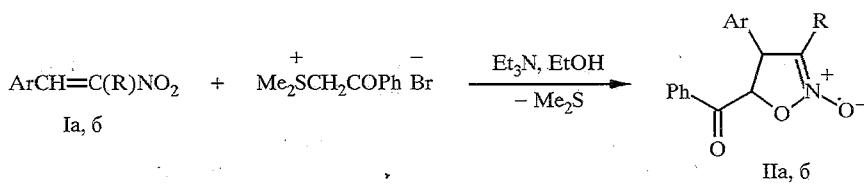


СИНТЕЗ ИЗОКСАЗОЛИН-N-ОКСИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФОНИЕВОГО ИЛИДА С α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ

Известно, что сульфониевые илиды типа $\text{Me}_2\text{S}^+\text{C}^-\text{HZ}$ ($\text{Z} = \text{COR}$, 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 получаются 5-членные гетероциклы — изоксазолин-N-оксиды (для селенониевых илидов, в отличие от сульфониевых, подобная реакция известна [2]).

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



а $\text{Ar} = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{COOEt}$; б $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Me}$

Соединение Ia реагирует с указанным илидом при $30\text{...}40$ $^{\circ}\text{C}$ 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 селенониевых, 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 IIb — 4,5 Гц (ср. [2, 3]).

Спектры ПМР снимали в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 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 $^{\circ}\text{C}$. ИК спектр: 1730 (СО сл. эфир), 1700 (СО кетон), 1630 (C=N), 1535, 1355 cm^{-1} (NO₂). Спектр ПМР: 1,12 (3Н, т, CH₃); 4,1...4,2 (2Н, м, OCH₂); 5,45 (1Н, д, $J = 3,6$ Гц, 4-Н); 6,31 (1Н, д, $J = 3,6$ Гц, 5-Н); 7,60 (2Н, т, Наром); 7,70...7,90 (2Н, м, Наром); 8,00...8,10 (3Н, м, Наром); 8,20 (1Н, д, Наром); 8,29 (1Н, с, Наром). Найдено, %: С 59,22; Н 4,14; Н 7,40. C₁₉H₁₆N₂O₇. Вычислено, %: С 59,37; Н 4,20; Н 7,29.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

А. В. Самет, А. М. Шестопалов, В. В. Семенов

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

Поступило в редакцию 22.07.96