

ЦИКЛОСУЛЬФЕНІЛЮВАННЯ 3-АЛІЛТІОГІДАНТОЇНУ

Л.М.Салієва, Н.Ю.Сливка, А.І.Васькевич*, М.В.Вовк**

Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки
43025, м. Луцьк, пр. Волі, 13. E-mail: lesya_nykytyuk@ukr.net

*Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

**Інститут органічної хімії НАН України

Ключові слова: 3-алілтїогідантоїн; арилсульфенілхлориди; перхлорати
2-арилсульфанілметилімідазотїазолонїю; 1,3-тїазолїдїни

Реакцію циклосульфенілювання 3-алілтїогідантоїну у високополярному нітрометані в присутності еквімолярної кількості літію перхлорату як допінг-добавки синтезовані нові конденсовані похідні – перхлорати 2-(арилсульфанілметил)-2,3,5,6-тетрагідроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-7-онїю. Їх структура надїйно доведена спектральними характеристиками. Зокрема, анелювання тетрагідротїазолонїєвого циклу підтверджується наявністю в спектрах ЯМР ¹H мультиплетних сигналів діастереотопних протонів метиленової групи в положенні С³ при 3,87-4,04 м.ч. та метинових протонів у положенні С² при 4,67-4,77 м.ч. Отримані солї тїазолонїю при дії водного розчину натрію ацетату при кімнатній температурі перетворені на відповідні вільні основи – 2-(арилсульфанілметил)-2,3-дїгідроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-5(6Н)-они. В їх ЯМР ¹H спектрах мультиплетні сигнали метинових протонів у положенні 2 зміщені у сильне поле на 0,4-0,5 м.ч. порівняно з вихідними субстратами. Перхлорати імідазотїазолонїю є лабільними до НН-нуклеофілів і при дії надлишку вторинного аміну (морфолїну або піперїдїну) спостерїгається розкриття амїдного зв'язку в імідазолїдиновому циклі, що приводить до утворення похідних тїазолїдїни з арилсульфанїльними фрагментами. Збереження тїазолїдинового ядра в процесї розкриття імідазольного циклу підтверджено спектральними характеристиками отриманих сполук. Зокрема, в ЯМР ¹H спектрах спостерїгаються характерні мультиплети метилових протонів у положенні 4 (2,98-3,34 м.ч.) та метинових протонів у положенні 5 (3,82-3,99 м.ч.), а в спектрах ЯМР ¹³C – сигнали атомів вуглецю відповідно в інтервалах 42-43 м.ч. (С⁴) та 51-52 (С⁵).

CYCLOSULFENYLATION OF 3-ALLYLTHIOHYDANTOIN

L.M.Saliyeva, N.Yu.Slyvka, A.I.Vas'kevych, M.V.Vovk

Key words: 3-allylthiohydantoin; arylsulfenyl chlorides; 2-arylsulfanylmethylimidazothiazolonium perchlorates; 1,3-thiazolidines

New fused derivatives – 2-(arylsulfanylmethyl)-2,3,5,6-tetrahydroimidazo[2,1-b][1,3]thiazol-7-onium perchlorates have been synthesized by the cyclosulfenylation reaction of 3-allylthiohydantoin in highly polar nitromethane in the presence of an equimolar amount of lithium perchlorate as "doping-additive". Their structures have been reliably proven by spectral characteristics. In particular, annelation of the tetrahydrothiazolonium cycle is confirmed by multiplet signals of diastereotopic protons of the CH₂-group in position C³ at 3.87-4.04 ppm and the CH-group in position C² at 4.67-4.77 ppm in ¹H NMR-spectra. The thiazolonium salts obtained were converted to the corresponding free bases – 2-(arylsulfanylmethyl)-2,3-dihydroimidazo[2,1-b][1,3]thiazole-5(6H)-ones by the interaction with the aqueous solution of sodium acetate at the room temperature. According in their ¹H NMR spectra, protons of CH-group in position 2 resonates in a stronger field (0.4-0.5 ppm) compared to the original substrates. Imidazothiazolonium perchlorates are labile to HN-nucleophiles, and under the action of the excess of the secondary amine (morpholine or piperidine) there is the disclosure of an amide bond in the imidazolidine cycle. It leads to formation of thiazolidine derivatives with arylsulfanyl fragments. Preservation of the thiazolidine nucleus in the process of opening the imidazole cycle has been confirmed by spectral characteristics of the compounds obtained.

