

УДК 547. 512

ПОВЕДЕНИЕ ФЕНИЛЦИКЛОПРОПИЛСУЛЬФИДА И ФЕНОКСИЦИКЛОПРОПАНА В РЕАКЦИИ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Р.А. Газзаева, А.Д. Царгасов, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов

(кафедра органической химии, *ssmoch@org.chem.msu.ru*)

Изучено поведение фенилциклопропилсульфида и феноксициклопропана в условиях реакции нитрозирования. Показано, что фенилциклопропилсульфид под действием азотистой кислоты, образующейся *in situ*, количественно превращается в фенилциклопропилсульфоксид. В тех же условиях феноксициклопропан трансформируется в 5-феноксиизоксазолин. Реакция сопровождается образованием в качестве побочных продуктов нитрофенолов.

Ключевые слова: реакция нитрозирования, фенилциклопропилсульфид, феноксициклопропан, фенилциклопропилсульфоксид, феноксиизоксазолин.

Ранее сообщалось, что арил- и диарилциклопропаны в условиях реакции нитрозирования с высоким выходом образуют 4,5-дигидроизоксазолы [1]. Известно также, что аналогично ведут себя и производные циклопропана, имеющие метиленовую группу между ароматическим кольцом и малым циклом [2, 3]. В тех же условиях *гем*-дигалогенпроизводные фенил- и бензилциклопропанов ведут себя неоднозначно, и результат реакции зависит как от природы заместителя в малом цикле, так и от соотношения реагентов [3, 4]. В рамках исследования влияния природы заместителей, связанных с трехуглеродным циклом, на реакционную способность циклопропановых субстратов в реакции нитрозирования мы изучили взаимодействие фенилциклопропилсульфида (I) и феноксициклопропана (II) с азотистой кислотой, образующейся *in situ*. Было показано, что на направление превращений циклопропилсодержащих эфиров (I) и (II) под действием эквимольных количеств HNO_2 кардинально влияет природа гетероатома. Так, реакция фенилцик-

лопропилсульфида (I) завершается образованием исключительно фенилциклопропилсульфоксида (III), тогда как феноксициклопропан (II) в тех же условиях превращается в феноксизамещенный изоксазолин (IV); наряду с соединением (IV) были выделены также нитро (V) и 2,4-динитро-(VI) фенолы (схема 1, 2).

Интересно, что при повторной обработке еще одним эквивалентом HNO_2 циклопропилфенилсульфоксида (III) последний не вступает ни в реакцию окисления до сульфона, ни в реакцию раскрытия трехуглеродного цикла. Важно подчеркнуть, что превращение фенилциклопропилсульфида (I) в сульфоксид (III) – это первый пример окисления сульфидов с использованием HNO_2 , образующейся *in situ*. Пример превращения циклопропилфенилового эфира (II) в 5-феноксиизоксазолин (IV) показывает, что, по всей вероятности, эфиры циклопропанового ряда можно использовать в синтезе труднодоступных алкокси- или арилалкоксизамещенных изоксазолинов.

