

Р. А. БЕККЕР, Г. Г. МЕЛИКЯН, Э. П. ЛУРЬЕ,
Б. Л. ДЯТКИН, академик И. Л. КНУНЯНЦ

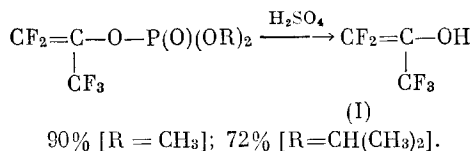
**НОВЫЙ СЛУЧАЙ ДЕСМОТРОПИИ.
МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ЕНОЛЬНЫЕ ФОРМЫ ПОЛИФТОРАЦЕТОНОВ
— ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ**

Представление о десмотропии — раздельном, независимом существовании прототропных форм — сложилось в ранний период развития органической химии, вслед за открытием явления таутомерии ⁽¹⁾. Хорошо известны десмотропы, представляющие собой в обычных условиях равновесные смеси, которые, однако, при соблюдении определенных предосторожностей могут быть разделены или же превращены в одну из форм путем сдвига таутомерного равновесия: сюда относится, например, классический случай ацетоуксусного эфира. С другой стороны, существуют и такие прототропные пары, для которых в обычных условиях таутомерное равновесие не обнаруживается. В этих случаях одна из форм метастабильна; она способна полностью переходить в стабильную форму, тогда как обратное превращение непосредственно не реализуется. Обычно образование метастабильного изомера удается наблюдать спектральными методами при проведении реакции в кинетически контролируемых условиях (см. ⁽²⁾ и приведенные там ссылки).

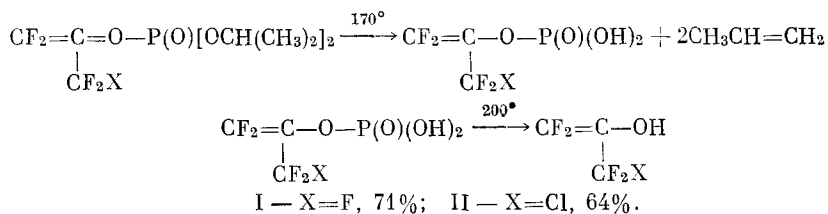
Однако иногда барьер этого перехода настолько велик, что метастабильная форма в обычных условиях существует сколь угодно долго, и превращение ее в стабильный изомер происходит только при нагревании или при химических воздействиях. Так, некоторым пространственно затрудненным фенолам соответствуют метастабильные циклогексадиеноны ⁽³⁾. Известны метастабильные енольные формы пространственно затрудненных альдегидов и кетонов ⁽⁴⁾ и метастабильные карбонильные формы пространственно затрудненных енолов ⁽⁵⁾. Примеры подобной десмотропии в пространственно незатрудненных системах довольно редки. Так, метастабильный ендиол $C_6H_5C(OH)=C(OH)CF_3$ существует независимо от стабильного оксикетона $C_6H_5(C=O)CH(OH)CF_3$ ⁽⁶⁾. Бесцветный кристаллический димер 2,2,2-трифторнитрозоэтана CF_3CH_2NO , дающий синие растворы в бензоле и петролейном эфире, при действии растворителей основного характера, таких как метанол или серный эфир, быстро изомеризуется в оксин трифторацетальдегида $CF_3CH=NOH$ ⁽⁷⁾. Присоединение аммиака к гексафтор-2-бутину приводит к смеси кетимина $CF_3(C=NH)CH_2CF_3$ и транс-виниламина $CF_3C(NH_2)=CHCF_3$ (относительная стабильность которых не установлена) ⁽⁸⁾.

При исследовании превращений полифторхлоркетонатов мы столкнулись с неожиданным фактом метастабильности простейших полифторированных енолов. Еще в 1964—67 гг. было показано, что кипячение бис-(О-алкил)-О-перфтор-2-пропенилфосфатов (получаемых взаимодействием хлорпентафторацетона с триалкилфосфитами) с разбавленной серной кислотой приводит к пентафторацетону ⁽⁹⁾. Оказалось, что если действовать концентрированной H_2SO_4 с одновременной отгонкой летучих продуктов реакции, то с высоким выходом получается енольная форма пентафторацетона — пер-

фтор-2-пропенол (I) — устойчивое при комнатной температуре вещество с т. кип. 54—55°.

