

54  
А-86



На правах рукописи

А. МАСИАС КАБРЕРА

ИЗУЧЕНИЕ О- И С-АЛКИЛИРОВАНИЯ  
ЩЕЛОЧНЫХ ЕНОЛЯТОВ АЦЕТОУКСУСНОГО  
ЭФИРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

072 — органическая химия

Автореферат диссертации,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1970

СК

Работа выполнена в лаборатории теоретических проблем органической химии химического факультета МГУ.

Научные руководители: академик О. А. Реутов, доктор химических наук И. П. Белецкая, кандидат химических наук А. Л. Курц.

Официальные оппоненты: доктор химических наук З. Н. Парнес, кандидат химических наук Е. Н. Цветков.

Ведущее предприятие: Институт органической химии АН СССР.

Автореферат разослан « » 1970 г.

Защита диссертации состоится « » 1971 г. на заседании Ученого совета отделения органической химии химического факультета МГУ по адресу: Москва, В-234, Ленинские горы, Химический факультет МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь  
кандидат химических наук  
старший научный сотрудник

(Н. Б. Куплетская)

Подписано к печати 30/XI 1970 г. Л-100497 Формат 60×90<sup>1/16</sup>  
Физ. печ. л. 1,0 Заказ 1811 Тираж 200 экз.

Издательство Московского университета  
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.  
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

54

А86 Двойственная реакционная способность органических соединений является одной из важнейших проблем органической химии.

В последние годы появился ряд работ, в которых проводится систематическое изучение факторов, влияющих на двойственную реакционную способность енолятов  $\beta$ -дикарбонильных соединений в диполярных апротонных растворителях. Такими факторами являются, в основном, природа субстрата, металла, электрофильного агента и растворителя.

На основании накопленных данных просматриваются некоторые общие закономерности, управляющие двойственной реакционной способностью. Однако, в настоящее время недостаточно изучено состояние енолятов в растворе диполярных апротонных растворителей (степень диссоциации енолятов в зависимости от катиона и характер образующихся ионных пар), что затрудняет количественную оценку двойственной реакционной способности собственно амбидентного аниона. В связи с этим представлялось интересным изучить "истинную" реакционную способность аниона ацетоуксусного эфира (АУЭ) и других ациклических  $\beta$ -кето-эфиров.

Основной целью настоящей работы явилось изучение кинетики алкилирования целочных енолятов АУЭ и некоторых его  $\gamma$ -замещенных производных в сильно основном диполярном апротонном растворителе - гексаметилафосфотриамиде (ГМФТА), а также определение степени диссоциации указанных енолятов в растворе и выяснение влияния различных факторов на реакционную способность кислородного и углеродного центров аниона.

I-1811

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Казахской ССР



Предварительно мы изучили влияние природы растворителя и алкилирующего агента на соотношение О- и С-изомеров, получающихся при алкилировании щелочных енолятов АУЭ.

#### И. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЕНОЛЯТОВ АУЭ

Нами изучено влияние растворителей, относящихся к различным классам, на соотношение О- и С-изомеров, образующихся при этилировании К-АУЭ  $(C_2H_5O)_2SO_2$  (табл. I). Как видно из полученных данных, природа растворителя сильно сказывается на направление реакции. При этом соотношение изомеров определяется не величиной диэлектрической проницаемости, а способностью растворителя сольватировать катион щелочного металла или амбидентный анион. В ряду диполярных апротонных растворителей состав смеси продуктов алкилирования изменяется параллельно с величиной  $\Delta\delta_\infty$  - изменение химического сдвига протона хлороформа в ЯМР-спектре при его бесконечно малой концентрации, - являющейся мерой основности среды. Состав продуктов алкилирования в протонных растворителях определяется их способностью к "селективной" сольватации аниона за счет образования водородной связи.

#### П. ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА

Эффект уходящей группы был нами изучен при этилировании К- и Na-АУЭ в ГМФТА. Полученные данные (табл. 2) проанализированы на основе влияния двух факторов: электрофильности алкилирующего агента и поляризуемости уходящей группы.

