

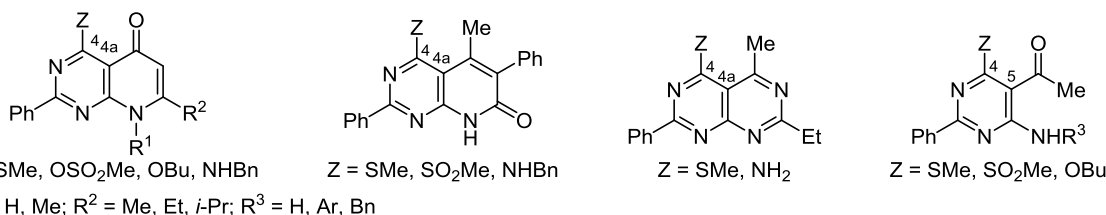
Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для установления структуры продуктов окисления метилсульфанильной группы в пиридиноновом цикле

Александр В. Комков¹, Михаил А. Козлов^{1*}, Дарина И. Насырова^{1,2},
Андрей С. Дмитренко¹, Евгений И. Боженко¹, Игорь В. Заварзин¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
пр. Ленина, 47, Москва 119991, Россия; e-mail: kozlov.mikhail.a@gmail.com

² Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики",
ул. Мясницкая, 20, Москва 101000, Россия; e-mail: dinasyrova@ioc.ac.ru

Поступило 12.08.2022
Принято после доработки 5.12.2022



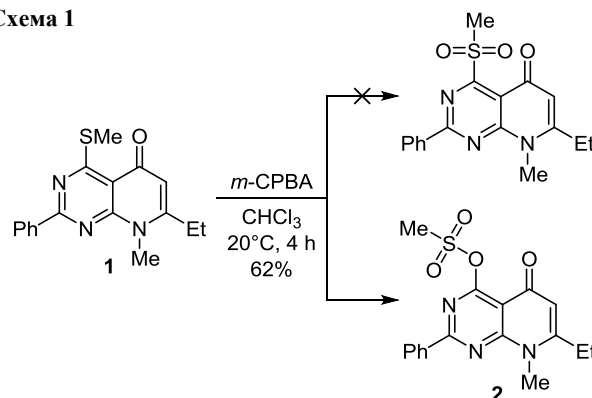
Проведен сравнительный анализ химических сдвигов атомов C-4 и C-4a (или C-5) в спектрах ЯМР ^{13}C ранее синтезированных нами пиридо[2,3-*d*]пириимидин-5-онов, пиридо[2,3-*d*]пириимидин-7-онов, пиридино[4,5-*d*]пириимидинов и 5-ацетилпириимидинов, содержащих в положении 4 метилсульфанильную, метилсульфоновую, бutoкси- и аминогруппы. Найдено, что на основании значений химических сдвигов атома C-4a в спектрах конденсированных гетероциклов или химических сдвигов атома C-5 в спектрах пириимидинов можно определить с каким гетероатомом связан атом углерода C-4 (атомом серы, кислорода или азота). При этом значения химических сдвигов атомов C-4a (или C-5) практически не зависят от того, в какой форме находится атом серы: сульфанильной или сульфоновой. Для атома C-4 наблюдается значительный сдвиг в сильное поле в спектрах ЯМР ^{13}C сульфонов по сравнению со спектрами соединений с метилсульфанильным фрагментом.

Ключевые слова: 4-замещенные пиридо[2,3-*d*]пириимидин-5-оны, пиридо[2,3-*d*]пириимидин-7-оны, 4-амино-5-ацетил-6-метилсульфонилпириимидины, анализ спектров ЯМР ^{13}C .

В рамках недавно проводимых нами исследований¹ по синтезу пиридо[2,3-*d*]пириимидин-5-онов и пиридо[2,3-*d*]пириимидин-7-онов с функциональными группами в положении 4 нами был получен неожиданный результат при проведении окисления метилсульфанильной группы в соединении **1**, а именно: вместо ожидаемого сульфона был выделен (5-оксо-5,8-дигидропиридо[2,3-*d*]пириимидин-4-ил)метансульфонат (**2**) (схема 1).

Наличие в масс-спектре (ионизация ЭУ) соединения **2** пика с m/z 359 однозначно подтверждало присутствие дополнительного атома кислорода (по сравнению с соединением с сульфонильной группой). Кроме того, присутствие в его масс-спектре интенсивного иона с m/z 281 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{SO}_2]^+$ (100%) (ионы $[\text{M}-\text{CH}_2\text{SO}_2]^+$ в других сульфонах, синтезированных в этой работе, не наблюдаются) и замещение группы MeSO_3 на группу VnNH под действием VnNH_2 подтверждали для соединения **2** метансульфонатную структуру и исключали

Схема 1



N-оксидную. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **2**, по сравнению со спектром исходного соединения **1**, наблюдается значительный сдвиг (на 10.8 м. д.) в сильное поле сигнала атома C-4 (табл. 1). Казалось, что

это можно объяснить тем, что атом С-4 связан с атомом кислорода, а не серы (при замене атома серы на атом кислорода в положении 4 пиримидинового цикла соединений **7** и **14**, **5e** и **15** (табл. 1) наблюдается сильнополюсный сдвиг атома С-4 на 5.1 и 6.9 м. д. соответственно, что, по-видимому, связано с большим мезомерным эффектом для атома кислорода по сравнению с атомом серы).

