

## SINTESIS DE ACETILENOS VIA ACIL ETOXICARBONIL ILIDOS DEL FOSFORO

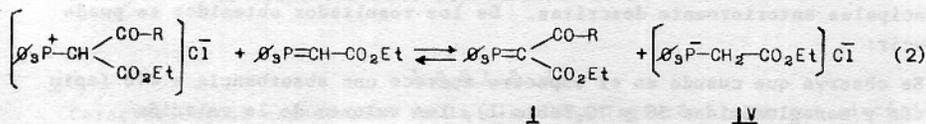
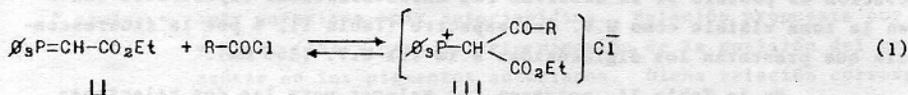
F. Castañeda M., E. Rivera A. y A. Zanocco L.

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacológicas, Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago.

El estudio químico y espectroscópico de los acil etoxicarbonil metilidentrifenilfosforanos I, revela que son compuestos extraordinariamente estables (1).

En este trabajo, se informa la síntesis de una serie de ilidos estabilizados del fósforo (2,3) y se estudia su comportamiento térmico lo cual permite describir un método de obtención de esteres acetilénicos.

Los acil etoxicarbonil ilidos I se sintetizan convenientemente por una C-acilación del etoxicarbonil metilidentrifenilfosforano II con cloruros de ácidos y a través de la sal de fosfonio III (ecuación 1 y 2).

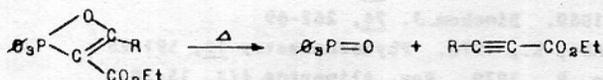


En esta forma, se obtiene una serie de acil y benzoil ilidos, de ilidos  $\alpha,\beta$ -nosaturados en el fragmento acílico y de di-ilidos. Los rendimientos de los ilidos sintetizados han sido optimizados y demuestran que la reacción de C-acilación es sensible a efectos estéricos. La sal de fosfonio IV es cuantitativamente transformada en el ilido I por tratamiento con bases lo cual aumenta la eficiencia de la reacción.

En los acil etoxicarbonil ilidos, es posible concebir una interacción, intra o intermolecular, entre el oxígeno cetónico y el átomo de fósforo.



Dicha interacción, a través de un intermediario cíclico en el proceso intramolecular, da lugar a un reordenamiento térmico que lleva a la fragmentación del sistema con formación de esteres acetilénicos y de óxido de fosfina.



La pirólisis de los acil etoxicarbonil ilidos, realizada por fusión a presión reducida, permite obtener esteres acetilénicos de alta pureza y con excelentes rendimientos. Sin embargo, ilidos  $\alpha,\beta$ -nosaturados en el fragmento acílico, dan origen a reacciones paralelas de descomposición y de polimerización.

Se comprueba la naturaleza intramolecular del proceso, efectuando la descomposición térmica del ilido diluido en material inerte.

Los resultados encontrados, tanto en la síntesis como en la descomposición térmica de ilidos se ilustran en la Tabla 1.

TABLA 1

$\left[ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{Et} \end{array} \right]_n \text{R}$ (a)		$\text{R} \left[ \text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Et} \right]_n$ (b)		
n	Rdto. %	R	n	Rdto. %
1	97	CH <sub>3</sub> -	1	99
1	92	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	1	100
1	72	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	1	83
1	43	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	1	94
1	83	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1	80
1	63,5	CH <sub>3</sub> -CH=CH-	1	22
1	87,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-	1	—
2	87	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	2	52
2	98,5		2	85

(a): ilidos obtenidos por C-acilación con cloruros de ácidos  
 (b): acetilenos originados por descomposición térmica de los correspondientes ilidos a presión reducida.

Con este trabajo, se ofrece un aporte a la química de ilidos estabilizados del fósforo y se describe una síntesis de compuestos acetilénicos.

#### Bibliografía

1. F. Guevara M., Tesis Lic. en Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacológicas, Universidad de Chile, 1979.
2. H.J. Bestmann y B. Arnason, *Chem. Ber.*, **95**, 1513 (1962)
3. G. Märkl, *Chem. Ber.*, **94**, 3005 (1961)