

РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИЭТИЛ-  
ФОСФИТА К  $\beta$ -АРОИЛАКРИЛОВЫМ КИСЛОТАМ

Р. Д. ХАЧИКЯН, С. Ю. КОТИКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 XII 1997

Взаимодействием  $\beta$ -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в спирте в присутствии каталитических количеств этилата натрия, а также в условиях МФК в системе жидкость-твердая фаза с использованием катализатора ТБАБ получены  $\beta$ -ароил- $\alpha$ -диэтилфосфонилпропионовые кислоты. Вывод о положении фосфонильной группы в этих соединениях сделан по аналогии с присоединением аминов, а также на основании данных квантово-химических расчетов. Установлено, что в условиях МФК реакция сопровождается гидратацией исходных  $\beta$ -ароилакриловых кислот. Показано, что  $\beta$ -ароил- $\beta$ -бромпропионовые кислоты образуют с диэтилфосфитом в условиях МФК не  $\beta$ -ароил- $\beta$ -диэтилфосфонилпропионовые кислоты, а продукты дегидробромирования —  $\beta$ -ароилакриловые кислоты.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Исходя из перспективности исследований по изысканию биологически активных соединений в ряду многофункциональных пропионовых кислот нами изучена реакция  $\beta$ -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом.

Взаимодействие компонентов при нагревании при 110-115°C без растворителей или в кипящем спирте не привело к образованию аддуктов. Использование в качестве катализатора водной щелочи также не дало желаемых результатов.

$\beta$ -Ароил- $\alpha$ -диэтилфосфонилпропионовые кислоты нам удалось получить двумя методами — кипячением исходных соеди-

нений в сухом этаноле в присутствии каталитических количеств этилата натрия или нагреванием при 73-75°C в условиях МФК в системе жидкость-твердая фаза в присутствии каталитических количеств тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ). Во втором случае в качестве продуктов реакции были выделены калиевые соли кислот II, переведенные подкислением в кислоты I. В ИК спектрах солей II выявлены полосы поглощения, характерные для кето-группы и карбоксилат-аниона при 1680 и 1610-1650  $см^{-1}$ , в ИК спектрах кислот I — полосы поглощения, характерные для карбонильной и карбоксильной групп (1680-1710  $см^{-1}$ ).

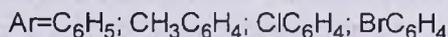
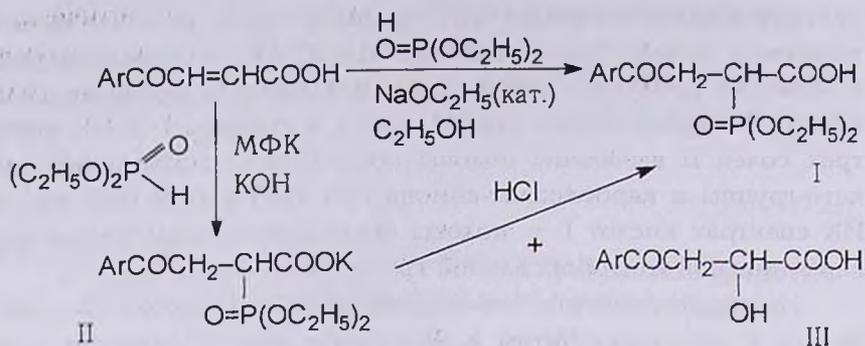
Нетрудно заметить, что взаимодействие  $\beta$ -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в результате атаки нуклеофила по различным углеродным атомам двойной связи могло привести к образованию изомерных соединений с фосфонильной группой в  $\alpha$ -или  $\beta$ -положении. Вывод о строении полученных продуктов ( $\beta$ -ароил- $\alpha$ -диэтилфосфонилпропионовых кислот) нами сделан по аналогии с присоединением аминов к тем же системам, а также на основании данных кванто-химических расчетов для нуклеофильного присоединения к  $\beta$ -ароилакриловым кислотам [1].

