

УДК 541.12:542.952.1:547.549.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗОМЕРИЗАЦИИ СУЛЬФОНАТОВ 1-БЕНЗОИЛОКСИПРОПАНОЛОВ-2 С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МЕЧЕННЫХ АТОМОВ ( $^{18}\text{O}$ )

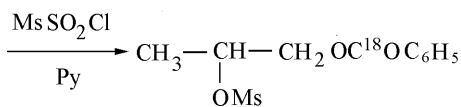
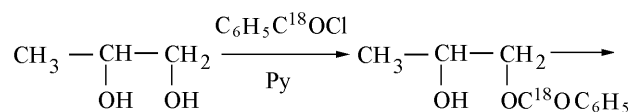
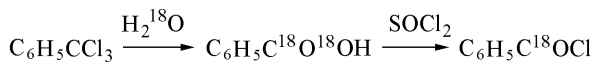
О. А. Реутов<sup>1</sup>, М. Ю. Таланова, Л. Ф. Рен, Е. Д. Гопис

(кафедра органической химии)

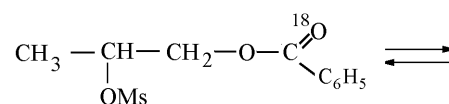
С помощью метода меченых атомов ( $^{18}\text{O}$ ) проведено исследование механизма изомеризации мезилата 1-бензоилоксипропанола-2. Доказан ацилоксониевый механизм 1,2-перегруппировки сульфонов 1(2)-бензоилоксипропанола-2(1).

В качестве прямого доказательства осуществления предложенного ранее ацилоксониевого механизма изомеризации сульфонов 1-бензоил-оксипропанола-2 в настоящей работе был использован метод меченых атомов [1].

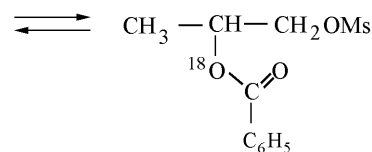
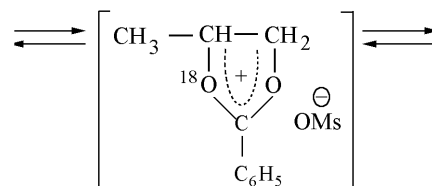
Была исследована изомеризация мезилата 1-бензоилоксипропанола-2, меченого  $^{18}\text{O}$  в сложноэфирной группе. Анализ продуктов изомеризации проводили с помощью метода хроматомасс-спектрометрии. Меченый сульфонат получали по схеме\*



При условии реализации ацилоксониевого механизма процесс должен осуществляться по следующей схеме:



изомер I



изомер II

Изомеризацию проводили в традиционных для этой серии исследований условиях ( $75^\circ$ , апротонные растворители).

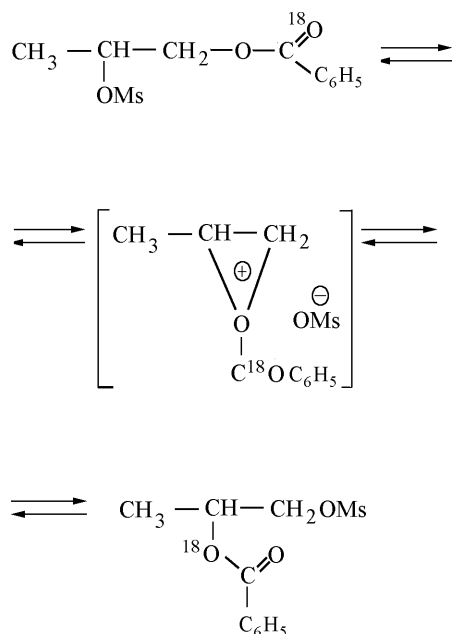
В изомере I связь сложноэфирной группы с пропильным фрагментом молекулы осуществляется за счет немеченого атома кислорода, в случае изомера II бензоилок-

\* Синтез осуществляли с использованием H218O, предоставленной научно-техническим предприятием «Заря» Российского научного центра «Курчатовский институт».

