

УДК 547.512; 547.841.07

### 3,5-ДИАРИЛ-1,2-ОКСАТИОЛАН-2-ОКСИДЫ В РЕАКЦИЯХ С ХЛОРОМ И ХЛОРИСТЫМ СУЛЬФУРИЛОМ

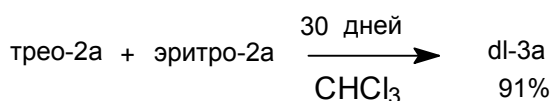
Е.В. Григорьев, Л.Г. Сагинова, И.Ю. Клейменова

(кафедра органической химии)

**Изучено хлорирование  $\gamma$ -сульфинов. Показано, что хлорирование 3,5-дифенил-1,2-оксатиолан-2-оксида хлором протекает стереоселективно.**

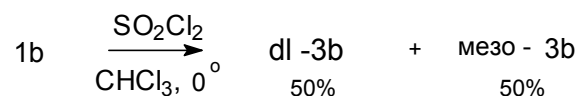
Было проведено хлорирование 3,5-дифенил-1,2-оксатиолан-2-оксида (1a) и 3,5-бис-(4-метоксифенил)-1,2-оксатиолан-2-оксида (1b) насыщенным раствором хлора в хлороформе и хлористым сульфуром. Показано, что взаимодействие диастереомера А сульфина 1a с хлором приводит к образованию (выход 90%) смеси диастереомеров сульфохлорида 2a (трео/эритро = 88/12) и 10% dl-формы дихлорида 3a (схема 1).

Диастереомерная смесь сульфохлоридов 2a оказалась нестабильной и после выдерживания реакционной массы в течение 1 месяца стереоселективно превратилась в dl-форму дихлорида 3a.



При хлорировании смеси диастереомеров сульфина 1b (A-D) раствором хлора при  $-10^\circ\text{C}$  была получена только эквимольная смесь dl- и мезо-диастереомеров дихлорида 3b (51%) (схема 2).

С хлористым сульфуром сульфин 1a не вступает в реакцию, а сульфин 1b реагирует с образованием смеси диастереомеров дихлорида 3b в соотношении (1:1).



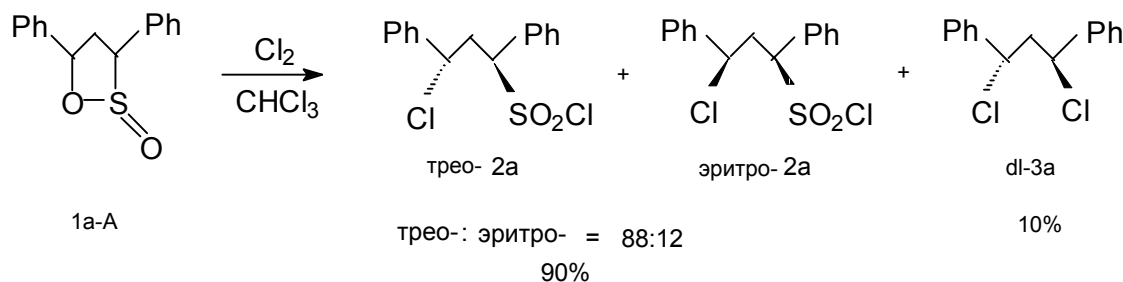
#### Экспериментальная часть

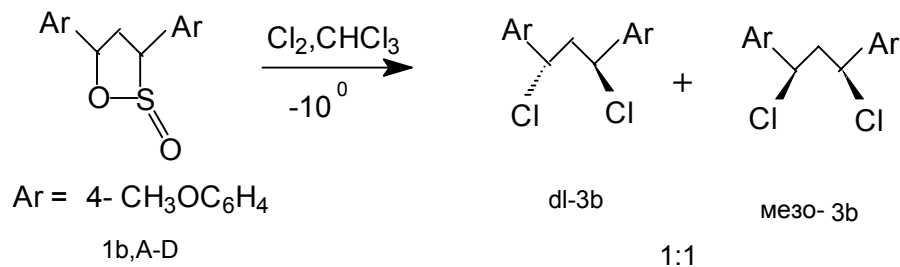
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц) получены на приборе "Varian VXR 400" в  $\text{CDCl}_3$  при  $30^\circ$ .

