

УДК 541.12:542.952.1:547.549.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ МЕЗИЛАТОВ НЕКОТОРЫХ 1-(N-МЕТИЛАНИЛИНО)ПРОПАНОЛОВ-2

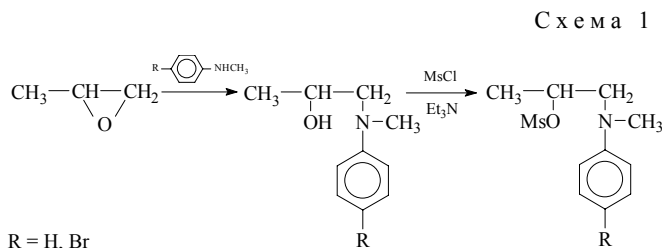
О. А. Реутов, Л. Ф. Рен, М. Ю. Таланова, Е. Д. Гопис

(кафедра органической химии)

С помощью метода спектроскопии ПМР изучена термическая изомеризация в апротонных растворителях мезилата 1-(N-метиланилино)пропанола-2, мезилата 1-(N-метил-*n*-броманилино)пропанола-2 и мезилата 1-(N-метил-*n*-анизидино)пропанола-2. Рассчитаны константы скорости реакции изомеризации. Предложен механизм 1,2-перегруппировки.

В нашей лаборатории проводятся исследования термической изомеризации 1,2-бифункциональных производных алканов в апротонных растворителях, протекающей по типу 1,2-нуклеофильного сдвига. При этом изучается зависимость скорости процесса от различных параметров, в частности от природы заместителей [1, 2]. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны мезилаты 1-(N-метиланилино)пропанола-2, где по соседству с сульфатной группой, обладающей нуклеофугными свойствами, находится N-метиланилино-группа, потенциально способная оказывать нуклеофильное содействие.

Мезилаты 1-(N-метиланилино)пропанола-2 получали по схеме 1, предполагающей образование изомерно чистых соединений (без примесей 2-(N-метиланилино)пропанола-1 [3]).

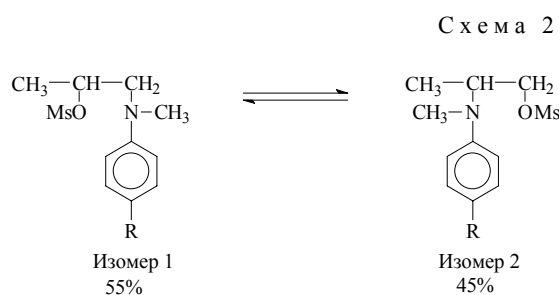


Чистоту соединений на всех стадиях синтеза контролировали методами спектроскопии ПМР и хроматографии (см. экспериментальную часть).

В качестве метода исследования применяли метод количественной спектроскопии ПМР. Полученные мезилаты нагревали при 100° в запаянных ампулах ЯМР в апротонных растворителях различной полярности: ацетонитриле, нитробензоле, хлористом метиле, бензоле*.

В результате проведенного эксперимента было установлено, что изучаемые субстраты претерпевают изомеризацию, сопровождаемую 1,2-миграцией N-метиланилино-группы. Наличие второго изомера фиксировали по появлению в спектре ПМР сигналов метинового и метиленового протонов, принадлежащих 2-(N-метиланилино)пропанолу-1 [3]. Количество изомера II в реакционной смеси увеличивалось до тех пор, пока система не достигла состояния равновесия. Содержание изомеров I и II в

равновесной смеси составило соответственно 55 и 45% (схема 2).



Константы скорости реакции изомеризации, полученные с помощью метода количественной спектроскопии ПМР, приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, переход от мезилата 1-(N-метиланилино)пропанола-2 к мезилату 1-(N-метил-*n*-броманилино)пропанола-2, содержащему в *para*-положении бензольного кольца бром, вызывает значительное уменьшение скорости реакции изомеризации.

Для изучения влияния электронной природы заместителя на скорость реакции была исследована изомеризация субстрата, содержащего в *para*-положении бензольного кольца N-метиланилиногруппы электронодонорный заместитель. По приведенной выше схеме был синтезирован мезилат 1-(N-метил-*n*-анизидино)пропанола-2. Анализ

Т а б л и ц а 1

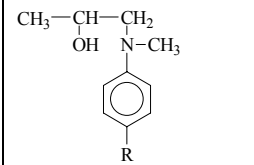
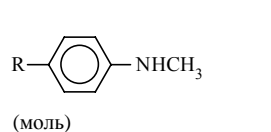
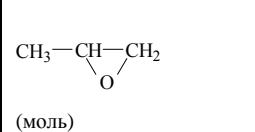
Константы скорости реакции изомеризации мезилатов 1-(N-метиланилино)пропанола-2 в апротонных растворителях при 100°

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{MsO})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$	$k_{из}, 10^5, \text{с}^{-1}$			
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	CD_3CN	CD_2Cl_2	C_6H_6
R = H	16,8	9,0	3,6	2,4
R = Br	6,3	3,8	2,6	1,5

*Условия проведения эксперимента аналогичны используемым ранее при исследовании изомеризации других 1,2-замещенных алканов [1, 2].