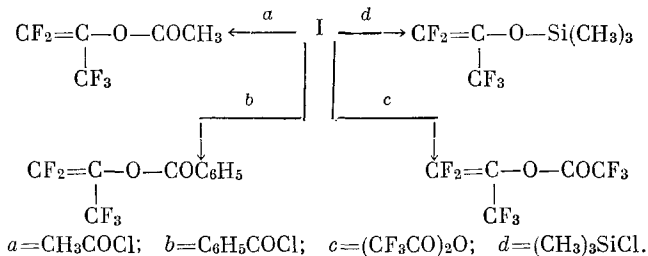


Это же вещество получается при контролируемом термическом разложении диизопропил-(перфтор-2-пропенил)-фосфата; аналогично получается енольная форма 1-хлор-1,1,3,3-тетрафторацетона-3-хлорперфтор-2-пропенол (II), т. кип. 80°:

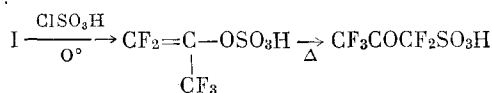


Интересно отметить, что температура кипения обоих енолов существенно выше, чем соответствующих кетонов (CF₃COCF₂H т. кип. 13,5°; CF₂ClCOCF₂H т. кип. 57°).

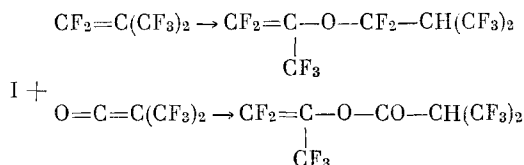
Некоторые приводимые ниже реакции иллюстрируют высокую и разнообразную реакционную способность этого нового класса соединений. Взаимодействие енола (I) с хлористым ацетилом, хлористым бензоилом, трифторуксусным ангидридом и триметилсилилхлоридом гладко приводит к соответствующим О-производным



Реакция с ClSO₃H первоначально дает перфтор-2-пропенилсульфат, который легко превращается в пентафторацетонсульфокислоту:

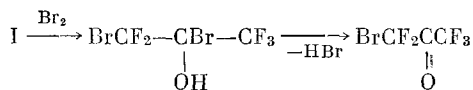


Перфторизобутилен и перфтордиметилкетен гладко присоединяются по гидроксильной группе:

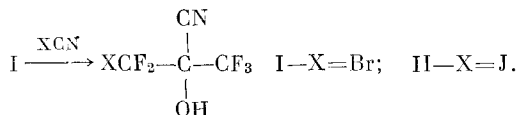


Две последние реакции, а также ацилирование трифторуксусным ангидридом требуют применения N-метилпирролидона в качестве растворителя.

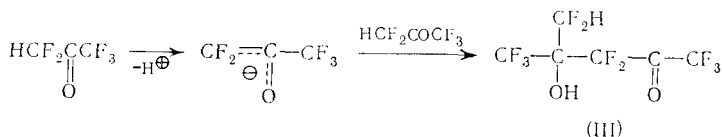
Енол (I) легко бромруется, давая устойчивый дибромид, который в N-метилпирролидоне превращается в бромпентафторацетон.



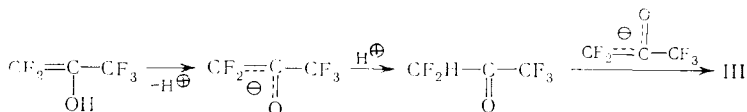
Взаимодействие с BrCN и JCN в N-метилпирролидоне приводит к циангидринам галогенпентафторацетонов:



Все эти реакции резко отличают енол (I) от его термодинамически более стабильного изомера — пентафторацетона $\text{HCF}_2\text{COCF}_3$. Последний в обычных условиях не проявляет склонности к енолизации и для него мало характерны реакции, где можно предположить промежуточное образование енольной формы. Одной из таких реакций является образование димера — 2-дифторметилперфторбутан-2-ол-4-она (III), в который пентафторацетон медленно превращается при нагревании в пиридине до 100° (¹⁰).



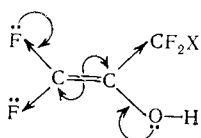
При действии же на енол (I) слабых оснований, например N-метилпирролидона, димер (III) количественно получается при комнатной температуре за 3 суток.



Медленной стадией этой реакции является образование пентафторацетона, поскольку при добавлении пентафторацетона к раствору енола (I) в N-метилпирролидоне образование димера (III) происходит практически мгновенно.