сигруппа связана с пропильным фрагментом молекулы посредством атома  $^{18}\text{O}$ . Хроматомасс-спектральный анализ обоих изомеров показал наличие характерного осколка  $\text{COC}_6\text{H}_5$ . Для изомера I этот осколок должен иметь массу 107 а.е.м. (фрагмент  $\text{C}^{18}\text{O C}_6\text{H}_5$ ), для изомера II (в случае осуществления ацилоксониевого механизма) 105 а.е.м. (фрагмент  $\text{COC}_6\text{H}_5$ ). В масс-спектре исходного соединения было зафиксировано наличие только осколка с массой 107 а.е.м. В спектре изомера II, полученного путем изомеризации исходного соединения, присутствует только осколок  $\text{COC}_6\text{H}_5$  с массой 105 а.е.м.

Все вышесказанное является убедительным доказательством осуществления изомеризации сульфатов 1-бензоксипропанолов-2 через ацилоксониевый интермедиат.

Выполненный эксперимент позволил исключить возможный альтернативный механизм реакции, предполагающий промежуточное образование трехчленного цикла



В случае реализации такого механизма в обоих изомерных мезилатах непосредственно связанным с пропильным фрагментом молекулы оказывается лишь немеченый атом кислорода. В этом случае в масс-спектрах как изомера I, так и изомера II должен был бы присутствовать осколок с массой 107 а.е.м. Наличие только осколка с массой 105 а.е.м. в масс-спектре изомера II указывает на то, что реакция протекает через пятичленный интермедиат.

### Экспериментальная часть

**Бензойная ( $^{18}\text{O}$ ) кислота.** Синтез бензойной ( $^{18}\text{O}$ ) кислоты проводили по методике [2], исходя из 0.07 моль бензотрихлорида и 1.10 моль  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

**Хлористый бензоил ( $^{18}\text{O}$ ).** Синтез хлористого бензоила ( $^{18}\text{O}$ ) проводили по методике [3], исходя из 0.06 моль бензойной кислоты ( $^{18}\text{O}$ ) и 0.08 моль хлористого тионила.

**1-Бензоил ( $^{18}\text{O}$ ) оксипропанол-2.** Синтез 1-бензоил ( $^{18}\text{O}$ ) оксипропанола-2 проводили по методике [4], исходя из 0.052 моль пропиленгликоля, 0.052 моль хлористого бензоила ( $^{18}\text{O}$ ) и 0.057 моль пиридина в 20 мл четыреххлористого углерода.

**Мезилат 1-бензоил ( $^{18}\text{O}$ ) оксипропанола-2.** Синтез мезилата 1-бензоил ( $^{18}\text{O}$ ) оксипропанола-2 проводили по методике [5], исходя из 2.2 г (0.012 моль) 1-1-бензоил ( $^{18}\text{O}$ ) оксипропанола-2 и 2.0 г (0.018 моль) мезилхлорида в 13 мл пиридина ( $T_{\text{пл}} 63^\circ$ ).

Спектр ПМР ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  (м.д.)): 1.40 д ( $\text{CH}_3$ ), 2.85 с ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 4.25 д ( $\text{CH}_2$ ), 4.95 м ( $\text{CH}$ ), 7.40 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### Данные элементного анализа

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4^{18}\text{OS}$	C	H
Найдено, %	50.81	5.45
Вычислено, %	50.77	5.38

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готтус Е.Д., Смолина Т.А., Картюк М.Л., Реутов О.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. **30**. С. 2144.
2. Ponticorro L., Rittenberg D. // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 1705.
3. Мэррей А., Уильямс Д.Л. Синтезы органических соединений с изотопами Hal, O, N, S. М., 1962. С. 313.
4. McElvain S.M., Carney T.P. // J. Am. Chem. Soc. 1946. **68**. P. 2599.
5. Edgell W.F., Parts L. // J. Am. Chem. Soc. 1955. **77**. P. 4899.

Поступила в редакцию 10.09.98