

УДК 541.12:542.952.1:547.549.1

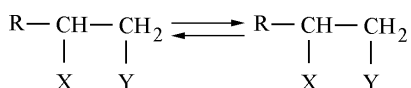
## СИНТЕЗ СУЛЬФОНАТОВ НЕКОТОРЫХ 1-БЕНЗОИЛОКСИПРОПАНОЛОВ-2

Л.Ф. Рен, М.Ю. Таланова, Е.Д. Гопис

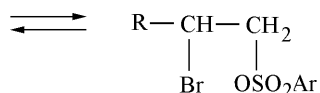
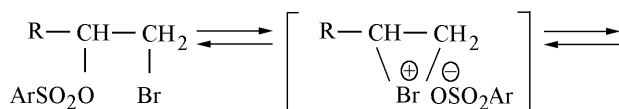
(кафедра органической химии)

Для исследования реакции изомеризации синтезированы различные замещенные сульфонаты 1-бензоилоксипропанолов-2.

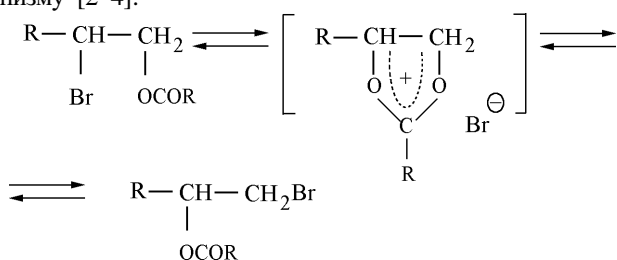
Ранее в нашей лаборатории проводились исследования изомеризации 1,2-бифункциональных производных алканов в апротонных растворителях, протекающей по типу 1,2-нуклеофильного сдвига:



Было доказано, что в случае бромалкилсульфонатов, когда в качестве групп X и Y выступают Br и OSO<sub>2</sub>Ar, процесс изомеризации протекает по бромониевому механизму [ 1 ]:

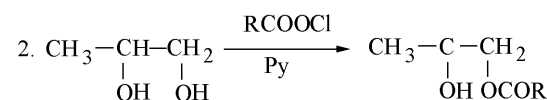
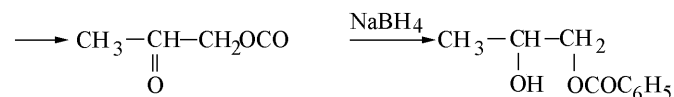
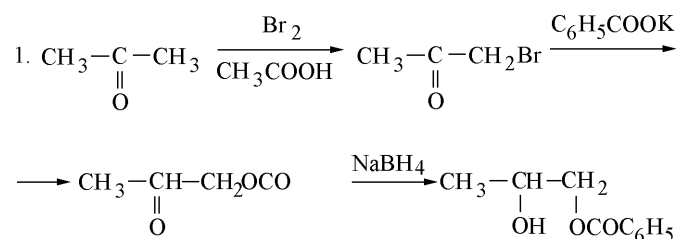


Когда же по соседству с бромом находится сложноэфирная группа, направление процесса меняется на противоположное – бром в этом случае является нуклеофугом, изомеризация осуществляется по ацилоксониевому механизму [2–4]:



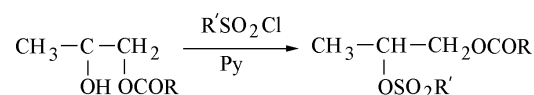
Таким образом, ранее были проведены исследования изомеризации соединений, где в качестве соседних групп X и Y выступали попарно бром и сульфатная группа, а также бром и сложноэфирная группа. Логически завершая этот цикл работ, представлялось интересным исследовать поведение при нагревании в апротонных растворителях 1,2-бифункциональных производных пропана, где заместителями являются сложноэфирная и сульфатная группы. Для решения поставленной задачи нами были синтезированы сульфонаты ряда замещенных бензоилоксипропанолов-2. Исходные замещенные 1-бензоилоксипропанолы-2 получали ис-

ходя из пропиленгликоля и ацетона по следующим схемам:



-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Полученные спирты вводили в реакцию с хлорангидами соответствующих сульфокислот:



Все сульфонаты замещенных 1-бензоилоксипропанолов-2 получены впервые. Данные по синтезу полученных соединений приведены в табл. 1–3.

### Экспериментальная часть

#### 1-Бензоилоксипропанол-2

Синтез 1-бензоилоксипропан-2-она проводили по методике [ 5 ]. В качестве исходных веществ использовали 0.1 моль бромацетона и 0.2 моль бензоата калия. Полученный 1-бензоилоксипропан-2-он (0.065 моль) восстанавливали с помощью боргидрида натрия (0.0155 моль) [ 6 ].

