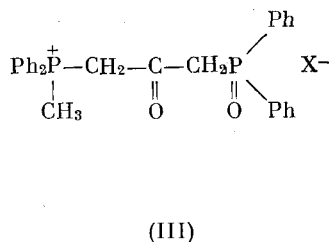
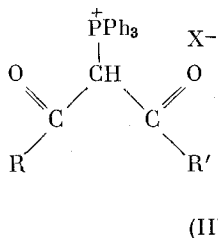
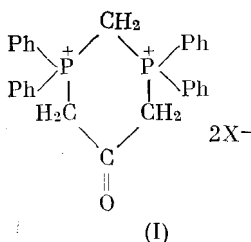


Ник. А. НЕСМЕЯНОВ, С. Т. БЕРМАН, П. В. ПЕТРОВСКИЙ, В. И. РОБАС

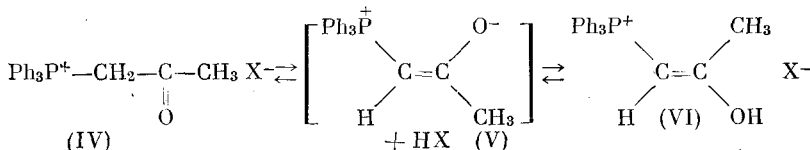
ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛМЕТИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 14 XI 1974)

Таутомерии кетонов, содержащих фосфониевые заместители, посвящено несколько работ Кабачника и Мастрюковой с сотрудниками (1-6). Циклические фосфониевые соли типа I (1, 2), а также фосфониевые соли с двумя карбонильными группами типа II (3-5) существуют в енольной форме даже в твердом состоянии. Установлено, что в растворах трифторацетата катиона III наблюдается кето-енольная таутомерия; правда, неизвестно, за счет какого метилена образуется енол (за счет CH₂ при фосфониевой или при фосфорильной группировке) (6).



В настоящей статье с помощью спектров и.-к., п.м.р. и я.м.р. (P³¹) показано, что такая таутомерия характерна для солей простейшего кетофосфониевого катиона IV.



а) X=BF₄; б) X=Br; в) X=Cl; г) X=CF₃COO.

В и.-к. спектрах IV в вазелиновом масле имеется карбонильная полоса поглощения при 1720 см⁻¹, нет полосы, характерной для двойной связи енола (1620 см⁻¹), и полос, характерных для гидроксила. Таким образом, в твердом состоянии соли IV имеют кетонное строение.

В растворах IV б, в, г (см. рис. 1) в хлористом метиле и хлороформе наряду с ν_{C=O} при 1720 см⁻¹ появляется интенсивная полоса при 1620 см⁻¹ (ν_{C=C}). Она отсутствует в спектрах растворов этих солей в метаноле, а также в растворах борофторида (IVа). Интенсивность этой полосы по сравнению с карбонильной возрастает при переходе от бромида к хлориду и далее к трифторацетату.

В и.-к. спектрах растворов образцов IV б, в, г присутствует серия полос в области 2300-2800 см⁻¹, характерных для гидроксила, прочно связанного водородными связями (очевидно, с анионом).

Таким образом, данные и.-к. спектроскопии свидетельствуют о кето-енольной таутомерии в растворах солей ацетонилтрифенилфосфония и о

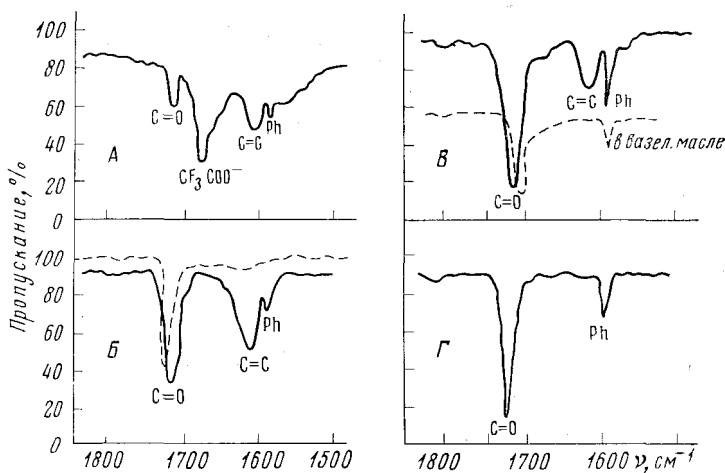
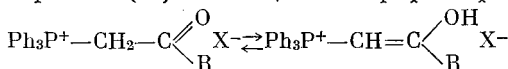