В литературе найти примеры окисления сульфидов до сульфонов нам не удалось. По-видимому, это характерно именно для 4-(метилсульфанил)пиридо[2,3-*d*]-пиримидин-5-онов, которые в литературе не описаны. Мы считаем, что на такое протекание реакции влияет наличие оксогруппы, находящейся в соседнем положении к метилсульфанильной группе. Очевидно, что окислить сульфон в метансульфонат невозможно, то есть реакция происходит через метансульфинат, образование которого происходит по типу реакции Байера–Виллигера.

В то же время оказалось, что при окислении атома серы пиридо[2,3-*d*]пиримидин-7-она **3** (образование продукта **4**,¹ схема 2) и пиримидинов **5a–d** (образование продуктов **6a–d**,² схема 3) в спектрах ЯМР ¹³C продуктов также наблюдается значительный сдвиг сигнала атома С-4 в сильное поле: на 4.4 м. д. для соединения **4** и на 7.9–8.4 м. д. для соединений **6a–d**, по сравнению со спектрами исходных гетероциклов (табл. 1).

Схема 2

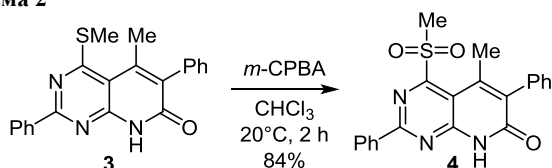
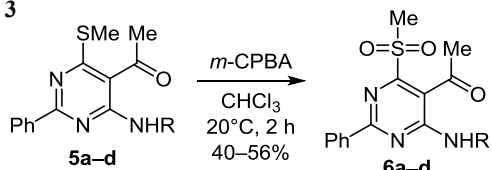


Схема 3



a R = 3,5-Me₂C₆H₃, **b** R = 3-F₃CC₆H₄, **c** R = 3-ClC₆H₄, **d** R = Bn

Кроме того, в спектрах ¹H–¹³C НМВС продуктов окисления метилсульфанильной группы – соединений **4** и **6a–d** – отсутствовала корреляция между сигналом атома С-4 и сигналами протонов метильной группы, что могло быть связано с удаленностью протонов этой группы и атома С-4 (в то же время в соединениях **3** и **5a–d** такая корреляция наблюдается). Для однозначного подтверждения структуры данных соединений было решено использовать метод РСА для серии продуктов окисления метилсульфанильной группы. К сожалению, получить кристаллы соединения **2**, пригодный для РСА, не удалось. РСА соединений **6a–d** подтвердил наличие метилсульфонильной группы (рис. 1–4).

Исходя из этих данных, нами был проведен сравнительный анализ химических сдвигов как атома С-4, так и атома С-4а в спектрах ЯМР ¹³C конденсиро-

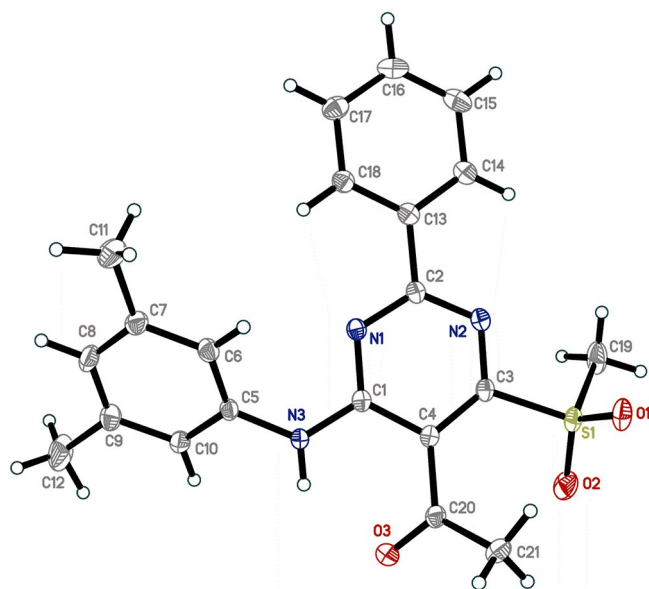


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **6a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

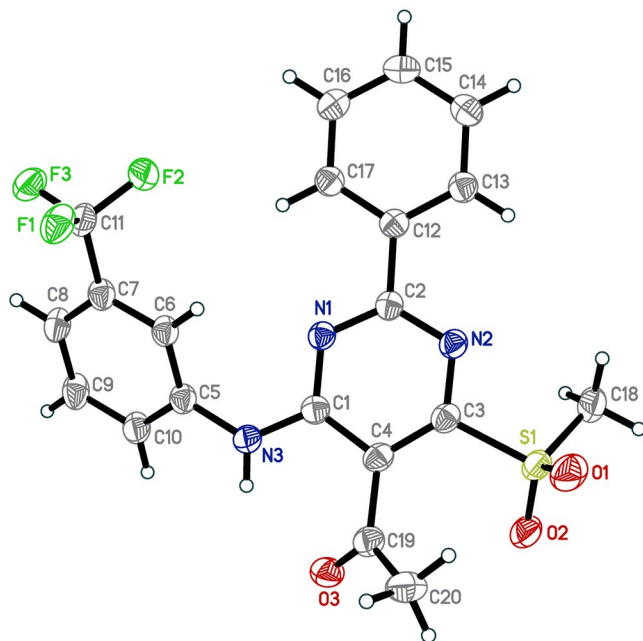


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **6b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

