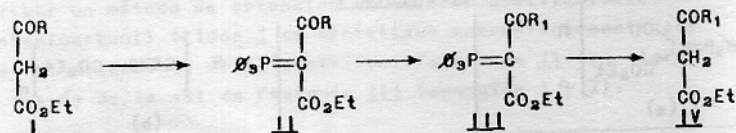


ESTUDIO DE ILIDOS DEL FOSFORO EN LA PROTECCION DE CENTROS METILENICOS ACTIVADOS.- SINTESIS DE β -CETOESTERES Y DE METILCETONAS

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

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

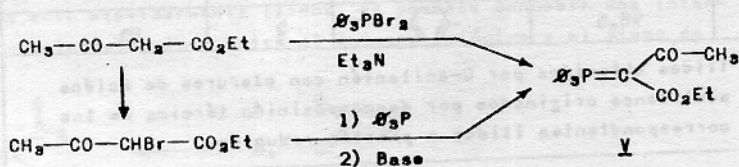
En 1979, un estudio químico realizado sobre los acil etoxicarbonil ilidos del fósforo permitió efectuar reacciones de C-alkilación en el fragmento acílico de la molécula a través de 1,3-dicarbaniónes. Estos resultados permitieron proyectar el uso de la trifenilfosfina como un agente de bloqueo del grupo metilénico activado de los acilacetatos (1).



Dos problemas limitaban la utilidad de esta proposición. En primer lugar, el acil ilido II se podía obtener sólo indirectamente por reacción del etoxicarbonil metilidtrifenilfosforano con cloruros de ácidos. En segundo término, la gran estabilidad de estos acil etoxicarbonil ilidos no permitía la fácil remoción del grupo protector (III \rightarrow IV).

Deseamos informar en esta comunicación, la formación directa del ilido II a partir del acetilacetato de etilo (etapa de protección). Por otra parte, comunicamos que la remoción del grupo protector se realiza por pirólisis del ilido III y subsiguiente hidratación del producto de descomposición térmica, lo cual lleva a la obtención de β -cetoesteres y de metilcetonas.

El etanoil etoxicarbonil metilidtrifenilfosforano (V) se obtiene directamente (62%) a partir del acetilacetato de etilo por reacción con la dibromofosfina en presencia de trietilamina.

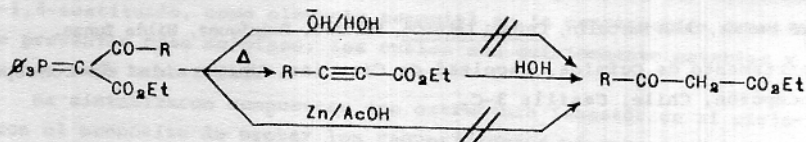


Por otra parte, la síntesis de V a partir del α -bromoacetilacetato de etilo, aunque menos eficiente, permite obtener un producto de mayor pureza.

En acil-ilidos simples ($\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$) es posible remover el grupo P por hidrólisis básica, por reducción o por vía electroquímica (2). Los acil etoxicarbonil ilidos son estables ante estas condiciones.

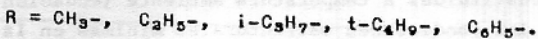
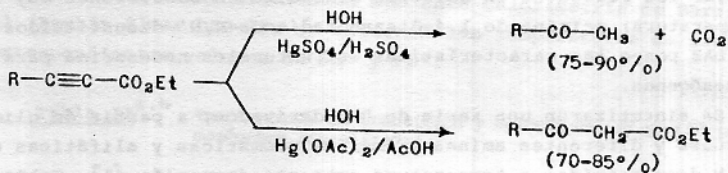
Recientemente se ha estudiado, sin embargo, que estos acil etoxicarbonil ilidos son inestables ante un tratamiento térmico prolongado y

que se descomponen eficientemente para formar esteres acetilénicos (3).



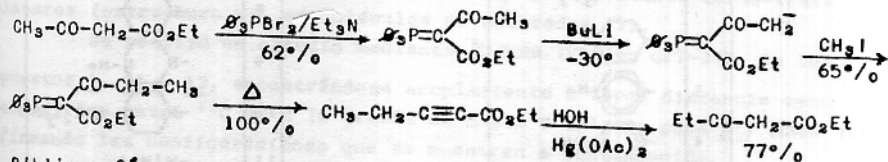
La hidratación de estos compuestos acetilénicos ofrece, entonces, un camino razonable para regenerar el grupo metilénico activado en el sistema acilacetato.

Cuando la hidratación se realiza en las condiciones descritas para la síntesis de cetonas (4), usando $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ como catalizador, se observa que toma lugar una reacción vigorosa donde no es posible controlar la hidrólisis y descarboxilación del éster. Sin embargo, estos resultados permiten describir una síntesis de metilcetonas.



Estudios de hidratación realizados con el 2-butoato de etilo tomado como modelo, y de estabilidad efectuados con el acetilacetato de etilo, permiten proponer el uso del acetato de mercurio, en medio acético, para controlar la reacción de hidratación evitando la hidrólisis y descarboxilación del éster. Se observa que la acidez del medio de reacción es crítica para lograr este control.

En esta forma, se cumple el propósito inicial de remover eficientemente el grupo R_3P usado como agente de bloqueo en el sistema acilacetato. Se describe así, un método para la síntesis de β -cetoesteres con variaciones estructurales en el fragmento acélico. Se ilustra esta descripción.



Bibliografía

1. F. Castañeda M., F. Guevara M. y E. Rivera A., X Jornadas Chilenas de Química, Valdivia, 10-13 de Enero, 1979 (Comunicación Q.O.-18).
2. H.J. Bestmann y B. Arnason, *Tetrahedron Letters*, 455 (1961)
S. Trippet y D.M. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1266 (1961)
3. F. Castañeda M., E. Rivera A. y A. Zanocco L., Actual comunicación a XII Jornadas Chilenas de Química, 1980
4. T.F. Rutledge, "Acetylenes and Allenes", Reinhold, p.124, (1969)