Схема 1

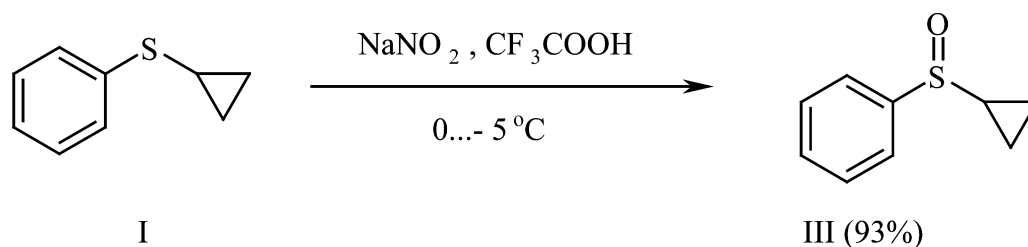
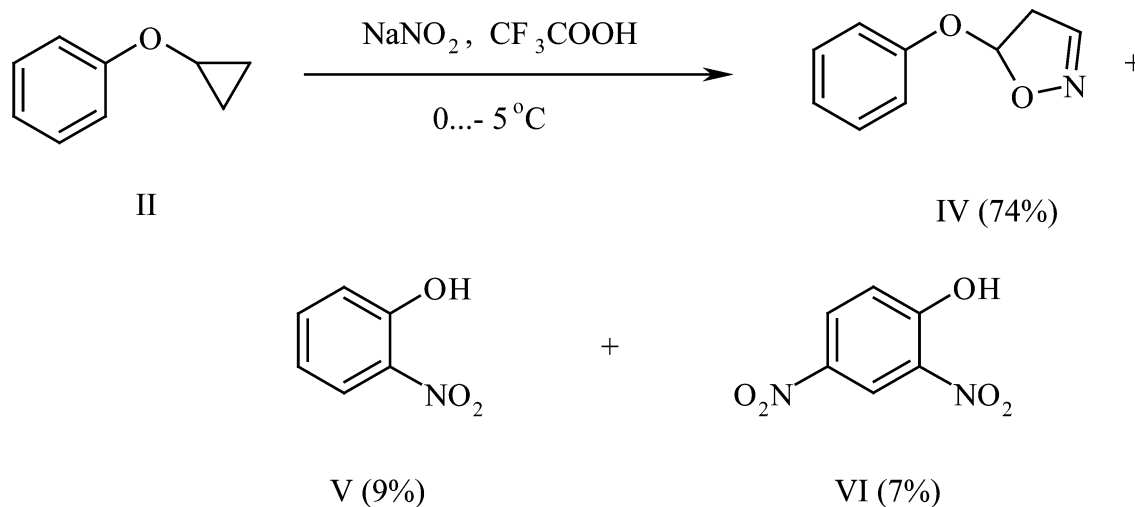


Схема 2



К раствору 0,01 моль фенилциклопропилсульфида (I) или феноксициклопропана (II) в 10 мл трифторуксусной кислоты, охлажденному до 0°C , в течение 30 мин добавляли 0,01 моль нитрита натрия и перемешивали 30 мин при той же температуре. Реакционную смесь выливали в воду, экстрагировали хлороформом, промывали водой до нейтральной реакции и сушили CaCl_2 . После удаления растворителя и хроматографирования получали:

из соединения (I)

фенилциклопропилсульфоксид (III), выход 93 %, масло. Спектр ЯМР ^1H , DMSO-d_6 (д, м.д.): 0.76–0.90 (м, 2H, *cyclo-C}_3\text{H}_5*); 0.91–0.98 (м, 1H, *cyclo-C}_3\text{H}_5*); 1.08–1.19 (м, 1H, *cyclo-C}_3\text{H}_5*); 2.11–2.23 (м, 1H, CHS в *cyclo-C}_3\text{H}_5*); 7.35–7.61 (м, 5H, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 166 (30) $[\text{M}]^+$, 125 (100), 111 (34), 97 (43), 77 (34). Найдено (%): С (65,12); Н (6,00). $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}$. Вычислено (%): С (65,03); Н (6,06);

из соединения (II)

5-феноксиизоксазолин (IV), выход 74 %, масло. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (д, м.д., $J/\text{Гц}$): 3.26–3.22 (д.т., 1H, CH_2 , $^2J = 18.4$, $^3J = 1.9$); 3.31–3.37 (д.д.д, 1H, CH_2 , $^3J = 1.6$, $^3J = 6.5$, $^2J = 18.4$); 6.18–6.20 (д.д, 1H, CH, $^3J_1 = 1.9$, $^3J = 6.5$); 7.0–7.2 (м, 3H, Ph), 7.33 (м, 2H, Ph); 7.46 (уш.с, 1H, NCH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 163 (8) $[\text{M}]^+$. Найдено (%): С (65,91); Н (5,81); N (8,31). $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$. Вычислено (%): С (66,25); Н (5,56); N (8,59).

