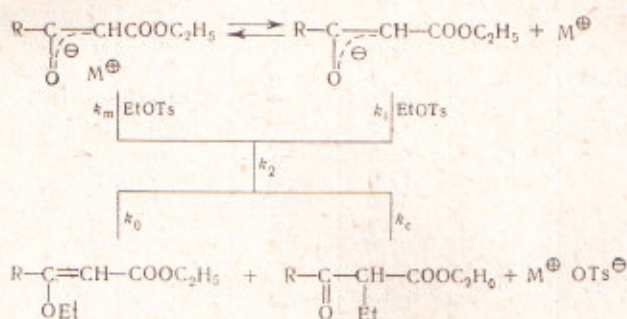


А. Л. КУРЦ, А. МАСИАС, П. И. ДЕМЬЯНОВ, И. П. БЕЛЕЦКАЯ,
академик О. А. РЕУТОВ

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМБИДЕНТНЫХ ИОНОВ.
АЛКИЛИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЕНОЛЯТОВ β -КЕТОЭФИРОВ**

В последнее время проводится интенсивное изучение факторов, определяющих соотношение О- и С-изомеров в реакциях алкилирования щелочных енолятов β -кетозэфиров в диполярных апротонных растворителях (¹⁻⁴). Однако механизм этих реакций (^{5, 6}) и особенно вопрос о том, в какой форме: иона, ионной пары или ковалентной молекулы реагирует енолят, оставался неясным.

Продолжая исследование двойственной реакционной способности енолятов β -дикарбонильных соединений (⁷⁻¹¹), мы изучили кинетику алкилирования Na, K- и Cs-енолятов ацетоуксусного эфира и K- и Cs-енолятов некоторых его γ -замещенных: γ, γ -диметил-, γ, γ, γ -триметил- и γ, γ, γ -трифторацетоуксусных эфиров этилтозилатом в сильно основном апротонном растворителе — гексаметилтриамидофосфате (ГМФТА).



$$k_2 = k_C + k_O;$$

$$k_C/k_O = \% \text{ С-алкилирования} / \% \text{ О-алкилирования}; k_1 = k_{C_1} + k_{O_1}$$

Выбор алкилтозилата в качестве алкилирующего агента обусловлен тем, что в этом случае наблюдается образование исключительно продуктов моноалкилирования (количество диалкилированного соединения не превышает 1—2%). Этилирование щелочных енолятов β -кетозэфиров является реакцией второго порядка, первого — по каждому компоненту. Во всех случаях, кроме трифторацетоуксусного эфира, наблюдалось образование продуктов как О-, так и С-алкилирования. При алкилировании цезиевого енолята γ, γ, γ -трифторацетоуксусного эфира наблюдалось образование лишь О-изомера.

Результаты кинетических измерений представлены в табл. 1. Из этих данных следует, что эффективная константа скорости реакции k_2 возрастает при переходе от Na- к K- и Cs-еноляту для каждого β -кетозэфира. Кроме того, во всем изученном интервале концентраций наблюдается увеличение константы скорости с уменьшением концентрации енолята любого β -кетозэфира. Такое изменение должно быть обусловлено различной степенью диссоциации енолятов в рассматриваемой области концентраций.

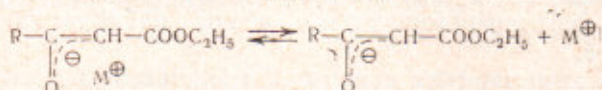
Следует отметить, что во всех случаях наблюдается некоторое падение константы скорости по ходу кинетической кривой, в связи с чем значения констант скорости находились экстраполяцией наблюдаемой величины k_2

Таблица 1
 Этилирование щелочных енолятов $\text{RCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
 этилтозилатом в ГМФТА, C_0 енолята = C_0 вЛОТС;
 $t = 20,0^\circ \text{C}$

τ	R	Металл	$C_0 \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹	$\alpha \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ · сек ⁻¹	k_C/k_0	
CH ₃	Na		2,00	33	570	} 0,13	
			4,00	25	400		
			6,00	21	350		
			8,30	13	300		
	K		1,06	55	940	} 0,13	
			2,06	45	770		
			7,08	33	610		
			5,53	29	500		
			7,28	27	420		
	Cs		10,28	—	320	} 0,13	
			1,00	70	1250		
			1,92	60	1080		
4,01			48	870			
CF ₃	Cs	8,00	36	600	} 0		
		0,5	48	8,2			
		2,0	32	5,4			
(CH ₃) ₂ CH	K		8,0	18	2,9	} 0	
			2,04	—	550		0,14
			4,10	—	410		0,14
	Cs		7,84	—	230	0,15	
			0,99	52	1000	} 0,14	
			1,97	42	680		
4,08	32	530					
(CH ₃) ₃ C	K		6,08	26	470	} 0,14	
			8,25	22	330		
			2,02	—	230		0,16
	Cs		4,20	—	120	0,19	
			7,80	—	64	0,25	
			1,00	8,4	600	0,14	
		2,02	6,4	250	0,14		
		4,01	5,0	150	0,17		
		7,90	3,6	70	0,21		

к нулевому времени. Учитывая рост k_2 с разведением раствора, следовало ожидать обратного явления.