ЦИКЛОСУЛЬФЕНИРОВАНИЕ 3-АЛЛИЛТИОГИДАНТОИНА

Л.М.Салиева, Н.Ю.Сливка, А.И.Васькевич, М.В.Вовк

Ключевые слова: 3-аллилтїогідантоїн; арилсульфенілхлориди; перхлорати 2-арилсульфанілметилімідазотїазолонїю; 1,3-тїазолїдїни

Реакцией циклосульфенирования 3-аллилтїогідантоїна в сильнополярном нїтрометане в присутствии еквімолярного количества лития перхлората как допінг-добавки синтезированы новые конденсированные производные – перхлораты 2-(арилсульфанїлметил)-2,3,5,6-тетрагідроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-7-онїя. Строение надежно подтверждено спектральными характеристиками. В частности, анелїрование тетрагідротїазолонїєвого цикла подтверждается присутствием в спектрах ЯМР ¹H мультиплетных сигналов діастереотопных протонов метиленовой группы в положении С³ при 3,87-4,04 м.д. и метиновых протонов в положении С² при 4,67-4,77 м.д. Полученные солї тїазолонїя при действии водного раствора натрия ацетата при комнатной температуре были преобразованы в соответствующие свободные основания – 2-(арилсульфанїлметил)-2,3-дїгідроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-5(6Н)-оны. В их ЯМР ¹H спектрах мультиплетные сигналы метиловых протонов в положении 2 смещены в сильное поле на 0,4-0,5 м.д. по сравнению с исходными субстратами. Перхлораты імідазотїазолонїя лабільны к НН-нуклеофілам, и при действии избытка вторичного аміна (морфолїна или піперїдїна) имеет место раскрытие амїдной связи в імідазолїдиновом цикле, что приводит к образованию производных тїазолїдїни с арилсульфанїльными фрагментами. Сохранение тїазолїдинового ядра в процессе раскрытия імідазольного циклу подтверждено спектральными характеристиками полученных соединений.

Відкрита в 70-х роках минулого століття реакція електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ) функціональних алкенільних та алкінільних сполук на теперішній час є потужним синтетичним інструментом для конструювання різноманітних типів гетероциклічних систем. Вона дає змогу вирішувати проблеми дизайну складних структур, серед них і аналогів природних сполук, досить зручним та препаративно доступним шляхом [1].

Раніше на низці алкеніл(алкініл)заміщених [2,3-*d*]піримідинонів [2-4], піразоло[3,4-*d*]піримідинонів [5,6], піридо[3,4-*d*]піримідинонів [7] та піразино[2,3-*d*]піримідинонів [8] були детально досліджені реакції ЕВЦ під дією галогенів, сірчаної та поліфосфорної кислот, а також арилсульфенілхлоридів, що дозволило розробити ефективні підходи до їх азоло- та азиноанельованих похідних.

Нещодавно ми показали, що циклізація 3-аліл-5-*R*-2-тіоксоімідазолідин-4-ону під дією бромиду та поліфосфорної кислоти є вельми продуктивною для одержання нових імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолів, у тому числі екзофункціоналізованих бромометильною групою [9]. З урахуванням того факту, що арилсульфенілхлориди суттєво відрізняються від перерахованих вище реагентів кращою селективністю, видавалось обґрунтованим вивчити викликану їх дією циклофункціоналізацію тіоксоімідазолідинонів. Варто також зазначити, що реакція циклосульфенілювання із подальшим відновлювальним видаленням сульфанільних груп [10-13] знаходить використання у методології синтезу аналогів природних та біоактивних сполук. Саме тому предметом поданого дослідження стала взаємодія доступного [14] 3-алілтїогідантоїну з арилсульфенілхлоридами.

