

УДК 547.421—128.4

АЛКОКСИКАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ

Рахманкулов Д. Л., Ахматдинов Р. Т., Кантор Е. А.

Рассмотрены способы получения, спектры ЯМР и химические свойства алкоксикарбениевых ионов. Обсуждено влияние среды, температуры и строения ионов на их стабильность.

Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1523
II. Способы получения алкоксикарбениевых ионов	1523
III. Строение и свойства алкоксикарбениевых ионов	1537

I. ВВЕДЕНИЕ

Алкоксикарбениевые ионы являются интермедиатами в реакциях многих классов органических соединений: ацеталей, α -галогенэфиров, виниловых эфиров, ненасыщенных кетонов и др., во многом определяя реакционную способность этих соединений и направления их превращений. Поэтому вполне закономерен интерес к этим соединениям; начиная с шестидесятых годов, в литературе появилось значительное количество оригинальных работ, отражающих те или иные аспекты химии алкоксикарбениевых ионов. Особенно большой прогресс в этой области был достигнут в связи с развитием спектроскопии ЯМР и с введением в практику научных исследований суперкислот, позволяющих генерировать различные катионы, в том числе и алкоксикарбениевые, и исследовать их свойства в условиях «долгой жизни».

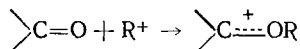
Большинство обзорных статей и монографий [1—5], посвященных химии оксониевых, и в частности алкоксикарбениевых ионов, опубликовано более десяти лет назад и недостаточно полно отражают современные достижения в этой области. Кроме того, в этих обзорах практически не освещены работы советских ученых.

В настоящем обзоре рассмотрены методы получения алкоксикарбениевых ионов, их строение, химические свойства, направления превращений в зависимости от строения ионов, условий реакции и характера нуклеофильного реагента.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОКСИКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

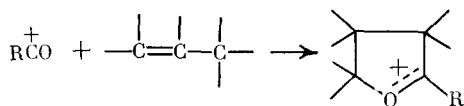
Способы получения алкоксикарбениевых ионов довольно разнообразны. По принципу получения их можно разделить на семь групп:

1. Алкилирование карбонильной группы:

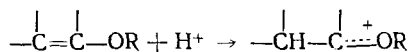


Этим способом в основном получают циклические алкоксикарбениевые ионы путем внутримолекулярного алкилирования карбонильных групп функционально-замещенных альдегидов и кетонов.

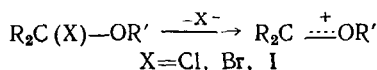
2. Ацилирование олефинов и циклопропанов:



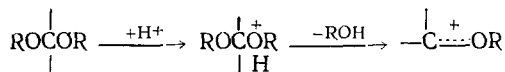
3. Протонирование виниловых эфиров:



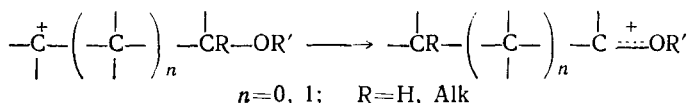
4. Отщепление галоген-аниона от α -галогенэфиров:



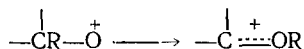
5. Отрыв алкоксигруппы от ацеталей под действием протонных или апротонных кислот:



6. Создание карбениевого центра в удаленном от атома кислорода месте молекулы с последующим гидридным или алкильным сдвигом:

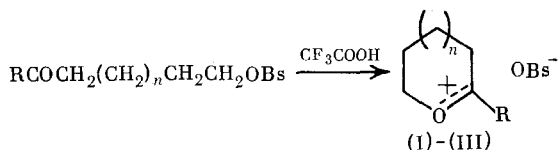


7. Изомеризация оксениевых ионов:



1. Алкилирование карбонильной группы

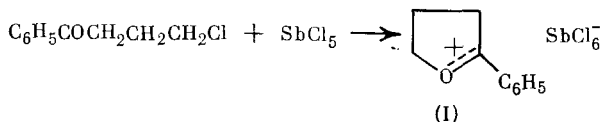
Методы внутримолекулярного алкилирования отличаются способом генерирования алкил-катиона, атакующего карбонильную группу. Для генерирования первичных алкил-катионов наиболее удобным является сольволиз брозилатов или отщепление галогена. Так, при растворении брозилатов γ - и δ -оксикетонов в трифторуксусной или муравьиной кислотах образуются пяти- и шестичленные циклические алкоксикарбениевые ионы (I)–(III) [6, 7]:



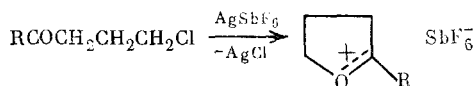
(I) $n=0$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; (II) $n=0$, $\text{R}=\text{CH}_3$;

(III) $n=1$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{OBs} = n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}$

Однозначным свидетельством в пользу образования иона (I) является совпадение спектра ПМР со спектром раствора соли, полученной обработкой γ -хлорбутирофенона пятихлористой сурьмой в SO_2 или CH_3CN [7]:

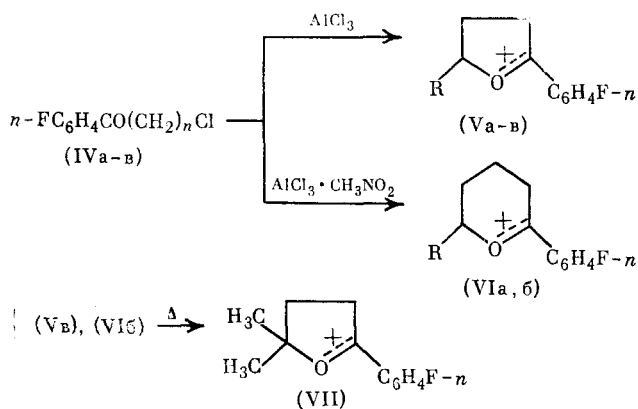


Хлорид-ион может быть удален также действием солей серебра [8]:



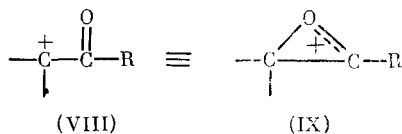
Аналогичные ионы образуются при взаимодействии ω -хлорфенонов (IVa–в) с хлористым алюминием [9, 10]. Интересно, что при действии

свободного AlCl_3 из кетона (IVб) образуется только пятичленный циклический ион (Vб), в то время как при действии комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ из кетонов (IVб, в) образуется смесь пятичленных (Vб, в) и шестичленных (VIа,б) циклических алкоксикарбениевых ионов с преобладанием пятичленных. При нагревании ионы (Vв) и (VIб) превращаются в более стабильный ион (VII):

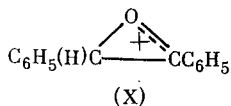


Таким образом, пятичленные циклические алкоксикарбениевые ионы стабильнее шестичленных.

Трех- и четырехчленные циклические алкоксикарбениевые ионы, по-видимому, неустойчивы. В работе [11] было высказано предположение, что α -ацилкарбениевые ионы могут иметь циклическое строение за счет взаимодействия вакантной орбитали с неподеленными электронными парами карбонильного кислорода:

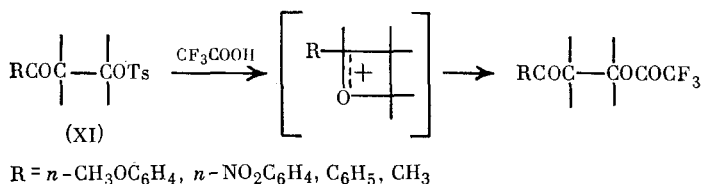


Квантовохимические расчеты показали [12], что структура (IX) должна быть стабильнее, чем (VIII). При -75°C в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C удалось зафиксировать сигналы первого представителя трехчленных циклических алкоксикарбениевых ионов (X) [12]:

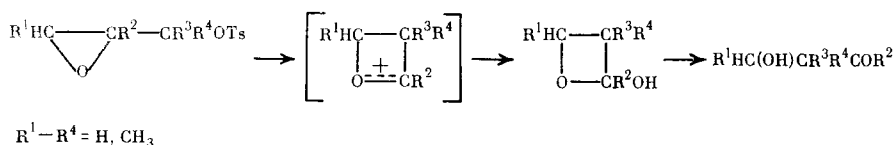


α -Ацилкарбениевые ионы во многих случаях предполагаются в качестве интермедиатов [8, 11—17].