Падение константы скорости по ходу реакции, очевидно, обусловлено преобладающим эффектом одноименного катиона образующегося в реакции толуолсульфоната, что вызывает смещение равновесия в сторону недиссоциированной формы. Это подтверждается падением константы ско-



рости в 1,5 раза в присутствии эквимолекулярного количества TsONa в реакции этилирования натрацетоуксусного эфира. Добавка десятикратного количества NaClO₄ уменьшает константу скорости в 15 раз. Эффективные константы скорости этилирования цезиевых енолятов уменьшаются в ряду: ацетоуксусный эфир > γ,γ-диметил- > γ,γ,γ-триметил- > γ,γ,γ-

трифторацетоуксусный эфир. Такое изменение реакционной способности енолятов является неожиданным, так как кислотность β -кетоэфиров уменьшается в другом ряду: $\text{CF}_3\text{COCH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Постоянная величина отношения k_c/k_0 для ацетоуксусного, γ,γ -диметил- и γ,γ,γ -триметилацетоуксусного эфира (при $C_0 = (1-2) \cdot 10^{-2}$ мол/л) приводит к предположению, что реагирующей частицей является только енолят-ион.

Для определения истинных констант скорости этилирования енолят-ионов β -кетоэфиров кондуктометрически определены степени диссоциации щелочных енолятов в ГМФТА. Из уравнения $k_2 = k_i\alpha + k_m(1-\alpha)$ (12) можно определить значения истинных констант скорости иона k_i и ионной пары k_m . График зависимости k_2 от α показывает, что значения констант скорости для енолятов ацетоуксусного, γ,γ -диметил- и γ,γ,γ -трифторацетоуксусного эфира (рис. 1, 2) лежат на прямой, проходящей через начало координат. Следовательно, в данных условиях реагирующей частицей является только енолят-ион и $k_2 = \alpha k_i$. Вследствие низкой степени диссоциации цезиевого енолята γ,γ,γ -триметилацетоуксусного эфира для него k_i удалось определить приближенно. Найденные значения констант скорости алкилирования енолят-ионов k_i , а также значения k_c и

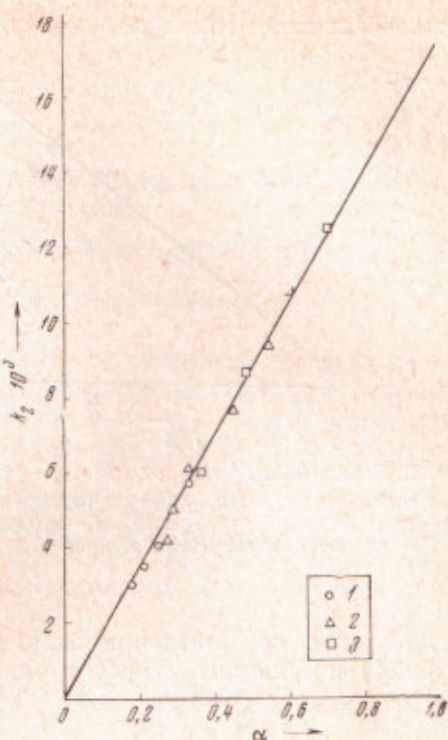


Рис. 1. Зависимость k_2 реакции этилирования щелочных енолятов ацетоуксусного эфира от степени диссоциации. 1 — M = Na, 2 — M = K, 3 — M = Cs

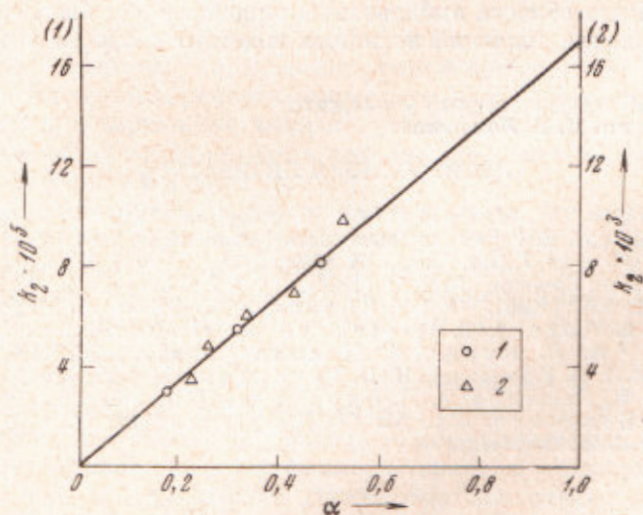


Рис. 2. Зависимость k_2 реакции этилирования цезиевых енолятов γ,γ,γ -трифторацетоуксусного эфира (1) и γ,γ -диметилацетоуксусного эфира (2) от степени диссоциации α