ванных гетероциклов **1–4** и **7–14**, а также атома С-5 в спектрах пиримидинов **5a–e**, содержащих в положении 4 метилсульфанильную группу, соединений с окисленной серой **6a–d**, а также гетероциклов **9–15** с группами NHR и OR в положении 4 (табл. 1). Оказалось, что на основании значений химического сдвига атома С-4а в конденсированных гетероциклах или атома С-5 в пиримидинах можно сделать вывод, с каким гетероатомом связан атом С-4 (атомом серы, кислорода или азота).

Так, при замене атома серы на атом кислорода наблюдается сильнополюсный сдвиг атома С-4а (или

Таблица 1. Химические сдвиги атомов C-4,4a в спектрах ЯМР ¹³C конденсированных гетероциклов **1–4**, **7–14** и атомов C-4,5 в спектрах пиримидинов **5a–e**, **6a–d** и **15**

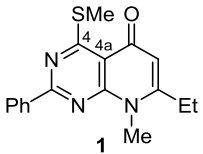
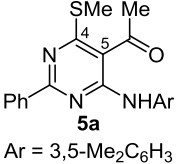
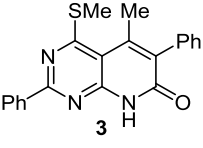
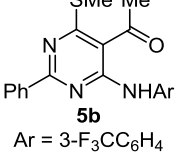
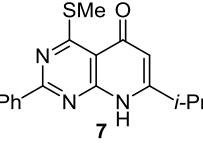
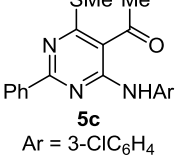
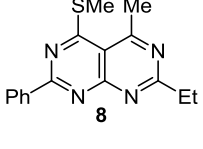
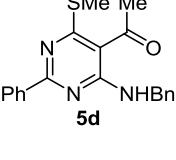
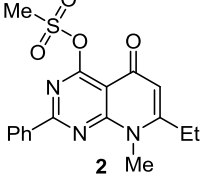
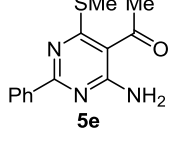
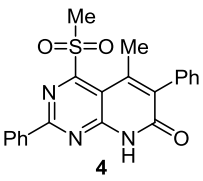
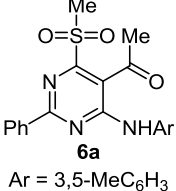
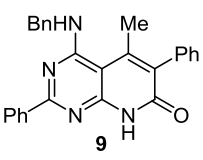
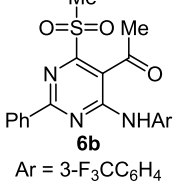
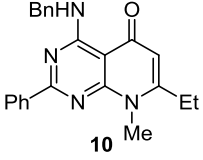
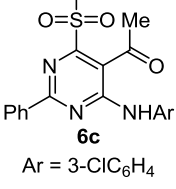
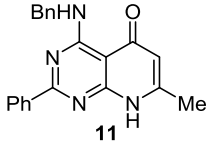
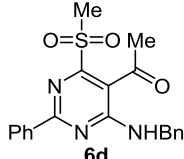
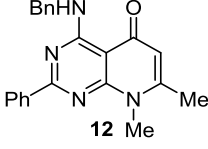
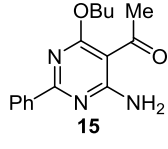
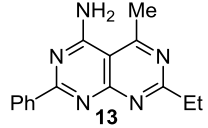
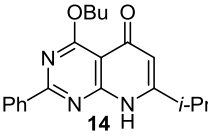
Соединение	δ, м. д.		Ссылка	Соединение	δ, м. д.		Ссылка
	C-4	C-4a			C-4	C-5	
	173.5	112.1	1	 Ar = 3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	172.2	109.5	2
	168.7	110.0	1	 Ar = 3-F ₃ CC ₆ H ₄	172.6	109.7	2
	173.2	111.8	1	 Ar = 3-ClC ₆ H ₄	172.5	109.6	2
	174.1	113.7	3	 Ar = 3-ClC ₆ H ₄	171.8	109.2	2
	162.7	105.4	1		171.7	109.5	4
	164.3	109.3	1	 Ar = 3,5-MeC ₆ H ₃	163.9	110.6	2
	159.3	97.2	1	 Ar = 3-F ₃ CC ₆ H ₄	164.3	110.4	2
	162.7	100.2	1	 Ar = 3-ClC ₆ H ₄	164.1	110.4	2

Таблица 1 (окончание)