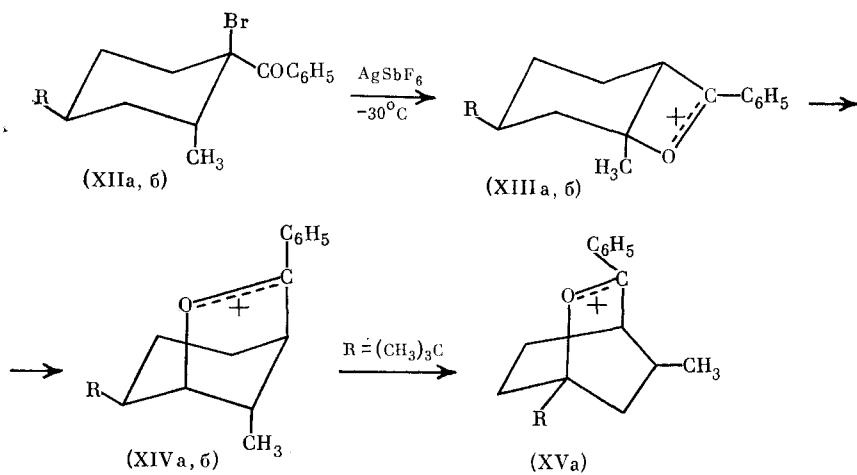
Образование четырехчленных циклических алкоксикарбениевых ионов предполагалось в ряде работ [18—21]. В частности, об их образовании свидетельствуют результаты сольволиза соединений типа (XI) в трифторуксусной кислоте [18, 19]:



Изучение кинетики и стереохимии продуктов сольволиза оксиранилметилтозилатов также привело к выводу об образовании таких ионов [20]:



Впервые четырехчленные циклические алкоксикарбениевые ионы зафиксированы методом ЯМР при отщеплении бромид-аниона от α -бромкетонов [12, 13]. При взаимодействии кетонов (XIIa, б) с $AgSbF_6$ при $-30^\circ C$ зафиксированы ионы (XIIIa, б):

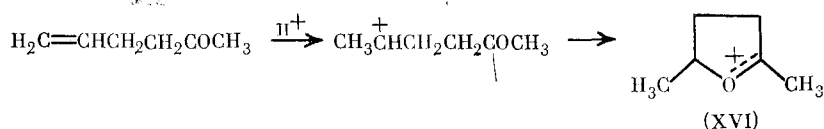


(XII)-(XV): $R = (CH_3)_3C$ (a), H (б)

При повышении температуры до $25^\circ C$ ионы (XIIIa, б) изомеризуются в более стабильные пятичленные ионы (XIVa, б), трет-бутилзамещенные ионы (XIVa) в свою очередь могут изомеризоваться в шестичленные ионы (XVa).

При проведении реакции при комнатной температуре сразу образуются пяти- и шестичленные циклические алкоксикарбениевые ионы [14—16].

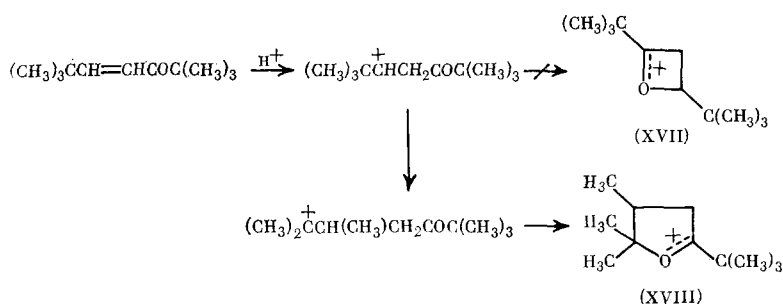
Наиболее удобным способом получения циклических алкоксикарбениевых ионов является протонирование ненасыщенных кетонов. В том случае, когда протонирование приводит к возникновению карбениевого центра в γ - или δ -положении к карбонильной группе, катионы циклизуются и образуются соответственно пяти- и шестичленные циклические ионы [22—32], например:



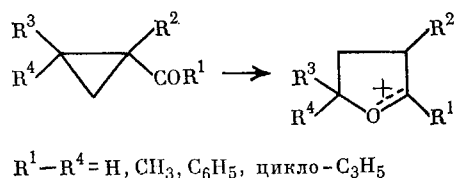
Циклизация происходит под действием как различных суперкислот [22, 27—30], так и менее сильных кислот, таких как HBF_4 [31], $HClO_4$ [32], серная кислота — концентрированная [23, 24] и разбавленная [25]. Этот метод получения использован для определения теплот образования алкоксикарбениевых ионов [23, 24].

Если протонирование приводит к образованию карбениевого центра в β -положении к карбонильной группе, то соответствующие четырехчленные алкоксикарбениевые ионы (XVII) не образуются, а происхо-

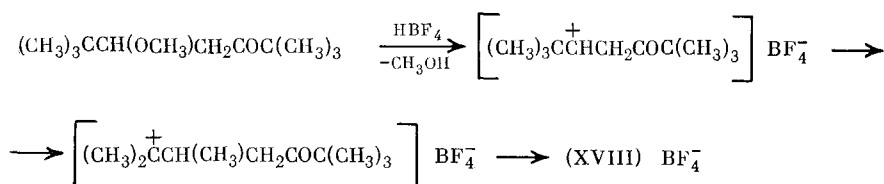
дит перегруппировка (если она возможна), что приводит к образованию пятичленных циклических алкоксикарбениевых ионов (XVIII) [31—33]:



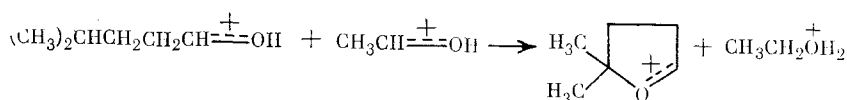
Циклические алкоксикарбениевые ионы образуются также при протонировании циклопропилкетонов в 75—96%-ной H_2SO_4 [34, 35]:



В некоторых случаях для генерирования алкил-катиона, алкилирующего карбонильную группу, использовано отщепление алкоксигруппы под действием сильных кислот [31]:

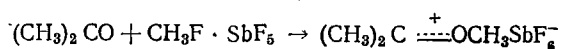


Карбениевый центр, атакующий карбонильную группу, может создаваться также путем отрыва гидрид-иона из γ - или δ -положения по отношению к карбонильной группе. Так, при взаимодействии 4-метилвалерианового альдегида с ацетальдегидом в системе $\text{HF}\text{---}\text{SbF}_5$ (9:1), протонированный ацетальдегид действует в качестве акцептора гидрид-иона. Образующийся из протонированного 4-метилвалерианового альдегида дикатион, отщепляя протон от атома кислорода, превращается в циклический ион [36]:

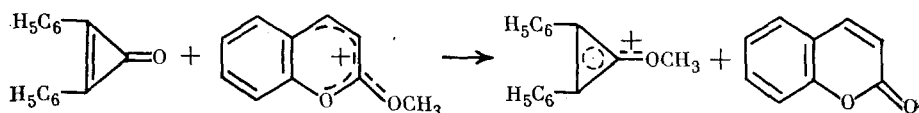
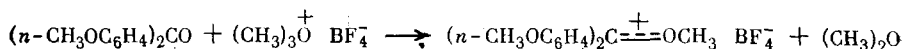


Образовавшийся этанол в этой среде протонируется.

