

Р. Р. Хайруллина (к.х.н., н.с.), Т. В. Тюмкина (к.х.н., с.н.с.), В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав.лаб.)

ГЛИКОЛЬУРИЛ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ГИДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория гетероатомных соединений
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: vnirara@mail.ru

R. R. Khairullina, T. V. Tyumkina, V. R. Akhmetova

GLYCOLURIL IN THE REACTION OF CATALYTIC AMINOMETHYLATION WITH FORMALDEHYDE AND ARYLCARBOXYLIC ACIDS HYDRAZIDES

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UfRC of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: vnirara@mail.ru

Впервые осуществлен синтез труднодоступных 2,6-амидзамещенных-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексаазаациклопента-[def]флуорен-4,8-дионов и N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)тризамещенных амидов кислот трехкомпонентной конденсацией гликольурила с формальдегидом и гидразидами арилкарбоновых кислот с участием в качестве катализатора $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: 2,6-амидзамещенные-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексаазаациклопента-[def]флуорен-4,8-дионы; аминометилирование; гидразиды арилкарбоновых кислот; гликольурил; катализ; 1,3,5-триазианы.

At the first time, the synthesis of hard to obtainable 2,6-amide-substituted hexahydro-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazacyclopenta-[def]fluorene-4,8-diones and N,N',N''-(1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)trisubstituted acid amides by three-component condensation of glycoluril with formaldehyde and arylcarboxylic acid hydrazides using $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as catalysts.

Key words: aminomethylation, 2,6-amide-substituted hexahydro-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazacyclopenta-[def]fluorene-4,8-diones; arylcarboxylic acid hydrazides; catalysis; glycoluril; 1,3,5-triazinanes.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель».

The work was carried out in accordance with the research plans of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UfRC of the RAS [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] using the equipment of the Regional Center for Collective Use «Agidel».

Гликольурил является бициклической бисмочевинной и используется как NH-бифункциональный мономер в синтезе краун-эфиров, кукурбитурилов, которые способствуют увеличению растворимости и биодоступности лекарств¹⁻³, обладают флуоресцентными свойствами⁴. Также хорошо известна N-функционализация гликольурила алкил и арилзаместителями в синтезе различных классов азотгетероциклов⁵⁻⁷. Стоит также отметить, что производные гликольурила применяются как удобрения пролонгированного действия⁸.

Производные гидразидов и амидов кислот находят применение в качестве антибиотиков, противотуберкулезных, диуретических агентов⁹,

экстрагентов, сорбентов, флото- и аналитических реагентов¹⁰, а также являются фунгицидами в отношении *Candida spp.*¹¹.

Согласно вышесказанному, гликольурил и гидразиды карбоновых кислот являются перспективными для конструирования новых материалов с широким спектром свойств на их основе.

Ранее нами было показано, что карбамиды вступают в реакцию с гидразидами и бис(N,N-диметиламином)метаном с получением N-(4-оксо(-тио)-1,3,5-триазиан-1-ил)ариламидов¹², а гликольурил подвергается циклоаминометилированию N,N-бис(метоксиметил)-N-алкиламинами, давая 2,6-диалкил-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексаазаациклопента-[def]-флуорен-4,8-дионы¹³ с участием $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора.

Дата поступления 05.06.24

С целью синтеза труднодоступных тетрациклических 2,6-диамидзамещенных-гексагидро-1Н, 5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дионов нами изучена внутримолекулярная гетероциклизация гликольбурила с параформальдегидом и гидразидами арилкарбоновых кислот.

Материалы и методы исследования

Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (рабочие чистоты 400.13 и 100.62 МГц). В качестве растворителя использовали DMCO-d_6 (δ_{C} 39.50 м.д., δ_{H} 2.50 м.д.). Масс-спектры соединений **1а-в** и **2а-в** получены на спектрометре MALDI-TOF Autoflex III (Bruker, Germany), в качестве матриц использовали α -циано-4-гидроксикоричную и 2,5-дигидробензойную кислоты [пробу готовили «методом высушенной капли» в хлороформе, 1:10. Температуры плавления измеряли на приборе РНМК 80/2617. Индивидуальные вещества выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле марки КСК (50–160 мкм).