Соединение	δ, м. д.		Ссылка	Соединение	δ, м. д.		Ссылка
	C-4	C-4a			C-4	C-5	
	161.7	99.3	1		163.9	110.0	2
	161.7	99.3	1		164.8	95.8	5
	164.4	103.6	3				
	168.1	102.6	1				

C-5): на 6.7 м. д. (соединения **1** и **2**), на 9.2 м. д. (соединения **7** и **14**) и на 13.7 м. д. (соединения **5e** и **15**). При замене атома серы на атом азота имеется еще больший сильнополюсный сдвиг: на 11.9 м. д. (соединения **1** и **10**), на 12.8 м. д. (соединения **3** и **9**) и на 10.1 м. д. (соединения **8** и **13**). Значения химических сдвигов атома C-4a (или C-5) практически не изменяются (в пределах 1 м. д.) в спектрах гетероциклов, в которых атом C-4 связан с метилсульфонильной группой или

метилсульфанильной группой (соединения **3** и **4**, **5a–d** и **6a–d**). В то же время в спектрах гетероциклов, содержащих в положении 4 метилсульфонильную группу, по сравнению со спектрами аналогичных соединений с метилсульфанильной группой, наблюдается значительный сильнополюсный сдвиг атома C-4: на 4.4 м. д. (соединения **3** и **4**) или на 7.9–8.4 м. д. (соединения **5a–d** и **6a–d**). Однако для установления структуры новых соединений применять только абсолютные значения

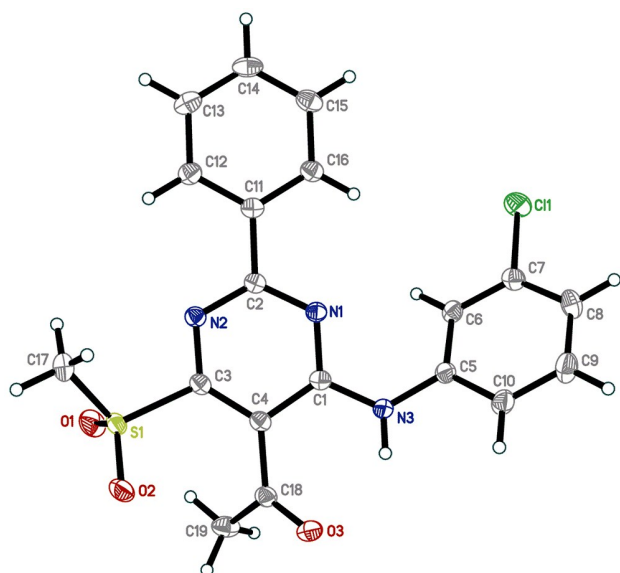


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **6c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

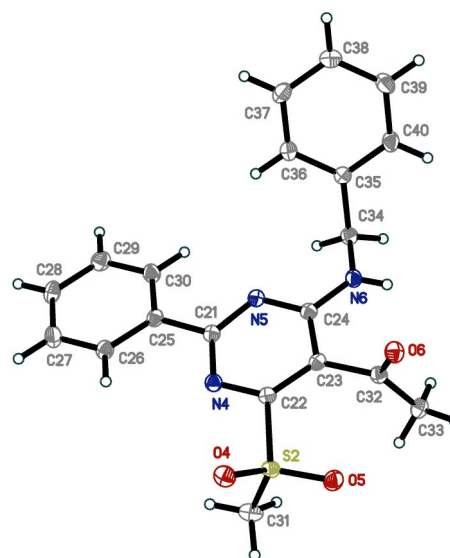


Рисунок 4. Молекулярная структура одной из двух кристаллографически независимых молекул соединения **6d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

химических сдвигов недостаточно, необходимо иметь спектры всех типов соединений.

Это проиллюстрировано графически на рис. 5. Для разных заместителей в положении 4 области химических сдвигов атома С-4 или С-4а (С-5), взятых по отдельности, могут значительно перекрываться. Однако совместное рассмотрение этих значений позволяет различить, с какой группой связан атом С-4.

Для проверки описанной интерпретации спектров ЯМР ^{13}C были проведены квантово-химические расчеты *ab initio*⁶ констант ядерного магнитного экранирования методом GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital).⁷ В работе^{7b} было показано, что для рутинного массового ЯМР спектрального анализа быстрый метод Хартри–Фока (HF/6-31G*) дает достаточную точность. Для сравнения также были проведены более точные расчеты в приближении ВЗЛР/6-311+G(2d,p) (для той же молекулярной геометрии, оптимизированной методом Хартри–Фока).

Расчитанные таким образом константы ядерного магнитного экранирования хорошо коррелируют с химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^{13}C , полученными экспериментально (рис. 6). Для атома С-4а (С-5) среднеквадратичное отклонение от корреляции составляло 1.4 м. д. для метода Хартри–Фока и менее 1 м. д. для метода ВЗЛР. Для атома С-4 отклонение, рассчитанное по методу ВЗЛР, – даже несколько больше, чем для метода Хартри–Фока (2.8 и 2.3 м. д. соответственно).