Соединение (I) получали по методике [5]. $T_{\text{кип}} = 93\text{--}94^\circ\text{C}$ (20 мм рт. ст.), бесцветная жидкость, n_{D}^{20} 1.5841. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (д, м.д.): 0.79–0.83 (м, 2H, *cyclo-C}_3\text{H}_5*); 1.13–1.18 (м, 2H, *cyclo-C}_3\text{H}_5*); 2.27–2.32 (м, 1H, *cyclo-C}_3\text{H}_5*); 7.23–7.51 (м, 5H, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 150 (40) $[\text{M}]^+$. Литературные данные: $T_{\text{кип}} = 62\text{--}63^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.); n_{D}^{20} 1.5810 [6].

Соединение (II) получали по методике [5]. $T_{\text{кип}} = 85\text{--}86^\circ\text{C}$ (20 мм рт. ст.), бесцветная жидкость, n_{D}^{20} 1.5214. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 (д, м.д.): 0.80–0.85 (м, 4H, CH_2); 3.77 (м, 1H, CH); 7.08–7.12 (м, 3H, Ph); 7.34–7.44 (м, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 134 (40) $[\text{M}]^+$. Литературные данные: $T_{\text{кип}} = 72^\circ\text{C}$ (12 мм рт. ст.); n_{D}^{20} 1.5250 [7].

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе “*Varian VXR-400*” в CDCl_3 с использованием остаточного CHCl_3 в дейтерорастворителе в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры регистрировали на приборе “*Finnigan SSQ 7000*” (типа GC-MS) с использованием капиллярной колонки (30 м×2 мм, неподвижная фаза DB-1), газ-носитель – гелий (40 мл/мин) и программированием температуры от 50 до 300°C (10 град/мин). Энергия ионизации 70 эВ. Разделение реакционных смесей и контроль чистоты продуктов реакции проводили на колонках или на пластинах в тонком слое, носитель – Al_2O_3 (II степени активности), элюент: диэтиловый эфир–петролейный эфир ($40\text{--}70^\circ\text{C}$) при соотношении по объему 1:3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газзаева Р.А., Шабаров Ю.С., Сагинова Л.Г. // ХГС. 1984. **3**. С. 309.
2. Газзаева Р.А., Мочалов С.С., Арчегов Б.П., Зефиоров Н.С. // ХГС. 2005. **2**. С. 302.
3. Каджаева А.З. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2010.
4. Сагинова Л.Г., Мохаммад Альхамдан, Петросян В.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 46.
5. Ретинский А.А., Толмасова В. И., Котоманов Г.П., Шостаковский С.М. // Изв. АН СССР. 1968. **44**. С. 164.
6. Truce W.E., Hollister K. R., Lindy L.B., Parr J.E. // J. Org. Chem, 1968. **33**. P. 43.
7. Ретинский А.А., Шостаковский С.М. // Изв. АН СССР. 1967. **43**. С. 413.

Поступила в редакцию 11.10.2010

THE BEHAVIOR OF THE CYCLOPROPYL PHENYL SULFIDE AND PHENOXYCYCLOPROPANE IN THE REACTION WITH NITROUS ACID

R.A. Gazzayeva, A.D. Tsargasov, A.N. Fedotov, S.S. Mochalov

(Division of Organic Chemistry)

The behavior of the cyclopropyl phenyl sulfide and phenoxypropyl ether in the nitrosation reaction was studied. Cyclopropyl phenyl sulfide was found to convert quantitatively to cyclopropyl phenyl sulfoxide under the action of nitrous acid formed *in situ*. Under the same conditions phenoxypropyl ether undergo transformation to 5-phenoxyisoxazoline (nitrophenols are formed as side products in this reaction).

Key words: nitrosation reaction, cyclopropyl phenyl sulfide, cyclopropyl phenyl ether, cyclopropyl phenyl sulfoxides, phenoxyisoxazolin.

Сведения об авторах: Газзаева Римма Александровна – доцент кафедры органической химии Северо-Осетинского государственного университета им. К. Хетагурова, канд. хим. наук, г. Владикавказ. ((495) 939-36-38, gazzayev@mail.ru); Царгасов Алан Дзамболатович – студент химико-технологического факультета Северо-Осетинского государственного университета им. К. Хетагурова; Федотов Александр Николаевич – ст. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Мочалов Сергей Сергеевич – доцент кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук ((495) 939-36-38, ssmoch@org.chem.msu.ru).