

одновременно с этим должны появляться сигналы протонов $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$ и $-\text{OH}$ -группы енола. При полной енолизации сигнал протонов $-\text{CH}_2-\text{P}^+ \equiv \text{C}=\text{O}$ кетонной формы должен полностью исчезнуть*.

В спектрах п.м.р. перхлората и борафторида наряду с сигналами метильных протонов имеются сигналы протонов двух метиленовых групп. При этом соотношение интегральных интенсивностей 3:2:2, что отвечает наличию в равновесии только кетоформы. Для трифторацетата в спектре практически отсутствует сигнал метиленовых протонов, непосредственно связанных с фосфониевым атомом фосфора. Соотношение же интегральных интенсивностей протонов CH_3 -группы и другой CH_2 -группы 3:2. Из этих данных можно сделать вывод, что в равновесии присутствует лишь енольная форма; при этом енолизируется CH_2 -группа, непосредственно связанная с фосфониевым фосфором. Что же касается сигналов гидроксильной группы и протонов метиновой группы, то можно было предположить, что они попадают под широкий мультиплетный сигнал ароматических протонов. Действительно, при добавлении полностью дейтерированного метилового спирта в результате обмена появляется уширенный сигнал гидроксильных протонов, который резко сужается и сдвигается в сильное поле при увеличении концентрации спирта. В спектрах хлорида и, возможно, тетрафенилбората соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов CH_3 - и двух CH_2 -групп указывает на наличие в равновесии и кетонной и енольной форм. При этом у хлорида содержание енольной формы составляет около 15%, а у тетрафенилбората не более 5%. Таким образом, в отличие от простых β -кетофосфониевых солей их дифенилфосфинилзамещенные производные способны енолизироваться в растворах.

Это свойство, по-видимому, нельзя объяснить только повышением CH -кислотности в результате введения дифенилфосфинильной группы. Так, показатели констант ионизации pK_a в 80% водном спирте ацилфосфониевых солей $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COCH}_3]\text{X}^-$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{X}^-$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}]\text{X}^-$ имеют соответственно значения 6,25⁽²⁾, 5,81 и 4,5⁽³⁾. Хотя константа ионизации при введении дифенилфосфинильной группы и повышается, однако она не превышает кислотности соответствующего хлорзамещенного. Последний, однако, вовсе не енолизирован. Очевидно, причина енолизируемости этих соединений в стабилизации енольной формы под влиянием дифенилфосфинильной группы. Что же касается влияния природы аниона, то необходимо отметить, что в случае комплексных анионов енолизация не имеет места. Таким образом, для енолизации необходимо и присутствие $\text{P}(\text{O})$ -группы и наличие анионов CF_3COO^- или Cl^- . Возможно, что образование более прочной ионной пары анионами меньшего радиуса (ср. ⁽⁹⁾) вносит свой вклад в стабилизацию енола. Вопрос этот требует дальнейшего изучения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. J. Speziale, K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc., 85, 2790 (1963). ² G. Aksnes, J. Songstad, Acta chem. scand., 18, 655 (1964). ³ Л. Б. Сенявина, Кандидатская диссертация, ИХПС АН СССР, М., 1967. ⁴ Т. А. Машуркова, Т. А. Мелентьева и др., ДАН, 172, 611 (1967). ⁵ K. Meyer, Ber., 45, 2846 (1912); 47, 826 (1914). ⁶ M. L. Eidinoff, J. Am. Chem. Soc., 67, 2072 (1945). ⁷ М. И. Кабачник, ДАН, 83, 859 (1952). ⁸ S. Fliszar, R. F. Hudson, G. Salvadori, Helv. chim. acta, 46, 1580 (1963). ⁹ R. L. Buckson, S. G. Smith, J. Phys. Chem., 68, 1875 (1964).

* Следует отметить, что химические сдвиги протонов метильных и метиленовых групп зависят от природы аниона. В ряду Cl^- , ClO_4^- , BF_4^- сигналы смещаются в сильное поле. Особенно чувствительны при этом протоны CH_2 -группы, находящейся у фосфониевого фосфора.