Каталитическое аминометилирование гидразидов карбоновых кислот с помощью формальдегида и гликольбурила. Общая методика. 20 Ммоль гидразида карбоновой кислоты в 2 мл хлороформа, 40 ммоль параформальдегида, 2 ммоль катализатора $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 ммоль гликольбурила в 10 мл метанола перемешивали 12 ч при температуре 80 °С. Из реакционной массы методом колоночной хроматографии на SiO_2 выделяли производные гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона **1а-в** и 1,3,5-триазины **2а-в**.

2,6-Ди(тиофен-3-карбоксамид)-гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дион (1а). Выход 0.12 г (25%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 170–178 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.77–4.79 (м, 8Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$), 5.70 (с, 2Н, $-\text{HC}-$); 7.13 (уш.с, 2Н, CH_{Ar}); 7.67–7.77 (м, 4Н, CH_{Ar}); 10.41 (с, 2Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 63.25 ($-\text{HC}-$), 66.45 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$), 128.12, 131.79, 134.66 (CH); 137.81 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 157.92 ($-\text{C}(\text{O})-$); 161.75 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 497.108 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 497.079.

2,6-Ди(фуран-3-карбоксамид)-гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дион (1б). Выход 0.07 г (16%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 158–162 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.74–4.78 (м, 8Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$), 5.47 (уш.с, 2Н, $-\text{HC}-$); 6.65 (уш.с, 2Н, CH_{Ar}); 7.16 (уш.с, 2Н, CH_{Ar}); 7.79 (уш.с,

2Н, CH_{Ar}); 10.59 (уш.с, 2Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 62.74 ($-\text{HC}-$), 66.28 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$), 112.39, 115.26 (CH); 146.19 (CH); 146.36 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 157.37 ($-\text{C}(\text{O})-$); 158.07 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 465.217 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 465.125.

2,6-Ди(4-метоксибензамид)-гексагидро-1Н,5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дион (1в). Выход 0.06 г (12%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 164–170 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 3.61 (уш.с, 6Н, $-\text{CH}_3\text{O}-$); 4.59 и 4.82 (оба уш.с, 8Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$), 5.58 (уш.с, 2Н, $-\text{HC}-$); 6.95 (д, 4Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 7.30 (уш.с, 2Н, NH); 7.65 (д, 4Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 55.47 ($\text{CH}_3\text{O}-$); 63.22 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$), 69.91 ($-\text{HC}-$), 113.66 (CH); 126.05 ($\text{C}-\text{OCH}_3$); 129.91 (CH); 139.37 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 157.85 ($-\text{C}(\text{O})-$); 162.03 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 545.097 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 545.187.

N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триизоникотинамид (2а). Выход 0.21 г (47%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 149–152 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.18 (с, 6Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$); 7.65 (д, 6Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.67 (д, 6Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 10.69 (с, 3Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 73.40 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$); 121.85 (CH); 140.59 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 150.61 (CH); 164.53 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 470.2249 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 470.1665.

N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триникотинамид (2б). Выход 0.25 г (56%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 134–138 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.18 (с, 6Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$); 7.48 (т, 3Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.11 (д, 3Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.69 (д, 3Н, CH_{Ar} , $^3J = 8.0$); 8.89 (с, 3Н, CH_{Ar}); 10.60 (с, 3Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 73.71 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$); 124.17 (CH); 129.16 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 135.79, 148.62, 152.64 (CH); 164.71 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 470.2067 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 470.1665.

N,N',N''-(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)-трис(3-метоксибензамид) (2в). Выход 0.18 г (34%), аморфный порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 94–98 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 3.71 (с, 9Н, $\text{CH}_3\text{O}-$); 4.12 (с, 6Н, $-\text{NCH}_2\text{N}-$); 7.08–7.11 (м, 3Н, CH_{Ar}); 7.26 (с, 3Н, CH_{Ar}); 7.31–7.35 (м, 6Н, CH_{Ar}); 10.45 (с, 3Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , δ , м.д.): 55.60 ($\text{CH}_3\text{O}-$); 73.79 ($-\text{NCH}_2\text{N}-$); 112.68, 118.30, 120.02, 130.20 (CH); 134.56 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$); 159.56 ($-\text{C}-\text{OCH}_3$); 166.11 ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Масс-спектр: найдено: m/z 557.335 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$, 557.213.