Таблица I

$c = 0,33$  м/л;  $t = 20^\circ$

Растворитель	Абсолютный выход (%)	%О-изомера	%С-изомера	%C, X	$20^\circ$ ε	$\Delta\delta_\infty$ м.д.
Тетраметилдиамид метилфосфоновой кислоты	91	87	II	2	-	-
Гексаметиладифосфотриамид (xx)	98	87	II	2	30	-2,08
N-Метил-α-пирролидон	87	80	18	2	33	-2,05
Тетраметилмочевина	98	78	20	2	23	-I,37
Диметилформамид	79	71	26	3	37	-I,30
Диметилсульфоксид	85	70	27	3	49	-I,34
N,N-Диметилацетамид	90	66	30	4	37	-
Пиридин	-	63	35	2	12	-
Пропиленкарбонат (xx)	-	51	46	3	65	-
II-Метилформамид (xx)	73	40	58	2	170	-
Ацетон	67	38	51	II	20,5	-0,94
N-Метилацетамид	87	36	63	I	179	-
Ацетонитрил	-	32	61	7	87,5	-0,63
Этанол (xx)	68	32	65	3	24	-
Диметоксизетан	-	18	74	3	7	-0,84
Сульфолан	80	15	76	9	44	-0,68
Трет.-бутиловый спирт	-	<I	94	6	10	-
Тetraгидрофуран	78	<I	94	6	7	-
Диэтиловый эфир	-	<I	95	5	4,3	-
Диглим	-	<I	90	10	7	-0,81

x) α,α-диэтилацетоуксусный эфир

xx) В качестве алкилирующего агента использовали  $C_2H_5OTs$

Таблица 2

c = 1 м/л; t = 25°

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> X	Металл	Абсолютный выход (%)	% O	% C	% д.а. x)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OTs	K	90	81	14	5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	91	80	16	4
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	—	89	81	15	4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	—	—	60	32	8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	—	—	60	32	8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	—	92	39	38	23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	—	95	13	71	16
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OTs	Na	82	82	15	3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	—	—	60	28	12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	—	87	38	52	10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	—	83	13	75	12

x) Общее количество образующихся C<sub>2</sub>C-изомера и этил-α-этил-β-этоксикротоата (O,C-изомер).

Изучение кинетики алкилирования Na-α-EtAUЭ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OTs, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I в диметилформамиде (DMF) (табл.3) показало, что при этилировании аниона β-кетозэфиров поляризуемость уходящей группы является главным фактором, определяющим направление реакции. Характер изменения скоростей по O- и C-центрам аниона при переходе от "жесткого" к "мягкому" электрофильному агенту объяснен мягкостью нуклеофильной амбидентной системы — мезомерного аниона с делокализованным зарядом.

Таблица 3

C<sub>0</sub> = 4,20·10<sup>-2</sup> м/л; t = 20°.

X	K <sub>2</sub> x)	K <sub>O</sub> /K <sub>C</sub>	K <sub>O</sub> x)	K <sub>C</sub> x)
OTs	9,10·10 <sup>-4</sup>	1,87	3,17·10 <sup>-4</sup>	5,93·10 <sup>-4</sup>
Br	1,40·10 <sup>-2</sup>	29	5·10 <sup>-4</sup>	1,35·10 <sup>-2</sup>
I	0,25	64	~4·10 <sup>-3</sup>	0,25

x) в л.моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>.

Изучение реакции алкилирования K-AUЭ в ГМФА под действием различных алкилирующих агентов RX (табл.4) показывает, что эффект уходящей группы отчетливо проявляется при метилировании однако, становится менее заметным при действии других алкилирующих агентов. Полученные данные объяснены с точки зрения наложения трех эффектов: симбиотического эффекта уходящей группы, стерического эффекта радикала и электронного эффекта заместителей у реакционного центра алкилирующего агента.

Для определения относительной жесткости алкильных групп при алкилировании аниона AUЭ мы изучили кинетику O- и C-алкилирования K-AUЭ различными алкилтозилатами (использованы тозилаты, чтобы увеличить вклад электронного фактора) ROTs (табл.5). Величины K<sub>O</sub> и K<sub>C</sub> уменьшаются в ряду: CH<sub>3</sub> >> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> >> изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ≈ втор-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> > изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, что является обычным для S<sub>N</sub>2-реакций. Отношение K<sub>O</sub>/K<sub>C</sub>, а следовательно, и жесткость алкильных групп убывает в ряду:



Таблица 4

с = 0,25 м/л

R	X	Абсолют- ный выход (%)	% O	% C	% C, C	<sup>0</sup> /C+C, C	t <sup>0</sup>
СН <sub>3</sub>	ОТс	96	89	7	4	8	20
	Вг	87	14	42	44	0,14	-
	I	93	5	31	64	0,05	-
С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	ОТс	98	88	11	1	7,3	-
	С1	-	60	32	8	1,5	-
	Вг	92	39	38	23	0,64	-
	I	95	13	71	16	0,15	-
н-С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	ОТс	84	90	10	<1	9	-
	С1	75	68	27	5	2,1	50
	Вг	88	40	47	13	0,66	20
изо-С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	ОТс	78	84	16	0	5,3	-
	С1	78	81	19	0	4,3	-
	Вг	90	69	31	0	2,2	-
	I	77	40	60	0	0,66	-
втор-С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	ОТс	78	86	14	0	6,2	40
	С1	75	86	14	0	6,2	20
	Вг	70	78	22	0	3,6	40
	I	60	56	44	0	1,3	20
аллил	ОТс	88	22	43	35	0,23	-
	С1	88	17	45	38	0,20	100
	Вг	92	0	48	52	0	20
	I	90	0	50	50	0	-
нео-С <sub>4</sub> Н <sub>11</sub>	ОТс	40	99	1	0	99	80
СН <sub>3</sub> ОСН <sub>2</sub>	С1	75	100	0	0	-	45

СН<sub>3</sub> > С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> ~ н-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub> ~ н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub> ~ н-С<sub>5</sub>Н<sub>11</sub> > изо-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub> >  
 втор-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub> > изо-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>.

Таблица 5

C<sub>0</sub> = 5,55 · 10<sup>-2</sup> м/л; t = 20<sup>0</sup>

R	k <sub>2</sub> <sup>x3</sup>	K <sub>0</sub> /K <sub>c</sub>	K <sub>0</sub> <sup>x3</sup>	K <sub>c</sub> <sup>x3</sup>
СН <sub>3</sub>	~ 200	~ 10	~ 180	~ 20
С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	4,15	8,0	3,68	0,47
н-С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	1,79	8,3	1,60	0,19
н-С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	2,32	8,3	2,08	0,24
н-С <sub>5</sub> Н <sub>11</sub>	2,60	8,3	2,32	0,28
изо-С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	0,38	5,9	0,32	0,06
втор-С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	0,39	6,2	0,34	0,05
изо-С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	0,19	6,7	0,16	0,03

x) в л.моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>.

### III. КИНЕТИКА О- И С-АЛКИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛОЧНЫХ ЕНОЛЯТОВ АУЭ

Нами изучена кинетика этилирования Li-, Na-, K- и Cs-АУЭ С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОТс в ГМФА при 20<sup>0</sup>. Алкилирование целочных енолятов АУЭ является реакцией второго порядка, первого по каждому из реагентов. При изменении начальной концентрации С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОТс и постоянной концентрации енолята константа скорости сохраняет постоянство. Однако, при изменении начальной концентрации енолята и постоянной концентрации С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОТс наблю-

дается увеличение константы с уменьшением начальной концентрации енолята, что связано с возрастанием степени диссоциации последнего.

Полученные значения эффективных констант скорости этилирования,  $K_2$ , а также соотношение констант скорости по углеродному и кислородному центрам енолята,  $K_0/K_0'$ , и степень диссоциации,  $\alpha$ , для Na-, K- и Cs-енолятов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Металл	$C_0 \cdot 10^2$ (м/л)	$\alpha$	$K_2 \cdot 10^3$ л.моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$\frac{K_0}{K_0'}$
Li	2,00	-	0,34	0,13
	4,00	-	0,23	-
	6,00	-	0,14	-
	8,00	-	0,12	-
Na	2,00	0,33	5,7	0,13
	4,00	0,25	4,0	-
	6,00	0,21	3,5	-
	8,30	0,18	3,0	-
K	1,06	0,55	9,4	0,13
	2,06	0,45	7,7	-
	4,08	0,33	6,1	-
	5,58	0,29	5,0	-
	7,28	0,27	4,2	-
	10,28	-	3,2	-
Cs	1,00	0,70	12,5	0,13
	1,92	0,60	10,8	-
	4,01	0,48	8,7	-
	8,00	0,36	6,3	-

С помощью уравнения  $K_2 = \alpha K_1 + K_m (1 - \alpha)$ , где  $K_1$  - константа скорости аниона и  $K_m$  - константа скорости ионной пары, показано, что при  $c \leq 0,1$  м/л реагирующей частицей является только енолят-ион и  $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-2}$  л.моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>. Константы скорости по каждому центру аниона  $K_{01} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  и  $K_{01}' = 2 \cdot 10^{-3}$  л.моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>.