Нами встановлено, що 3-алілтїогідантоїн (Заліл-2-тіоксоімідазолідин-4-он) **1** схильний реагувати з сульфенілхлоридами **2a-c** у високополярному нітротетані в присутності еквімолярної кількості літію перхлорату як так звані «допінг-добавки» [15] з утворенням циклічних продуктів солеподібної структури – перхлоратів 2-арилсульфанілметилімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолонію **3a-c**. Аналіз перебігу процесу методами ЯМР ^1H спектроскопії та хроматомас-спектрометрії показав, що в знайдений електрофільній циклізації ступінь конверсії 3-алілтїогідантоїну **1** не перевищує 85% і практично не зростає при використанні надлишкових кількостей сульфенілхлоридів **2a-c**. Не виключено, що причиною такого явища є конкурентний рівноважний процес розкриття циклу, який не дозволяє цілковито змістити реакцію в бік цільового продукту.

Будова перхлоратів імідазотіазолонію **3a-c** надійно доведена їх спектральними характеристи-

ками. Зокрема, анелювання тетрагідротіазолонієвого циклу підтверджується наявністю в спектрах ЯМР ^1H мультиплетних сигналів діастереотропних протонів метиленової групи в положенні C^3 при 3.87-4.04 м.ч., метинових протонів у положенні C^2 при 4.67-4.77 м.ч., які у випадку сполук **3a,b** накладаються з метиленовими протонами в положенні 6. Метиленові протони екзофункціональної арилсульфанілметильної групи прописуються мультиплетами в діапазоні 3.40-3.74 м.ч. У спектрах ЯМР ^{13}C сполук **3a-c** атоми C^2 фіксуються у вузькому інтервалі 55-56 м.ч., а атоми C^3 – при 45 м.ч.

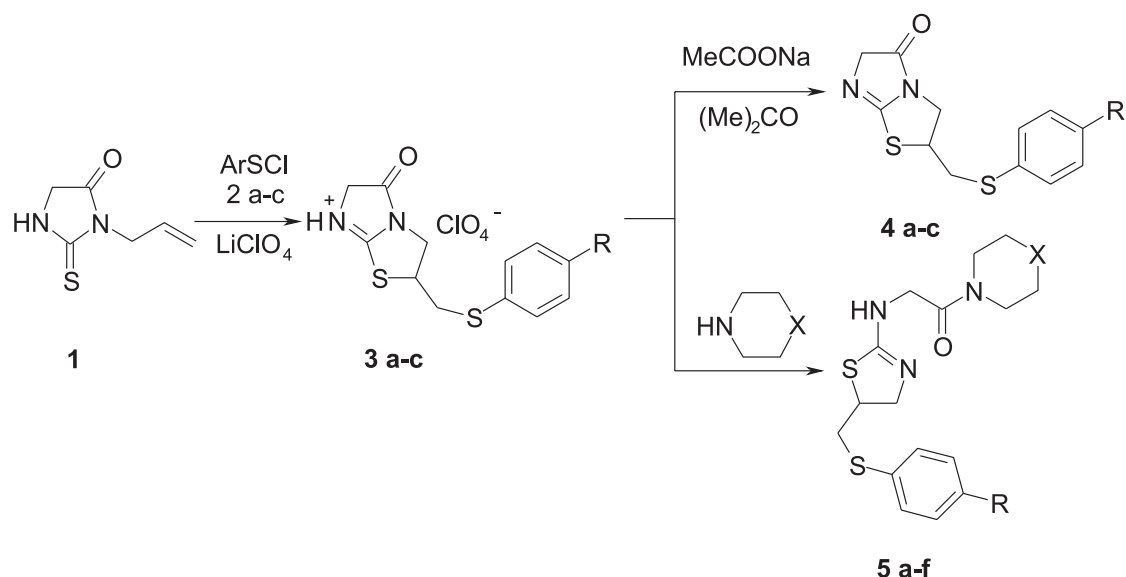
Солі **3a-c** при обробці насиченим розчином ацетату натрію в ацетоні вдається легко перетворити на вільні основи **4a-c** із виходами 77-95%. Характерно, що в їх спектрах ЯМР ^1H спостерігається сильнополярне зміщення мультиплетних сигналів метинових протонів у положенні 2 біциклічної системи на 0.4-0.5 м.ч., що свідчить про те, що протон у перхлоратах **3a-c**, найімовірніше, локалізований на імінієвому атомі N^7 .