Результаты и их обсуждение

В развитие каталитических подходов селективного синтеза замещенных и конденсированных с гликольурилом 1,3,5-триазианов, перспективных в качестве синтонов для получения противоопухолевых агентов ^{14, 15}, пестицидов ¹⁶, биопротекторов топлив и смазочных масел ¹⁷, нами изучена трехкомпонентная конденсация гликольурила с формальдегидом и гидразидами кислот в присутствии катализаторов на основе *d*- и *f*-элементов. Выбор катализаторов обусловлен их активностью в реакциях аминотилирования и тиометилирования по подвижным атомам водорода первичной и вторичной аминогруппы ^{18, 19}.

На примере реакции тиофен-3-карбогидразида с гликольурилом и параформальдегидом установили, что в условиях $(RC(O)NHNH_2 : CH_2O : \text{гликольурил} : [Kat] = 20:40:10:1, 80^\circ C, \text{растворитель } CHCl_3\text{-MeOH}, 12 \text{ ч})$ с участием в качестве катализатора $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ наблюдается образование 2,6-ди(тиофен-3-карбоксамид)-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона (**1a**) с выходом 25% (схема 1). Использование в качестве катализатора солей на основе *s*-, *d*- и *f*-элементов: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (21%), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (20%), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (7%), $RbNO_3$ (5%) не привело к увеличению выхода целевого продукта. В отсутствие катализатора реакция не проходит.

Фуран-3-карбогидразид и 4-метоксибензгидразид в разработанных условиях приводят к образованию 2,6-ди(фуран-3-карбоксамид)-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона (**1b**) и 2,6-ди(4-метоксибензамид)-гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,

8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-диона (**1в**) с выходами 16 и 12 % соответственно.

Гидразиды изоникотиновой, никотиновой и 3-метоксибензойной кислот в разработанных условиях $(RC(O)NHNH_2 : CH_2O : \text{гликольурил} : [Kat] = 20:40:10:1, 80^\circ C, \text{растворитель } CHCl_3\text{-MeOH}, 12 \text{ ч})$ с участием в качестве катализатора $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ не вступили в реакцию с гликольурилом, давая исключительно N,N',N'' -(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триизоникотинамид (**2a**), N,N',N'' -(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)триникотинамид (**2б**) и N,N',N'' -(1,3,5-триазиан-1,3,5-триил)-трис(3-метоксибензамид) (**2в**) с выходами 30, 32 и 22 % соответственно. Очевидно, это обусловлено большей реакционной способностью аминогрупп гидразидов изоникотиновой, никотиновой и 3-метоксибензойной кислот по сравнению с гликольурилом.

При проведении аминотилирования в присутствии $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в качестве катализатора выход **2a**, **2б** и **2в** составил 47, 56 и 34 % соответственно.

Строение соединений **1a-в** и **2a-в** доказано на основании ЯМР 1H , ^{13}C , масс-спектральных данных.

В спектрах ЯМР ^{13}C 2,6-ди(амидзамещенных) гексагидро-1H,5H-2,3a,4a,6,7a,8a-гексааза-циклопента[def]-флуорен-4,8-дионов для тетрациклического каркаса молекулы наблюдаются характеристичные сигналы метиновых $\delta_C(CH)$: ~63–69 м.д. и метиленовых $\delta_C(-NCH_2N-)$: ~63–66 м.д. (δ_H ~4.59–4.82 м.д.) групп, а также карбонильной группы при $\delta_C(-C=O)$ ~157 м.д. соответственно.

В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C новых симм-1,3,5-триазианов **2a-в** метиленовые атомы углерода и