Рис. 1. Спектры и.-к. $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2\text{COCH}_3 \text{X}^-$ в CHCl_3 . А - $\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}^-$; Б - $\text{X} = \text{Cl}^-$; В - $\text{X} = \text{Br}^-$; Г - $\text{X} = \text{BF}_4^-$.

роли водородной связи при образовании енола (при $\text{X} = \text{BF}_4^-$ енола нет, при переходе X от Br к Cl и CF_3COO количество енола увеличивается). Влияние полярности растворителя обычное — полярный растворитель (метанол) резко смещает равновесие в сторону кетона (рис. 1). Раствор трифторацетата (IVГ) в хлороформе при добавлении хлорного железа приобретает красную окраску, раствор бромиды окрашивается в меньшей степени.

Таблица 1

Спектры я.м.р. $\text{P}^{31} - \{\text{H}^1\}$ солей ацилметилтрифенилфосфония



R	X	Т-ра, °С	Растворитель	δP^{31}	δP^{31}	$\text{I}\text{P}^{31}_{\text{кетон}} : \text{I}\text{P}^{31}_{\text{енол}}$
				кетон	енол	
				м.д.		
CH_3	CF_3COO	20	CHCl_3	-19,6	-13,4	1 : 1,2
	То же	-10	CHCl_3	—	—	1 : 1,75
	» »	20	CH_3OH	-19,3	-12,6	1 : 0,14
	» »	-30	CH_2Cl_2	-19,6	-13,1	1 : 2,6
	Br	20	CHCl_3	-19,6	-12,9	1 : 0,07
	То же	20	DMCO	-19,2	-11,8	1 : 0,035
	» »	20	CH_3OH	-19,2	-12,2	1 : 0,053
C_6H_5	BF_4	20	CHCl_3	-19,4	—	1 : 0
	CF_3COO	20	CHCl_3	-21,0	—	1 : 0
	То же	-20	CHCl_3	-23,4	-16,8	1 : 0,023
	» »	20	CH_3OH	-21,2	—	1 : 0
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Br	20	DMCO	-21,0	—	1 : 0
	CF_3COO	25	CH_2Cl_2	-21,8	—	1 : 0

Наличие кето-енольной таутомерии подтверждено также методом я.м.р. на ядрах P^{31} с полным подавлением протонов. Соотношения форм в растворах различных солей фосфония, приведены в табл. 1*.

В спектре растворов трифторацетата IVГ имеются два сигнала (рис. 2) при -19,6 и -13,4 м.д., причем последний в хлористом метиле интенсив-

* Не следует придавать абсолютного значения этим соотношениям, поскольку измерения производились на импульсном приборе «Bruker НХ-90», где интенсивность существенно зависит от времен релаксации.

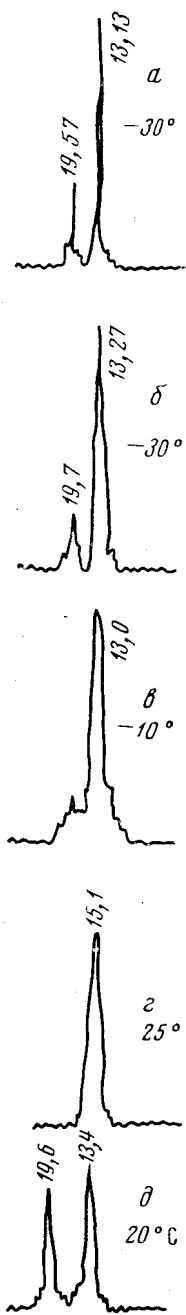


Рис. 2. Спектр я.м.р. P^{31} трифтороацетата ацетонилтрифенилфосфония (химические сдвиги в м.д.). а - в CH_2Cl_2 ; б, в, г - то же с добавкой 10% илида; д - в $CHCl_3$

нее, чем первый, а в метаноле сигнал в более сильном поле почти исчезает (енольной формы очень мало). В спектре бромида IVб пик енола мало интенсивен, в спектре борофторида его нет.

