

Академик Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

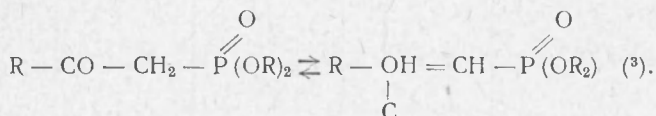
СИНТЕЗ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ β -КЕТОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Классическим примером явления таутомерии является кето-энольная таутомерия, детально изученная на эфирах β -кетоникислот и других β -дикарбональных соединений. А. Е. Арбузовым не раз подчеркивалась глубокая аналогия между фосфонгруппой и карбоксильной группой ⁽¹⁾.

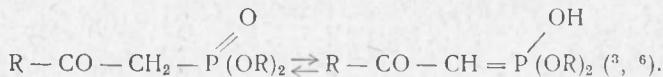
Эфиры фосфонукусной кислоты, синтезированные А. Е. Арбузовым и А. А. Дуниным ⁽²⁾, подобно малоновому эфиру, заменяли водород метиленной группы на металл (Na, K). Металлические производные реагировали с галоидными алкилами, давая гомологи фосфонукусного эфира. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов ⁽³⁾, А. И. Разумов и Н. Петров ⁽⁴⁾ синтезировали фосфорные аналоги ацетонукусного эфира — фосфонацетон и фосфонацетофенон и показали, что они реагируют с металлическим натрием.

Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин и Н. П. Богоносцева ⁽⁵⁾ показали, что β -кетопосфониновые кислоты, подобно β -кетоникислотам, непрочны и при омылении их эфиров расщепляются на соответствующий кетон и фосфорную кислоту.

Все эти данные указывают на аналогию между эфирами β -кетоникислот и эфирами β -кетопосфониновых кислот и тем самым на возможность кето-энольной таутомерии у указанных производных фосфора.



Не исключена возможность наличия таутомерных форм:



Ценные сведения о наличии указанных таутомерных форм могло дать применение физических и, в первую очередь, спектроскопических методов.

Нами ведется изучение эфиров β -кетопосфониновых кислот спектральными методами и методом дипольных моментов. С этой целью синтезирован ряд эфиров β -кетопосфониновых кислот как описанных в литературе, так и не описанных. Полученные соединения приведены в табл. 1.

Соединения № 1, 2, 3, 4, 8 и 12 описаны, остальные соединения получены впервые.

Метилфосфонацетон (№ 5) и диметилфосфонацетон (№ 7) были получены действием триэтилфосфита на метил- α -бромэтилкетон и метил- α -бромизопропилкетон, соответственно; эфир β -кетобутилфосфиновой кислоты был получен действием триэтилфосфита на этилбромметилкетон.

Метилфосфонацетофенон (№ 9) и диметилфосфонацетофенон (№ 10) были синтезированы действием бромпропиофенона и, соответственно, бромизобутирофенона на триэтилфосфит.

Таблица 1

№№ п/п.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Р. %		Выход. %
						найд.	выч.	найд.	выч.	
1	$C_2H_5OOC-CH_2-P(OC_2H_5)_2$	143—144	11	1,4310	1,1215	51,75	51,84	—	—	—
2	$C_2H_5OOC-CH-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \end{array}$	136,5— 137,5	10	1,4310	1,0930	56,42	56,45	—	—	—
3	$C_2H_5OOC-C-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2 \end{array}$	128— 128,5	8	1,4310	1,0774	60,62	61,07	—	—	—
4	$CH_3-CO-CH_2-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2 \end{array}$	99—102	1,5	1,4355	1,1232	45,14	45,58	—	—	59
5	$CH_3-CO-CH-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O \\ \end{array}$	112— 113,5	10	1,4270	1,0602	50,41	50,20	14,82; 15,27	14,89	37
6	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2 \end{array}$	100—101	0,5	1,4360	1,0917	49,86	50,20	14,53; 15,17	14,88	68
7	$CH_3-CO-C-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O \\ \end{array}$	116,5— 118,5	10	1,4335	1,0500	55,06	54,81	13,92; 14,27	13,95	69,5
8	$C_6H_5CO-CH_2-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2 \end{array}$	170—173	2,5	1,5120	1,1650	66,01*	65,07	—	—	84
9	$C_6H_5CO-CH-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O \\ \end{array}$	156,5— 158	1,5	1,5075	1,1328	71,0*	69,68	11,60; 11,79	11,47	65
10	$C_6H_5CO-C-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O \\ \end{array}$	137— 138,5	1	1,4990	1,1052	75,53*	74,30	10,78; 10,83	10,90	75
11	 $-P(OC_2H_5)_2$	104—105	1	1,4560	1,1408	52,48	52,61	13,72; 13,76	14,07	32
12	 $-P(OC_2H_5)_2$	146—147	8	1,4595	1,1234	57,06	57,23	—	—	—
13	 $-P(OC_2H_5)_2$	118—120	1	1,4565	1,0860	62,19	61,73	12,20	12,48	74
14	 $-P(OC_2H_5)_2$	116—117	0,5	1,4600	1,0842	72,81	73,40	10,81; 10,78	10,75	59
15	$C_2H_5O-CO-CO-CH_2-P(OC_2H_5)_2$ $\begin{array}{c} O \\ \end{array}$	140— 140,5	5	1,4330	1,1550	56,85	56,47	12,17; 12,26	12,29	72