У попередньому повідомленні [9] нами була виявлена здатність 2,3-дигідрімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазольної системи зазнавати розкриття імідазолідинового циклу під дією вторинних амінів. З метою розширення синтетичних меж знайденої реакції у такого роду перетворенні були опробовані перхлорати імідазотіазолонію **3a-c**. Знайдено, що при дії на них надлишку піперидину або морфоліну також спостерігається фрагментація імідазолідинового ядра, яка приводить до нових похідних тіазолідину з фармакоформними тіоуредними та арилсульфанільними фрагментами **5a-e**. Принагідно зазначимо, що виявлений варіант синтезу функціональних тіазолідинів суттєво доповнює відомі методи їх отримання: бромовання заміщених тіосечовин [16], конденсацію галогенопохідних ізотіоціанатів з амінами [17] та сульфенілциклізацію ненасичених тіосечовин [18] (схема).

Збереження в результаті розкриття біциклу тіазолідинового ядра сполук **5a-f** узгоджується з результатами вимірів ЯМР ^1H спектрів із характерними мультиплетами метиленових протонів у положенні 4 (2,98-3,34 м.ч.) та метинових протонів у положенні 5 (3,82-3,99 м.ч.), а також спектрів ЯМР ^{13}C із сигналами атомів вуглецю відповідно в областях 42-43 м.ч. (C^4) та 51-52 (C^5) (табл. 1-3).

Експериментальна частина

^1H -спектри сполук у таблетках KBr записані на приладі Bruker Vertes 70. Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C отримані на спектрометрі Varian VXR-400 (399,97 і 125,74 відповідно), внутрішній стандарт – ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі Agilent 1100/DAD/HSD/VLG119562.



2-4, Ar = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-NO₂C₆H₄ (c); 5, X = CH₂, Ar = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-NO₂C₆H₄ (c); X = O, Ar = Ph (d), 4-MeC₆H₄ (e), 4-NO₂C₆H₄ (f).

Схема

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення, мас-спектри та результати елементного аналізу синтезованих сполук **3a-в**, **4a-в**, **5a-е**

Сполука	Вихід, %	Т. пл., °C	[M+1] ⁺	Знайдено, %			Формула	Розраховано, %		
				C	H	N		C	H	N
3a	66	127-129	265	39,53	3,56	7,65	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₅ S ₂	39,50	3,60	7,68
3b	53	154-156	279	41,20	3,96	7,42	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₂ O ₅ S ₂	41,21	4,00	7,40
3c	61	161-163	310	35,20	2,95	10,22	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₃ O ₇ S ₂	35,17	2,96	10,26
4a	85	Масло	265	54,50	4,55	10,62	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OS ₂	54,52	4,58	10,60
4b	95	Масло	279	56,11	5,11	10,02	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OS ₂	56,09	5,07	10,06
4c	77	173-175	310	46,60	3,55	13,59	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃ S ₂	46,59	3,58	13,58
5a	90	Масло	350	58,46	6,65	11,98	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ OS ₂	58,42	6,63	12,02
5b	63	Масло	364	59,49	6,90	11,57	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ OS ₂	59,47	6,93	11,56
5c	57	Масло	395	51,73	5,64	14,23	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₃ S ₂	51,76	5,62	14,20
5d	53	Масло	352	54,65	6,06	11,92	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ S ₂	54,67	6,02	11,95
5e	85	Масло	366	55,88	6,35	11,45	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₂ S ₂	55,86	6,34	11,50
5f	63	Масло	397	48,45	5,10	14,16	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂	48,47	5,08	14,13

