

А. С. ГУДКОВА, Г. П. БРУСОВА, Е. М. КОЛОСОВА,
академик О. А. РЕУТОВ

**АЦЕТОЛИЗ 1-ОКСИ-2-ПРОПИЛТОЗИЛАТА
И 2-ОКСИ-1-ПРОПИЛТОЗИЛАТА**

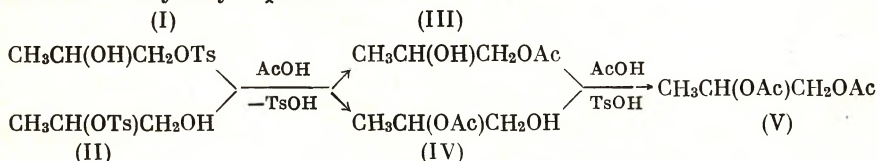
В развитие исследований химии β -оксипропил- и β -оксиизопропилка-
тионов (^{1, 2}) нами изучен ацетоллиз 2-окси-1-пропилтозилата (I) и 1-окси-
2-пропилтозилата (II) в присутствии эквимольных количеств ацетата
натрия (35 час. при 75°). Методом г.ж.х. установлено, что в продуктах
сольволиза обоих исходных соединений присутствуют три продукта ре-
акции — 1-ацетокси-2-пропанол (III), 2-ацетокси-1-пропанол (IV) и 1,2-
диацетоксипропан (V). Кроме того в незначительных количествах обна-
ружена низкокипящая фракция, которая подробно не исследовалась. Ко-
личественные соотношения продуктов реакции представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Состав продуктов ацетоллиза
1-окси-2-пропилтозилата и 2-окси-1-пропилтозилата

Продукты реакции, мол. %	Объекты ацетоллиза	
	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OTs (I)	CH ₃ CH(OTs)CH ₂ OH (II)
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OAc (III)	26 23 19	35 41
CH ₃ CH(OAc)CH ₂ OH (IV)	12 10 8	18 21
CH ₃ CH(OAc)CH ₂ OAc (V)	62 67 73	47 38

1,2-Диацетоксипропан (V) образуется в результате вторичного про-
цесса — этерификации изомерных ацетоксипропанолов III и IV уксусной
кислотой в присутствии выделившейся в процессе ацетоллиза оксипропил-
тозилатов *n*-толуолсульфокислоты:



Следует отметить, что количества 1,2-диацетоксипропана (V) колеб-
лются в пределах 62—73 % при ацетоллизе 2-окси-1-пропилтозилата и в
пределах 38—47 % при ацетоллизе 1-окси-2-пропилтозилата, однако соот-
ношения изомерных ацетоксипропанолов в случае каждого из исходных
окситозилатов практически остаются постоянными (III:IV≈2:1).

Отнесение диацетоксипропана к тому или иному исходному ацет-
оксипропанолу (III или IV) осуществлялось по формуле (V), выведенной
нами на основании следующих рассуждений.

При условии отсутствия других побочных процессов первоначально при ацетоллизе соединений I и II образуется лишь смесь 1-ацетокси-2-пропанола (A_0 , мол.%) и 2-ацетокси-1-пропанола (B_0 , мол.%). Затем при вторичном процессе — ацетоллизе оксипропилацетатов образуется 1,2-ди-ацетоксипропан (C , мол.%) и остаются невступившими во вторичный процесс 1-ацетокси-2-пропанол (A , мол.%) и 2-ацетокси-1-пропанол (B , мол.%). Таким образом,

$$A_0 + B_0 = 100, \quad (1)$$

$$A + B + C = 100. \quad (2)$$

В контрольных опытах с известными количествами A_0 , B_0 , A и B можно установить отношение скоростей ацетоллиза 1-ацетокси-2-пропанола и 2-ацетокси-1-пропанола:

$$\frac{A_0 - A}{A_0} : \frac{B_0 - B}{B_0} = z. \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (3) вместо B_0 значение $100 - A_0$, находим A_0 — количество 1-ацетокси-2-пропанола до вторичного процесса:

$$\frac{(A_0 - A)(100 - A_0)}{(100 - A_0 - B)A_0} = z. \quad (4)$$

Следовательно,

$$A_0 = (100z - 100 - A - zB \pm [(100z - 100 - A - zB)^2 + 400A(z - 1)]^{1/2}) / 2(z - 1). \quad (5)$$

Специальными контрольными опытами в условиях, близких к условиям изучаемой реакции (35 час, 75°), в присутствии эквимольных количеств *n*-толуолсульфокислоты показано, что избирательность при этерификации первичной и вторичной гидроксильной группы практически отсутствует, т. е. $z \approx 0,95$. Расчеты количеств 1-ацетокси-2-пропанола и 2-ацетокси-1-пропанола до вторичных процессов представлены в табл. 2.