Интересно отметить, что в случае присоединения диэтилфосфита по двойной связи  $\beta$ -ароилакриловых кислот, как и при присоединении аминов, образование замещенных  $\beta$ -ароилакриловых кислот можно легко показать с помощью УФ спектроскопии. В УФ спектрах кислот I наблюдаются исчезновение обоих характерных пиков сопряженной системы  $\beta$ -ароилакриловых кислот при 230-240 и 280-290  $нм$  и появление пика при 245-255  $нм$ . ПМР спектры не удалось получить вследствие плохой растворимости кислот I в химических растворителях.

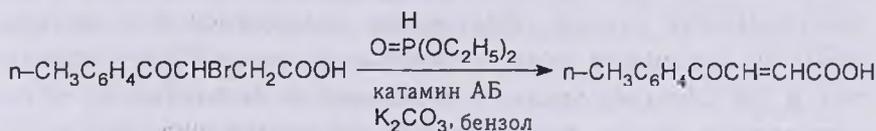
При проведении взаимодействия  $\beta$ -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в условиях МФК наряду с кислотами I были выделены кислоты, не содержащие фосфора. Согласно данным элементного анализа, УФ и ИК спектроскопии, последние являются  $\beta$ -ароил- $\alpha$ -оксипропионовыми кислотами, т.е. реакция сопровождается гидратацией.

Мы попытались на примере  $\beta$ -толуилакриловой кислоты осуществить синтез кислот I взаимодействием ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в бензоле в присутствии ледяной уксусной кислоты аналогично реакциям присоединения нуклеофилов по двойной связи малеинимидов [2]. Однако, согласно

данным ИК спектроскопии, в этих условиях имеет место этерификация исходной кислоты.



Безуспешной оказалась и попытка получения  $\beta$ -ароил- $\beta$ -диэтилфосфонилпропионовых кислот из  $\beta$ -ароил- $\beta$ -бромпропионовых кислот в условиях МФК. Согласно экспериментальным данным, при этом происходит дегидробромирование с образованием  $\beta$ -ароилакриловых кислот, например:



### Экспериментальная часть

Ик спектры сняты на спектрометре "Specord 75 IP" в вазелиновом масле, УФ спектры — на приборе "Specord UV-vis".

#### $\beta$ -Ароил- $\alpha$ -диэтилфосфонилпропионовые кислоты I.

а) 0,01 моля  $\beta$ -ароилакриловой кислоты, 1,4 г (0,01 моля) диэтилфосфита и 1 мл конц.раствора этилата натрия в спирте нагревали на водяной бане 8 ч. Остаток после удаления спирта обрабатывали водой, осадок отфильтровывали и промывали водой, затем растворяли в водном растворе едкого натра и подкисляли уксусной кислотой. Кислоты I промывали водой и сушили (табл.1).

б) К смеси 0,01 моля  $\beta$ -ароилакриловой кислоты, 0,17 г (0,005 моля) ТБАБ и 2,24 г (0,4 моля) едкого кали в 15 мл бензола при перемешивании добавляли в течение 40 мин раствор 1,4 г (0,01 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола, поддерживая температуру при 73-75°C. Нагревание и перемешивание продолжали еще 20 мин. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси добавляли 30 мл воды, образовавшийся осадок калиевой соли II обрабатывали раствором HCl, выделившиеся кислоты I промывали водой и высушивали (табл.1). УФ спектры,  $\lambda_{\text{max}}$ , 250-260 нм. ИК спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680, 1710 (C=O), 1620 (аром.), 1250 (P=O). Водный слой после экстракции эфиром подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выпавшие в осадок оксикислоты III тщательно промывали водой и высушивали (табл.2). УФ спектры,  $\lambda_{\text{max}}$ , (спирт), 250-260 нм. ИК спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680, 1730-1735 (C=O), 1620 (аром.), 3620, 1300 (C-O-H).

Взаимодействие  $\beta$ -(*p*-толуил)- $\beta$ -бромпропионовой кислоты с диэтилфосфитом. К смеси 0,39 г безводного катамина АВ и 4,14 г (0,03 моля) поташа в 5 мл бензола добавляли 5,42 г (0,02 моля)  $\beta$ -(*p*-толуил)- $\beta$ -бромпропионовой кислоты. При 75° к реакционной смеси в течение 15 мин прикапывали 2,76 г (0,02 моля) диэтилфосфита, растворенного в 5 мл бензола, затем нагревание и перемешивание продолжали еще 20 мин. К охлажденной реакционной смеси добавляли 15 мл воды. Органический слой экстрагировали эфиром, водный слой подкисляли соляной кислотой. Выпавший смолообразный осадок тщательно промывали водой, при стоянии образовались кристаллы, которые перекристаллизовывали из водного спирта, а затем из бензола. Т.пл. 135-137°C.

