

УДК 547.021:541.63

ХИМИЯ

А. С. ГУДКОВА, Э. И. ТРОЯНСКИЙ, академик О. А. РЕУТОВ

# НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 1-ГАЛОГЕНПРОПАНОЛОВ-2 И 2-ГАЛОГЕНПРОПАНОЛОВ-1

В продолжение работ по исследованию путей стабилизации  $\beta$ -оксипропанкарбониевых ионов (I) нами изучено взаимодействие 1-галогенпропанолов-2 (Ia, б) и 2-галогенпропанолов-1 (IIa, б) с ацетатом калия. Интересно было проследить влияние способа образования соответствующего карбокатиона на его реакционную способность. В работе <sup>(2)</sup> указано, что при взаимодействии 1-хлорпропанол-2 с ацетатом калия образуется лишь 1-ацетоксипропанол-2 (IIIa), в то время как по данным Айзакса <sup>(3)</sup> аналогичная реакция с ацетатом натрия приводит к смеси 1-ацетоксипропанола-2 (IIIa) и 2-ацетоксипропанола-1 (IIIб), причем второго изомера образуется до 10%. В последнем случае <sup>(3)</sup> условия проведения реакции, общий выход и константы образующихся веществ не указаны.

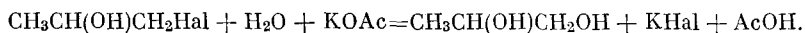
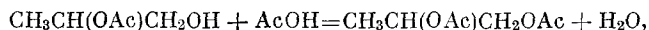
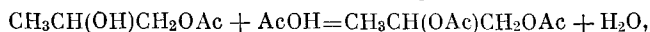
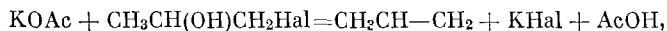
Мы изучили реакцию 1-галогенпропанолов-2 и 2-галогенпропанолов-1 с ацетатом калия при 120° и обнаружили методом г.ж.х., что в реакционной смеси, наряду с изомерными ацетоксипропанолами (IIIa, б) присутствуют 1,2-диацетоксипропан (IV), пропиленгликоль (V) и исходные галогенгидрины (Ia, б — IIa, б) (см. табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие галогенгидринов с ацетатом калия

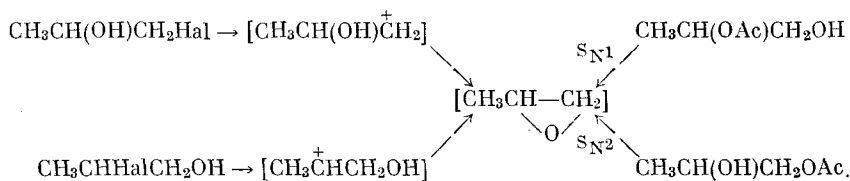
| Исходный галогенгидрин | IIIa           | IIIб | IV   | V   | I а, б—<br>II а, б | Степень<br>перегруппир. |
|------------------------|----------------|------|------|-----|--------------------|-------------------------|
|                        | в мольн. долях |      |      |     |                    |                         |
| Iа. 1-хлорпропанол-2   | 46,3           | 29,3 | 19,2 | 2,3 | 2,9                | 40,0                    |
| II. 2-хлорпропанол-1   | 47,0           | 29,5 | 17,6 | 3,6 | 2,3                | 57,1                    |
| Iб. 1-бромпропанол-2   | 59,6           | 35,5 | 2,9  | —   | 2,0                | 37,7                    |
| IIб. 2-бромпропанол-1  | 59,2           | 36,2 | 4,6  | —   | —                  | 61,5                    |

С точки зрения путей стабилизации карбокатионов, которые могут явиться промежуточными частицами в данных реакциях, IIIa представляет собой нормальный продукт замещения, а IIIб — аномальный продукт реакции в случае Ia, б. Для IIa, б неперегруппированным продуктом реакции является IIIб, а перегруппированным — IIIa. IV и V, по-видимому, образуются в результате вторичных процессов по следующей схеме:



Практически одинаковое соотношение первичных продуктов реакции (IIIa, IIIб) в каждом случае позволяет предположить образование одинакового промежуточного соединения. Мы полагаем, что таким промежуточным соединением является окись пропилена, а наблюдаемые продукты

реакции образуются в результате нуклеофильного раскрытия этой окиси по моно- и бимолекулярному механизму:



Поскольку в реакционной смеси никогда не была зафиксирована окись пропилена (метод г.ж.х.), то мы полагаем, что в реакционной среде она присутствует лишь в протонированной форме <sup>(3)</sup>.

Для подтверждения обсуждаемой гипотезы было изучено взаимодействие окиси пропилена с уксусной кислотой в условиях реакции галогенгидринов с ацетатом калия. По данным г.ж.х., состав реакционной смеси близок к указанному в табл. 1 (в м.д.): 51,3 IIIа, 30,3 IIIб и 18,4 IV \*. Специальными опытами показано, что IV образуется в результате этерификации моноацетатов пропиленгликоля (IIIа, б), причем избирательность для этерификации первичной или вторичной гидроксильной группы отсутствует. С учетом сказанного степень перегруппировки с 1,2-миграцией гидроксильной группы (см. табл. 1) определяли по формуле  $(n + \frac{1}{2}n') / \sum n_i$  100 мол.%, где  $n$  и  $n'$  — мольные доли перегруппированного моноацетата (IIIа или IIIб) и IV соответственно, а  $\sum n_i$  — приведенная сумма всех образующихся продуктов реакции.