Используя параметры этих корреляций, изображенную на рис. 5 карту химических сдвигов атомов С-4 и С-4а (С-5) можно дополнить теоретически рассчитанными значениями. На рис. 7 видно, что для заместителей 4-SMe, 4-SO₂Me, 4-O₃SMe и 4-OR значения расчетных химических сдвигов находятся в пределах четко различимых кластеров вместе с эксперимен-

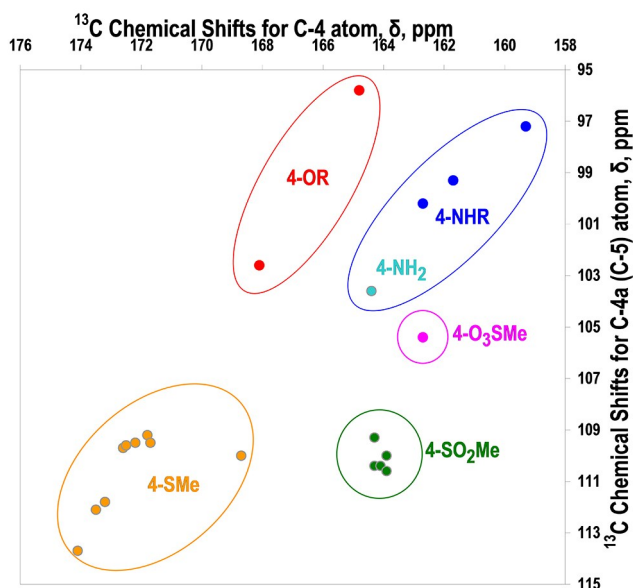


Рисунок 5. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C атомов С-4 (ось X) и С-4а или С-5 (ось Y) соединений 1–4, 5а–е, 6а–д и 7–15 с разными заместителями в положении 4 (табл. 1).

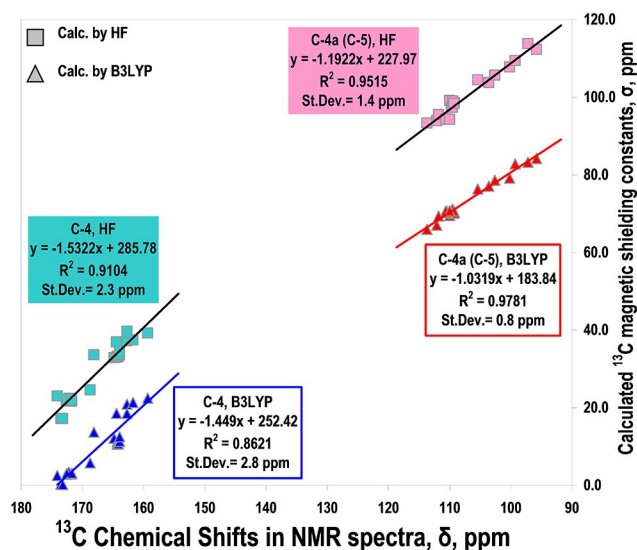


Рисунок 6. Корреляции между химическими сдвигами атомов С-4 и С-4а (С-5) и константами ядерного магнитного экранирования, рассчитанными *ab initio* методом GIAO в приближениях HF/6-31G* и ВЗЛР/6-311+G(2d,p).

тальными значениями. В случае группы 4-NH₂ область возможных значений может частично перекрываться с кластерами кислородных заместителей 4-OR и 4-O₃SMe. В этом случае для интерпретации можно привлечь априорную информацию о способе синтеза соединения или дополнительную информацию, полученную масс-спектрометрией.

Таким образом, спектры ЯМР ^{13}C наряду с масс-спектрами являются хорошим инструментом для установления структуры продуктов окисления серы в пиримидиновых системах.