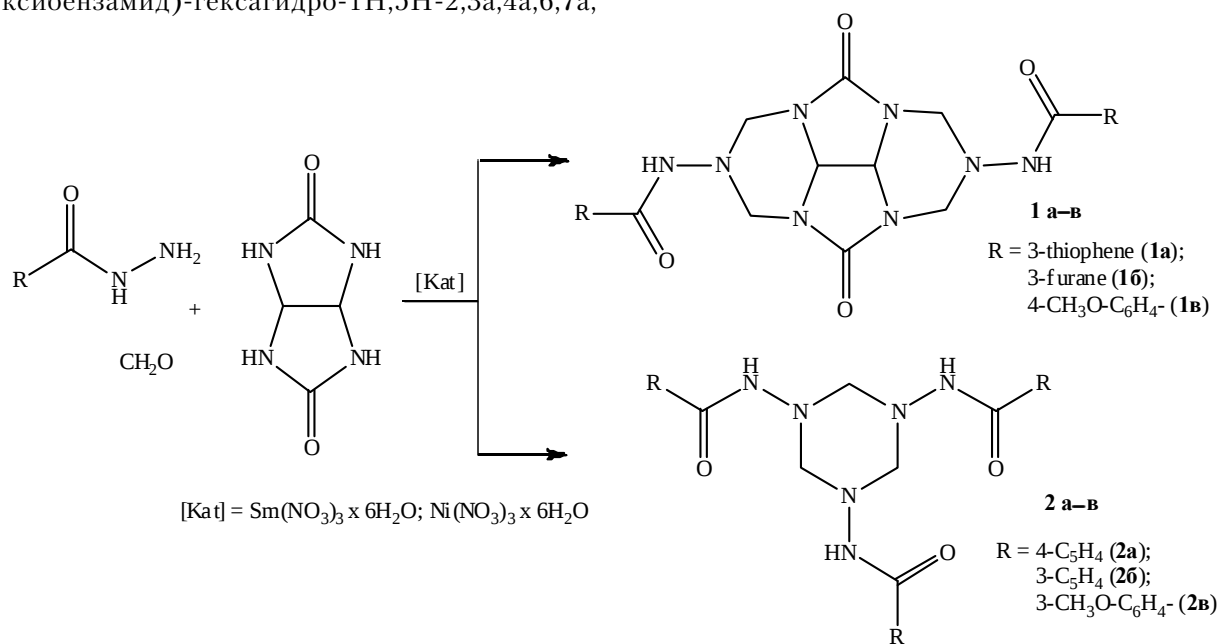


Схема 1

водорода резонируют в виде синглетов при δ_C (-NCH₂N-): ~73 м.д. (δ_H 4.12–4.18 м.д.).

Таким образом, трехкомпонентная конденсация гликольурила с формальдегидом и тиофен-(фуран)-3-карбогидразидом и 4-метоксибензгидразидом в присутствии SmCl₃·6H₂O в качестве катализатора приводит к формированию труднодоступных 2,6-амидзамещенных гексагидро-1Н,

5Н-2,3а,4а,6,7а,8а-гексаазациклопента-[def]флуорен-4,8-дионов с невысокими выходами, тогда как гидразиды изоникотиновой, никотиновой и 3-метоксибензойной кислот подвергаются циклотримеризации с образованием исключительно N,N',N''-(1,3,5-триазинан-1,3,5-триил)тризамещенных амидов кислот.

Литература

1. Karcher S., Kornmuller A., Jekel M. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes // *Wat. Res.*– 2001.– V.35, №14.– Pp.3309-3316.
2. Ma D., Hettiarachchi G., Nguyen D., Zhang B., Wittenberg J. B., Zavalij P. Y., Briken V., Isaacs L. Acyclic cucurbit[n]uril molecular containers enhance the solubility and bioactivity of poorly soluble pharmaceuticals // *Nat. Chem.*– 2012.– V.4.– Pp.503-510.
3. Wego A., Jansen K., Buschmann H.-J., Schollmeyer E., Dopp D. Synthesis Of Cucurbit[5]Uril-Spermine-[2]Rotaxanes // *J. Incl. Phen. Macr. Chem.*– 2002.– V.43.– Pp.201-205.
4. Lucas D., Minami T., Iannuzzi G., Cao L., Wittenberg J. B., Anzenbacher Jr. P., Isaacs L. Templated Synthesis Of Glycoluril Hexamer And Monofunctionalized Cucurbit[6]Uril Derivatives // *JACS.*– 2011.– T.133.– Pp.17966-17976.
5. Kravchenko A.N., Sigachev A.S., Maksareva E.Yu., Gazieva G.A., Trunova N.S., Lozhkina B.V., Pivina T.S., Ilyin M.M., Lyssenko K.A., Nelyubina Yu.V., Davankov V.A., Lebedeva O.V., Makhova N.N., Tartakovsky V.A. Synthesis of new chiral mono-, di-, tri-, and tetraalkylglycolurils // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*– 2005.– V.54, №3.– Pp.691-704.
6. Kravchenko A. N., Chikunov I. E., Lyssenko K. A., Baranov V. V. Glycolurils in α -ureido- and α -aminoalkylation reactions. 3. N-(hydroxymethyl)glycolurils in reactions with aliphatic amines and amino acids // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.*– 2014.– V.50, №9.– Pp.1322-1331.
7. Sal'keeva L.K., Roschenthaler G.-V., Bakibaev A. A., Voiticek P., Shibaeva A.K., Taishibekova E.K., Zhortarova A.A., Sugralin L.M. Synthesis and study of new nitrogen-containing heterocycles based on glycoluril derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.*– 2015.– V.85, №1.– Pp.88-91.
8. Shimizu T. Glycoluril as a slow release nitrogen fertilizer // *Soil Science and Plant Nutrition.*– 1987.– V.33, Is.2.– Pp.291-298.
9. Машковский М.Д. Лекарственные средства.– М.: Новая волна, 2008.– 1206 с.
10. Буслаева М.Т., Громов С.П., Сидоренко Н.И. Комплексообразование палладия (II) с макрогетероциклическими лигандами // *Российский химический журнал.*– 2006.– Т.50, №4.– С.26-35.
11. Матисиак Дж., Малински З. Противогрибковая активность аналогов 2-(2,4-дигидроксифенил)-1,3,4-тиадиазола в отношении *Candida spp. in vitro* // *Биоорганическая химия.*– 2007.– №6.– С.640-647.