С целью фиксации других возможных продуктов реакции проведен ряд опытов в запаянной ампуле с последующей экстракцией реакционной смеси бутиловым или этиловым спиртом. По данным г.ж.х., в реакционной смеси отсутствует аллиловый спирт, пропионовый альдегид и ацетон, т. е. стабилизация промежуточного соединения путем элиминирования протона или миграции метильной группы не происходит.

Большинство исходных соединений и эталонов для анализа г.ж.х. получены по известным методикам: 1-хлорпропанол-2 <sup>(4)</sup>, 2-хлорпропанол-1 <sup>(5)</sup>, по аналогии), 2-бромпропанол-1 <sup>(6)</sup>, по аналогии) и 1,2-диацетоксипропан <sup>(6)</sup>.

1-Бромпропанол-2 получен восстановлением бромацетона боргидридом натрия в спирте. Выход 20%. Т. кип. 60–63°/25–26 мм;  $n_D^{21}$  1,4790. Лит. данные <sup>(7)</sup>: т. кип. 62–62,2°/26 мм;  $n_D^{20}$  1,4762.

1-Ацетоксипропанол-2 получен восстановлением ацеталацетата <sup>(8)</sup> боргидридом натрия в спирте. Выход 5,8 г (71%). Т. кип. 77–78°/11 мм;  $n_D^{18}$  1,4198. По данным анализа г.ж.х. в образце содержится до 10% пропиленгликоля. Лит. данные <sup>(4)</sup>: т. кип. 182–183°;  $n_D$  1,4197.

2-Ацетоксипропанол-1 получен восстановлением  $\alpha$ -ацетоксипропанала <sup>(9)</sup> боргидридом натрия в спирте. Выход 25%. Т. кип. 76–78°/10 мм;  $n_D^{21}$  1,4207. Лит. данные <sup>(9)</sup>: т. кип. 80–81°/11–12 мм;  $n_D^{18}$  1,4228.

Методика реакции галогенпропанолов с ацетатом калия. Смесь 0,01 моля прокаленного ацетата калия и 0,01 моля галоген-

\* По данным <sup>(3)</sup>, взаимодействие окиси пропилена с 10–20-кратным избытком уксусной кислоты приводит к следующим результатам:

| Система                       | Т-ра реакции, °С | IIIа | IIIб |
|-------------------------------|------------------|------|------|
| Окись пропилена и AcOH        | 30               | 70   | 30   |
| Окись пропилена, AcOH и AcONa | 100              | 67   | 71   |
|                               |                  | 80   | 20   |

гидрина нагревали на масляной бане при 120° в течение 10 час. Продукты реакции либо отгоняли в вакууме, либо экстрагировали эфиром и затем экстракт упаривали до 1 мл. Независимо от метода обработки реакционной смеси по данным г.ж.х. получены одинаковые результаты (см. табл. 1).

Взаимодействие окиси пропилена с уксусной кислотой. Эквимолекулярные количества окиси пропилена и уксусной кислоты выдерживали при 120° в течение 10 час. в запаянной ампуле и затем подвергали анализу г.ж.х.

Г.ж.х. анализ реакционных смесей осуществляли на хроматографе ЛХМ 8М. Детектор — пламенно-ионизационный. Газ-носитель — азот. Размеры колонки 240 см × 2,5 мм. Носитель — целит (85—100 меш), жидкая фаза — ПЭГ 20000 (5%). Температура колонки 100°, давление азота 1,2 атм, скорость газа-носителя 45 мл/мин. Количественный расчет состава реакционных смесей проводили по методу нормализации площадей. Поправочные коэффициенты определяли по отношению к 1,2-диацетоксипропану. Для расчета в мольных долях вводили поправочные коэффициенты с учетом молекулярных масс:  $K' = 1,3$  для изомерных ацетоксипропанолов, 2,10 для изомерных хлорпропанолов, 1,76 для изомерных бромпропанолов и 2,10 для пропиленгликоля.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 XI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Реутов, А. С. Гудкова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2338.  
<sup>2</sup> L. Henry, Res. trav. chim., Pays-Bas, 22, 331 (1903). <sup>3</sup> N. S. Isaaks, K. Neelakantan, Canad. J. Chem., 46, 1043 (1968). <sup>4</sup> О. Ю. Магидсон, В. М. Федосова, Мед. пром. СССР, 3, 25, 1957. <sup>5</sup> R. F. Nystrom, J. Am. Chem. Soc., 81, 610 (1959).  
<sup>6</sup> A. Olsen, Zs. Naturforsch., 1, 681 (1946). <sup>7</sup> C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 76, 1259 (1951). <sup>8</sup> J. Nef, Ann., 335, 262 (1904). <sup>9</sup> A. Pujo, J. Boileau, C. Frejaques, Bull. Soc. chim. France, 1955, 974.