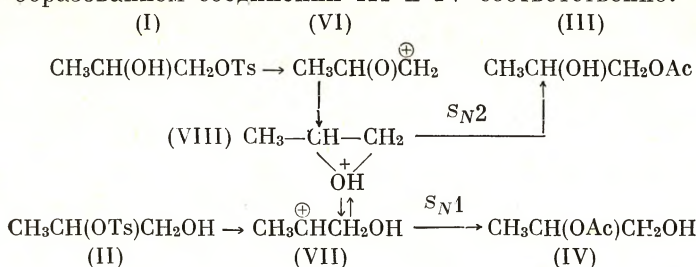
Т а б л и ц а 2

Состав продуктов ацетоллиза
1-окси-2-пропилтозилата и 2-окси-1-пропилтозилата

Объекты ацетоллиза	Продукты ацетоллиза до вторичного процесса	
	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OAc}$, A_0	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{OH}$, B_0
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OTs}$	67	33
	67	33
	67	33
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OTs})\text{CH}_2\text{OH}$	65	35
	65	35

Из данных табл. 2 видно, что первоначально (до вторичного процесса) изомерные оксипропилацетаты III и IV образуются в одинаковых соотношениях как из 1-окси-2-пропилтозилата, так и из 2-окси-1-пропилтозилата (III:IV $\approx$ 66:34). Этот результат позволяет предположить одинаковое промежуточное соединение в лимитирующей стадии ацетоллиза тозилатов. Мы полагаем, что таким промежуточным соединением является протонированная окись пропилена, которая затем реагирует с уксусной кислотой в присутствии выделившейся *n*-толуолсульфокислоты по механизму S_N1

или S_N2 с образованием соединений III и IV соответственно:



По-видимому, участие атома кислорода в делокализации положительного заряда β -оксипропил- (VI) и β -оксиизопропилкатионов (VII) настолько велико, что эти карбокатионы способны лишь к внутренней стабилизации с образованием протонированной окиси пропилена. Последняя при ацетоллизе образует смесь ацетоксипропанолов.

Действительно, в условиях ацетоллиза тозилатов окись пропилена образует смесь, состоящую также из трех вышеуказанных продуктов реакции (III—V) (см. контрольные опыты). При пересчете по формуле (5) видно, что первоначально (до вторичного процесса) образуется 63% 1-ацетокси-2-пропанола и 37% 2-ацетокси-1-пропанола ($z \approx 0,95$), что в пределах ошибки при г.ж.х. анализе согласуется с приведенными результатами ацетоллиза оксипропилтозилатов.

Синтез 2-окси-1-пропилтозилата и 1-окси-2-пропилтозилата осуществлен по ранее разработанным методикам (³). Эталонные соединения для г.ж.х. анализа получены встречными синтезами: 1-ацетокси-2-пропанол (²), 2-ацетокси-1-пропанол (²) и 1,2-диацетоксипропан (⁴).

Г.ж.х. анализ реакционных смесей осуществляли на хроматографе ЛХМ 8М, ДПИ. Размеры стеклянной колонки 240 см $\times$ 2,5 мм. Носитель — целит (85—100 меш), жидкая фаза — ПЭГ 20 000 (5%). Температура колонки 110°. Скорость азота 45—50 мл/мин. Состав продуктов реакции рассчитывали в мольных процентах с учетом мольных поправочных коэффициентов относительно 1,2-диацетоксипропана. Мольные поправочные коэффициенты изомерных ацетоксипропанолов III и IV принимались равными между собой.

Методика ацетоллиза. Смесь оксипропилтозилата (1,3 ммол.), безводного ацетата натрия (1,2 ммол.) растворяли в абсолютной уксусной кислоте (1,5 мл; 1,55 г; 26 ммол.) и выдерживали в ампуле 35 час. при 75°, затем, выливая в 10 мл холодной воды, нейтрализовали насыщенным раствором бикарбоната натрия и трижды экстрагировали эфиром (по 20 мл). Эфирный раствор промывали вновь раствором бикарбоната натрия, водой и сушили сульфатом магния. Эфирный раствор упаривали до 1 мл и подвергали г.ж.х. анализу.

Ацетоллиз окиси пропилена (контрольные опыты). В ампулах выдерживали 35 час. при 75° смесь окиси пропилена (0,37 г; 6,5 ммол.), безводного ацетата натрия (0,5 г; 6,5 ммол.), 7,5 мл абс. уксусной кислоты и 0,57 г (3,3 ммол.) *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь обрабатывали, как указано выше. По данным г.ж.х. после ацетоллиза смесь отвечает следующему составу (мол. %): 1-ацетокси-2-пропанол, 16; 2-ацетокси-1-пропанол, 8; 1,2-диацетоксипропан.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Реутов, А. С. Гудкова и др., Журн. орг. хим., т. 9, 1801 (1973). ² А. С. Гудкова, Э. И. Троянский, О. А. Реутов, ДАН, т. 210, № 4, 855 (1973). ³ А. С. Гудкова, Г. П. Бруслова и др., Журн. орг. хим., т. 10, 2014 (1974). ⁴ A. Olsen, Zs. Naturforsch., v. 1, 681 (1946).