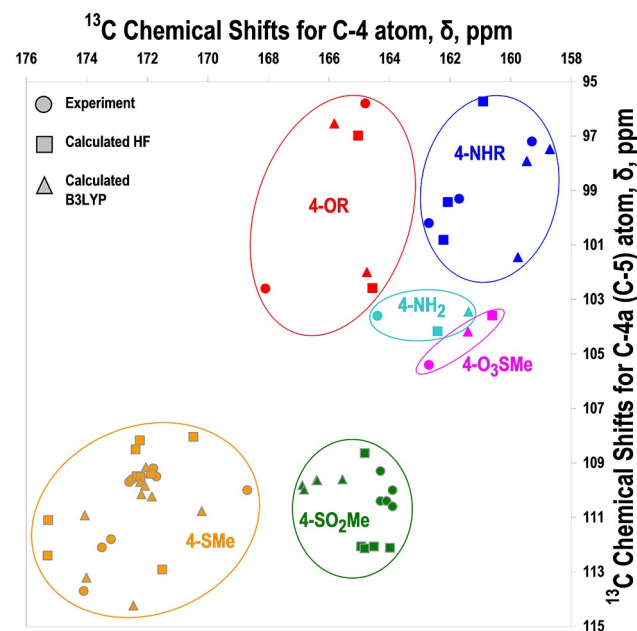


Рисунок 7. Химические сдвиги атомов С-4 (ось X) и С-4а или С-5 (ось Y) в спектрах ЯМР ^{13}C соединений 1–4, 5а–е, 6а–д и 7–15 с различными заместителями в положении 4 (табл. 1) вместе со значениями, рассчитанными теоретически.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C (600 и 151 МГц соответственно), ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC зарегистрированы на спектрометре Bruker AV-600 в CDCl_3 , внутренний стандарт – сигнал растворителя (7.27 м. д. для ядер ^1H , 77.0 м. д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT Incos 50 (ионизация ЭУ, 70 эВ; температура ионизационной камеры 200°C; прямой ввод образца). Температуры плавления определены на столике Кюфлера и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silicagel 60 F₂₅₄. Проявление в УФ свете (254 нм). Колоночная хроматография проведена на силикагеле 60 (63–200 мкм, Merck). Все реакции проведены с использованием сухих растворителей.

Соединения **1–4**, **7**, **9–12**, **14**, **1** **5a–d**, **6a–d**, **2**, **13**, **3** **5e**, **4** **15**⁵ получены по литературным методикам.

Синтез метилсульфанилпиримидинов 5a–d (общая методика). К раствору 0.29 г (5.3 ммоль) NaOMe в 12 мл MeOH добавляют 3.5 ммоль соответствующего пиримидин-4-тиона.² Реакционную смесь перемешивают в течение 10 мин до полного растворения реагентов, затем добавляют 0.65 мл (10.5 ммоль) MeI и перемешивают при 20°C в течение 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из гексана.

1-{4-[(3,5-Диметилфенил)амино]-6-метилсульфанил-2-фенилпиримидин-5-ил}этан-1-он (5a). Выход 1.08 г (85%), слабо-желтые кристаллы, т. пл. 118–119°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.39 (6H, с, 2CH₃); 2.79 (3H, с, SCH₃); 2.86 (3H, с, CH₃CO); 6.82 (1H, с, H Ar); 7.42 (2H, с, H Ar); 7.46–7.54 (3H, м, H Ph); 8.48 (2H, д, $J = 7.2$, H Ph); 11.38 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.7 (SCH₃); 21.5 (2CH₃); 33.7 (CH₃CO); 109.5 (C-5); 120.4 (2CH Ar); 125.8 (CH Ar); 128.4 (2CH Ph); 129.1 (2CH Ph); 131.4 (CH Ph); 137.4 (C Ph); 138.2 (2C Ar); 138.4 (C Ar); 159.4 (C-4); 161.5 (C-2); 172.2 (C-6); 200.4 (C=O).

1-(4-Метилсульфанил-6-{3-(трифторметил)фенил}-амино)-2-фенилпиримидин-5-ил}этан-1-он (5b). Выход 1.32 г (94%), слабо-желтые кристаллы, т. пл. 114–115°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.79 (3H, с, SCH₃); 2.88 (3H, с, CH₃CO); 7.41 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar); 7.48–7.56 (4H, м, H Ph, H Ar); 7.71 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 8.42 (1H, с, H Ar); 8.46 (2H, д, $J = 7.5$, H Ph); 11.65 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 14.8 (SCH₃); 33.8 (CH₃CO); 109.7 (C-5); 119.4 (к, $J_{\text{CF}} = 3.0$, CH Ar); 120.3 (к, $J_{\text{CF}} = 4.5$, CH Ar); 125.1 (CH Ar); 128.5 (2CH Ph); 129.1 (2CH Ph, CH Ar); 131.1 (к, $J_{\text{CF}} = 31.7$, C Ar); 131.7 (CH Ph); 136.9 (C Ph); 139.2 (C Ar); 159.3 (C-6); 161.6 (C-2); 172.6 (C-4); 200.6 (C=O); сигнал группы CF₃ не обнаружен.

1-{4-Метилсульфанил-2-фенил-6-[(3-хлорфенил)амино]пиримидин-5-ил}этан-1-он (5c). Выход 1.14 г (88%), слабо-желтые кристаллы, т. пл. 113–114°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.79 (3H, с, SCH₃); 2.87 (3H, с, CH₃CO); 7.14 (1H, д, $J = 7.9$, H Ar); 7.32 (1H, т,

$J = 7.9$, H Ar); 7.50–7.57 (4H, м, H Ph, H Ar); 8.03 (1H, с, H Ar); 8.46 (2H, д, $J = 7.5$, H Ph); 11.54 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.8 (SCH₃); 33.8 (CH₃CO); 109.6 (C-5); 120.3 (CH Ar); 122.6 (CH Ar); 123.9 (CH Ar); 128.5 (2CH Ph); 129.1 (2CH Ph); 129.6 (CH Ar); 131.6 (CH Ph); 134.3 (C Ar); 137.0 (C Ph); 139.8 (C Ar); 159.3 (C-6); 161.6 (C-2); 172.5 (C-4); 200.6 (C=O).

