

в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и перемешивали 30 мин. Затем добавляли 100 ммоль метанола, поднимали температуру реакции до комнатной, добавляли 100 ммоль триэтиламина, разбавляли эфиром, промывали 2 раза водным раствором  $\text{NH}_3$ , затем водой. Продукт реакции (II) выделяли перегонкой, соединения (III) и (E, Z-IV) — методом препаративной ГЖХ.

(Метоксиметил)метилсульфат (I). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 3.1 с (3H, MeOS), 3.5 с (3H, MeOS), 4.7 уш. с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 98.0 т ( $\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  175.2 Гц), 59.0 кв (MeOS,  $^1J_{\text{CH}}$  151.1 Гц), 58.1 кв (MeOS,  $^1J_{\text{CH}}$  142.3 Гц).

1-Метокси-1-(2-метоксиэтил)циклобутан (II), выход 50 %, т. кип. 57 °С (15 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4348. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 1.5—2.1 м (6H, циклобутановое кольцо), 1.9 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 3.0 с и 3.1 с (6H, 2MeO), 3.2 т (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): пик молекулярного иона отсутствует, 116 (20), 101 (40), 86 (70), 85 (36), 84 (20), 71 (26), 45 (100). Найдено %: С 67.16; Н 11.01.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 66.67; Н 11.11.

3,5-Диметокси-3-метил-1-пентен (III), выход 15 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 1.1 с (3H, Me), 1.7 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 3.0 с и 3.1 с (6H, 2MeO), 3.3 т (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 5.0—6.0 м (3H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 142.9 и 113.9 (C=), 75.7 (C—O), 68.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 57.9 и 49.3 (MeO), 38.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 (Me). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): пик молекулярного иона отсутствует, 129 (4), 112 (5), 97 (9), 85 (100), 55 (34), 45 (70).

E,Z-1,5-Диметокси-3-метил-2-пентен (E,Z-IV), ( $E : Z = 2 : 1$ ), выход 27 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 1.7 с (E) и 1.8 с (Z) (3H, Me), 2.3 т (E) и 2.35 т (Z) (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 3.3 с (6H, 2MeO), 3.4 т (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 3.9 д (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 5.4 т (1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 135.7, 123.8 и 122.9 (C=), 70.9, 70.7, 68.3 и 68.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 57.7 и 56.8 (MeO), 39.1 (E) и 32.2 (Z) ( $\text{CH}_2$ ), 23.5 (Z) и 16.3 (E) (Me). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): пик молекулярного иона отсутствует, 112 (8), 97 (46), 85 (26), 81 (14), 68 (24), 67 (18), 55 (8), 45 (100). Найдено %: С 66.76; Н 11.05.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 66.67; Н 11.11.

#### Литература

- [1] Лебедев М. Ю., Баленкова Е. С. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 5. С. 960—963.  
[2] Кальян Ю. Б., Кример М. З., Смит В. А., Моисеев А. М., Луценко А. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 9. С. 2082—2089.

Московский государственный  
университет имени М. В. Ломоносова

Поступило 6 IV 1988

УДК 547.558.1+547.58

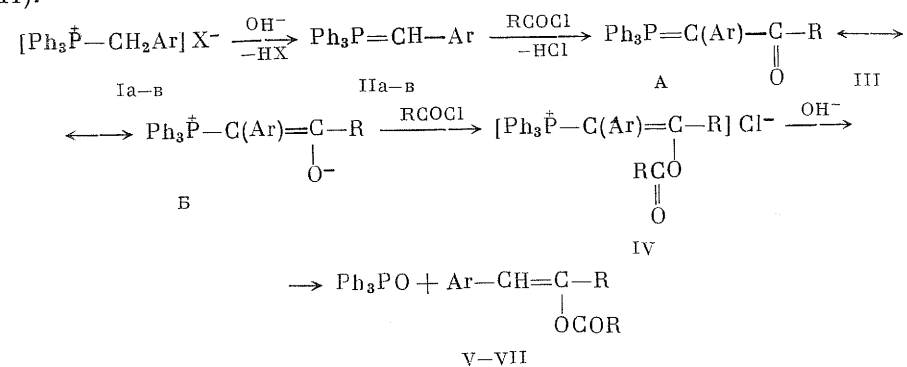
Журнал органической химии,  
том XXV, вып. 2 (1989)

### АЦИЛИРОВАНИЕ АРИЛМЕТИЛЕНФОСФОРАНОВ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ. НОВЫЙ СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЕНОЛОВ

В. Н. Листван, А. П. Стасюк, А. Н. Боллох

Недавно нами описано ацилирование илидов фосфора в двухфазной системе, приводящее к получению ацилированных илидов [1]. В настоящей работе установлено, что при введении в реакцию избытка хлорангидрида карбоновой кислоты продуктами реакции являются сложные эфиры енолов.

Исходные фосфониевые соли (Ia—в) при действии щелочи образуют арилметилтрифенилфосфораны (IIa—в), которые ацилируются хлорангидридами кислот с образованием фосфоранов типа (III). Последние при действии избытка хлорангидрида подвергаются вторичному ацилированию с переносом реакционного центра молекулы (структуры А, Б) на атом кислорода (в соответствии со структурой Б), что приводит к получению О-ацилированных солей фосфония типа (IV). Щелочное расщепление солей (IV) по связи Р—С ведет к образованию (ацилокси)алкенов (V—VII).



I, II, Ar = Ph (а), 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (б), 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в), X = Hlg; V, Ar = R = Ph; VI, Ar = 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, R = Ph; VII, Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 2 ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Описанная реакция представляет собой новый способ получения енолкарбоксилатов. Положительный эффект достигается главным образом при синтезе соединений типа (V—VII), содержащих ароматические заместители R.

1 - Ацилокси-1,2-диарилэтен (V—VII). Растворяли 0.01 моля фосфониевой соли (Ia—в) в 20 мл дихлорметана, добавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH и при перемешивании тотчас же начинали прибавлять по каплям раствор 0.03 моля хлорангидрида в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакцию вели в течение 15 мин. Органический слой отделяли (если слой плохо разделялись, то перед разделением прибавляли воду). Дихлорметан отгоняли, остаток промывали водой до нейтральной реакции, затем этанолом, разбавленным водой (3 : 1), и после высушивания кристаллизовали из гексана. 1 - Бензоилокси-1,2-дифенилэтен (V), выход 50 %, т. пл. 83—84 °С. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1732 (C=O), 1665 (C=C). Найдено %: С 82.87; Н 5.46. С<sub>21</sub>Н<sub>16</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено %: С 83.98; Н 5.37. 1 - Бензоилокси-1-фенил-2-(2-нафтил)-этен (VI), выход 57 %, т. пл. 109 °С. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: ν 1730 (C=O), ν 1650 (C=C). Найдено %: С 86.16; Н 5.15. С<sub>25</sub>Н<sub>18</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено %: С 85.59; Н 5.18. 1-(2-Хлорбензоилокси)-1-(2-хлорфенил)-2-(4-бифенил)этен (VII), выход 48 %, т. пл. 158—159 °С. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: ν 1755 (C=O), ν 1650 (C=C). Найдено %: Cl 16.00, 16.21. С<sub>27</sub>Н<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 15.92.

#### Литература

- [1] Листван В. Н., Стасюк А. П., Курган Л. Н. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1534—1540.

Житомирский педагогический институт имени И. Франко

Поступило 17 III 1988