Таблиця 2

Дані спектрів ІЧ та ЯМР ¹H сполук **3a-в**, **4a-в**, **5a-е**

Сполука	ІЧ-спектр, KBr, ν, см ⁻¹	ЯМР ¹ H спектр, δ, м.ч.
1	2	3
3a	686, 621 (C-S), 1099, 1063 (C-N), 1444 (CH ₂), 1483 (C=N), 1601 (Ar), 1766 (C=O), 2943 (CH), 3300 (NH)	3,48-3,61 м (2H, CH ₂ SAr), 3,91-4,04 м (2H, NCH ₂), 4,69 ушир. с (3H, NCH ₂ +CH), 7,27-7,44 м (5H _{аром.})
3b	698, 622 (C-S), 1188, 1090 (C-N), 1316 (CH ₃), 1436 (CH ₂), 1488 (C=N), 1599 (Ar), 1767 (C=O), 2854, 2938 (CH), 3304 (NH)	2,28 с (3H, CH ₃), 3,40-3,54 м (2H, CH ₂ SAr), 3,87-3,89 м (1H, NCH ₂), 3,98-4,02 м (1H, NCH ₂), 4,67 с (3H, NCH ₂ +CH), 7,18 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 7,36 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)
3c	681, 623 (C-S), 1190, 1088 (C-N), 1339 (NO ₂), 1451 (CH ₂), 1484 (C=N), 1596 (Ar), 1767 (C=O), 2941 (CH), 3300 (NH)	3,70-3,74 м (2H, CH ₂ SAr), 3,90-3,93 м (1H, NCH ₂), 3,97-4,01 м (1H, NCH ₂), 4,64 с (2H, NCH ₂), 4,75-4,77 м (1H, CH), 7,66 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 8,15 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)

Продовження табл. 2

1	2	3
4a	688, 645 (C-S), 1160, 1078 (C-N), 1436 (CH ₂), 1474 (C=N), 1584 (Ar), 1710 (C=O), 2922 (CH)	3,15-3,21 м (1H, CH ₂ SAr), 3,27-3,32 м (1H, CH ₂ SAr), 3,78-3,87 м (2H, NCH ₂), 4,18-4,19 м (1H, CH), 4,43 с (2H, NCH ₂), 7,32-7,39 м (5H _{аром.})
4b	695, 644 (C-S), 1164, 1084 (C-N), 1332 (CH ₂), 1447 (CH ₂), 1488 (C=N), 1590 (Ar), 1713 (C=O), 2919 (CH)	2,36 с (3H, CH ₃), 3,11-3,19 м (1H, CH ₂ SAr), 3,23-3,29 м (1H, CH ₂ SAr), 3,74-3,78 м (2H, NCH ₂), 4,14-4,21 м (1H, CH), 4,44 с (2H, NCH ₂), 7,17 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 7,34 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)
4c	665, 646 (C-S), 1111, 1089 (C-N), 1372 (NO ₂), 1474 (CH ₂), 1502 (C=N), 1604 (Ar), 1725 (C=O), 2900 (CH)	3,31-3,37 м (1H, CH ₂ SAr), 3,44-3,49 м (1H, CH ₂ SAr), 3,81-3,86 м (2H, NCH ₂), 4,23-4,26 м (1H, CH), 4,44 с (2H, NCH ₂), 7,40 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 8,17 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)
5a	690, 622 (C-S), 1104, 1024 (C-N), 1436 (Ar), 1611 (C=O), 2853 (CH ₂), 2932 (CH)	1,51-1,53 м (4H _{ніпер.}), 1,61-1,63 м (4H _{ніпер.}), 2,87 с (1H, NH), 3,06-3,11 м (2H _{ніпер.}), 3,28-3,31 м (2H, NCH ₂), 3,50-3,54 м (2H, CH ₂ SAr), 3,88-3,96 м (1H, CH), 4,07 с (2H, NCH ₂), 7,19-7,35 м (5H _{аром.})
5b	621 (C-S), 1086 (C-N), 1359 (CH ₃), 1442 (Ar), 1613 (C=O), 2856 (CH ₂), 2937 (CH)	1,55-1,57 м (4H _{ніпер.}), 1,64-1,67 м (4H _{ніпер.}), 2,33 с (3H, CH ₃), 2,95 с (1H, NH), 3,08-3,12 м (2H _{ніпер.}), 3,28-3,32 м (2H, NCH ₂), 3,57-3,60 м (2H, CH ₂ SAr), 3,95-3,99 м (1H, CH), 4,13 с (2H, NCH ₂), 7,12 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 7,29 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)
5c	682, 622 (C-S), 1085, 1014 (C-N), 1331 (NO ₂), 1508 (Ar), 1617 (C=O), 2853 (CH ₂), 2961 (CH)	1,57-1,65 м (8H _{ніпер.}), 2,83 с (1H, NH), 3,23-3,26 м (2H _{ніпер.}), 3,27-3,34 м (2H, NCH ₂), 3,58-3,61 м (CH ₂ SAr), 3,99-4,12 м (3H, NCH ₂ +CH), 7,36 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 8,15 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)
5d	690 (C-S), 1032 (C-N), 1109 (C-O-C), 1434 (Ar), 1614 (C=O), 2855 (CH ₂), 2916 (CH)	2,83 с (1H, NH), 2,98-3,00 м (2H, NCH ₂), 3,35-3,38 м (2H, CH ₂ SAr), 3,65-3,67 м (8H _{морф.}), 3,81-3,90 м (1H, CH), 4,12 с (2H, NCH ₂), 7,22-7,34 м (5H _{аром.})
5e	642 (C-S), 1035 (C-N), 1110 (C-O-C), 1361 (CH ₃), 1490 (Ar), 1613 (C=O), 2854 (CH ₂), 2914 (CH)	2,30 с (3H, CH ₃), 2,89 с (1H, NH), 3,01-3,05 м (2H, NCH ₂), 3,37-3,39 м (2H, CH ₂ SAr), 3,62-3,67 м (8H _{морф.}), 3,85-3,94 м (1H, CH), 4,09 с (2H, NCH ₂), 7,08 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 7,25 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)
5f	622 (C-S), 1033 (C-N), 1110 (C-O-C), 1330 (NO ₂), 1506 (Ar), 1616 (C=O), 2852 (CH ₂), 2918 (CH)	2,98 с (1H, NH), 3,23-3,27 м (2H, NCH ₂), 3,40-3,42 м (2H, CH ₂ SAr), 3,66-3,69 м (8H _{морф.}), 4,00-4,02 м (1H, CH), 4,14 с (2H, NCH ₂), 7,36 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц), 8,14 д (2H _{аром.} J 8,0 Гц)