1-(4-Бензиламино-6-метилсульфанил-2-фенилпиримидин-5-ил)этан-1-он (5d). Выход 1.13 г (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 137–138°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.76 (3H, с, SCH₃); 2.81 (3H, с, CH₃CO); 4.91 (2H, д, $J = 5.7$, CH₂); 7.27 (1H, т, $J = 7.5$, H Bn); 7.35 (2H, т, $J = 7.5$, H Bn); 7.40 (2H, д, $J = 7.5$, H Bn); 7.47 (2H, т, $J = 7.0$, H Ph); 7.51 (1H, т, $J = 7.0$, H Ph); 8.48 (2H, д, $J = 7.0$, H Ph); 9.87 (1H, т, $J = 5.7$, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.7 (SCH₃); 33.8 (CH₃CO); 44.9 (CH₂); 109.2 (C-5); 127.2 (2CH Bn); 127.6 (CH Bn); 128.3 (2CH Ph); 128.6 (2CH Bn); 128.9 (2CH Ph); 131.2 (CH Ph); 137.4 (C Ph); 138.9 (C Bn); 161.4 (C-4); 161.5 (C-2); 171.8 (C-6); 199.8 (C=O).

Синтез метилсульфонилпиримидинов 6a–d (общая методика). Раствор 0.5 ммоль метилсульфанилпиримидина **5a–d** и 0.54 г (1.25 ммоль) 40% *m*-хлорпербензойной кислоты в 14 мл CHCl₃ перемешивают при 20°C в течение 2 ч. CHCl₃ упаривают, к остатку добавляют 12 мл PhH и отфильтровывают осадок *m*-хлорпербензойной кислоты. Полученный фильтрат промывают 12 мл насыщенного водного раствора K₂CO₃, органический слой отделяют и упаривают. Остаток очищают колоночной хроматографией (SiO₂, элюент PhH (соединения **6a–c**), PhH–CHCl₃, 4:1 (соединения **6d**)) и полученный продукт промывают 5 мл петролейного эфира.

1-{4-[(3,5-Диметилфенил)амино]-6-метилсульфонил-2-фенилпиримидин-5-ил}этан-1-он (6a). Выход 80 мг (40%), бесцветное твердое вещество, т. пл. 232–233°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.39 (6H, с, 2CH₃); 2.86 (3H, с, CH₃CO); 3.42 (3H, с, CH₃SO₂); 6.88 (1H, с, H Ar); 7.33 (2H, с, H Ar); 7.50 (2H, т, $J = 7.6$, H Ph); 7.56 (1H, т, $J = 7.6$, H Ph); 8.39 (2H, д, $J = 7.6$, H Ph); 8.91 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.4 (2CH₃); 34.3 (CH₃CO); 40.6 (CH₃SO₂); 110.6 (C-5); 119.8 (2CH Ar); 126.7 (CH Ar); 128.6 (2CH Ph); 128.9 (2CH Ph); 132.1 (CH Ph); 135.8 (C Ph); 137.3 (C Ar); 138.6 (2C Ar); 157.9 (C-4); 163.7 (C-2); 163.9 (C-6); 201.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 395 [M^+] (28), 332 [$\text{M}-\text{CH}_3\text{SO}^+$] (3), 316 [$\text{M}-\text{CH}_3\text{SO}_2^+$] (12), 213 (9), 171 (23), 103 (42), 79 [CH_3SO_2^+] (23), 77 (33), 63 [CH_3SO^+] (18), 43 (100).

1-(4-Метилсульфонил-6-{3-(трифторметил)фенил}-амино)-2-фенилпиримидин-5-ил}этан-1-он (6b). Выход 120 мг (54%), бесцветное твердое вещество, т. пл. 188–189°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.89 (3H, с, CH₃CO); 3.43 (3H, с, CH₃SO₂); 7.48 (1H, д, $J = 7.7$, H Ar); 7.50–7.56 (3H, м, H Ph, H Ar); 7.58 (1H, т, $J = 7.5$, H Ph); 7.65 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 8.31 (1H, с, H Ar); 8.34 (2H, д, $J = 7.5$, H Ph); 9.28 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 34.3 (CH₃CO); 40.7 (CH₃SO₂); 110.4 (C-5); 119.0 (к, $J_{\text{CF}} = 3.0$, CH Ar); 121.4 (к, $J_{\text{CF}} = 3.0$, CH Ar); 124.7 (CH Ar); 128.8 (2CH Ph); 128.9 (2CH Ph); 129.5

(CH Ar); 131.4 (к, $J_{CF} = 33.2$, C Ar); 132.5 (CH Ph); 135.3 (C Ph); 138.1 (C Ar); 158.0 (C-6); 164.1 (C-2); 164.3 (C-4); 202.0 (C=O); сигнал группы CF_3 не обнаружен. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 435 $[M]^+$ (13), 372 $[M-CH_3SO]^+$ (3), 355 $[M-CH_3SO_2-H]^+$ (9), 211 (19), 145 (12), 103 (35), 79 $[CH_3SO_2]^+$ (23), 63 $[CH_3SO]^+$ (20), 43 (100).