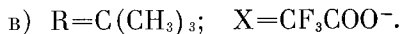
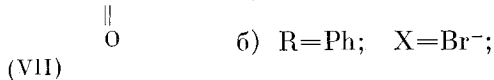
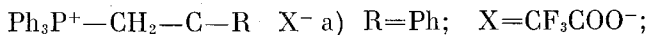
Эти данные и данные и.к. спектров говорят о роли аниона в повышении стабильности енольной формы: чем прочнее водородные связи $O-H...X^-$, тем выгоднее енольная структура ($CF_3COO^- > Cl^- > Br^- \gg BF_4^-$).

Очевидно, что переход кетонной формы в енольную и обратно может происходить только через промежуточный ирид V; он же может служить и переносчиком протона. Поэтому увеличение содержания илида V в растворе должно вести к увеличению скорости взаимопревращения кетона и енола. Это подтверждено опытом. При добавлении в раствор IVг в хлористом метиле около 10% илида V в спектре я.м.р. (P^{31}) наблюдается лишь один уширенный синглет (рис. 2); при понижении температуры до -10° появляются два синглета, сужающиеся при -30° . (Ирид дает сигнал при $-14,17$ м.д., близкий к сигналу енольной формы.)

Спектр и.м.р. трифторацетата ацетонилтрифенилфосфония (IVг) при низких температурах в хлороформе содержит сигналы протонов, относящиеся как к кетонной, так и к енольной формам (см. табл. 2).

При -60° сигнал гидроксила соли IVг имеет вид уширенного пика; при 20° эта полоса размыта, так что ее трудно заметить. Большая величина химического сдвига ($\delta_{OH}=14,7$ м.д., больше, чем в самой трифторуксусной кислоте) говорит о прочной водородной связи гидроксила с CF_3COO^- . В хлориде IVв $\delta_{OH}=12,8$ м.д., в бромиде $\delta_{OH}=11,0$ м.д. Соотношение форм для IVг в хлороформе кетон/енол=0,7 : 1. В и.м.р. спектре хлористой соли IVв в хлороформе также четко видны сигналы обеих форм; соотношение кетон : енол=3,5 : 1. В случае бромида енола очень мало.

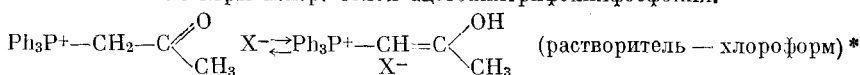
Важно отметить, что соли VII, судя по и.к. спектрам и спектрам я.м.р. P^{31} существуют практически только в кетонной форме.



Правда, в спектре я.м.р. P^{31} трифторацетата VIIа при -20° наряду с интенсивным синглетом ($\delta=-23,4$ м.д.) имеется очень слабый синглет ($\delta=-16,8$ м.д.), который можно отнести к енольной форме. Такое влияние радикала R не связано с его полярным эффектом, поскольку как фенильный заместитель ($-I$ -эффект), так и трет-бутильный ($+I$ -эффект) снижают способность солей VII к енолизации. Фенил в данном случае больший электроноакцептор, чем метил, что явствует из большей кислотности солей фенацилтрифенилфосфония по сравнению с солями ацетонилтрифенилфосфония (⁹).

Мы связываем способность солей ацетонилтрифенилфосфония к образованию енола со сравнительно малым пространственным препятствием со

Спектры п.м.р. солей ацетонилтрифенилфосфония.