В работе изучена также кинетика O- и C-алкилирования аниона АУЭ в бинарной системе ГМФА-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН.

#### IV. СТЕРЕОХИМИЯ O-АЛКИЛИРОВАНИЯ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЕНОЛЯТА И ПРИРОДЫ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА СООТНОШЕНИЕ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ.

Показано, что стереохимия O-алкилирования различна для енолят-иона и контактной ионной пары енолята. При алкилировании всех щелочных енолятов АУЭ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОТ в ГМФА ( $c \leq 0,1$  м/л), получается O-изомер только транс-конфигурации<sup>x</sup>). При  $c = 1$  м/л цис-изомер образуется для Li-АУЭ, а остальные еноляты образуют лишь следы ( $\leq 1\%$ ) цис- и примерно одинаковое количество транс-изомера (табл.7). Эти данные позволили предположить, что при этой концентрации реакция Cs-, K- и Na-енолятов протекает, главным образом, через разделенную ионную пару, находящуюся в той же конформации, что и енолят-ион, а в случае Li-енолята в реакции принимает участие и контактная ионная пара в хелатной конформации.

x) Цис- и транс-изомерия рассматривается по отношению к полярным группам ОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и СООС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



Таблица 7

с = 1 м/л; t = 25°

Металл	Абсолютный выход (%)	% О	% С	% С,С	% О,С	Отранс Оцис
Сs	93	83	11	3	3	>60
К	90	81	14	3	2	>60
Na	82	82	15	2	1	>60
Li	79	74	25	1	<1	1,6

При проведении реакции в менее ионизирующем растворителе, ДМФ, доля О-изомера увеличивается в ряду: Li < Na < K < Cs, причем для всех енолятов наблюдается образование цис-изомера при сравнительно низкой концентрации реагентов (0,3 м/л; табл.8). Количество цис-изомера увеличивается в ряду: Cs < K < Na < Li, а отношение Отранс:Оцис уменьшается с ростом концентрации енолята (табл.9). При с < 0,05 м/л С/О не изменяется и образуются лишь следы цис-изомера. Это позволяет предположить, что в этой области концентрации реагирует только енолят-ион.

Таблица 8

с = 0,3 м/л; t = 25°

Металл	% С	% Отранс	% Оцис	% С,С	% О,С	С/О	Отранс Оцис
Сs	18	74	4	3	1	0,23	19
К	23	70	5	2	<1	0,31	14
Na	40	51	8	1	<1	0,68	6,4
Li	54	26	20	<1	0	1,18	1,3

Таблица 9

К-АУЭ; t = 25°

С х)	% С	% Отранс	% Оцис	% С,С <sup>хх)</sup>	С/О	Отранс Оцис
0,01	11	87	~1	~1	0,13	>60
0,05	12	85	2	~1	0,14	~40
0,1	15	81	3	~1	0,18	~30
0,3	23	70	5	2	0,31	14
3	47	45	5	3	0,94	9
5	56	36	5	3	1,37	7
7,5	60	26	4	10	2,0	6

х) Приведена молярная концентрация.  
хх) Количество ОС-изомера во всех случаях < 1%.

Полученные данные проанализированы с точки зрения возможности существования равновесия между тремя конформациями свободного аниона ациклического β-кетозефира: "U-образной", "серповидной" и "W-образной". Образование исключительно транс-изомера при алкилировании енолят-иона в ДМФ и ГМФТА указывает на более высокую стабилизацию W-конформации в диполярных апротонных растворителях.