Межмолекулярному алкилированию легко подвергаются только ароматические карбонильные соединения. Большинство алифатических альдегидов и кетонов в условиях алкилирования претерпевает альдольную конденсацию [1, 37]. Однако при действии $\text{CH}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$ в SO_2 при -78°C удается метилировать и алифатические кетоны [38]:

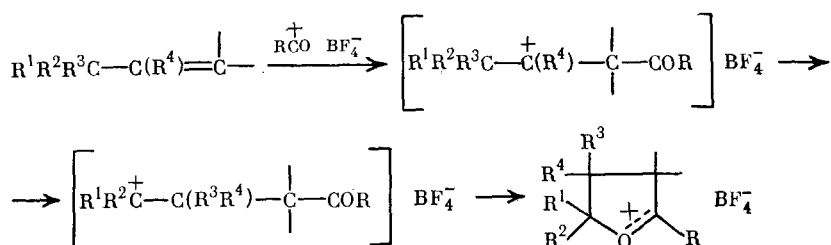


Для межмолекулярного алкилирования ароматических карбонильных соединений в качестве алкилирующего агента часто используют триалкоксониевые или диалкоксикарбениевые ионы [39]:

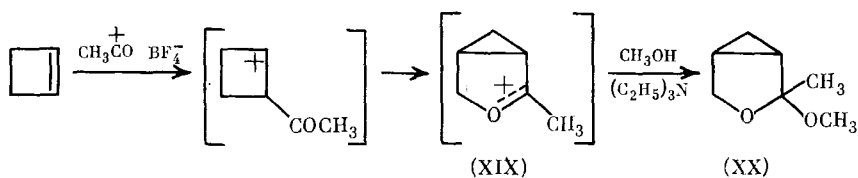


2. Ацилирование олефинов и циклопропанов

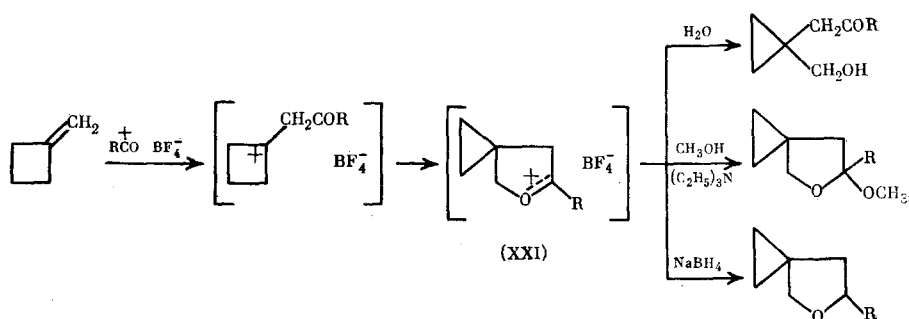
Оригинальным методом одновременного введения карбонильной группы и генерирования карбкатиона, приводящим к образованию циклических алкоксикарбениевых ионов, является ацилирование олефинов [40—46]:



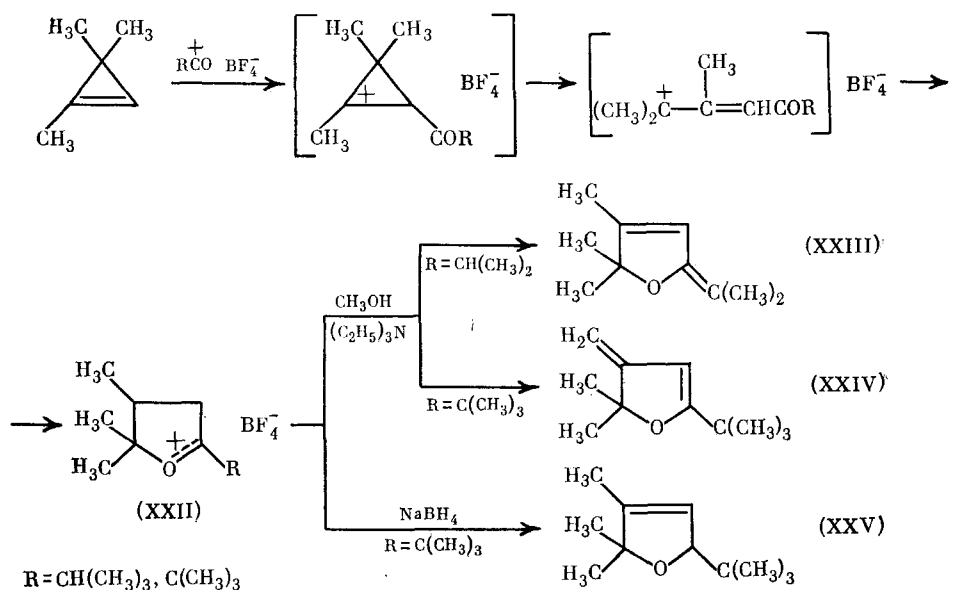
В эту реакцию легко вступают как ациклические, так и циклические олефины [40—42]. После присоединения ацил-катиона происходят 1,2-гидридный или 1,2-алкильный сдвиг и циклизация. При ацилировании циклобутена цикл сужается и образуется бициклический катион (XIX) [43]. Обработка этого катиона метанольным раствором триэтиламина приводит к образованию ацетала (XX):



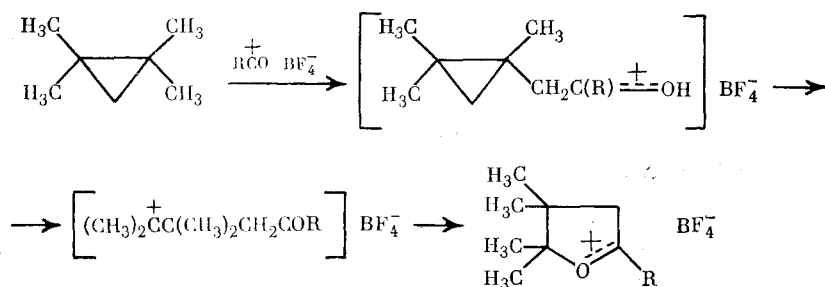
При ацилировании метиленикклобутана циклические алкоксикарбениевые ионы образуются лишь при использовании пивалоил- и изобутирилборфторида [44, 45]. В этом случае также происходит сужение цикла. Факт образования алкоксикарбениевого иона (XXI) подтверждается его дальнейшими реакциями:



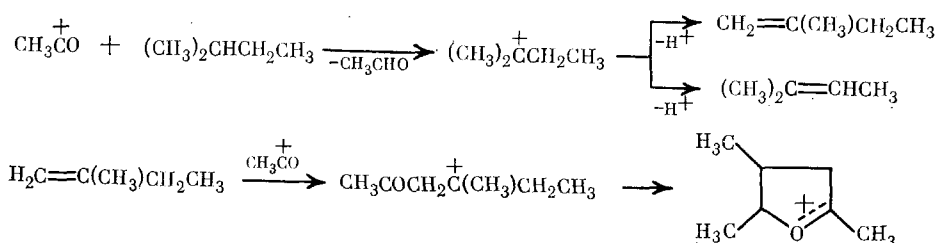
При ацилировании 1,3,3-триметилциклопропена пивалоил- или изобутирилборфторидом образуются алкоксикарбениевые ионы дигидрофуранового ряда (XXII) [46]:



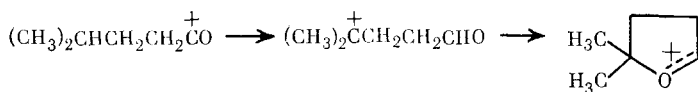
Аналогичные результаты получены и при ацилировании циклопропанов [47]. Несколько необычна реакция ацил-катионов с 1,1,2,2-тетраметилциклопропаном. С использованием меченых атомов показано, что непосредственной атаки кольца ацил-катионом не происходит; авторами предложена следующая схема реакции [47]:



Циклические алкоксикарбениевые ионы можно получить взаимодействием ацил-катионов с алканами, содержащими третичный атом углерода. При этом ацил-катион отрывает гидрид-ион и восстанавливается в альдегид. Образовавшийся третичный алкил-катион превращается в олефин, который, взаимодействуя с еще одним молекулой ацил-катиона, дает алкоксикарбениевый ион [48]:

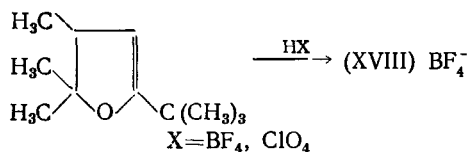


Примером внутримолекулярной реакции такого рода является изомеризация ацил-катионов в алкоксикарбениевые ионы, происходящая в суперкислых средах [36, 49]:

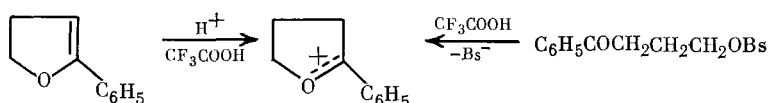


3. Протонирование виниловых эфиров

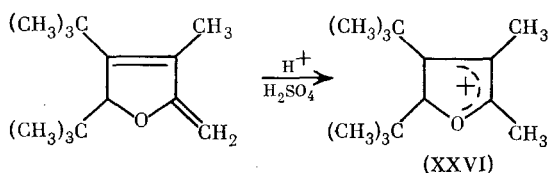
Алкоксикарбениевые ионы можно получить протонированием виниловых эфиров. Так, при смешении на холоду 2-*трет*-бутил-4,5,5-триметил-4,5-дигидрофурана с эфирным раствором HBF_4 [31] или с HClO_4 [32] образуется соль соответствующего катиона (XVIII):



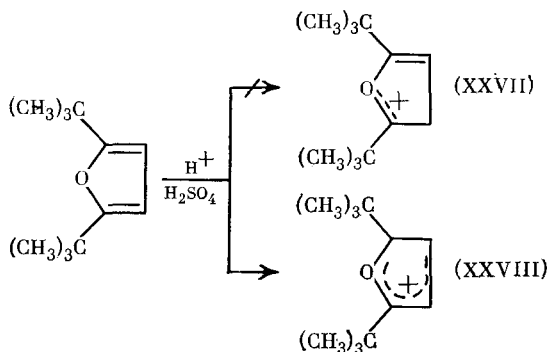
Присоединение протона при растворении 2-фенил-4,5-дигидрофурана в трифторуксусной кислоте использовано для идентификации иона (I), образующегося при сольволизе брозилата γ -оксибутирофенона в CF_3COOH [6, 7]:



При растворении в серной кислоте 2-метил-3-метил-4,5-ди-*трет*-бутил-2,5-дигидрофурана образуется ион (XXVI), в котором положительный заряд распределен по четырем атомам [50]:



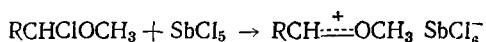
Примечательно, что из 2,5-ди-*трет*-бутилфурана, при протонировании которого возможно образование двух ионов (XXVII), (XXVIII), образуется лишь более стабильный ион (XXVIII) [50]:



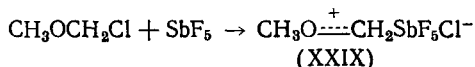
4. Отщепление галогенид-аниона от α -галогенэфиров

α -Галогеналкиловые эфиры сами по себе не способны ионизироваться с отщеплением галогенид-аниона. Ионизации способствует связывание галогенида, например, в комплексный анион действием полигалогенидов некоторых металлов. Для этой цели чаще всего используют

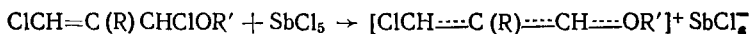
пятихлористую или пятифтористую сурьму. Так, при взаимодействии α -хлорэфиров со SbCl_5 при -75°C образуются гексахлорантимонаты соответствующих катионов [51]:



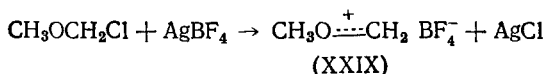
При действии на α -галогенэфиры раствора SbF_5 в SO_2 образующиеся алкоксикарбениевые ионы остаются в растворе, что позволяет исследовать их методом ЯМР [52—54]:



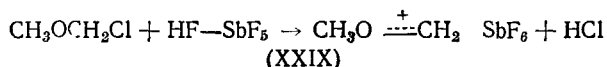
Особенно легко образуются алкоксикарбениевые ионы из α -галогеналлиловых эфиров [55]:



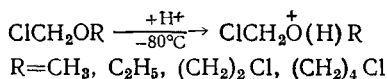
Удобным методом получения алкоксикарбениевых ионов из α -галогенэфиров является обработка их солями серебра, такими как AgSbF_6 , AgBF_4 или $\text{AgOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$ [56—61], например:



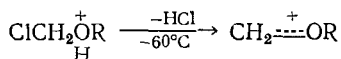
Галогенид-анионы можно связать также путем протонирования при действии сильных кислот. Так, например, при действии смеси HF с SbF_5 на хлорметилметиловый эфир с количественным выходом образуется гексафторантимонат метоксикарбения (XXIX) [62]:



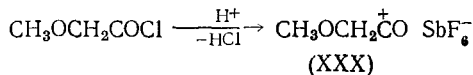
Интересные результаты получены при исследовании этой реакции методом ПМР в $\text{HSO}_3\text{F---SbF}_5\text{---SO}_2$ при низких температурах [63]. При растворении α -галогенэфиров в этой смеси при -80°C происходит протонирование по атому кислорода, приводящее к образованию оксониевых ионов:



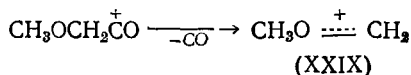
При повышении температуры до -60°C оксониевые ионы медленно отщепляются HCl , превращаясь в алкоксикарбениевые:



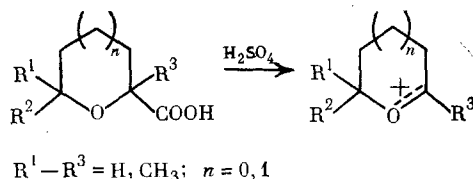
Образование алкоксикарбениевых ионов из хлорангидридов алкоксиуксусных кислот можно также отнести к этому способу. При растворении хлорангидрида метоксиуксусной кислоты в смеси HF---SbF_5 при -60°C образуется оксокарбениевый ион (XXX) [62]:



При повышении температуры ион (XXX) медленно отщепляет молекулу окиси углерода, превращаясь в метоксикарбениевый (XXIX):



Близким к этому способу является также декарбоксилирование α -алкоксикарбоновых кислот. Так, при растворении тетрагидрофуран- и тетрагидропиран-2-карбоновых кислот в 96%-ной H_2SO_4 отщепляется карбоксильная группа и образуются соответственно пяти- и шестичленные циклические алкоксикарбениевые ионы [64]:

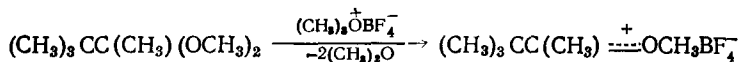


Шестиленные ионы находятся в равновесии с изомерными им пяти-членными ионами.

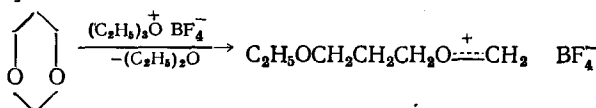
5. Получение алкоксикарбениевых ионов из ацеталей

Ацетали, так же как и α -хлорэфиры, являются весьма удобными предшественниками для генерирования алкоксикарбениевых ионов. Алкоксигруппа является гораздо более сильным нуклеофилом, чем галогенид-анион, поэтому для ее отщепления от молекулы ацеталя необходима предварительная электрофильная атака на атом кислорода.

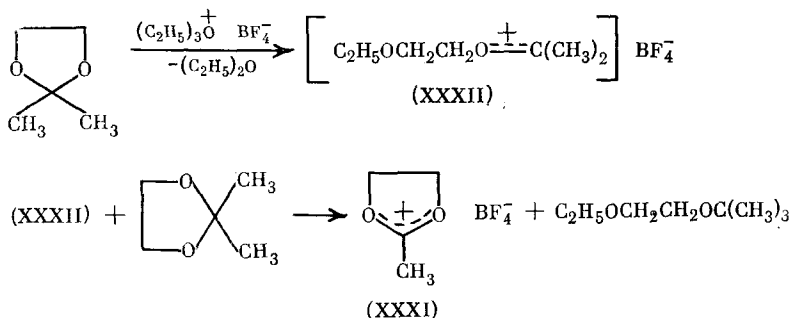
Одним из первых описанных в литературе способов получения алкоксикарбениевых ионов из ацеталей является действие на них солей триалкилоксония [65]:



В циклических ацеталей под действием триалкилоксониевых солей раскрывается цикл, что приводит к образованию алкоксикарбениевых ионов [66—68]:

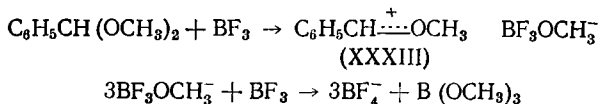


При действии триалкилоксониевых солей на циклические кетали образуются циклические диоксолониевые ионы (XXXI). Предполагается [69], что первоначально образуются ациклические алкоксикарбениевые ионы (XXXII), которые затем открывают алкил-анион от второй молекулы кеталя, например:



Такие же превращения происходят при действии на циклические кетали других электрофильных реагентов, таких как диалкоксикарбениевые ионы, кислоты Льюиса и смеси $\text{RHal} - \text{AgBF}_4$ [69].