3,5-Диарил-1,2-оксатиолан-2-оксиды 1a, b получены взаимодействием соответствующих 1,2-диарилциклопропанов с диоксидом серы по методикам [1, 2].

**Общая методика хлорирования 3,5-диарил-1,2-оксатиолан-2-оксидов.** К раствору 0,3 ммоль сульфина в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  прибавляют насыщенный раствор хлора в  $\text{CHCl}_3$  или 2 ммоль раствора хлористого сульфурита в  $\text{CHCl}_3$  и перемешивают до окончания реакции. Контроль за прохождением реакции осуществляют методом ТСХ (носитель *Silufol*, элюент

Схема 1





$\text{CCl}_4:\text{CHCl}_3$ : эфир = 4:1:1). После окончания реакции реакционную массу упаривают и анализируют продукты реакции.

**Трео/эритро-1,3-дифенил-3-хлорпропансульфохлорид (2a)**, выход 90%, нестабильное разлагающееся масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2a-трео ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.16, 3.37\*<sup>1</sup> (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 14.0$ ); 4.76 дд (1H,  $\text{CHCl}$ ,  $^3J_{\text{AM}} = 9.4$ ,  $^3J_{\text{BM}} = 6.2$ ); 4.43 дд (1H,  $\text{CHS}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 4.8$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 10.0$ ); 7.2–7.6 м (10H, ароматические протоны). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2a-эритро ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.93, 3.28\*<sup>1</sup> (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 14.4$ ); 5.20 дд

(1H,  $\text{CHCl}$ ,  $^3J_{\text{AM}} = 11.4$ ,  $^3J_{\text{BM}} = 3.0$ ); 4.53 дд (1H,  $\text{CHS}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 3.2$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 11.6$ ); 7.2–7.6 м (10 H, ароматические протоны). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  dl-3a идентичен приведенному в литературе [3]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  dl-3b ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.77 т (2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.22 т (2H, 2 $\text{CHCl}$ ,  $^3J = 7.0$ ); 3.83 с ( $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6.94 д (8H), 7.35 д (4H), 7.36 д (4H) – ароматические протоны,  $^3J = 8.8$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  мезо-3b ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.74, 3.04\*<sup>2</sup> (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{AB}} = 14.0$ ); 4.87 дд (2H, 2 $\text{CHCl}$ ,  $^3J_{\text{AX}} = 8.0$ ,  $^3J_{\text{BX}} = 6.8$ ); 3.83 с ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6.94 д (8H), 7.35 д (4H), 7.36 д (4H) – ароматические протоны,  $^3J = 8.8$ .

\*<sup>1</sup> АВ – часть системы АВМХ; \*<sup>2</sup> АВ – часть системы АВХ<sub>2</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Бондаренко О.Б., Воеводская Т.И., Сагинова Л.Г., Тафеенко В.А., Шабаров Ю.С. // ЖОРХ. 1987. **23**. С. 1736.
2. Бондаренко О.Б., Бувевич А.В., Воеводская Т.И., Сагинова Л.Г., Шабаров Ю.С. // ЖОРХ. 1988. **24**. С. 1937.
3. Miranda M.A., Perez-Prieto J., Font-Sanchis E., Konya K., Scaiano J.C. // J. Org. Chem. 1997. **62**. P. 5713.

Поступила в редакцию 06.02.03

## REACTIONS OF 3,5-DIARYL-1,2-OXATHIOLANE-2-OXIDES WITH CHLORINE AND SULFURYL CHLORIDE

Ye.V. Grigoriev, L.G. Saginova, I.Yu. Kleimionova

(Division of Organic Chemistry)

Chlorination of  $\gamma$ -sulthines has been investigated Chlorination of 3,5-diaryl-1,2-oxathiolane-2-oxides has been shown to proceed stereoselectively.