#### У. КИНЕТИКА О- и С-АЛКИЛИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЕНОЛЯТОВ НЕКОТОРЫХ γ-ЗАМЕЩЕННЫХ АУЭ

Нами изучена кинетика этилирования К- и Сs-енолятов γ,δ-диме- и γ,γ,δ-тримеАУЭ, а также Сs-γ,γ,δ-трифторАУЭ С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОТ в ГМФТА при 20°. Для Сs-енолятов всех изученных β-кетозефиров определена α. Полученные значения К<sub>2</sub>,

$K_0/K_0$  и  $\alpha$  приведены в табл. IО.

Таблица IО

R в $RCOCH_2COOC_2H_5$	Металл	$C_0 \cdot 10^2$ м/л	$\alpha$	$K_2 \cdot 10^5$ л.моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$\frac{K_0}{K_0}$		
$(CH_3)_2CH$	K	2,04		550	0,14		
		4,10		410	0,14		
		7,84		230	0,15		
	Cs	0,99	0,52	1000	0,14		
		1,97	0,42	680	"		
		4,08	0,32	530	"		
		6,08	0,26	470	"		
		8,25	0,22	330	"		
					"		
$(CH_3)_3C$	K	2,02		230	0,16		
		4,20		120	0,19		
		7,80		64	0,25		
	Cs	1,00	0,084	600	0,14		
		2,02	0,064	250	0,14		
		4,01	0,050	150	0,17		
		7,90	0,036	70	0,21		
		CF <sub>3</sub>	Cs	0,5	0,48	8,2	0
				2,0	0,32	5,4	0
8,0	0,18			2,9	0		

Для энولاتов  $\gamma, \delta$ -диме- и  $\gamma, \delta, \delta$ -трифторацетона показано, как и в случае АУЭ, что при  $c \leq 0,1$  м/л реагирует только энолат-ион ( $K_m = 0$ ). Тот факт, что для энولاتов  $\gamma, \delta, \delta$ -тримеАУЭ  $K_0/K_0$  не остается постоянным, позволяет предположить, что в этом случае  $K_m > 0$ . Однако, ввиду низкой степени диссоциации Cs- $\gamma, \delta, \delta$ -тримеАУЭ удалось оценить только  $K_1$ . Найденные зна-

чения  $K_1$ ,  $K_{s1}$  и  $K_{o1}$  приведены в табл. II.

Таблица II

R в $RCOCH_2COOC_2H_5$	$K_1 \cdot 10^5$ л.моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$K_{s1} \cdot 10^5$ л.моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	$K_{o1} \cdot 10^5$ л.моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>
CF <sub>3</sub>	17	17	0
CH <sub>3</sub>	1800	1590	210
$(CH_3)_2CH$	1900	1670	230
$(CH_3)_3C$	8000	7000	1000

Из этих данных следует, что реакционная способность энолит-ионов падает в ряду:  $(CH_3)_3CCOCH_2COOC_2H_5 > (CH_3)_2CHCOCH_2COOC_2H_5 > CH_3COCH_2COOC_2H_5 > CF_3COCH_2COOC_2H_5$ . В этом же ряду понижается основность энолит-ионов. Для количественного сопоставления нами были определены  $pK_a$  изученных  $\beta$ -кетозэфиров в ДМФ (табл. I2) и показано, что изменение величины  $lgK_{o1}$  и  $pK_a$  происходит симбатно.

Таблица I2

$\beta$ -кетозэфир	$pK_a$
$\gamma, \delta, \delta$ -Трифторацетоуксусный эфир	7,4
Ацетоуксусный эфир	12,6
$\gamma, \delta$ -Диметилацетоуксусный эфир	12,9
$\gamma, \delta, \delta$ -Триметилацетоуксусный эфир	14,1
$\alpha$ -Этилацетоуксусный эфир	12,5
$\alpha$ -Этил- $\gamma, \delta$ -диметилацетоуксусный эфир	13,2
$\alpha$ -Этил- $\gamma, \delta, \delta$ -триметилацетоуксусный эфир	> 15



