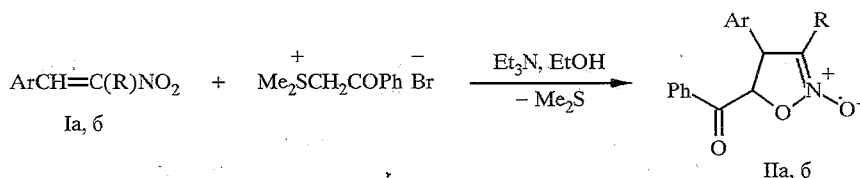


СИНТЕЗ ИЗОКСАЗОЛИН-N-ОКСИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФОНИЕВОГО ИЛИДА С α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ

Известно, что сульфониевые илиды типа $\text{Me}_2\text{S}^+\text{C}^-\text{HZ}$ ($\text{Z} = \text{COR}, \text{COOR}$) при взаимодействии с электронодефицитными алкенами образуют замещенные циклопропаны [1]. Нами впервые установлено, что в случае непредельных нитросоединений это правило нарушается и вместо 3-членных карбоциклов при этом получают 5-членные гетероциклы — изоксазолин-N-оксиды (для селениевых илидов, в отличие от сульфониевых, подобная реакция известна [2]).

Диметилсульфонийфенацилид $\text{Me}_2\text{S}^+\text{C}^-\text{HCOPh}$ (генерируемый в реакционной смеси обработкой диметилфенацисульфонийбромида триэтиламино) взаимодействует с непредельными нитросоединениями (Ia,б) с образованием изоксазолин-N-оксидов IIa,б соответственно:



a Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = COOEt; б Ar = Ph, R = Me

Соединение Ia реагирует с указанным илидом при 30...40 °С за 2 мин, а менее активное соединение Ib — за 30 мин, и выход продукта II вдвое ниже (в обоих случаях кристаллический продукт выпадает из реакционной смеси). Использование сульфониевых илидов, в отличие от менее доступных селениевых, не требует межфазного катализа, в несколько раз уменьшает время реакции и резко упрощает выделение продуктов (ср. [2]).

По данным спектроскопии ПМР, реакция протекает стереоселективно с образованием *транс*-изомера продукта II: для соединения IIa $J_{4,5} = 3,6$ Гц, для соединения IIб — 4,5 Гц (ср. [2, 3]).

Спектры ПМР снимали в (CD₃)₂CO, ИК спектры — в таблетках с КВг.

5-Бензоил-4-(3-нитрофенил)-3-этоксикарбонил-4,5-дигидроизоксазол-2-оксид (IIa). Выход 85%. $T_{\text{пл}}$ 135...136 °С. ИК спектр: 1730 (СО сл. эфир), 1700 (СО кетон), 1630 (C=N), 1535, 1355 см⁻¹ (NO₂). Спектр ПМР: 1,12 (3H, т, CH₃); 4,1...4,2 (2H, м, OCH₂); 5,45 (1H, д, $J = 3,6$ Гц, 4-H); 6,31 (1H, д, $J = 3,6$ Гц, 5-H); 7,60 (2H, т, H_{аром}); 7,70...7,90 (2H, м, H_{аром}); 8,00...8,10 (3H, м, H_{аром}); 8,20 (1H, д, H_{аром}); 8,29 (1H, с, H_{аром}). Найдено, %: С 59,22; Н 4,14; N 7,40. C₁₉H₁₆N₂O₇. Вычислено, %: С 59,37; Н 4,20; N 7,29.

5-Бензоил-3-метил-4-фенил-4,5-дигидроизоксазол-2-оксид (IIб). Выход 41%. $T_{\text{пл}}$ 124...125 °С. Лит. $T_{\text{пл}}$ 123...124 °С [2]. ИК спектр: 1705 (СО кетон), 1670 см⁻¹ (C=N). Спектр ПМР: 1,81 (3H, д, $J = 1,5$ Гц, CH₃); 4,90 (1H, м, 4-H); 5,89 (1H, д, $J = 4,5$ Гц, 5-H); 7,4...7,6 (7H, м, H_{аром}); 7,70 (2H, т, H_{аром}); 7,99 (2H, д, H_{аром}). Найдено, %: С 72,49; Н 5,52; N 5,17. C₁₇H₁₅NO₃. Вычислено, %: С 72,58; Н 5,38; N 4,98.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновская Л. А., Домбровский В. А., Хусид А. Х. // Циклопропаны с функциональными группами: синтез и применение. — М.: Наука, 1980.
2. Магдесиева Н. Н., Сергеева Т. А., Кянджецян Р. А. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 1980.
3. Kaji E., Zen S. // Chem. Pharm. Bull. — 1980. — Vol. 28. — P. 479.

А. В. Самет, А. М. Шестопапов, В. В. Семенов

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского, РАН, Москва 117913
ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1136

Поступило в редакцию 22.07.96