#### Замещенные 1-бензоилоксипропанолы-2

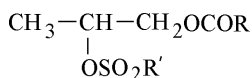
Замещенные 1-бензоилоксипропанолы-2 получали из пропиленгликоля (0.055 моль) и хлорангидридов соответствующих замещенных бензойных кислот (0.055 моль) в присутствии пиридина (0.06 моль) в четыреххлористом углероде [7].

#### Сульфонаты 1-бензоилоксипропанолов-2

Сульфонаты 1-бензоилоксипропанолов-2 получали при реакции соответствующих спиртов (0.018 моль) и сульфохлоридов (0.012 моль) в пиридине [ 8 ].

Таблица 1

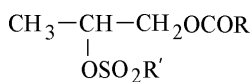
**Физические константы сульфонов некоторых 1-бензоилоксипропанолов-2**



R, R'	T <sub>пл</sub> , °C
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48–49
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = n-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	101–102
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92–93
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub>	57–58
R = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	84–85
R = n-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	111–113
R = n-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	107–108

Таблица 2

**Данные элементного анализа сульфонов некоторых 1-бензоилоксипропанолов-2**



R, R' (брутто-формула)	Найдено, %		Вычислено, %	
	C	H	C	H
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S)	60.32	4.96	60.00	5.00
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = n-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> SBr)	48.56	3.96	48.12	3.76
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S)	61.23	5.40	61.07	5.38
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R' = CH <sub>3</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> S)	51.28	5.51	51.16	5.42
R = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> S)	61.67	5.66	62.07	5.74
R = n-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> SBr)	49.17	4.05	49.39	4.11
R = n-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> SN)	53.82	4.49	53.82	4.48
R = 2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> , R' = n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> S)	63.96	6.28	63.83	6.38

Таблица 3

**Данные спектров ПМР сульфонов некоторых 1-бензоилоксипропанолов-2**

Соединение	δ (м.д., CCl <sub>4</sub> )
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{PhSO}_2\text{O} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.35 д (CH <sub>3</sub> ), 4.25 д (CH <sub>2</sub> ), 4.92 м (CH)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{BsO} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.40 д (CH <sub>3</sub> ), 4.30 д (CH <sub>2</sub> ), 4.97 м (CH)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{TsO} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.32д (CH <sub>3</sub> ), 2.30 с (CH <sub>3</sub> -n), 4.25 д (CH <sub>2</sub> ), 4.90 м (CH)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{MsO} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.40д(CH <sub>3</sub> ), 2.85 с(CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) 4.25 д (CH <sub>2</sub> ), 4.95 м (CH)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{TsO} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n \end{array}$	1.32д (CH <sub>3</sub> ), 2.25с (n-CH <sub>3</sub> бензоат.), 2.35 с (n-CH <sub>3</sub> сульфонат.), 4.25 д (CH <sub>2</sub> ), 4.95 м (CH)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{TsO} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{Br}-n \end{array}$	1.40 д (CH <sub>3</sub> ), 2.40 с (n-CH <sub>3</sub> ), 4.35 д (CH <sub>2</sub> ), 5.00 м (CH)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{TsO} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n \end{array}$	1.40 д (CH <sub>3</sub> ), 2.40 с (n-CH <sub>3</sub> ), д (CH <sub>2</sub> ), 5.00 м (CH)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{TsO} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6 \end{array}$	1.32д (CH <sub>3</sub> ), 2.30 с (CH <sub>3</sub> бензоат), 2.45 с (n-CH <sub>3</sub> сульфонат), д (CH <sub>2</sub> ), 4.95 м (CH)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Громова Е.М., Смолина Т.А., Гопис Е.Д., Реутов О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1990. **31**. С. 189.
- Гопис Е.Д., Смолина Т.А., Карлюк М.Л., Реутов О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1987. **28**. С. 282.
- Таланова М.Ю., Мошкарина Н.А., Гопис Е.Д., Громова Е.М., Смолина Т.А., Реутов О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1994. **35**. С. 183.
- Таланова М.Ю., Гопис Е.Д., Громова Е.М., Смолина Т.А. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия. 1995. **36**. С. 55.
- Glaxo Group Ltd (by William Graham). Brit. 1,030,391 (C1, C07c), May 25, 1966, Appl. Nov. 29, 1961.: Chem. Ab. V. 65. 7109 f.
- Гудкова А.С., Троянский Э.И., Реутов О.А. // ДАН СССР. 1973. **210**. С. 855.
- McElvain S.M., Carney T.P. // J. Am. Chem. Soc. 1946. **68**. P. 2599
- Edgell W.P., Parts L. // J. Am. Chem. Soc. 1955. **77**. P. 4899.

Поступила в редакцию 29.06.97