* Аналогичная экзальтация имеет место и у бензоилуксусного эфира.

α -Фосфонциклопентанон (№ 11) и α -фосфон- α -метилциклогексанон (№ 13) были получены действием триэтилфосфита на α -хлорциклопентанон и α -хлор- α -метилциклогексанон.

Действие диэтилфосфористого натрия на α -хлор- α -метилциклогексанон дает эфир № 13 с плохим выходом.

При действии диэтилфосфористого натрия на бромкамфору была синтезирована α -фосфонкамфора (№ 14). Триэтилфосфит с α -бромкамфорой не реагирует даже при 220°.

Эфир № 15 был получен действием триэтилфосфита на эфир бромпировиноградной кислоты.

В ряду фосфонукусусного эфира (№ 1—3), фосфонацетона (№ 4, 5, 7) и фосфонацетофенона (№ 8—10) нами синтезированы монозамещенные производные, для которых возможна энольная форма, и дизамещенные производные, для которых энольная форма невозможна.

Интересно отметить, что при замене водородов в метиленной группе на метильные радикалы в фосфонукусусном эфире точка кипения, несмотря на увеличение молекулярного веса, снижается. Особенно резко это явление наблюдается в случае фосфонацетофенона (№ 8), метилфосфонацетофенона (№ 9) и диметилфосфонацетофенона (№ 10), где точка кипения понижается более чем на 10° при каждой замене водорода на метильный радикал.

Соединения № 11 и 12 представляют интерес для сравнения с эфиром циклопентанонкарбоновой кислоты, где найдено 4,5% энольной формы, и эфиром циклогексанонкарбоновой кислоты, содержащим в жидком состоянии 76% энла (7).

Соединение № 13 не может иметь энольной формы.

Влияние фосфон-группы возможно также проследить на соединениях № 14 и 15. Соответствующие карбоновые производные содержат: этиловый эфир α -камфоркарбоновой кислоты 0,5% энла, этиловый эфир шавелевоуксусной кислоты энлизирован на 100% (8).

Все перечисленные в табл. 1 соединения, за исключением фосфонацетофенона (№ 8) и метилфосфонацетофенона (№ 9), не дают окрашивания в спиртовом растворе с хлорным железом. Фосфонацетофенон дает буро-оранжевое окрашивание. Более слабую буро-оранжевую окраску с хлорным железом дает и метилфосфонацетофенон в спиртовом растворе. Диметилфосфонацетофенон окраски с хлорным железом не дает.

Данные о спектрах поглощения, спектрах комбинационного рассеяния света и дипольных моментах, указанных в табл. 1 соединений будут сообщены позднее.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
5 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, ЖРФХО, 59, 243 (1927). ² А. Е. Арбузов, А. А. Дунин, ЖРФХО, 46, 295 (1914). ³ А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, 4, 834 (1934). ⁴ А. И. Разумов, Н. Петров, Тр. Казанск. хим.-техн. инст., 10, 35 (1946). ⁵ Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Н. П. Богоносцева, ЖОХ, 20, 1468 (1950). ⁶ Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 395 (1950); ЖФХ, 27, 560, 689 (1953); 28, 584 (1954). ⁷ W. Dieckmann, Ber., 55, 2470 (1922). ⁸ K. Meyer, Ber., 45, 2843 (1912); A. Hantzsch, Ber., 48, 1407 (1915).