

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12:542.952.1:547.549.1

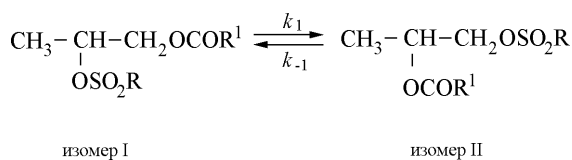
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ КОЛЬЦЕ БЕНЗОАТНОЙ И СУЛЬФОНАТНОЙ ГРУПП НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОНАТОВ 1-БЕНЗОИЛОКСИПРОПАНОЛОВ-2

Л.Ф. Рен, М. Ю.Таланова, Е.Д. Гопиус

(кафедра органической химии)

С помощью метода спектроскопии ПМР изучена термическая изомеризация в апротонных растворителях различных сульфонов 1-бензоилоксипропанолов-2. Установлена зависимость скорости реакции изомеризации от электронного характера заместителей в ароматическом кольце сульфонатной и бензоилокси-группы. Рассчитаны константы скорости изомеризации в растворителях различной полярности.

В продолжение начатых ранее исследований изомеризации 1,2-бифункциональных производных алканов в апротонных растворителях [1] изучена кинетика изомеризации ряда сульфонов 1-бензоилоксипропанолов-2.



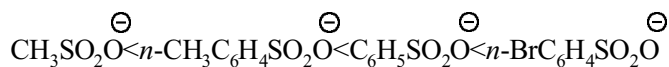
R=C₆H₅, n-CH₃C₆H₄, R¹=C₆H₅;
 R=n-CH₃C₆H₄; R¹=C₆H₅, n-CH₃C₆H₄, n-BrC₆H₄,
 n-NO₂C₆H₄, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂

Реакцию изомеризации проводили в запаянных ампулах ЯМР при 75° до установления равновесия (реакционная смесь в состоянии равновесия содержит 35% изомера I и 65% изомера II). В качестве апротонных растворителей использовали ацетонитрил, нитробензол, хлористый метилен, бензол, четыреххлористый углерод. Скорость реакции оценивали с помощью описанного ранее метода количественной ПМР-спектроскопии [2]. Полученные значения констант скоростей реакции изомеризации приведены в табл. 1, 2.

Как видно из данных табл. 1, во всем ряду растворителей переход от электронодонорных к электроноак-

цепторным заместителям в бензольном кольце сульфонатной группы сульфонов 1-бензоилоксипропанола-2 приводит к увеличению скорости реакции изомеризации. Причем с ростом акцепторной силы заместителя скорость процесса возрастает.

Обнаруженную закономерность можно объяснить, предположив, что в стадии, определяющей скорость реакции, происходит разрыв связи C-OSO₂R, который осуществляется тем легче, чем выше нуклеофугность сульфонатной группы, т.е. чем выше стабильность образующегося сульфонат-аниона. Устойчивость сульфонат-аниона возрастает в ряду



Соответственно в этом ряду увеличивается скорость реакции изомеризации.

Из данных табл. 2 следует, что переход от электронодонорных заместителей в бензольном кольце бензоатной группы к электроноакцепторным вызывает значительное уменьшение скорости реакции изомеризации. Тозилат 1-нитробензоилоксипропанола-2, содержащий в пара-положении бензольного кольца бензоатной группы нитро-группу, обладающую сильными акцепторными свойствами, является термически устойчивым и не подвергается изомеризации при нагревании при 75° в течение 75 ч, в то время как в случае тозилата

Т а б л и ц а 1

Константы скорости реакции изомеризации сульфонов 1-бензилоксипропанола-2 в апротонных растворителях при 75°

Соединение	$K_{из} \times 10^5, c^{-1}$				
	$C_6H_5NO_2$	CD_3CN	CD_2Cl_2	C_6H_6	CCl_4
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ TsO \quad OCOC_6H_5 \end{array}$	9.3	6.9	5.0	2.3	1.8
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ PhSO_2O \quad OCOC_6H_5 \end{array}$	12.2	10.2	7.0	3.9	3.0
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ BsO \quad OCOC_6H_5 \end{array}$	18.8	10.9	8.1	5.2	4.4
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ MsO \quad OCOC_6H_5 \end{array}$	3.9	3.3	2.6	1.1	0.9