Анион	Т.ра, °С	δ_{CH_2} , м. д.	$J_{\text{CH}_2-\text{P}}$, Гц	δ_{CH} , м. д.	$J_{\text{CH}-\text{P}}$, Гц	δ_{CH_3} , м. д.	δ_{OH} , м. д.	Соотношение интенсивностей
CF_3COO^-	-60	5,54 (д)	12,75	4,53 (д)	21	2,25 (с)	14,7 (с)	$I_{\text{OH}}:I_{\text{CH}_2}:I_{\text{CH}}:I_{\text{CH}_3} =$ $= 2,8:2,2:3:12,8$
CF_3COO^-	20	—	—	—	—	2,3 (с)	—	—
Cl^- **	25	6,12 (д)	11,6	4,75 (д)	19,5	2,50 (с)	12,82	$I_{\text{CH}_2}:I_{\text{CH}}:I_{\text{OH}} =$ $= 3,86:1,40:1,00$
Br^-	-30	5,83 (д)	10,5	4,53 (д)	18	2,28 (с)	11	$I_{\text{CH}}:I_{\text{OH}} = 2,2:3$
Br^-	20	5,6 (д)	12	—	—	2,3 (с)	—	$I_{\text{CH}_2}:I_{\text{CH}_3} = 2:3$
BF_4^-	20	5,0 (д)	12	—	—	2,33 (с)	—	$I_{\text{CH}_2}:I_{\text{CH}_3} = 2:3$

Примечание. с — синглет; д — дублет.

* Все химические сдвиги приведены в шкале δ (стандарт хлороформ).

** На основании данных я.м.р. C^{13} соотношение кетона и енола 2,5 : 1 соответственно (*).

Таблица 3

Соли фосфония $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COR X}^-$

R	X-	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	P	Hal	C	H	P	Hal
CH_3	Br	80	229(226 ⁽¹⁰⁾)	62,96	5,10	7,65	20,09	63,17	5,05	7,76	20,01
CH_3	BF_4	95	154	61,76	4,81	7,68	18,72	62,09	4,96	7,62	18,74
CH_3	CF_3COO	80	195—196	63,68	4,66	7,31		63,89	4,66	7,16	
C_6H_5	Br	83	271—273 (269—271 ⁽¹¹⁾)								
C_6H_5	CF_3COO	85	132	68,04	4,57	6,23		68,01	4,48	6,26	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CF_3COO	64	140	65,64	5,47	6,75		65,81	5,52	6,53	

стороны метила к образованию водородной связи аниона X^- с гидроксилом (о важности этой связи для образования енола говорилось выше). Такие препятствия, вероятно, больше в случаях, когда в соли VII $\text{R}=\text{Ph}$ или $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и они повышают энергию енола. Влияние объема заместителей на положение кето-енольного равновесия в солях типа VII будет изучено в ближайшее время.

Измерение и.к. спектров проводилось на спектрофотометре ИКС-22«А». Спектры я.м.р. сняты на следующих приборах: я.м.р. $\text{P}^{31}-\{\text{H}\}$ на «Bruker НХ-90»; 36, 43 Мгц. П.м.р. спектры на РЯ-2305; 60 Мгц.

Авторы выражают глубокую благодарность М. И. Кабачнику, Т. А. Мاستрюковой и И. М. Аладжевой за участие в обсуждении статьи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Мастрюкова, Х. А. Суербаев и др., ЖОХ, т. 42, 2620 (1972). ² Т. А. Мастрюкова, Х. А. Суербаев и др., ЖОХ, т. 43, 2613 (1973). ³ Т. А. Мастрюкова, В. Рубашевская и др., ЖОХ, т. 41, 2336 (1971). ⁴ Т. А. Мастрюкова, И. М. Аладжева и др., ЖОХ, т. 42, 1470 (1972). ⁵ Т. А. Мастрюкова, И. М. Аладжева и др., ЖОХ, т. 43, 991 (1973). ⁶ Т. А. Мастрюкова, Х. А. Суербаев и др., ДАН, т. 202, № 2, 354 (1972). ⁷ F. Ramirez, D. Rhum, C. P. Smith, Tetrahedron, v. 21, № 8, 1941 (1965). ⁸ G. A. Gray, J. Am. Chem. Soc., v. 23, 7736 (1973). ⁹ A. J. Speziale, K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 2790 (1963); S. Fliszar, R. F. Hudson, G. Salvadori, Helv. chim. acta, v. 46, 1580 (1963). ¹⁰ A. Michaelis, E. Kohler, Ber., v. 32, 1566 (1899); Л. Б. Сенявина, В. Дягловицкая и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1979. ¹¹ F. Ramirez, S. Dershowits, J. Org. Chem., v. 22, 41 (1957).