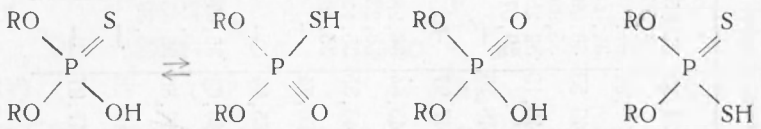
Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК, Н. И. КУРОЧКИН, Т. А. МАСТРЮКОВА, С. Т. ИОФФЕ, Е. М. ПОПОВ и Н. П. РОДИОНОВА

ТАУТОМЕРИЯ КИСЛЫХ ЭФИРОВ АЛКИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Недавно нами было установлено, что таутомерное равновесие диалкилтиофосфорных кислот (I $\rightleftarrows$ II) сильно зависит от природы растворителя (1). Потенциометрический метод,



(I) (II) (III) (IV)

которым было проведено исследование (2), основан на сравнении констант ионизации таутомерных кислот в двух растворителях с константами стандартных кислот того же химического типа (3), но не таутомерных. Такими стандартами были диалкилфосфаты (III) и диалкилдитиофосфаты (IV).

График зависимости $p\mathbf{K}_{C_2H_5OH}$ (80%-й спирт) от $p\mathbf{K}_{H_2O}$ (7%-й спирт) представлен на рис. 1. Прямая *A* относится к диалкилфосфатам (точки *5*, *6* и *7*; R = CH_3, C_2H_5 и C_3H_7), прямая *B* — к диалкилдитиофосфатам (точки *8*, *9*, *10* и *11*; R = C_2H_5, C_3H_7, *i*-C_3H_7 и *i*-C_4H_9), точки *1*, *2*, *3*, *4* и *12* — к таутомерным кислотам (R = C_2H_5, C_3H_7, *i*-C_3H_7, *i*-C_4H_9 и CH_3). Содержание формы I в водном растворе оказалось равным приблизительно 20%, в спиртовом — около 80%.

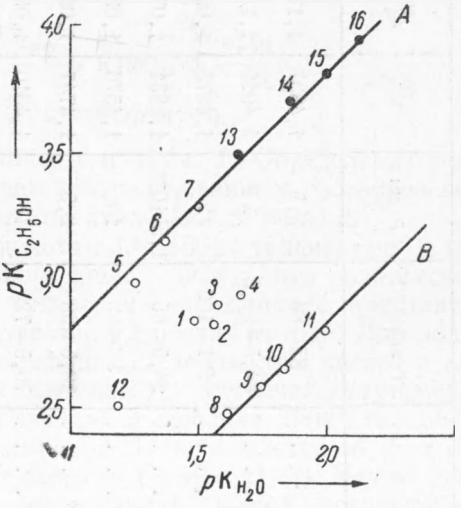


Рис. 1

Как было показано ранее (3, 4), связь между константой таутомерного равновесия $\mathbf{K}_{T,S}$ в растворителе *S* и термодинамическими константами кислотности K_1 и K_2 выражается как $\mathbf{K}_{TS} = \frac{K_1}{K_2}\frac{f_{1S}}{f_{2S}}$, где f_{1S} и f_{2S} — коэффициенты активности неионизованных кислот. Самый факт резкого влияния растворителя (фактор f_{1S}/f_{2S}) на константу равновесия диалкилтиофосфорных кислот (I $\rightleftarrows$ II) указывает на близость величины K_1/K_2 к 1 (5).

Можно было ожидать, что уже небольшие изменения в строении кислот (I $\rightleftarrows$ II) должны существенно изменить положение равновесия. Для проверки этого мы изучили таутомерию кислых эфиров алкилтио-

