

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 нїтрометанї в присутності еквімолярної кількості лїтїю перхлорату як допїнг-добавки синтезованї новї конденсованї похіднї – перхлорати 2-(арилсульфанїлметил)-2,3,5,6-тетрагїдроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-7-онїю. Їх структура надїйно доведена спектральними характеристиками. Зокрема, анелювання тетрагїдротїазолонїєвого циклу пїдтверджується наявнїстю в спектрах ЯМР ¹H мультиплетних сигналїв дїастереотопних протонїв метїленової групи в положеннї С³ при 3,87-4,04 м.ч. та метїнових протонїв у положеннї С² при 4,67-4,77 м.ч. Отриманї солї тїазолонїю при дїї водного розчину натрїю ацетату при кїмнатнїй температурї перетворенї на вїдповїднї вільнї основи – 2-(арилсульфанїлметил)-2,3-дїгїдроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-5(6H)-онї. В їх ЯМР ¹H спектрах мультиплетнї сигнали метїнових протонїв у положеннї 2 змїщенї у сильне поле на 0,4-0,5 м.ч. порївняно з вїхїдними субстратами. Перхлорати їмідазотїазолонїю є лабїльними до HN-нуклеофїлїв ї при дїї надлишку вторинного аїну (морфолїну або пїперїдїну) спостерїгається розкриття амїдного зв'язку в їмідазолїдиновому циклї, що приводить до утворення похідних тїазолїдїни з арилсульфанїльними фрагментами. Збереження тїазолїдинового ядра в процесї розкриття їмідазольного циклу пїдтверджено спектральними характеристиками отриманих сполук. Зокрема, в ЯМР ¹H спектрах спостерїгаються характернї мультиплети метїленових протонїв у положеннї 4 (2,98-3,34 м.ч.) та метїнових протонїв у положеннї 5 (3,82-3,99 м.ч.), а в спектрах ЯМР ¹³C – сигнали атомїв вуглецю вїдповїдно в їнтервалах 42-43 м.ч. (C⁴) та 51-52 (C⁵).

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-аллїлтїогїдантоїн; арилсульфенїлхлорїды; перхлораты 2-арїлсульфанїлметїлїмідазотїазолонїя; 1,3-тїазолїдїны

Реакцией циклосульфенирования 3-аллїлтїогїдантоїна в сильнополярном нїтрометане в присутствии еквімолярного количества лїтїя перхлората как допїнг-добавки синтезованы новые конденсированные производные – перхлораты 2-(арїлсульфанїлметїл)-2,3,5,6-тетрагїдроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-7-онїя. Стрoение надежно подтверждено спектральными характеристиками. В частности, анелїрование тетрагїдротїазолонїєвого цикла пїдтверджується присутствїем в спектрах ЯМР ¹H мультиплетных сигналoв дїастереотопных протонов метїленовой группы в положеннї С³ при 3,87-4,04 м.д. и метїновых протонов в положеннї С² при 4,67-4,77 м.д. Полученные солї тїазолонїя при действии водного раствора натрїя ацетата при комнатной температурї были преобразованы в соответствующие свободные основания – 2-(арїлсульфанїлметїл)-2,3-дїгїдроїмідазо[2,1-б][1,3]тїазол-5(6H)-онї. В їх ЯМР ¹H спектрах мультиплетные сигналы метїнових протонoв в положеннї 2 смещены в сильное поле на 0,4-0,5 м.д. по сравнению с исходными субстратами. Перхлораты їмїдазотїазолонїя лабїльны к HN-нуклеофїлам, и при действии избытка вторичного аїна (морфолїна или пїперїдїна) имеет место раскрытие амїдной связи в їмїдазолїдиновом цикле, что приводит к образованию производных тїазолїдїна с арилсульфанїльными фрагментами. Сохранение тїазолїдинового ядра в процессе раскрытия їмїдазольного цикла пїдтверджено спектральными характеристиками полученных соединений.

Відкрита в 70-х роках минулого століття реакція електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ) функціональних алкєнільних 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 алкєніл(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 арилсульфєнілхлоридів, що дозволило розробити ефективні підходи до їх азоло- та азиноанєльованих похідних.

Нещодавно ми показали, що циклізація 3-аліл-5-*R*-2-тіоксоїмідазолідин-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 арилсульфєнілхлориди суттєво відрізняються від перерахованих вище реагентів кращою селективністю, видавалось обгрунтованим вивчити викликану їх дією циклофункціоналізацію тіоксоїмідазолідинонів. Варто також зазначити, що реакція циклосульфєнілювання із подальшим відновлювальним видаленням сульфєнільних 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 арилсульфєнілхлоридами.