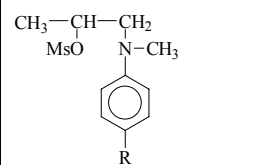
Т а б л и ц а 2

Синтез замещенных 1-(N-метиланилино)пропанолов-2

	 (моль)	 (моль)	Выход, %	Константы
R = H	0,098	0,198	41	$T_{\text{кип}} 134^{\circ}/7$ мм рт. ст. (литературные данные $T_{\text{кип}} 100^{\circ}/1$ мм рт. ст.) [3]
R = Br	0,063	0,189	55	$T_{\text{кип}} 171^{\circ}/4$ мм рт. ст.
R = OCH ₃	0,04	0,258	50	При нагревании разлагается

Т а б л и ц а 3

Синтез мезилатов замещенных 1-(N-метиланилино)пропанолов-2

	Выход, %	Константы	δ (м.д.) CCl ₄
R = H	62	$T_{\text{пл}} 39^{\circ}$ (лит. данные $T_{\text{пл}} 40^{\circ}$ [3])	1,50 д (CH ₃); 2,85 с (NCH ₃); 3,00 с (CH ₃ SO ₂); 3,65 д (CH ₂); 5,00 м (CH); 7,10 к (C ₆ H ₄)
R = Br	56	$T_{\text{пл}} 67^{\circ}$	1,50 д (CH ₃); 2,85 с (NCH ₃); 3,05 с (CH ₃ SO ₂); 3,75 д (CH ₂); 5,05 м (CH); 7,10 к (C ₆ H ₄)
R = OCH ₃ *	60	—	I изомер: 1,50 д (CH ₃); 2,80 с (NCH ₃); 2,95 с (CH ₃ SO ₂); 3,50 д (CH ₂); 5,00 м (CH); 7,00 м (C ₆ H ₄); II изомер: 1,25 д (CH ₃); 2,60 с (NCH ₃); 3,05с (CH ₃ SO ₂); 4,30 д (CH ₂ + CH); 7,00 м (C ₆ H ₄)

Примечания. * – смесь двух изомеров.

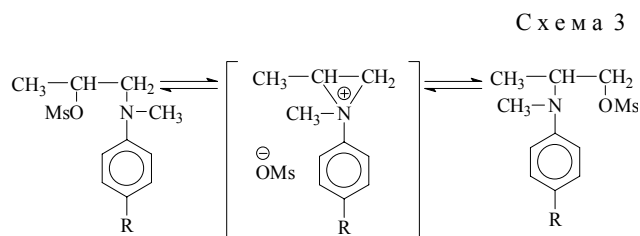
спектра ПМР выделенного продукта показал, что уже при синтезе образуется смесь двух изомерных сульфонатов (см. экспериментальную часть).

Иными словами, метокси-группа, обладающая донорным характером, значительно увеличивает склонность исследуемых объектов к изомеризации.

Таким образом, изомеризация мезилатов 1-(N-метиланилино)пропанолов-2 ускоряется донорными и замедляется акцепторными заместителями в бензольном кольце N-метиланилино-группы. Аналогичная зависимость была установлена нами ранее при исследовании изомеризации сульфонатов замещенных 1(2)-бензоилоксипропанолов-2(1) [2]. При этом было доказано, что реакция протекает через стадию образования шестичленного ацилосониевого иона, стабильность которого возрастает с увеличением электронодонорного характера заместителя в сложной эфирной группе [4].

Можно предположить, что исследуемая изомеризация мезилатов 1-(N-метиланилино)пропанолов-2 осуществляется через трехчленный азотсодержащий интермедиат, также

стабилизируемый донорными заместителями в бензольном кольце (схема 3)



Экспериментальная часть

1-(N-метиланилино)пропанолы-2. Синтез замещенных 1-(N-метиланилино)пропанолов-2 проводили по методике [3] исходя из соответствующего N-метиланилина, окиси пропилена в среде уксусной кислоты с водой. Данные по синтезу сведены в табл. 2.

Данные элементного анализа. 1-(N-метил-*n*-броманилино)пропанола-2 C₁₀H₁₄NOBr (вычислено/найдено, %):

C – 49,18/49,43; H – 5,74/5,51; N – 5,74/5,63. 1-(N-метил-*n*-анизидино)пропанола-2 $C_{11}H_{17}O_2N$ (вычислено/найдено, %): C – 67,69/67,83; H – 8,72/8,91; N – 7,18/7,03.

Мезилаты 1-(N-метиланилино)пропанолов-2. Мезилаты 1-(N-метиланилино)пропанолов-2 получали исходя из 0,011 моль мезилхлорида, 0,01 моль соответствующего

1-(N-метиланилино)пропанола-2 в присутствии 0,01 моль триэтиламина в хлористом метиле [3]. Данные по синтезу приведены в табл. 3.

Данные элементного анализа: мезилата 1-(N-метил-*n*-броманилино)пропанола-2 ($C_{11}H_{16}O_3SNBr$) вычислено/найдено, %: C – 40,99/41,08; H – 4,97/4,99; N – 4,35/4,37.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таланова М.Ю., Гопиус Е.Д., Смолина Т.А., Реутов О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. С. 613.
2. Рен Л.Ф., Таланова М.Ю., Гопиус Е.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 115.
3. Owen L.N., Sflomos C. // J. Chem. Soc. Perkin I. 1979. № 4. P. 943.
4. Рен Л.Ф., Таланова М.Ю., Гопиус Е.Д., Реутов О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 258.

Поступила в редакцию 04.07.00