Таблица 1

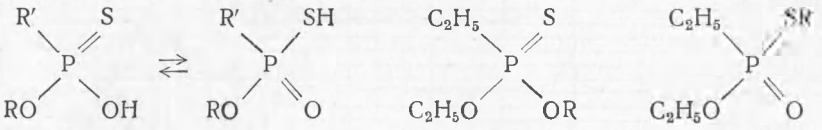
№№*	Формула	Т. кип., °С	P, мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч.	C, % найд.	C, % выч.	H, % найд.	H, % выч.	P, % найд.	P, % выч.	Эквивалентн. найд.	Эквивалентн. выч.
13	$CH_3PS(OC_2H_5)(OH)$	85—86	2,5	1,4937	1,1757	34,67	34,29	25,65 25,56	25,71	6,52 6,52	6,47	21,80 21,81	22,10	139,8 140,8	140,1
14	$C_2H_5PS(OC_2H_5)(OH)$	84,5—85,5	2	1,4916	1,1337	39,43	38,91	31,00 31,00	31,16	7,23 7,22	7,18	20,01 19,73	20,09	154,0 154,3	154,2
15	$C_3H_7PS(OC_2H_5)(OH)$	101—102	2	1,4875	1,0974	44,12	43,53	36,09 35,95	35,70	7,95 7,81	7,79	18,47 18,58	18,42	165,0 166,8	168,2
16	$C_4H_9PS(OC_2H_5)(OH)$	64,5—65	$1{,}5\cdot10^{-3}$	1,4831	1,0721	48,56	48,15	39,26 39,07	39,52	8,31 8,43	8,30	16,51 16,76	17,03	181,9 182,9	182,2
17	$C_2H_5PS(OC_2H_5)_2$**	80—83	10	1,4576	1,0324	48,12	48,26	—	—	—	—	—	—		
18	$C_2H_5PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$**	66,5—68	2,5	1,4747	1,0670	48,06	47,97	—	—	—	—	—	—		
19	$CH_3PS(OC_2H_5)_2$	76,5—78	13	1,4610	1,0553	43,73	43,64	36,28 36,23	35,70	8,14 8,05	7,79	18,68 18,34	18,42		
20	$CH_3PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$	106—108,5	18	1,4718	1,0904	43,18	43,35	35,12 35,39	35,70	8,00 7,82	7,79	18,25 17,98	18,42		
21	$C_2H_5PS(OC_4H_9)_2$***	79,5—83	2	1,4533	0,9775	65,84	66,74	—	—	—	—	—	—		
22	$C_2H_5PO(OC_4H_9)(SC_4H_9)$	92—94	2	1,4660	0,9951	66,33	65,94	—	—	—	—	12,59 12,73	13,00		
23	$C_2H_5PS(OCH_3)(OC_2H_5)$	74—75	9,5	1,4665	1,0647	43,79	43,64	35,67 35,72	35,70	7,89 7,84	7,80	—	—		
24	$C_2H_5PO(SCH_3)(OC_2H_5)$	93,2	9	1,4790	1,1058	43,13	42,80	35,43 35,39	35,70	7,87 8,07	7,80	18,06 18,24	18,41		
17a	$C_2H_5PS(OC_2H_5)_2$	78—78,5	8	1,4576	1,0344	48,03	48,26	—	—	—	—	—	—		
18a	$C_2H_5PO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$	97,7—98,2	8	1,4740	1,0672	48,00	47,97	—	—	—	—	—	—		

* №№ 1—12 относятся к веществам, константы ионизации которых приводятся на рис. 1
** См. также (6).
*** См. также (7).

Таблица 2

Формула	К		pK		Мол. вес выч.	Мол. вес в бензоле		Мол. вес феноле	
	в 7 %-м спирте	в 80 %-м спирте	в 7%-м спирте	в 80%-м спирте		найд.	к ассоциации	найд.	К ассоциации
$CH_3PS(OC_2H_5)(OH)$	$2{,}18\cdot10^{-2}$	$3{,}10\cdot10^{-4}$	1,66	3,51	140,14	225,71	1,61	—	—
$C_2H_5PS(OC_2H_5)(OH)$	$1{,}32\cdot10^{-2}$	$1{,}91\cdot10^{-4}$	1,88	3,72	154,17	269,75	1,75	152,49	0,99
$C_3H_7PS(OC_2H_5)(OH)$	$1{,}01\cdot10^{-2}$	$1{,}06\cdot10^{-4}$	2,00	3,81	168,20	254,42	1,51	168,95	1,00
$C_4H_9PS(OC_2H_5)(OH)$	$8{,}09\cdot10^{-3}$	$1{,}11\cdot10^{-4}$	2,11	3,95	182,23	276,47	1,52	174,84	0,96

фосфиновых кислот (V⇄VI). Можно было предполагать, что замена алкоксильных групп на алкильные



(V) (VI) (VII) (VIII)

должна сильнее сказаться на форме V, чем VI, поскольку P=S связь является менее «жесткой», чем P=O. Поэтому кислоты V должны быть относительно слабее кислот VI и, следовательно, равновесие V⇄VI во всех средах должно сместиться в сторону формы V.

Кислые эфиры алкилтиофосфиновых кислот мы синтезировали по схеме:

$$(RO)_2PHS \xrightarrow{RONa} (RO)_2PSNa \xrightarrow{R'X} R'(RO)_2PS \xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow R'(RO)PS(ONa) \xrightarrow{HCl} R'(RO)PS(OH).$$

Свойства полученных веществ представлены в табл. 1. Определение **pK** производилось измерением pH частично нейтрализованных растворов по методике, описанной ранее ([2]). Результаты приведены в табл. 2.