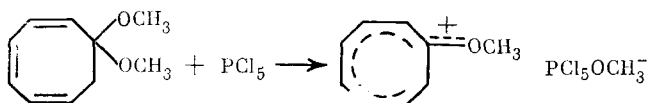
В качестве кислот Льюиса чаще всего используют BF_3 или SbCl_5 [70]. Так, при взаимодействии BF_3 с диметилацеталем бензальдегида образуются соли — тетрафторбораты. Механизм их образования описывается следующей схемой [70]:



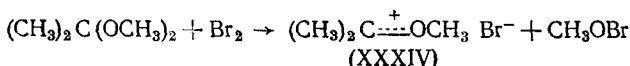
Возникающий первоначально анион $\text{BF}_3\text{OCH}_3^-$ неустойчив и, взаимодействуя с избытком BF_3 , переходит в устойчивый анион BF_4^- , образующий с катионом (XXXIII) нерастворимую в реакционной смеси соль $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}^+\text{OCH}_3\text{BF}_4^-$.

Следует отметить, что при проведении этой реакции в растворителе CDCl_3 анион $\text{BF}_3\text{OCH}_3^-$ не диспропорционирует, и соль остается в растворенном виде, что дает возможность изучать эту реакцию методом спектроскопии ПМР [71, 72]. Введение в *пара*-положение фенила электроноакцепторных групп понижает реакционную способность ацетала, а диметилацеталь *пара*-нитробензальдегида вообще не реагирует с BF_3 [72].

Для получения более стабильных алкоксикарбениевых ионов использовать и менее сильные кислоты Льюиса. Так, при действии PCl_5 или SOCl_2 на раствор 7,7-диметоксиклоокта-1,3,5-триена в жидком SO_2 при -20°C образуется 1-метоксиклооктатриенилиевый ион [73]:

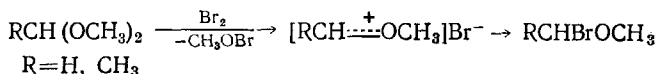


В качестве электрофильного реагента для отщепления алкоксигруппы можно использовать также молекулярный бром [74, 75]. При взаимодействии 2,2-диметоксипропана с бромом в SO_2 при -60°C образуется метоксидиметилкарбениевый ион (XXXIV):

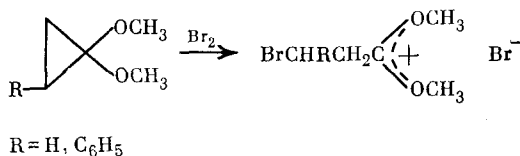


Аналогично ведут себя диметилацетали бензальдегида, ацетофенона, бензофенона, циклогексанона, циклогептанона и циклобутанона [75].

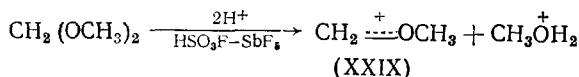
Ионы, образующиеся из ацеталей ацетальдегида и формальдегида, в этих условиях неустойчивы и, присоединяя противоион Br^- , превращаются в соответствующие α -бромэфиры:



В диметилацеталах циклопропанов более реакционноспособным по отношению к бромю является циклопропановое кольцо, что приводит к образованию диметокси- β -бромэтилкарбениевых ионов [75]:



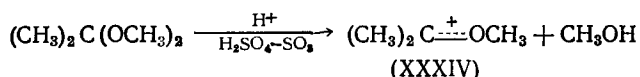
Наиболее простой метод получения алкоксикарбениевых ионов из ацеталей — действие на последние сильных кислот. Этот метод удобен также тем, что в данном случае ионы находятся в растворе и их можно изучить методом ПМР. В зависимости от стабильности алкоксикарбениевых ионов, для их генерирования необходимо использовать кислоты той или иной силы. Так, например, в такой сильной кислоте, какой является эквимольная смесь HSO_3F и SbF_5 , разбавленная для снижения вязкости жидким SO_2 , получен простейший из алкоксикарбениевых ионов — метоксикарбений (XXIX) [54]:



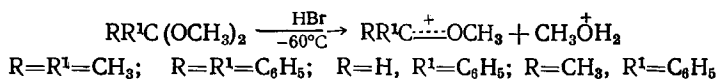
Отщепляющийся метанол в этой среде протонируется. При -60°C про-

тонный обмен со средой практически отсутствует. В спектре ПМР наблюдается расщепление сигнала метильной группы протонированного метанола в триплет (вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами групп OH_2^+), что дает возможность однозначно отнести сигналы метильных групп метанола и метоксикарбения.

Наличие заместителей при ацетальном атоме углерода повышает стабильность образующихся из ацеталей ионов и они становятся устойчивыми в менее кислых средах. Так, метоксидиметилкарбений (XXXIV) удается получить при комнатной температуре в 30%-ном олеуме [76]:

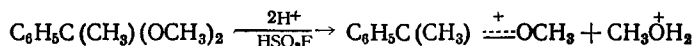


Алкоксикарбениевые ионы из ацеталей кетонов и бензальдегида при -60°C удается получить даже при действии HBr [74]:

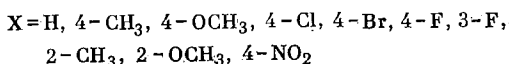
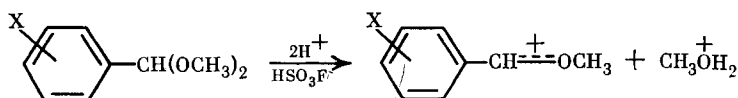


В этих условиях метанол также находится в протонированной форме.

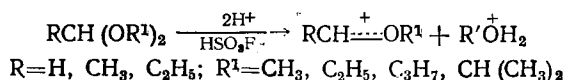
Чаще всего для получения алкоксикарбениевых ионов из ацеталей используют HSO_3F . Возможность генерирования и стабильность алкоксикарбениевых ионов в HSO_3F зависят от строения ацетала и от температуры. Растворение кеталей даже при комнатной температуре приводит к образованию алкоксикарбениевых ионов [77]:



Метанол, так же как и в $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$, находится в протонированной форме, о чем свидетельствует совпадение химического сдвига сигналов метильных протонов в обеих средах. Однако из-за быстрого протонного обмена со средой расщепление сигнала в триплет отсутствует. Поэтому протонированный метанол является удобным внутренним стандартом. Диметилацетали замещенных бензальдегидов при растворении в HSO_3F при -60°C образуют алкоксикарбениевые ионы [71, 72, 78]:

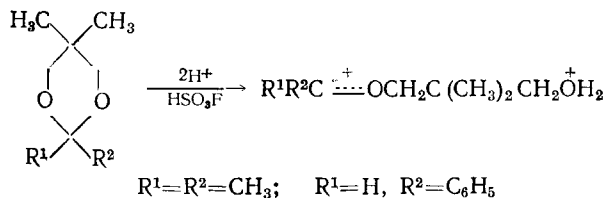


Выше отмечалось, что действием BF_3 из диметилацетала *para*-нитробензальдегида не удается получить соответствующий ион. В HSO_3F этот ион образуется легко. Более того, из *бис*-диметилацеталей *о*-, *м*- и *п*-фталевых альдегидов получены соответствующие дикатионы $\text{CH}_2\text{O}^+=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}^+=\text{OCH}_3$ [72, 78]. Все полученные ионы стабильны при повышении температуры до 36°C . При растворении ацеталей алифатических альдегидов в HSO_3F при -70°C образуются алкоксикарбениевые ионы, стабильность которых зависит от температуры [79—81]:

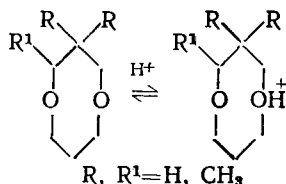


При $\text{R}=\text{Alk}$ ионы достаточно стабильны при комнатной температуре и заметные изменения в спектре ПМР обнаруживаются при 2—3 ч. При $\text{R}=\text{H}$ ионы стабильны в интервале $-70 \div -30^\circ\text{C}$.