Нами встановлено, що 3-алілтїогідантоїн (Заліл-2-тіоксоїмідазолідин-4-он) **1** схильний реагувати з сульфєнілхлоридами **2a-c** у високополярному нїтротетанї в присутності еквімолярної кількості літїю перхлорату як так звані «допінг-добавки» [15] з утворенням циклічних продуктів солеподібної структури – перхлоратів 2-арилсульфєнілметилімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолонїю **3a-c**. Аналіз перебігу процесу методами ЯМР ¹H спектроскопії та хроматомас-спектрометрії показав, що в знайдєній електрофільній циклізації ступінь конверсії 3-алілтїогідантоїну **1** не перевищує 85% і практично не зростає при використанні надлишкових кількостей сульфєнілхлоридів **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 імідазотїазолонїю **3a-c** надїйно доведена їх спектральними характеристи-

ками. Зокрема, анєлювання тетрагїдротїазолонїєвого циклу підтверджується наявністю в спектрах ЯМР ¹H мультиплетних сигналів діастереотропних протонів метиленової групи в положєнні С³ при 3.87-4.04 м.ч., метинових протонів у положєнні С² при 4.67-4.77 м.ч., які у випадку сполук **3a,b** накладаються з метиленовими протонами в положєнні 6. Метиленові протони екзофункціональної арилсульфєнілметильної групи прописуються мультиплетами в діапазонї 3.40-3.74 м.ч. У спектрах ЯМР ¹³C сполук **3a-c** атоми С² фіксуються у вузькому інтервалї 55-56 м.ч., а атоми С³ – при 45 м.ч.

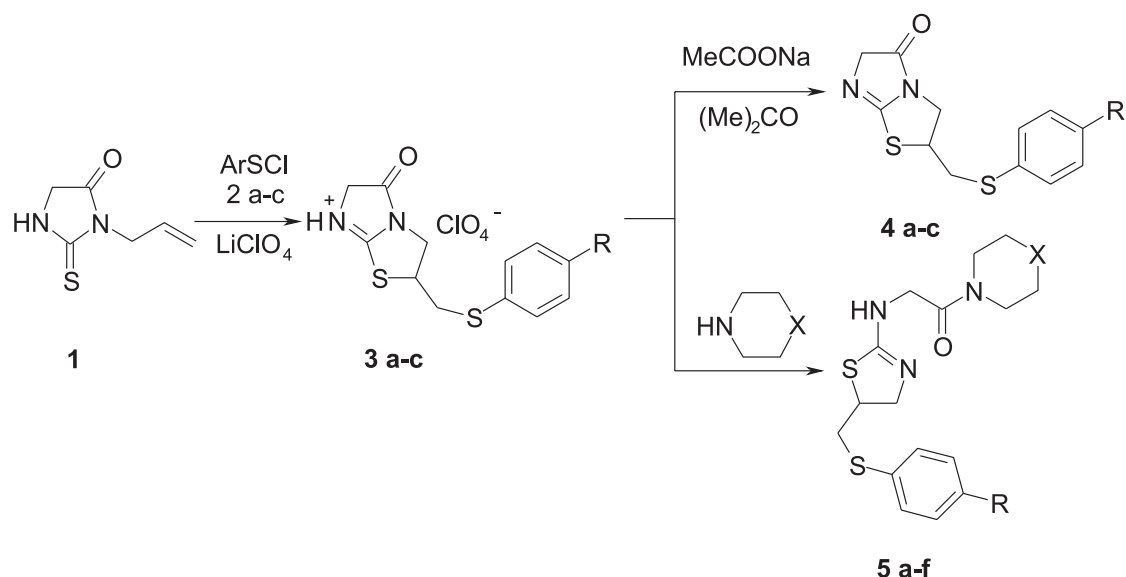
Солї **3a-c** при обробці насиченим розчином ацетату натрію в ацетонї вдається легко перетворити на вільні основи **4a-c** із виходами 77-95%. Характерно, що в їх спектрах ЯМР ¹H спостєрігається сильнопольне зміщення мультиплетних сигналів метинових протонів у положєнні 2 біциклїчної системи на 0.4-0.5 м.ч., що свідчить про те, що протон у перхлоратах **3a-c**, найімовірніше, локалізований на імінієвому атомї N⁷.

У попередньому повідомленні [9] нами була виявлена здатність 2,3-дигїдрїмідазо[2,1-*b*][1,3]тіазольної системи зазнавати розкриття імідазолїдинового циклу під дією вторинних амінів. З метою розширення синтетичних меж знайдєної реакції у такого роду перетворенні були опробованї перхлорати імідазотїазолонїю **3a-c**. Знайдєно, що при дії на них надлишку піперидину або морфолїну також спостєрігається фрагментація імідазолїдинового ядра, яка приводить до нових похідних тіазолїдину з фармакоформними тіоурєїдними та арилсульфєнільними фрагментами **5a-e**. Принагідно зазначимо, що виявлений варіант синтезу функціональних тіазолїдинів суттєво доповнює відомї методи їх отримання: бромовання заміщених тіосечовин [16], конденсацію галогєнопохідних ізотїоціанатів з амінами [17] та сульфєнілциклїзацію ненасичених тіосечовин [18] (схема).

Збереження в результатї розкриття біциклу тіазолїдинового ядра сполук **5a-f** узгоджується з результатами вимірїв ЯМР ¹H спектрів із характерними мультиплетами метиленових протонів у положєнні 4 (2,98-3,34 м.ч.) та метинових протонів у положєнні 5 (3,82-3,99 м.ч.), а також спектрів ЯМР ¹³C із сигналами атомів вуглецю відповідно в областях 42-43 м.ч. (С⁴) та 51-52 (С⁵) (табл. 1-3).

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук у таблетках KBr записанї на приладї Bruker Vertes 70. Спектри ЯМР ¹H та ¹³C отриманї на спектрометрї Varian VXR-400 (399,97 і 125,74 відповідно), внутрішній стандарт – TMS. Хроматомас-спектри одержанї на приладї 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. Francoise 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.