Таблиця 3

Дані спектрів ЯМР ¹³C сполук **3a-c, 4a-c, 5a-f**

Сполука	ЯМР ¹ H спектри, δ, м.ч.
1	2
3a*	37,47 (CH ₂ SAr), 46,05 (C ³), 56,52 (C ²), 59,01 (C ⁶), 127,44 (C ⁴ _{аром.}), 129,87 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 129,96 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 134,09 (C ¹ _{аром.}), 169,55 (C ⁸), 177,27 (C=O).
3b*	20,93 (CH ₃), 37,67 (CH ₂ SAr), 45,55 (C ³), 56,63 (C ²), 58,52 (C ⁶), 130,10 (C ¹ _{аром.}), 130,32 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 130,37 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 136,86 (C ⁴ _{аром.}), 169,52 (C ⁸), 177,11 (C=O)
3c*	35,40 (CH ₂ SAr), 45,78 (C ³), 55,51 (C ²), 59,03 (C ⁶), 124,36 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 127,58 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 144,91 (C ¹ _{аром.}), 145,23 (C ⁴ _{аром.}), 169,57 (C ⁸), 177,46 (C=O).
4a	39,58 (CH ₂ SAr), 44,17 (C ³), 51,42 (C ²), 66,10 (C ⁶), 127,90 (C ⁴ _{аром.}), 129,51 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 131,45 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 133,08 (C ¹ _{аром.}), 167,44 (C ⁸), 176,10 (C=O)
4b	20,75 (CH ₃), 39,81 (CH ₂ SAr), 43,92 (C ³), 51,11 (C ²), 65,85 (C ⁶), 128,91 (C ¹ _{аром.}), 129,87 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 131,75 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 137,89 (C ⁴ _{аром.}), 167,26 (C ⁸), 175,86 (C=O)
4c*	36,27 (CH ₂ SAr), 44,41 (C ³), 51,81 (C ²), 66,22 (C ⁶), 124,45 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 127,59 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 145,46 (C ¹ _{аром.}), 145,82 (C ⁴ _{аром.}), 167,12 (C ⁸), 176,43 (C=O)
5a	24,25 (C ⁴ _{ніпер.}), 25,34, 25,68 (C ³ , C ⁵ _{ніпер.}), 26,06 (CH ₂ SAr), 43,11 (NCH ₂), 45,21, 46,42 (C ² , C ⁶ _{ніпер.}), 52,15 (C ⁵), 64,09 (C ⁴), 126,49 (C ⁴ _{аром.}), 128,85 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 130,11 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 134,77 (C ¹ _{аром.}), 165,87 (C ²), 165,87 (C=O)

