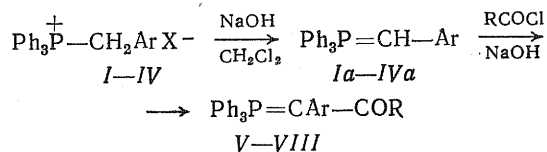
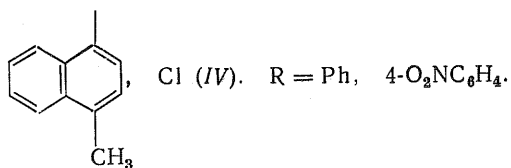


Ацилирование нестабильных фосфорилидов изучалось рядом исследователей^{1,2}. Ацилированные илиды представляют практический интерес для получения этиленовых и ацетиленовых производных, а также кетонов, карбоновых кислот, их эфиров, нитрилов. Ввиду большой чувствительности алкилиденфосфоранов к влаге и кислороду воздуха реакции, в том числе с ацилирующими агентами, осуществляют в безводных растворителях в атмосфере инертного газа, а для превращения исходных фосфониевых солей в фосфораны требуются такие сложные в обращении основания, как бутил- и фениллитий, амид натрия и т. п.

В последние годы в органическом синтезе нашли широкое применение реакции в двухфазных системах^{3,4}. В настоящей работе показано, что условия проведения таких реакций вполне приемлемы для ацилирования нестабильных арилметилентрифенилфосфоранов. Наиболее подходящей для этого оказалась система CH_2Cl_2 —50 %-ный NaOH. При перемешивании растворов фосфониевых солей бензильного типа (I—IV) в CH_2Cl_2 или CHCl_3 с водной щелочью в органической фазе постепенно образуются соответствующие фосфораны (Ia—IVa), реагирующие далее с прибавляемым хлорангидридом кислоты, что приводит к получению ацилированных фосфоранов (V—VIII). Катализатором межфазового переноса служит сама фосфониевая соль.



Ar, X = Ph, Cl (I); 3-FC₆H₄, Br (II); 2-C₁₀H₇, Br (III);



До сих пор в химии фосфорилидов двухфазные системы были использованы лишь для проведения реакции Виттига (см.⁴, с. 131). Применение этого метода намного упрощает условия реакций ацилирования нестабильных илидов и делает более доступными соответствующие ацилированные фосфораны, а также продукты, которые могут быть из них получены путем дальнейших превращений. В частности, ацилиро-

ванные арилметилентрифенилфосфораны типа (V—VIII) подвергаются пиролизу (внутримолекулярная реакция Виттига), что было использовано для получения диарилацетиленов⁵.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Фторбензилтрифенилфосфоний-бромид (II). Раствор 9,5 г *m*-фторбензилбромида (лакриматор), полученного бромированием *m*-фтортолуола бромсукцинимидом, и 13,5 г трифенилфосфина в 100 мл бензола выдерживали при комнатной температуре 5 дней. Бесцветные кристаллы отфильтровали, промыли бензолом. Выход 78 %, т. пл. с разл. 300 °С (из спирта). Найдено, %: Br—17,52; 17,59. C₂₅H₂₁BrFP. Вычислено, % Br 17,71.

3-Фторфенил(бензоил)метилентрифенилфосфоран (V, Ar=3-FC₆H₄, R=Ph). К раствору 2,26 г фосфониевой соли (II) в 30 мл CH_2Cl_2 прилили 5 мл 50 %-ного водного раствора NaOH и тотчас же из капельной воронки прибавляли по каплям раствор 0,7 г бензоилхлорида в 5 мл CH_2Cl_2 в течение 10—12 мин при несильном перемешивании, так чтобы слои полностью не смешивались. После прибавления всего хлорангидрида перемешивали еще 5 мин и разбавили смесь водой. Органический слой отделили, растворитель удалили, остаток кристаллизовали из водного спирта, бесцветные кристаллы сушили при 110 °С. Выход 52 %, т. пл 195—196 °С. Найдено, %: P 6,70; 6,82. C₃₂H₂₄FOP. Вычислено, %: P 6,53.

Аналогично получены (указаны номер вещества, формула, Ar, R, выход в %, т. пл. °С с разложением, цвет, растворитель для перекристаллизации): VI, C₃₂H₂₄NO₃P, Ph, 4-O₂NC₆H₄, 48, 230—231, оранжевый, пропанол; VII, C₃₆H₂₇OP, 2-C₁₀H₇, Ph, 65, 210—211, желтый, этанол; VIII, C₃₇H₂₈NO₃P, 4-CH₃-1-C₁₀H₆, 4-O₂NC₆H₄, 45, 208, оранжевый, CCl₄—гексан. Вещества необходимо хорошо сушить при температуре 100—110 °С, так как они образуют сольваты со многими растворителями, иногда с трудом удаляющимися даже при повышенной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Bestmann, B. Arnason. Chem. Ber., 95, 1513 (1962).
2. H. J. Bestmann, L. Kisielowski. Ibid., 116, 1320 (1983).
3. M. Макоша. Успехи химии, 46, 2174 (1977).
4. Л. А. Яновская, С. С. Юфит. Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982.
5. S. Akiyama, K. Nakasuji, M. Nakagawa. Bull. chem. Soc. Jap., 44, 2231 (1971).