Таблица 1

Кислоты I

	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	Р	С	Н	Р
а) $\text{C}_6\text{H}_5$ -	218-220	52,5	56,3	6,0		53,5	6,0	
б) <i>l</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -	226-227	51,5	54,2	6,3	9,0	54,8	6,4	
в) <i>l</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$ -	202-204	55,7	48,6	5,4		48,0	5,4	9,4
г) <i>l</i> - $\text{BrC}_6\text{H}_4$ -	208-210	48,0	43,0	4,6		42,7	4,6	

## Кислоты III

	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
			С	Н	С	Н
$C_6H_5-$	125	30,7	61,9	5,5	61,8	5,2
$n-C_6H_4-$	185-186	34,0	62,8	5,4	63,4	5,7
$n-ClC_6H_4-$	89-91	39,0	52,7	3,7	52,6	3,9

**β-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻՆ ԳԻԷԹԻԼՖՈՍՖԻՏԻ ՆՈՒԿԼԵՈՅԻԼ  
ՄԻԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ**

**Ռ. Գ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ, Ս. ՅՈՒ. ԿՈՏԻԿՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԲԱԼՅԱՆ**

Սպիրտում, կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ, ինչպես նաև ՄՖԿ պայմաններում Հեղուկ-պինդ ֆազ համակարգում օգտագործելով ՏՔԱՔ կատալիզատորը, β-արոիլակրիլաթթուների և դիէթիլֆոսֆիտի փոխազդեցությունից ստացվել են β-արոիլ-α-դիէթիլֆոսֆոնիլպրոպիոնաթթուներ: Այս միացություններում ֆոսֆորիլ խմբի դիրքի մասին Հետևություն է արվել ելնելով ամինների միացման անալոգիայից, ինչպես նաև Հիմնվելով քվանտաքիմիական Հաշվարկների վրա:

Հաստատվել է, որ ՄՖԿ պայմաններում ռեակցիան ուղեկցվում է ելային β-արոիլակրիլաթթուների Հիդրատացմամբ: Ցույց է տրվել, որ β-արոիլ-β-բրոմպրոպիոնաթթուները դիէթիլֆոսֆիտի Հետ ՄՖԿ պայմաններում առաջացնում են ոչ թե β-արոիլ-β-դիէթիլֆոսֆոնիլպրոպիոնաթթուները, այլ դիՀիդրոբրոմացման արգասիքներ՝ β-արոիլակրիլաթթուներ:

**THE REACTION OF NUCLEOPHYLIC ADDITION  
OF DIETHYLPHOSPHITE TO β-AROYLACRYLIC ACIDS**

**R. D. KHACHIKYAN, S. Yu. KOTIKYAN and S. G. AGHBALYAN**

The β-aroyl-α-diethylphosphonylpropionic acids are obtained by interaction of β-aroylacrylic acids with diethylphosphite in alcohol in the presence of catalytic amounts of sodium ethylate as well as under interphase catalysis conditions in liquid-solid phase system using tetrabutylammonium bromide as catalyst. The conclusion about position of phosphonyl group in these compounds has been made as in case of amines addition and on the basis of data of quantum-chemical calculations as well. It is established that under interphase catalysis conditions the reaction is accompanied by hydration of initial β-aroylacrylic acids.

It has been shown that reaction of the β-aroyl-β-brompropionic acids with diethylphosphite under interphase catalysis conditions results in the formation of the products of dehydrobromination of β-aroyl-β-diethylphosphonylpropionic acids – β-aroylacrylic acids.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Чуркина Н.П., Гамбарян Н.П., Бочвар Д.А., Агбальян С.Г. // Арм.Хим.Ж., 1977, т.30, №5, с.370.
- [2] Пудовик А.Н., Батыев А.С., Грифонова Ю.Н. // ЖОХ, 1973, т.43, вып.8, с.1696.