1	2
5b*	21,00 (CH ₃), 22,55, 23,27 (C ⁴ _{пінер.}), 24,43 (CH ₂ SAr), 25,70, 26,32 (C ³ , C ⁵ _{пінер.}), 42,76 (NCH ₂), 44,61, 45,55 (C ² , C ⁶ _{пінер.}), 51,95 (C ⁵), 63,93 (C ⁴), 130,11 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 130,39 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 131,79 (C ¹ _{аром.}), 136,42 (C ⁴ _{аром.}), 158,82 (C ²), 167,10 (C=O)
5c	24,36 (CH ₂ SAr), 25,46, 26,19 (C ⁴ _{пінер.}), 37,42 (NCH ₂), 43,27 (C ³ , C ⁵ _{пінер.}), 45,30, 45,36 (C ² , C ⁶ _{пінер.}), 51,48 (C ⁵), 64,46 (C ⁴), 123,96 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 126,83 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 145,56 (C ¹ _{аром.}), 145,99 (C ⁴ _{аром.}), 159,14 (C ²), 165,90 (C=O)
5d*	38,41 (CH ₂ SAr), 42,07 (C ⁴), 44,91, 45,35 (NCH ₂ _{морф.}), 51,51 (C ⁵), 63,35 (NCH ₂), 66,03, 66,65 (CH ₂ O _{морф.}), 126,25 (C ⁴ _{аром.}), 128,76 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 129,27 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 135,24 (C ¹ _{аром.}), 158,97 (C ²), 167,35 (C=O)
5e	20,85 (CH ₃), 40,36 (CH ₂ SAr), 42,39 (C ⁴), 44,78, 45,38 (NCH ₂ _{морф.}), 52,05 (C ⁵), 63,56 (NCH ₂), 66,36, 66,72 (CH ₂ O _{морф.}), 129,81 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 130,91 (C ¹ _{аром.}), 131,54 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 137,27 (C ⁴ _{аром.}), 160,91 (C ²), 166,63 (C=O)
5f*	37,27 (CH ₂ SAr), 42,13 (C ⁴), 44,36, 45,05 (NCH ₂ _{морф.}), 51,48 (C ⁵), 64,06 (NCH ₂), 65,98, 66,45 (CH ₂ O _{морф.}), 123,98 (C ³ , C ⁵ _{аром.}), 126,82 (C ² , C ⁶ _{аром.}), 145,25 (C ¹ _{аром.}), 145,92 (C ⁴ _{аром.}), 158,94 (C ²), 166,62 (C=O)

Примітка: * – спектри сполук записані в DMSO-d₆.

3-Аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-он **1** синтезовано за методом [14].

Циклізація 3-алілтїогідантоїну під дією арилсульфенілхлоридів. До суспензії 0,30 г (1,92 ммоль) 3-алілтїогідантоїну **1** та 0,25 г (2,35 ммоль) літію перхлорату в 10 мл нітрометану додавали при перемішуванні розчин (2,33 ммоль) арилсульфенілхлориду **2a-c** в 5 мл нітрометану. Реакційну суміш перемішували при охолодженні впродовж 4 год, осад відфільтровували, фільтрат упарювали, залишок кристалізували з етилацетату.

2-(Арилсульфанілметил)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-он (4a-c). До розчину перхлорату **3a-c** (0,50 Моль) в 3 мл ацетону при перемішуванні додавали 2 мл ненасиченого водного розчину натрію ацетату. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі впродовж 5 год, органічний шар екстрагували дихлорометаном (2×10 мл), сушили Na₂SO₄ та випарювали.

