7.62 (2H, д,  $J = 8.1$ , Н Ar); 8.92 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.4 ( $OCH_2CH_3$ ); 58.2 (C-5); 73.9 ( $OCH_2CH_3$ ); 123.5, 128.1, 132.2, 132.4 (C Ar); 154.1 (C=O); 166.3 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 301  $[M(^{81}Br)+H]^+$  (100), 299  $[M(^{79}Br)+H]^+$  (99), 255  $[M(^{81}Br)+H-EtOH]^+$  (14), 253  $[M(^{79}Br)+H-EtOH]^+$  (15). Найдено, %: С 44.02; Н 3.98; N 9.16.  $C_{11}H_{11}BrN_2O_3$ . Вычислено %: С 44.17; Н 3.71; N 9.37.

**5-(2-Тиенил)-3-этоксимидазолидин-2,4-дион (5j).** Желтоватые кристаллы, т. пл. 100–102 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 4.09 (3H, к,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 5.58 (1H, с, 5-CH); 7.07 (1H, т,  $J = 4.2$ , Н тиофен); 7.14 (1H, д,  $J = 3.3$ , Н тиофен); 7.58 (1H, д,  $J = 4.2$ , Н тиофен); 9.09 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.2 ( $OCH_2CH_3$ ); 55.0 (C-5); 73.7 ( $OCH_2CH_3$ ); 126.5, 126.6, 127.4, 135.9 (C тиофен); 153.5 (C=O); 165.7 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 227  $[M+H]^+$  (100), 225  $[M-H]^+$  (68). Найдено, %: С 47.52; Н 4.31; N 12.53.  $C_9H_{10}N_2O_3S$ . Вычислено, %: С 47.78; Н 4.46; N 12.38.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 5a,b,f.** Кристаллы, пригодные для РСА, выращены из раствора в смеси  $CH_2Cl_2$ –гексан. Исследованный кристалл соединения **5a** представляет собой немероздрический двойник, компоненты которого повернуты на 180° вдоль оси  $c^*$ , относительные вклады компонентов 0.6826(14):0.3174(14). Рентгеноструктурное исследование соединений **5a,b,f** проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD детектор Sapphire-3,  $\omega$ -сканирование). Структура расшифрована методом сопряженного пространства программой SHELXD<sup>21</sup> (для соединения **5a** – по неперекрывающимся отражениям) и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов программой SHELXL<sup>21</sup> (для соединения **5a** – по отражениям от двух компонентов двойника). Координаты атомов, геометрические параметры молекул и кристаллографические данные соединений **5a,b,f** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1051542, CCDC 617197, CCDC 1051543 соответственно).

**Квантово-химические расчеты молекулы соединения 5b** выполнены методом B97-D3/def2-SVP.<sup>22–26</sup> Сканирование поверхности потенциальной энергии проведено с помощью серии последовательных оптимизаций геометрических параметров при фиксированном значении торсионного угла N–O–C–C в диапазоне 0–360° с шагом 10°. Расчеты проведены с помощью программы ORCA 3.0.3.<sup>27</sup>

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (грант 0115U003159), Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф-53.3/001) и РФФИ (грант 13-03-90460).

### Список литературы

1. Aspelund, H. *Acta Acad. Abou., Ser. B.* **1962**, 23, 22.
2. Aspelund, H.; Waselius P. *Acta Acad. Abou., Ser. B.* **1967**, 27, 18.
3. Petersen, H. *Synthesis* **1973**, 243.
4. Nelyubina, Yu. V.; Gazieva, G. A.; Baranov, V. V.; Belyakov, P. A.; Chizhov, A. O.; Lyssenko, K. A.; Kravchenko, A. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 1353. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 1315.]
5. Shtamburg, V. G.; Anishchenko, A. A.; Shtamburg, V. V.; Shishkin, O. V.; Zubatyuk, R. I.; Mazepa, A. V.; Rakipov, I. M.; Kostyanovsky, R. G. *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 102.
6. Kostyanovsky, R. G.; Shtamburg, V. G.; Shishkin, O. V.; Zubatyuk, R. I.; Shtamburg, V. V.; Anishchenko, A. A.; Mazepa, A. V. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 167.
7. Simet, L.; Reinsner, D. B.; Ludwig, B. J.; Duersch, F.; Berger, F. M. *J. Med. Chem.* **1970**, 13, 1067.
8. Hurd, C. D.; Prapas, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6053.
9. Call, L. *Monatsh. Chem.*, **1970**, 101, 228.
10. Teramoto, T.; Kurosaki, T.; Okawara, M. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1523.
11. Jones, J. H.; Witty, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1980**, 858.
12. Tanaka, K.; Matsuo, K.; Nakanishi, A.; Kataoka, Y.; Takase, K.; Otsuki, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 2323.
13. Vystorop, I. V.; Lyssenko, K. A.; Kostyanovsky, R. G. *Mendeleev Commun.* **2003**, 13, 116.
14. Winkler, F. K.; Dunitz, J. D. *J. Mol. Biol.* **1971**, 59, 169.
15. Зефилов, Ю. В.; Зоркий, П. М. *Успехи химии* **1989**, 58, 713.
16. *Синтезы органических препаратов*, Казанский, Б. А., Ред.; Мир: Москва, 1964, сб. 12, с. 121.
17. Штамбург, В. Г.; Костяновский, Р. Г.; Цыганков, А. В.; Штамбург, В. В.; Шишкин, О. В.; Зубатюк, Р. И.; Мазепа, А. В.; Кравченко, С. В. *Изв. АН, Сер. хим.* **2015**, 62.
18. Shtamburg, V. G.; Klots, E. A.; Pleshkova, A. P.; Avramenko, V. I.; Ivonin, S. P.; Tsygankov, A. V.; Kostyanovsky, R. G. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, 52, 2251. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2003**, 2132.]
19. Kipnis, F.; Ormfelt, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2734.
20. Riley, H. L.; Morley, J. F.; Friend, N. A. C. *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1875.
21. Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
22. Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787.
23. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
24. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
25. Schaufel, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
26. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
27. Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73.