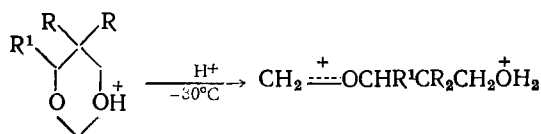
Поведение циклических ацеталей и кеталей в HSO_3F не отличается от поведения ациклических аналогов. При -70°C происходит раскрытие цикла, приводящее к образованию соответствующих дикатионов [82, 83], например:



По своему отношению к действию HSO_3F циклические формали отличаются от всех описанных ранее ацеталей. Дело в том, что образование алкоксикарбениевых ионов из ацеталей — двухстадийный процесс. На первой стадии происходит протонирование ацеталей, приводящее к образованию оксониевого иона. Алкоксикарбениевый ион образуется при последующем отщеплении молекулы спирта от оксониевого иона. Однако при взаимодействии описанных ранее ацеталей с кислотами промежуточные оксониевые ионы не обнаружены. Лишь при растворении в HSO_3F некоторых циклических ацеталей формальдегида при -70°C методом ПМР удалось зафиксировать оксониевые ионы [83, 84]:

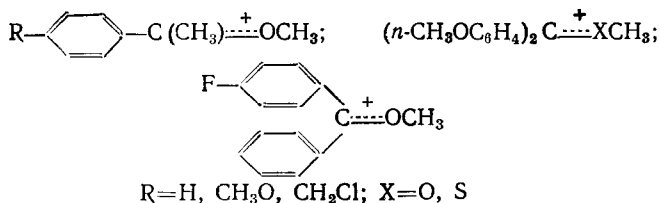


Спектр ПМР свидетельствует о сохранении цикла в интервале температур $-70 \div -40^\circ\text{C}$, хотя вследствие быстрого протонного обмена, сигнал оксониевого протона не наблюдается [84]. При температуре выше -40°C происходит раскрытие цикла:



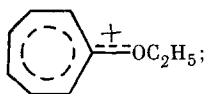
Однако образующиеся алкоксикарбениевые ионы неустойчивы и быстро подвергаются дальнейшим превращениям [84].

В менее кислых средах алкоксикарбениевые ионы из ацеталей удается получить и зафиксировать лишь в исключительных случаях. Так, в 96—100%-ном растворе H_2SO_4 из соответствующих ацеталей при комнатной температуре методом ПМР обнаружены следующие ионы [85]:

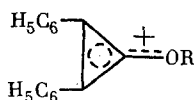


В более разбавленных растворах H_2SO_4 образования из ацеталей алкоксикарбениевых ионов методом ЯМР зафиксировать не удастся [85].

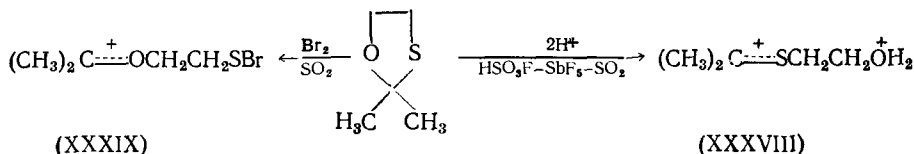
Ионы (XXXV) — (XXXVII) зафиксированы методом УФ-спектроскопии в таких условиях, когда скорость их образования превышает скорость гидролиза [86]:



(XXXV)

(XXXVI): R = CH₃; (XXXVII): R = C₂H₅

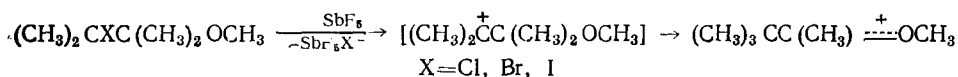
При наличии в молекуле ацетала различных гетероатомов направление атаки зависит от природы атакующего реагента. Так, при растворении 2,2-диметилноксатиолана в HSO₃F — SbF₅ — SO₂ при —60° С образуется алктиокарбениевый ион (XXXVIII), а при взаимодействии с бромом в SO₂ при —80° С — алкоксикарбениевый ион (XXXIX) [87]:



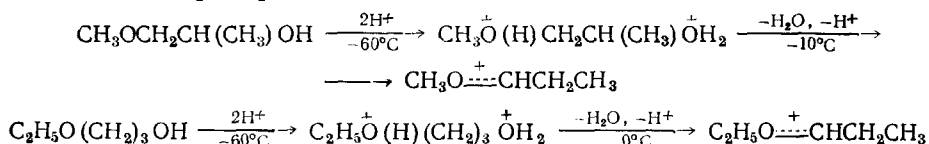
Авторы [87] объясняют эти результаты меньшей основностью, но большей нуклеофильностью атома серы по сравнению с атомом кислорода.

6. Перегруппировка кислородсодержащих карбениевых ионов

При создании в молекулах простых эфиров положительного заряда на атоме углерода, не смежном с атомом кислорода, часто наблюдается перегруппировка, приводящая к алкоксикарбениевым ионам. Например, при растворении 2-галоген-3-метокси-2,3-диметилбутана в SbF₅ — SO₂ или HSO₃F — SbF₅ — SO₂ при —60° С образуется метоксиметилтретбутилкарбениевый ион [88]:

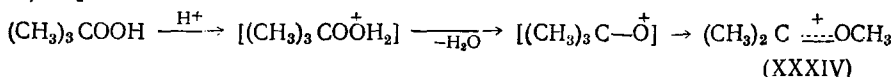


Растворение алкоксиспиртов в HSO₃F — SbF₅ — SO₂ при —60° С приводит к оксаниевым дикатионам. При повышении температуры некоторые из них дегидратируются с образованием алкоксикарбениевых ионов [53], например:



7. Изомеризация оксаниевых ионов

Довольно необычный способ образования алкоксикарбениевых ионов — изомеризация нестабильных оксаниевых ионов, образующихся в некоторых реакциях. Так, при растворении трет-алкилгидроперекисей в суперкислотах образуются алкоксидиалкилкарбениевые ионы (XXXIV) [89, 90]:



Образование алкоксикарбениевых ионов путем изомеризации промежуточных оксаниевых ионов наблюдалось при окислении озоном в суперкислотах стабильных третичных алкил-катионов [91], разветвленных углеводородов [92, 93], спиртов [94], при окислении углеводородов в суперкислотах перекисью водорода [93, 95] и при растворении в суперкислотах трет-алкиловых эфиров надкислот [96].

III. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛКОКСИКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

Из анализа приведенных выше способов получения алкоксикарбениевых ионов следует, что практически все эти ионы стабильны при низких температурах в таких слабонуклеофильных средах, как HSO_3F и $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$. С повышением температуры и ростом нуклеофильности среды устойчивость алкоксикарбениевых ионов снижается. Циклические ионы стабильнее ациклических; большое число циклических алкоксикарбениевых ионов существуют при комнатной температуре в H_2SO_4 [23, 24] и, в отсутствие трифторацетат-аниона в трифторуксусной кислоте [6, 7].

Стабильность ациклических алкоксикарбениевых ионов в значительной степени зависит от наличия при карбениевом атоме электронодонорных заместителей. Алкоксикарбениевые ионы, не имеющие заместителей при карбениевом центре, стабильны в HSO_3F лишь при температурах не выше -30°C , в то время как метилзамещенные аналоги стабильны даже при комнатной температуре [44, 45, 49]. Электроноакцепторные заместители дестабилизируют алкоксикарбениевые ионы. Так, метокси-4-*пара*-нитрофенилкарбений не образуется из соответствующего ацетала при действии BF_3 , хотя диметилацетали других замещенных бензальдегидов в тех же условиях превращаются в метоксиарилкарбениевые ионы [71, 72]. Использование менее нуклеофильной среды (HSO_3F), способствующей повышению устойчивости ионов, позволяет получить не только нитрофенилзамещенный катион, но также и дикатионы [78, 72].