k_{O_i} приведены в табл. 2. Реакционная способность енолят-ионов при алкилировании по «жесткому» кислородному центру амбидентного аниона

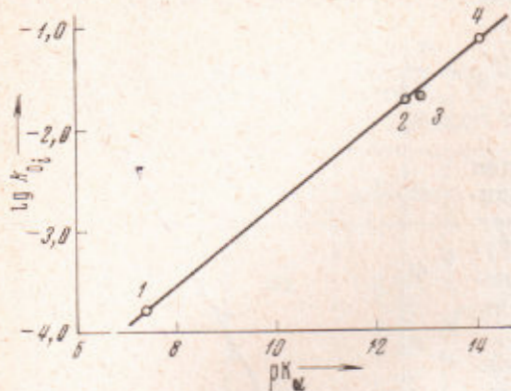


Рис. 3. Зависимость $lg k_{O_i}$ от pK_a : 1 — γ,γ,γ -трифторацетоуксусного, 2 — ацетоуксусного, 3 — γ,γ -диметилацетоуксусного, 4 — γ,γ,γ -триметилацетоуксусного эфиров

изменяется симбатно его основности (рис. 3). Подобная зависимость, по-видимому, не должна наблюдаться для конкурирующего С-алкилирования.

Интересно отметить, что соотношение продуктов С- и О-алкилирования (k_C / k_O) практически одинаково для ацетоуксусного (0,13), γ,γ -диметил (0,14) и γ,γ,γ -триметилацетоуксусного (0,14) эфиров, хотя pK_a этих β -кетоэфиров в ДМФ изменяется от 12,6 до 14,1. Однако в случае Сs-енолята трифторацетоуксусного эфира (pK_a в ДМФ 7,4) образуется лишь О-изомер ($k_C / k_O = 0$).

Относительная реакционная способность щелочных енолятов β -кетоэфиров оказывается различной при сопоставлении значений эффективных констант скорости (табл. 1) и констант скорости алкилирования соответствующих енолят-

Таблица 2

Константы скорости (k , л·моль⁻¹·сек⁻¹) этилирования енолят-ионов $RCOCH_2COOC_2H_5$ этилтозилатом в ГМФТА при 20°

R	$k_i \cdot 10^3$	$k_{O_i} \cdot 10^3$	$k_{C_i} \cdot 10^3$	R	$k_i \cdot 10^3$	$k_{O_i} \cdot 10^3$	$k_{C_i} \cdot 10^3$
$(CH_3)_3C$	8000	7000	1000	CH_3	1800	1590	210
$(CH_3)_2CH$	1900	1670	230	CF_3	17	17	—

ионов (табл. 2). Поэтому любые корректные выводы о нуклеофильной реакционной способности амбидентных анионов могут быть сделаны лишь при сопоставлении значений истинных констант скорости k_i или k_m .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Brieger, W. M. Pelletier, Tetrahedron Letters, № 40, 3555 (1965).
² W. J. Le Noble, J. E. Puerta, Tetrahedron Letters, N 10, 1087 (1966). ³ W. J. Le Noble, H. F. Morris, J. Org. Chem., 34, 1969 (1969). ⁴ G. J. Heiszwolf, H. Klosterziel, Chem. Commun., № 2, 51 (1966). ⁵ S. J. Rhoads, R. W. Hasbrouck, Tetrahedron, 22, 3557 (1966). ⁶ S. J. Rhoads, R. W. Holder, Tetrahedron, 25, 5443 (1969). ⁷ A. L. Kurz, I. P. Beletskaya et al., Tetrahedron Letters, № 33, 3679 (1968). ⁸ А. Л. Курц, А. Масиас и др., ДАН, 187, 807 (1969). ⁹ А. Л. Курц, Н. К. Генкина, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН, 188, 597 (1969). ¹⁰ Н. К. Генкина, А. Л. Курц и др., ДАН, 189, 1252 (1969). ¹¹ А. Л. Курц, И. П. Белецкая, Изв., АН СССР, сер. хим., 1970, 831. ¹² S. F. Acree, J. Am. Chem. Soc., 48, 355 (1912).