References

1. Karcher S., Kornmuller A., Jekel M. [Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes]. *Wat. Res.*, 2001, vol.35, no.14, pp.3309-3316.
2. Ma D., Hettiarachchi G., Nguyen D., Zhang B., Wittenberg J. B., Zavalij P. Y., Briken V., Isaacs L. [Acyclic cucurbit[n]uril molecular containers enhance the solubility and bioactivity of poorly soluble pharmaceuticals]. *Nat. Chem.*, 2012, vol.4, pp.503-510.
3. Wego A., Jansen K., Buschmann H.-J., Schollmeyer E., Dopp D. [Synthesis Of Cucurbit[5]Uril-Spermine-[2]Rotaxanes]. *J. Incl. Phen. Macr. Chem.*, 2002, vol.43, pp.201-205.
4. Lucas D., Minami T., Iannuzzi G., Cao L., Wittenberg J. B., Anzenbacher Jr. P., Isaacs L. [Templated Synthesis Of Glycoluril Hexamer And Monofunctionalized Cucurbit[6]Uril Derivatives]. *JACS*, 2011, vol.133, pp.17966-17976.
5. Kravchenko A.N., Sigachev A.S., Maksareva E.Yu., Gazieva G.A., Trunova N.S., Lozhkina B.V., Pivina T.S., Ilyin M.M., Lyssenko K.A., Nelyubina Yu.V., Davankov V.A., Lebedeva O.V., Makhova N.N., Tartakovsky V.A. [Synthesis of new chiral mono-, di-, tri-, and tetraalkylglycolurils]. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2005, vol.54, no.3, pp.691-704.
6. Kravchenko A. N., Chikunov I. E., Lyssenko K. A., Baranov V. V. [Glycolurils in α -ureido- and α -aminoalkylation reactions. 3. N-(hydroxymethyl)glycolurils in reactions with aliphatic amines and amino acids]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2014, vol.50, no.9, pp.1322-1331.
7. Sal'keeva L.K., Roschenthaler G.-V., Bakibaev A.A., Voiticek P., Shibaeva A.K., Taishibekova E.K., Zhortarova A.A., Sugralin L.M. [Synthesis and study of new nitrogen-containing heterocycles based on glycoluril derivatives]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol.85, no.1, pp.88-91.
8. Shimizu T. [Glycoluril as a slow release nitrogen fertilizer]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1987, vol.33, is.2, pp.291-298.
9. Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennyye sredstva* [Medicines]. Moscow, Novaya volna Publ., 2008, 1206 p.
10. Buslayeva M.T., Gromov S.P., Sidorenko N.I. *Kompleksoobrazovaniye palladiya (II) s makrogeterotsiklicheskimy ligandami* [Complexation of palladium (II) with macroheterocyclic ligands]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, vol.50, no.4, pp.26-35.
11. Matisiak Dzh., Malinski Z. *Protivogribkovaya aktivnost' analogov 2-(2,4-digidroksifenil)-1,3,4-tiadiazola v otnoshenii Candida spp. in vitro* [Antifungal activity of 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole analogues against *Candida spp. in vitro*]. *Bioorganicheskaya khimiya* [Bioorganic Chemistry], 2007, no.6, pp.640-647.