Если нанести точки, отвечающие кислотам 13—16, на график рис. 1, то они лягут на прямую *A*. Из этого можно сделать вывод, что равновесие V⇄VI смещено в сторону формы V; точное же определение константы равновесия находится за пределами чувствительности метода. Для подтверждения этого вывода мы изучили инфракрасные спектры кислот и их эфиров *. Они приведены на рис. 2, где спектры 13—16 отвечают таутомерным кислотам, а 19—22 — их эфирам заведомого строения. Вещества 13—17, 19 и 21 (табл. 1) получены по приведенной схеме; вещества 18, 20 и 22 получены изомеризацией по Пищимуке веществ 17, 19 и 21 ([6]). Как видно, в спектрах веществ 13—16 отсутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом 1215 $см^{-1}$, характерная для эфиров алкилтиолфосфиновых кислот с P=O связью. Отсутствуют также частоты, характерные для S—H связи (в области 2400—2500 $см^{-1}$). Вместе с тем в спектрах налицо интенсивная размытая полоса поглощения с максимумом в области 3080—3120 $см^{-1}$, отсутствующая у веществ 19—22 и характерная для веществ, содержащих гидроксильные группы, связанные водородными связями. Отметим, что криоскопическое исследование кислот 13—16 (табл. 2) подтверждает наличие сильной ассоциации в бензоле и отсутствие ее в феноле. Таким образом, все данные свидетельствуют о наличии в равно-

* Спектры индивидуальных кислот совпадают практически полностью со спектрами их растворов в 20 и 80%-м спирте. На рис. 2 приведены спектры неразбавленных кислот.

весии тионной формы V. Присутствие в равновесии формы VI вытекает из данных реакции с диазометаном, по Арндту [8]. Действие диазометана и диазоэтана на эфирный раствор кислого этилового эфира этилтиофосфиновой кислоты (14) приводит к двум метилированным (этилированным) производным VII и VIII, где $R = CH_3$ (вещества 23 и 24) или C_2H_5 (вещества 17а и 18а). Относительный выход VII—10%, а VIII—90%. Строение

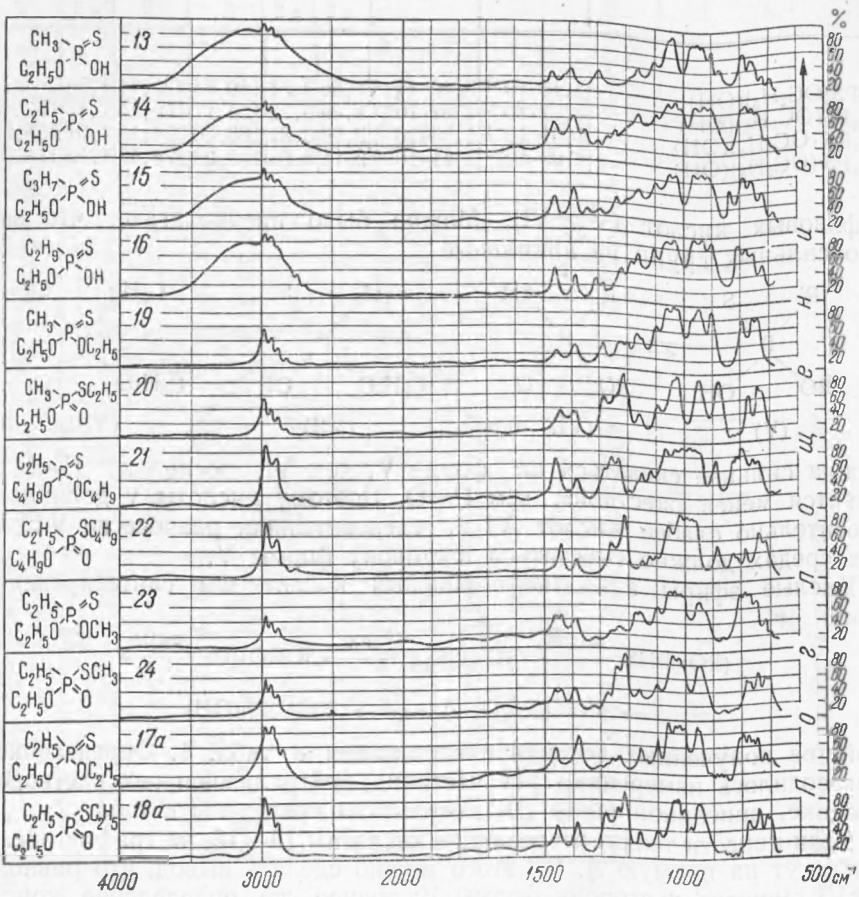


Рис. 2

полученных веществ подтверждается сопоставлением их констант с веществами заведомого строения (17 и 17а; 18 и 18а), а также спектрально. Поскольку таутомерное равновесие V⇄VI относится к быстро устанавливающимся (со скоростью ионизации истинных кислот), то выход продуктов метилирования или этилирования не может служить критерием положения равновесия; однако образование продуктов алкилирования обеих форм указывает на наличие таутомерии. Положение же равновесия вытекает из потенциометрических и спектральных данных.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мастюкова, ЖОХ, **87**, 684 (1955). [2] М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН, **91**, 833 (1953). [3] М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 407 (1952). [4] М. И. Кабачник, Тр. Киевск. совещ. Проблемы механизма органических реакций, Киев, 1953. [5] М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, № 1, 98. [6] М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 1, 163. [7] А. Н. Пудовик, К. А. Кавырзина, ЖОХ, **24**, 307 (1954). [8] F. Arndt. Rev. fac. Sci. Univ. Istanbul, **1**, No. 4, 1 (1936); B. Eistert, F. Arndt, L. Loewe, E. Ayca, Ber., **84**, 156 (1951).