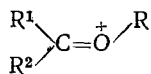
В спектрах ПМР алкоксикарбениевых ионов протоны при карбениевом атоме углерода дают сигналы в очень слабом поле (табл. 1), что указывает на их карбениевый характер. Об этом же свидетельствует сдвиг в слабое поле сигналов α -протонов заместителей при карбениевом центре. Химические сдвиги бензильных протонов в спектрах ПМР арилзамещенных алкоксикарбениевых ионов зависят от положения и характера заместителей (табл. 2) и лучше коррелируют с δ^+ -константами заместителей ($\delta_{\text{H}\alpha} = 0,588\delta^+ + 9,078$, $r = 0,972$) [72], чем с σ -константами ($r = 0,852$), что является следствием карбениевого характера ионов.

Подстановка в корреляционное выражение значений химических сдвигов для бензильных протонов *мета*- и *пара*-дикатионов позволила определить σ^+ -константы для заместителя $-\text{CH}=\text{OCH}_3^+$ ($\sigma_{\text{M}}^+ = 0,916$; $\sigma_{\text{P}}^+ = 1,074$) [72]. Из этих значений следует, что группа $-\text{CH}=\text{OCH}_3^+$ является более сильным акцептором электронов, чем нитрогруппа.

Карбениевый центр вступает в сопряжение с ароматическим ядром, что приводит к затруднению вращения вокруг частично двойной связи

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{OCH}_3^+$ и проявляется в некоторой неэквивалентности протонов ароматического ядра в *пара*-замещенных ионах [71].

В то же время алкоксикарбениевые ионы обладают и оксониевым характером. Об этом свидетельствует, например, наличие корреляции между химическими сдвигами протонов метоксигрупп и σ^+ -константами заместителей в арилзамещенных алкоксикарбениевых ионах [72]. В оксониевой форме ионов связь между кислородом и углеродом должна быть двойной:



Это приводит к неэквивалентности заместителей R^1 и R^2 (при $\text{R}^1 = \text{R}^2$) и существованию двух изомеров ионов при $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$. В спектре ПМР метоксикарбениевого иона (XXIX) при -60°C химические сдвиги метиленовых протонов различаются на 0,12 м. д. Кроме того, эти протоны взаимодействуют между собой с константой $J = 20,79$ Гц и с протонами метоксигруппы с константами $J = 0,83$ и 0,97 Гц. Аналогичный факт

Характеристики спектров ПМР алкоксикарбениевых ионов в суперкислотах

Ионы	Раст- ворит- ель	T, °C	δ, м. д.; * Мультиплетность (J, Гц)			Ссылки
			H ¹	H ²	H ³	
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{C} \diagup 3 \\ \text{H} \diagup \end{array} \text{CH}_3 \quad (\text{XXIX})$	A Б В	-75 -60 -60	9,13; с 9,66 9,70; д. кв (20,8; 0,9)	9,13; с 9,78 9,82; д. кв (20,8; 1,0)	5,14; с 5,59 5,63; д, д (0,9; 1,0)	[79] [54] [54]
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{O} \diagup 3 \\ \text{H} \diagup \end{array} \text{CH}_2\text{Cl} \quad (\text{XL})$	В	-60	10,06; д. т (18,4; 1,1)	9,99; д. т (18,4; 1,5)	7,02; д. д (1,5; 1,1)	[54]
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{O} \diagup 3 \\ \text{H} \diagup \end{array} \text{CH}_3 \quad (\text{XLIIa})$	В	-60	10,90; кв (1,2)	—	5,60 д (1,2)	[52]
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{O} \diagup 3 \\ \text{Cl} \diagup \end{array} \text{CH}_3 \quad (\text{XLIIб})$	В	-60	10,66; кв (0,7)	—	5,72 д (0,7)	[52]
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{O} \diagup 3 \\ \text{F} \diagup \end{array} \text{CH}_3 \quad (\text{XLIIIa})$	В	-60	9,76; д. кв (98,0; 1,2)	—	5,46; д (1,2)	[52]
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{H} \diagdown \\ \text{C} \cdots \text{O} \diagup 3 \\ \text{F} \diagup \end{array} \text{CH}_3 \quad (\text{XLIIIб})$	В	-60	9,86; д. кв. (98,0; 0,7)	—	5,64; т (0,7)	[52]
$\text{CH}_2 \cdots \text{OCH}_2\text{CH}_3 \quad (\text{XLVII})$	А	-75	9,34; с	5,54; кв (7,0)	1,71; т (7,0)	[73]
$\text{CH}_2 \cdots \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	А	-75	9,25; с	5,78; сп (6,2)	1,65; д (6,2)	[79]
$\text{CH}_3\text{CH} \cdots \text{OCH}_3 \quad (\text{XLIX})$	А Б	-75 -60	9,49; кв (3,5) 9,50 кв. кв (4,0; 0,8)	2,95; д (3,5) 3,20; д. кв (4,0; 0,8)	5,00; с 5,30; к (0,8)	[79] [53]
$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdots \text{OCH}_3 \quad (\text{XXXIV})$	А Б Г	-45 -60 20	— — —	2,78; с 3,18; с 3,4; с	4,87; с 5,00; с 5,3; с	[80] [53] [76]
$\text{CH}_3\text{CH} \cdots \text{OCH}_2\text{CH}_3 \quad (\text{LI})$	А** Б***	-75 -60	9,54; кв (3,5) 9,85; кв (4,0)	2,94; д (3,5) 3,07; д (4,0)	5,36; кв (7,0) 5,55; кв (7,0)	[79] [53]

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Ионы	Раст- вори- тель*	T, °C	δ, м. д.;* Мультиплетность (J, Гц)			Ссылки
			H ¹	H ²	H ³	
$\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}}\overset{+}{\text{---}}\overset{1}{\text{OCH}_3}$ (L)	Б****	—60	9,90; м	3,60; кв (7,0)	1,25; т (7,0)	[53]
$\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}}\overset{+}{\text{---}}\overset{4}{\text{OCH}_2}\overset{5}{\text{CH}_2}$	Б*****	—60	9,95; м	3,52; кв (6,5)	1,10; т (6,5)	[53]

Обозначения. Растворители: А — HSO₃F, Б — HSO₃F — SbF₅ — SO₂, В — SbF₅ — SO₂, Г — H₂SO₄ — SO₃ (30%). Мультиплетность: с — синглет, д — дублет, т — триплет, кв — квадруплет, к — квинтет, сп — септет, м — мультиплет.

* Значения δ в H₂SO₃F определены относительно внутреннего стандарта CH₂Cl₂ (δ=5,33 м. д.) и пересчитаны относительно TMC, в остальных случаях относительно внешнего TMC.

** Сигналу протона H¹ отвечают параметры 1,67; т (7,0).

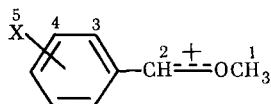
*** Сигналу протона H¹ отвечают параметры 1,70; т (7,0).

**** Сигналу протона H⁴ отвечают параметры 5,30; с.

***** Сигналу протона H⁴ отвечают параметры 5,51; кв (7,0), протона H⁵ — параметры 1,70; т (7,0).

ТАБЛИЦА 2

Химические сдвиги (δ, м. д.) в спектрах ПМР арилзамещенных алкоксикарбениевых ионов в HSO₃F при 34° C (относительно внешнего стандарта TMC) [72]

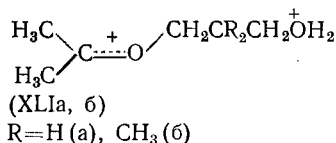


X	H ¹	H ₂	H ³	H ⁴	H ⁵
H	4,78	9,13	—	—	—
n-CH ₃	4,71	8,96	8,00	7,44	2,40
n-OCH ₃	4,51	8,57	7,94	7,02	3,90
n-Cl	4,79	9,12	8,08	7,56	—
n-Br	4,78	9,13	7,93	7,77	—
n-F	4,78	9,07	—	—	—
n-NO ₂	5,01	9,55	8,36	8,36	—
m-F	4,88	9,25	—	—	—
o-CH ₃	4,79	9,26	—	—	2,56
o-OCH ₃	4,61	9,31	—	—	3,90
o-CH ³⁺ ---OCH ₃	5,16	9,85	—	—	—
m-CH ⁺ ---OCH ₃	5,07	9,62	—	—	—
n-CH ⁺ ---OCH ₃	5,12	9,71	8,44	8,44	—

установлен и для хлорметоксикарбениевого иона (XL) (табл. 1) [54].