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакции изомеризации тозилатов некоторых замещенных 1-бензилоксипропанола-2 в апротонных растворителях при 75°

Соединение	$K_{из} \times 10^5, c^{-1}$				
	$C_6H_5NO_2$	CD_3CN	CD_2Cl_2	C_6H_6	CCl_4
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ TsO \quad OCOC_6H_2(CH_3)_3-2,4,6 \end{array}$	7.3	4.9	4.3	2.4	2.0
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ TsO \quad OCOC_6H_4CH_3-n \end{array}$	16.1	7.9	5.1	2.9	2.2
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ TsO \quad OCOC_6H_5 \end{array}$	9.3	6.9	5.0	2.3	1.8
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ TsO \quad OCOC_6H_4Br-n \end{array}$	1.9	—	1.1	0.6	—
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ TsO \quad OCOC_6H_4NO_2-n \end{array}$	не изомеризуется				

1-*n*-бромбензоилоксипропанола-2 система достигает равновесия за 15 ч.

Обнаруженная зависимость скорости изомеризации от электронного характера заместителя в бензольном кольце бензоатной группы свидетельствует о том, что бензоатная группа в исследуемом процессе играет роль мигрирующей группы, причем завязывание связи углерод – бензоатная группа осуществляется в стадии, определяющей скорость реакции.

Еще одним подтверждением того, что при изомеризации сульфонатов 1-бензоилоксипропанолов-2 бензоатная группа выступает в качестве нуклеофила, или, иными словами, реакция осуществляется по ацилоксониевому механизму, является влияние стерического фактора на скорость процесса.

Исходя только из электронных представлений (наличие трех электронодонорных заместителей в бензольном кольце), тозилат 1-(2,4,6-триметил)бензоилоксипропанола-2 должен изомеризоваться значительно быстрее, чем тозилаты 1-бензоилоксипропанола-2 и 1-*n*-толуилоксипропанола-2. Как видно из данных табл. 1, переход от тозилата 1-бензоилоксипропанола-2 к тозилату 1-*n*-толуилоксипропанола-2 сопровождается закономерным повышением скорости реакции за счет донорного участия пара-метильного заместителя. В случае же тозилата 1-(2,4,6-триметил)бензоилоксипропанола-2 происходит снижение скорости процесса. Обнаруженную закономерность можно объяснить возрас-

танием роли стерического фактора при переходе от тозилата 1-*n*-толуилоксипропанола-2, содержащего один метильный заместитель к тозилату 1-(2,4,6-триметил)бензоилоксипропанола-2 с тремя метильными группами.

Наличие двух заместителей в *орто*-положениях бензольного кольца сложноэфирной группировки приводит к экранированию ацильной группировки, что в свою очередь вызывает уменьшение миграционной способности сложноэфирной группы и снижает скорость процесса. Установленная зависимость скорости реакции от пространственного строения бензоатной группы является дополнительным аргументом в пользу ацилоксониевого механизма изомеризации изучаемых субстратов, поскольку увеличение объема заместителя может влиять на скорость процесса, если он (заместитель) играет роль мигрирующей группы, для нуклеофуга такой процесс наблюдаться не должен.

Таким образом, исследование влияния природы заместителей в ароматическом кольце бензоатной и сульфонатной групп на скорость термической изомеризации в апротонных растворителях сульфонатов 1-бензоилоксипропанолов-2 позволяет сделать вывод о том, что изучаемая реакция осуществляется по ацилоксониевому механизму, согласно которому в качестве нуклеофуга выступает сульфонатная группа, а роль соседнего нуклеофильно содействующего заместителя играет бензоатная группировка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рен Л.Ф., Таланова М.Ю., Гопиус Е.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1997. **38**. С. 300.

2. Таланова М.Ю., Гопиус Е.Д., Смолина Т.А., Реутов О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1990. **31**. С. 320.

Поступила в редакцию 29.06.97