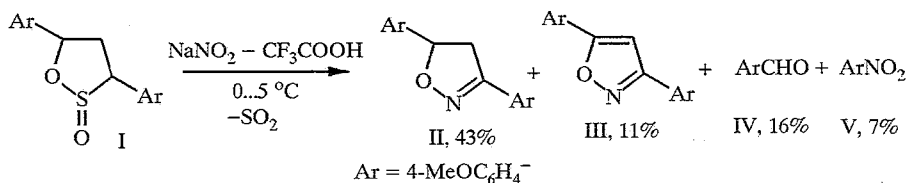


ПОВЕДЕНИЕ 3,5-БИС(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,2-ОКСАТИОЛАН-2-ОКСИДА В УСЛОВИЯХ НИТРОЗИРОВАНИЯ

1,2-Оксатиолан-2-оксиды (γ -сульфины) претерпевают раскрытие сульфитового цикла под действием нуклеофильных реагентов [1—4].

Нами впервые показано, что электрофильная атака нитрозоний-катионом γ -сульфина I в трифторуксусной кислоте приводит к его рециклизации с образованием соответствующего изоксазолина II и изоксазола III. Так, 3,5-бис(4-метоксифенил)-1,2-оксатиолан-2-оксид (I) легко взаимодействует с нитритом натрия в трифторуксусной кислоте, что приводит к образованию смеси 3,5-бис(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизоксазола (II), 3,5-бис(4-метоксифенил)изоксазола (III), анисового альдегида (IV), нитроанизола (V) и некоторого количества неидентифицированных продуктов деструкции гетероциклических соединений.



Реакцию проводят добавлением раствора 0,5 г (1,57 ммоль) сульфита I в 30 мл хлороформа к охлажденной до 0 °С смеси 0,33 г (4,8 ммоль) нитрита натрия в 8 мл трифторуксусной кислоты и перемешивают до прекращения выделения диоксида серы. Выливают смесь в воду, экстрагируют хлороформом, промывают 10% раствором бикарбоната натрия, водой и сушат хлористым кальцием. Спектры ЯМР регистрируют на спектрометре Varian VXR-400 в CDCl_3 . Состав реакционной смеси определяют по данным спектров ЯМР. Полученные соединения выделяют в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии (Silpearl, элюент петролейный эфир—эфир, 4 : 1).

3,5-Бис(4-метоксифенил)-4,5-дигидроизоксазол (II). $T_{\text{пл}}$ 138 °С (из спирта); по данным работы [5] $T_{\text{пл}}$ 138 °С, работы [6] — $T_{\text{пл}}$ 141...142 °С. Спектр ЯМР ^1H : 3,28 (1H, д, д, 4-H, $^2J = 16,6$, $^3J = 8,6$ Гц); 3,68 (1H, д, д, 4'-H, $^2J = 16,6$, $^3J = 10,7$ Гц); 3,79 (3H, с., CH_3O); 3,83 (3H, с., CH_3O); 5,64 (1H, д, д, 5-H, $^3J = 8,6$, $^3J = 10,7$ Гц); 6,90, 6,92, 7,32, 7,63 м. д. (8H, четыре д, H аром.). Спектр ЯМР ^{13}C аналогичен приведенному в работе [6]. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 43,04 (C(4)); 55,18, 55,23 (CH_3O); 82,11 (C(5)); 114,00, 114,05, 127,27, 128,13 (HC аром.); 122,06, 132,83 (C аром.); 155,71 (C(3)); 159,47, 160,96 м. д. (C аром.).

3,5-Бис(4-метоксифенил)изоксазол (III). $T_{\text{пл}}$ 163 °С (из спирта), по данным работы [6] $T_{\text{пл}}$ 176...177 °С, работы [7] $T_{\text{пл}}$ 163...164 °С. Спектр ЯМР ^1H : 3,85 (3H, с., CH_3O); 3,86 (3H, с., CH_3O); 6,65 (1H, с, 4-H); 6,99 (4H, д, H аром.); 7,76 (2H, д, H аром.); 7,79 м. д. (2H, д, H аром.). Спектр аналогичен приведенному в работе [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- King J. F., de Mayo P., Mc Intosh C. L., Piers K., Smith D. J. H. // Can. J. Chem. — 1970. — Vol. 48. — P. 3704.
- Squiers T. G., Venier C. G., Hodgson B. A., Chang L. W., Davis F. A., Panunto T. W. // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 2373.
- Liskamp R. M. J., Zeegers H. J. M., Ottenheijm H. C. J. // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 5408.
- Harpp D. N., Vines S. M., Montillier J. P., Chan T. H. // J. Org. Chem. — 1976. — Vol. 41. — P. 3987.
- Газзаева Р. А., Шабаров Ю. С., Сагинова Л. Г. // ХГС. — 1984. — № 3. — С. 309.
- Mizuno K., Ichinose N., Tamai T., Otsuji Y. // J. Org. Chem. — 1992. — Vol. 57. — P. 4669.
- Сычкова Л. Д., Шабаров Ю. С. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — № 2. — С. 292.

Л. Г. Сагинова, Е. В. Григорьев

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: yumar@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 10.01.99