Література

1. Gevaza Yu. I., Staninets V. I. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 2002, Vol. 68, pp.67-76.
2. Vas'kevych R. I., Khipak S. M., Staninets V. I., Zborovskii Yu. L., Chernega A. N. *Zhurnal organicheskoi khimiji – Russian journal of organic chemistry*, 2000, Vol. 36, pp.1091-1096.
3. Vas'kevych R. I., Khipak S. M., Staninets V. I., Zborovskii Yu. L., Nesterenko A. M., Pyrozhenko V. V. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 2000, Vol. 66, pp.47-52.
4. Vas'kevych R. I., Zborovskii Yu. L., Khipak S. M., Staninets V. I. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 2002, Vol. 68, pp.118-121.
5. Vas'kevych A. I., Bentya A. V., Staninets V. I. *Zhurnal organicheskoi khimiji – Russian journal of organic chemistry*, 2009, Vol. 45, pp.1848-1853.
6. Vas'kevych A. I., Bentya A. V., Staninets V. I., Vovk M. V. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 2012, Vol. 78, pp.104-109.
7. Dyachenko I. V., Vas'kevych R. I., Vovk M. V. *Zhurnal organicheskoi khimiji – Russian journal of organic chemistry*, 2014, Vol. 50, pp.270-277.
8. Dyachenko I. V., Vas'kevych R. I., Vas'kevych A. I., Shyshkina S. V., Vovk M. V. *Zhurnal organicheskoi khimiji – Russian journal of organic chemistry*, 2016, Vol.52, pp.745-752.
9. Saliyeva L. M., Slyvka N. Yu., Vas'kevych R. I., Vovk M. V. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 2016, Vol. 82, pp.64-70.
10. Ohsawa T., Ihara M., Fukumoto K., Kametani T. *J. Org. Chem.*, 1983, Vol. 48, pp.3644-3648.
11. Nicolaou K. C., Seitz S. P., Sipio W. J., Blount J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, Vol. 101, pp.3884-3893.
12. Françoise T., Grierson D. S., Husson H.-P. *Tetrahedron Lett.*, 1990, Vol. 31, pp.523-526.
13. Koriyama Y., Nozawa A., Hayakawa R. *Tetrahedron*, 2002, Vol. 58, pp.9621-9629.
14. Khodair A. I., Gesson J.-P., El-Ashry E.-S. H. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2004, Vol. 179, pp.2653-2665.
15. Zefirov N. S., Smit V. A., Bodrikov I. V., Krimer M. Z. *Doklady AN USSR*, 1978, Vol. 240, pp.858-861.
16. Fedoseev V. M., Evdokimov Yu. M. *Zhurnal obshchei khimiji – Russian Journal of General Chemistry*, 1964, Vol. 34, pp.1551-1556.
17. Khipak S. M., Smolanka I. V. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal – Ukrainian Chemical Journal*, 1971, Vol. 37, pp.94-95.
18. El-Samii Abd Z. K. *Monatshefte für Chemie*, 1995, Vol. 126, pp.609-614.

Надійшла до редакції 04.11.2016 р.

2-[(5-[(4-Арилсульфаніл)метил]-4,5-дигідро-1,3-тіазол-2-іл)аміно]-1-[морфолін(піперидин)-1-іл]етанони 5a-f. До 0,50 ммоль солі **3a-c** при перемішуванні та охолодженні до 5-10°C додавали 0,5 мл піперидину або морфоліну і залишали на 12 год. Надлишок аміну видаляли під вакуумом, залишок кристалізували з метанолу.

Висновки

1. Циклізацією 3-алілтїогідантоїну арилсульфенілхлоридами в присутності літію перхлорату отримані перхлорати 2-арилсульфанілметилімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолонію, які при дії насиченого розчину натрію ацетату кількісно перетворені на відповідні основи.

2. Взаємодія перхлоратів 2-арилсульфанілметилімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолонію з надлишком вторинного аміну приводить до утворення арилсульфаніловмісних похідних тіазолідину.