12. Hairullina R.R., Geniyatova A.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis of N-(4-oxo(thioxo)-1,3,5-triazinan-1-yl)arylamides using samarium-containing catalysts // *Chem. Heterocyclic Comp.* – 2014. – V.50, №5. – Pp.715-719.
13. Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic cycloaminomethylation of ureas and thioureas with N,N-bis(methoxymethyl)alkanamines // *Russ. J. Org. Chem.* – 2015. – V.51, №1. – Pp.116-120.
14. Movassaghi M., Siegel D. S., Han S. Total synthesis of all (–)-agelastatin alkaloids // *J. Royal Soc. Chem.* – 2010. – P.1.
15. Ambrosio M.D., Guerriero A., Debitus C., Ribes O., Pusset J., Leroy S., Pietra F. Agelastatin A, a new skeleton cytotoxic alkaloid of the oroidin family. Isolation from the axinellid sponge agelas dendromorpha of the coral sea // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1993. – Pp.1305-1306.
16. Горбатова О.Н., Жербеv А.В., Королева О.В. Триазиновые пестициды: структура, действие на живые организмы, процессы деградации // *Успехи биологической химии.* – 2006. – Т.46. – С.323-348.
17. Farzaliev V.M., Allakhverdiev M.A., Magerramov A.M., Shirinova N.A., Dzhavadova L.A., Rzaeva I.A., Khalilova A.Z., Aliev F.Yu. 3-Substituted thietanes as effective inhibitors of cumene oxidation // *Russ. J. App. Chem.* – 2001. – V.74, №1. – Pp.114-117.
18. Khairullina R.R., Akmanov B.F., Kunakova R.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic thiomethylation of carboxylic acid hydrazides // *Russ. Chem. Bull. In. Ed.* – V.62, №1. – Pp.98-103.
19. Khairullina R.R., Tyumkina T.V., Geniyatova A.R., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. Catalytic cycloaminomethylation of aminobenzamides with 1,3-bis[dimethylamino(methoxy)methyl]thiourea // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2019. – V.89, №3. Pp.378-384.
12. Hairullina R.R., Geniyatova A.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [Synthesis of N-(4-oxo(thioxo)-1,3,5-triazinan-1-yl)arylamides using samarium-containing catalysts]. *Chem. Heterocyclic Comp.*, 2014, vol.50, no.5, pp.715-719.
13. Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [Catalytic cycloaminomethylation of ureas and thioureas with N,N-bis(methoxymethyl)alkanamines]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, vol.51, no.1, pp.116-120.
14. Movassaghi M., Siegel D. S., Han S. [Total synthesis of all (–)-agelastatin alkaloids]. *J. Royal Soc. Chem.*, 2010, p.1.
15. Ambrosio M. D., Guerriero A., Debitus C., Ribes O., Pusset J., Leroy S., Pietra F. [Agelastatin A, a new skeleton cytotoxic alkaloid of the oroidin family. Isolation from the axinellid sponge agelas dendromorpha of the coral sea]. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, pp.1305-1306.
16. Gorbatova O.N., Zherbev A.V., Koroleva O.V. *Triazinovyye pestitsidy: struktura, deystviye na zhivyye organizmy, protsessy degradatsii* [Triazine pesticides: structure, effect on living organisms, degradation processes]. *Uspekhi biologicheskoy khimii* [Advances in Biological Chemistry], 2006, vol.46, pp.323-348.
17. Farzaliev V.M., Allakhverdiev M.A., Magerramov A.M., Shirinova N.A., Dzhavadova L.A., Rzaeva I.A., Khalilova A.Z., Aliev F.Yu. [3-Substituted thietanes as effective inhibitors of cumene oxidation]. *Russ. J. App. Chem.*, 2001, vol.74, no.1, pp.114-117.
18. Khairullina R.R., Akmanov B.F., Kunakova R.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [Catalytic thiomethylation of carboxylic acid hydrazides]. *Russ. Chem. Bull. In. Ed.*, vol.62, no.1, pp.98-103.
19. Khairullina R.R., Tyumkina T.V., Geniyatova A.R., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. [Catalytic cycloaminomethylation of aminobenzamides with 1,3-bis[dimethylamino(methoxy)methyl]thiourea]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol.89, no.3, pp.378-384.