Превращение енолов (I) и (II) в соответствующие кетоны происходит при нагревании в 10% H_2SO_4 , трифторуксусной кислоте, хлористом метиле, ацетонитриле и других растворителях лишь при $100-120^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов, а в воде — за несколько дней при комнатной температуре.

Причины относительно высокой стабильности енолов (I) и (II) не являются очевидными. Ясно, что пространственные факторы не могут играть здесь определяющую роль. Можно предположить, что существенное значение имеет характер двойной связи, пониженная электронная плотность которой в сочетании с несогласованным ориентирующим влиянием заместителей придает этим соединениям устойчивость к кислотам и затрудняют переход протона к дифторметиленовой группе.



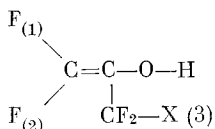
X = F, Cl:

Диалкил-(перфтор-2-пропенил)-фосфаты получены нами аналогично описанному методу ⁽⁹⁾ из хлорпентафторацетона и 1,3-дихлортетрафторацетона, с использованием более доступных диалкилфосфитов вместо триалкилфосфитов.

Перфтор-2-пропенол (I). а) Диизопропил-(перфтор-2-пропенил)-фосфат (15 г) нагревали в течение 3 мин. при 170°, собирая летучие продукты в ловушку, охлаждаемую до -78°. Получили 3,1 г (77%) пропилена (идентифицирован методами г.ж.х. и п.м.р). Остаток нагревали при 200-210° и 70-80 мм рт. ст., также собирая летучие продукты в ловушке при -78°. Содержимое перегнали и получили 4,2 г (72%) енола (I), т. кип. 54-55° С.

Найдено%: С 24,38; Н 0,64; F 63,91
 С₃НF₅O. Вычислено%: С 24,32; Н 0,68; F 64,08

б) Смесь 8,9 г диметил-(перфтор-2-пропенил)-фосфата и 15 мл конц. H₂SO₄ нагревали, собирая фракцию с т. кип. 45-60° в приемник, охлаждаемый до 0°. Дистиллат перегнали повторно и получили 4,5 г (90%) енола (I).



I X=F; II X=Cl.

Спектры я.м.р. ¹⁹F измерены на спектрометре «Hitachi Н-60», рабочая частота 56,4 МГц, химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона - CF₃COOH, константы спин-спинового взаимодействия J - в герцах.

Енол (I): F(1) 17,6; F(2) 25,8; F(3) -7,7; J₁₋₂=56,2; J₁₋₃=9,7; J₂₋₃=24,2. И.-к. спектр (см⁻¹): 1778 (C=C), 3420 ш. (ОН).

Енол (II): F(1) 17,4; F(2) 23,1; F(3) -21,8; J₁₋₂=53,0; J₁₋₃=8,0; J₂₋₃=35,4. И.-к. спектр (см⁻¹): 1770 (C=C), 3400 ш. (ОН).

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 5 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch der Organischen Chemie, B. 1, Leipzig, 1907.
- ² H. M. R. Hoffmann, E. A. Schmidt, Angew. Chem., v. 85, 227 (1973); E. A. Schmidt, H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 7832 (1972).
- ³ B. B. Ершов, Г. А. Нукифоров, Усп. химии, т. 35, 1953 (1966).
- ⁴ R. C. Fuson, D. J. Byers, N. Rabjohn, J. Am. Chem. Soc., v. 63, 2639 (1941).
- ⁵ R. C. Fuson, T. L. Tan, ibid., v. 70, 602 (1948); R. C. Fuson, L. I. Armstrong et al., ibid., v. 66, 1464 (1944).
- ⁶ W. R. Nes, A. Burger, ibid., v. 72, 5409 (1950).
- ⁷ Б. Л. Дячкин, А. А. Геворкян, И. Л. Кнунянц, ЖОХ, т. 36, 1326 (1966).
- ⁸ C. G. Krespan, J. Org. Chem., v. 34, 42 (1969).
- ⁹ D. W. Wiley, H. E. Simmons, J. Org. Chem., v. 29, 1876 (1964); W. I. Middleton, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 4948 (1964); J. B. Hynes, R. C. Price et al., Canad. J. Chem., v. 45, 2278 (1967).
- ¹⁰ У. У. Урбаев, Е. Т. Абдуганиев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 387.