### В ы в о д ы

1. Показано, что состав смеси продуктов алкилирования К-ацетоуксусного эфира в диполярных апротонных растворителях определяется только их сольватирующей способностью по отношению к катиону металла, а в протонных растворителях - их способностью к сольватации аниона.
2. Изучена кинетика этилирования натр- $\alpha$ -этилацетоуксусного эфира в диметилформамиде и показано, что определяющую роль в направлении реакции играет поляризуемость уходящей группы.
3. Исследовано влияние алкилирующих агентов на направление реакции К-ацетоуксусного эфира. Показано, что симбиотический эффект уходящей группы отчетливо выражен при метилировании, в то время как при использовании других алкилирующих агентов этот эффект становится менее заметным. Для алкилирующих агентов со вторичным алкильным радикалом влияние уходящей группы выражено весьма слабо.
4. Изучена кинетика алкилирования К-ацетоуксусного эфира различными алкилтозилатами в гексаметилфосфотриамиде и показано, что константы скорости как по О-, так и по С-центрам аниона уменьшаются в ряду:  $\text{CH}_3 \gg \text{C}_2\text{H}_5 > \text{n-C}_3\text{H}_7 \gg \text{изо-C}_3\text{H}_7 \approx \text{втор-C}_4\text{H}_9 > \text{изо-C}_4\text{H}_9$ , а количество образующегося О-изомера уменьшается в ряду:  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 \sim \text{n-C}_3\text{H}_7 \sim \text{n-C}_4\text{H}_9 \sim \text{n-C}_5\text{H}_{11} > \text{изо-C}_4\text{H}_9 > \text{втор-C}_4\text{H}_9 \gg \text{изо-C}_3\text{H}_7$ .

5. Исследована кинетика алкилирования Li-, Na-, K- и  $\text{C}_6$ -енолятов ацетоуксусного эфира этилтозилатом в гексаметилфосфотриамиде. Определены степени диссоциации енолятов в этом растворителе. Показано, что для данной реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения в области концентрации меньше 0,1 м/л реагирующей частицей является только енолят-ион.
6. Показано, что при алкилировании аниона ацетоуксусного эфира образуется О-изомер, обладающий транс-конфигурацией, а реакция с участием ионной пары может приводить к образованию цис-изомера.
7. Исследована кинетика алкилирования К- и  $\text{C}_6$ -енолятов  $\gamma, \delta$ -диметил-,  $\gamma, \delta, \delta$ -триметил- и  $\gamma, \delta, \delta$ -трифторацетоуксусного эфиров этилтозилатом в гексаметилфосфотриамиде и определены степени диссоциации  $\text{C}_6$ -енолятов в этом растворителе. Показано, что в области концентрации меньше 0,1 м/л для енолятов  $\gamma, \delta$ -диметил- и  $\gamma, \delta, \delta$ -трифторацетоуксусного эфиров реагирующей частицей является только енолят-ион, а в случае  $\gamma, \delta, \delta$ -триметилацетоуксусного эфира в реакции принимает участие и ионная пара енолятов.
8. Найдены истинные константы скорости алкилирования анионов ацетоуксусного эфира,  $\gamma, \delta$ -диметил-,  $\gamma, \delta, \delta$ -триметил- и  $\gamma, \delta, \delta$ -трифторацетоуксусного эфиров этилтозилатом в гексаметилфосфотриамиде и показано, что реакционная способность этих анионов изменяется параллельно их основности.

9. Изучено влияние состава бинарной смеси гексаметилфосфотриамид-этанол на соотношение скоростей O- и C-алкилирования аниона ацетоуксусного эфира этилтозилатом.

Основные результаты работы изложены в статьях:

1. A.L. Kurz, I.P. Beletskaya, A. Macías, O.A. Reutov. *Tetrahedron Letters*, 1968, 3679.
2. А.Л.Кури, И.П.Белецкая, А.Масиас, С.С.Дфит, О.А.Реутов. *Изв.АН СССР, сер.хим.*, 1968, 1473.
3. А.Л.Кури, И.П.Белецкая, А.Масиас, С.С.Дфит, О.А.Реутов. *ЖОрХ*, 4, 1877 (1968).
4. А.Л.Кури, А.Масиас, Н.К.Генкина, И.П.Белецкая, О.А.Реутов. *ДАН СССР*, 187, 807 (1969).
5. А.Л.Кури, А.Масиас, П.И.Демьянов, И.П.Белецкая, О.А.Реутов. *ДАН СССР*, 195, 117 (1970).
6. А.Л.Кури, А.Масиас, И.П.Белецкая, О.А.Реутов, *ДАН СССР* (в печати).
7. A.L. Kurz, A. Macías, I.P. Beletskaya, O.A. Reutov. *Tetrahedron*, (в печати ).