1-{4-Метилсульфонил-2-фенил-6-[(3-хлорфенил)-амино]пиримидин-5-ил}этан-1-он (6с). Выход 110 мг (56%), бесцветное твердое вещество, т. пл. 206–207°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.87 (3H, с, CH_3CO); 3.43 (3H, с, CH_3SO_2); 7.20 (1H, д, $J = 7.9$, H Ar); 7.36 (1H, д, д, $J = 8.4$, $J = 8.1$, H Ar); 7.45 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.52 (2H, т, $J = 7.5$, H Ph); 7.58 (1H, т, $J = 7.5$, H Ph); 7.92 (1H, с, H Ar); 8.38 (2H, д, $J = 7.5$, HPh); 9.14 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 34.3 (CH_3CO); 40.7 (CH_3SO_2); 110.4 (C-5); 119.9 (CH Ar); 122.2 (CH Ar); 124.9 (CH Ar); 128.8 (2CH Ph); 128.9 (2CH Ph); 129.9 (CH Ar); 132.4 (CH Ph); 134.6 (C Ar); 135.4 (C Ph); 138.6 (C Ar); 157.9 (C-6); 164.1 (C-2,4); 201.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 401 $[M]^+$ (17), 338 $[M-CH_3SO]^+$ (4), 322 $[M-CH_3SO_2]^+$ (12), 177 (18), 103 (32), 79 $[CH_3SO_2]^+$ (17), 63 $[CH_3SO]^+$ (18), 43 (100).

1-(4-Бензиламино-6-метилсульфонил-2-фенил-пиримидин-5-ил)этан-1-он (6д). Выход 80 мг (44%), бесцветное твердое вещество, т. пл. 189–190°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.80 (3H, с, CH_3CO); 3.40 (3H, с, CH_3SO_2); 4.86 (2H, д, $J = 5.6$, CH_2); 7.30–7.34 (1H, м, H Bn); 7.35–7.39 (4H, м, H Bn); 7.43 (1H, т, $J = 5.6$, NH); 7.49 (2H, т, $J = 7.4$, H Ph); 7.55 (1H, т, $J = 7.4$, H Ph); 8.40 (2H, д, $J = 7.4$, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 34.0 (CH_3CO); 40.6 (CH_3SO_2); 45.5 (CH_2); 110.0 (C-5); 127.7 (2CH Bn); 127.8 (CH Bn); 128.5 (2CH Ph); 128.7 (2CH Ph); 128.8 (2CH Bn); 132.0 (CH Ph); 135.8 (C Ph); 137.6 (C Bn); 160.0 (C-4); 163.0 (C-2); 163.9 (C-6); 201.6 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 381 $[M]^+$ (32), 301 $[M-CH_3SO_2-H]^+$ (20), 104 (38), 91 (100), 79 $[CH_3SO_2]^+$ (18), 77 (26), 65 (28), 63 $[CH_3SO]^+$ (17), 43 (83).

Рентгеноструктурное исследование соединений 6а–д проведено при 100K на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оборудованном детектором NuPIX6000HE (каппа-геометрия, метод ω -сканирования без затвора), с использованием графитового монохроматизированного $CuK\alpha$ -излучения. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием растворов соединений **6а–д** из смеси CH_2Cl_2 – петролейный эфир. Данные по интенсивности отражений получены и скорректированы с учетом поглощения рентгеновского излучения и разложения кристалла программой CrysAlisPro.⁸ Структуры расшифрованы прямым методом с использованием программы SHELXT⁹ и уточнены МНК в анизотропном (для атомов водорода – изотропном) полноматричном приближении по F^2 с использованием программы SHELXL-2018¹⁰ в пакете программ OLEX2.¹¹ Местоположение атома водорода вторичного амина найдено из разностной карты электронной плотности; положение этого атома водорода уточнено с помощью индивидуальных параметров

изотропного смещения. Все остальные атомы водорода помещены в идеальные расчетные положения и уточнены с использованием модели жестких сфер. Для молекулярной графики использованы программные пакеты SHELXTL и Mercury. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 2192486 (соединение **6а**), CCDC 2192554 (соединение **6б**), CCDC 2192555 (соединение **6с**), CCDC 2192581 (соединение **6д**)).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР 1H и ^{13}C , а также спектры 1H – ^{13}C HMBC соединений **5а–д** и **6а–д**, кристаллографические данные соединений **6а–д** и подробные результаты квантово-химических расчетов, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Список литературы

1. Komkov, A. V.; Kozlov, M. A.; Nasyrova, D. I.; Dmitrenok, A. S.; Zavarzin, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, *58*, 15.
2. Komkov, A. V.; Voronkova, V. A.; Shashkov, A. S.; Dorokhov, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 332.
3. Komkov, A. V.; Kozlov, M. A.; Present, M. A.; Dmitrenok, A. S.; Kolotyorkina, N. G.; Minyaev, M. E.; Zavarzin, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, *58*, 243.
4. Komkov, A. V.; Sakharov, A. M.; Bogdanov, V. S.; Dorokhov, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 1278.
5. Komkov, A. V.; Kozlov, M. A.; Dmitrenok, A. S.; Kolotyorkina, N. G.; Minyaev, M. E.; Zavarzin, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 787.
6. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian Inc.: Wallingford, 2016.
7. (a) Wolinski, K.; Hilton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251. (b) Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497.
8. *CrysAlisPro, Version 1.171.41.106a*; Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
9. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3.
10. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3.
11. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.