Проведенный недавно анализ спектров ЯМР ¹⁷O показал, что в метоксидиметилкарбениевом ионе (XXXIV) степень π-связности составляет ~60% [38].

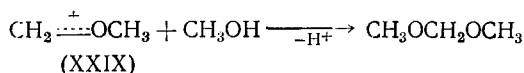
Частично двойная связь сохраняется даже при комнатной температуре. Так, в спектре ЯМР ¹³C иона (XL1a) химические сдвиги сигналов метильных групп при карбениевом центре различны при —60° C (32,6 и 27,8 м. д.) [94], а у аналогичного иона (XL1б) разница сохраняется и при комнатной температуре (32,6 и 28,4 м. д.) [82]:



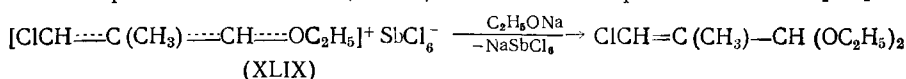
Большинство алкоксикарбениевых ионов с различными заместителями при карбениевом атоме углерода существует только в виде одного

изомера, что объясняется разницей в термодинамической стабильности двух изомеров [53]. Однако простейшие ионы, такие как метоксихлоркарбений (XLII) и метоксифторкарбений (XLIII), образуют по два изомера, которые имеют различные спектры ПМР (см. табл. 1). Отнесение изомеров сделано в предположении, что *цис*-аллильная константа больше, чем *транс*-константа. Соотношение изомеров (XLIIa) и (XLIIб) составляет 81 : 19, а (XLIIIa) и (XLIIIб) 70 : 30 [52].

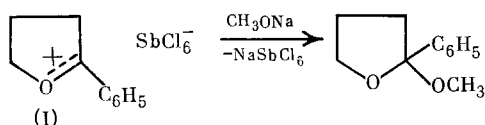
Карбениевый и оксониевый характер алкоксикарбениевых ионов определяют их двойственную реакционную способность. В большинстве случаев алкоксикарбениевые ионы реагируют как карбениевые. Например, при взаимодействии раствора метоксикарбения (XXIX) в $\text{SbF}_5\text{—SO}_2$ с метанолом в присутствии K_2CO_3 при -78°C образуется диметоксиметан [52]:



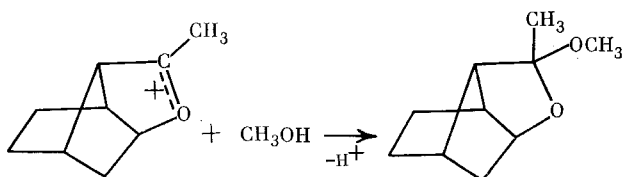
Аналогичное образование ацетала происходит при обработке соли алкоксикарбениевого иона (XLIV) этилатом натрия в бензоле [55]:



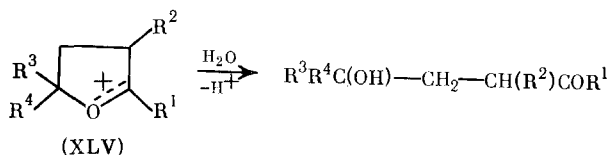
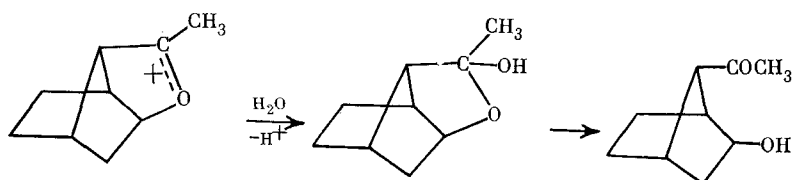
Циклические алкоксикарбениевые ионы при действии алкоголят-анионов также образуют ацетали. При обработке гексахлорантимоната 2-фенил-2-тетрагидрофурилия (I) метилатом натрия в метаноле получен 2-метокси-2-фенилтетрагидрофуран [7]:



Во многих случаях ацетали образуются и при обработке алкоксикарбениевых солей спиртами [40]:

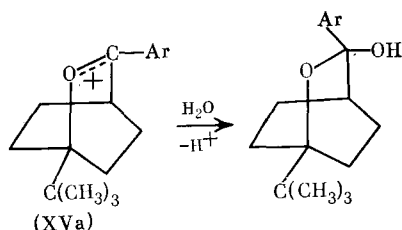


С водой алкоксикарбениевые ионы также реагируют как карбениевые. Продуктами реакции являются неустойчивые полуацетали, превращающиеся далее в карбонильные соединения [40, 41]:



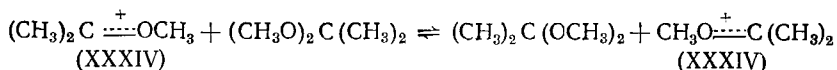
При выпаривании растворов алкоксикарбониевых ионов (XV) в водный раствор NaOH образуются γ -оксикарбонильные соединения [34, 35].

В отдельных случаях полуацетали были выделены и охарактеризованы [17]:

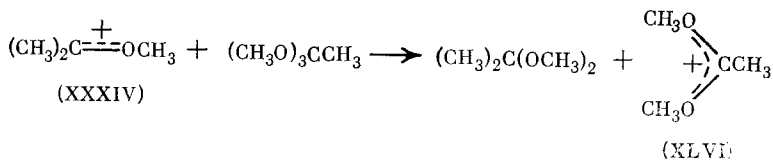


Скорость гидролиза алкоксикарбониевых ионов меняется в широких пределах в зависимости от строения [85].

Алкоксикарбониевые ионы могут реагировать и с более слабыми нуклеофилами, такими как ацетали и ортоэфиры. Так, выше отмечалось, что при действии на ацетали избытка брома в SO_2 при -60°C образуются алкоксикарбониевые ионы. При недостатке брома наблюдаемые в спектре ПМР химические сдвиги принимают промежуточные значения между химическими сдвигами ацетала и иона; в пределах соотношения бром:ацеталь от 0 до 1 они линейно зависят от содержания брома, но при дальнейшем повышении содержания брома не изменяются. Это свидетельствует о том, что в растворе даже при -60°C существует быстрое равновесие [74]:

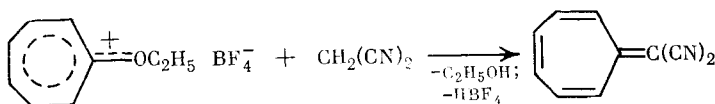


Взаимодействие того же иона (XXXIV) с метилортоацетатом необратимо приводит к образованию более стабильного метилдиметоксикарбония (XLVI) и ацетала [74]:

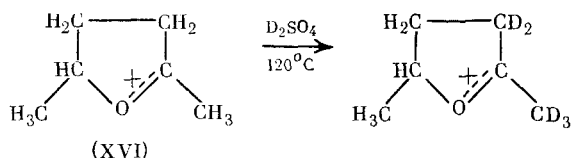


Метоксикарбеней гладко присоединяется к различным соединениям по двойным и тройным связям [56—61].

Алкоксикарбониевые ионы могут реагировать с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу. Так, например, тетрафторборат этокситропилия, взаимодействуя с малондинитрилом в присутствии оснований, наряду с тропоном образует значительные количества 8,8-дицианогептафульвена [97]:

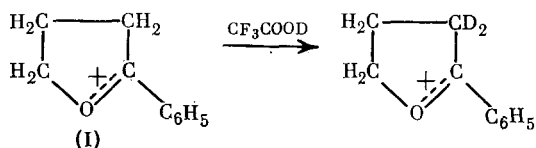


Алкоксикарбониевые, как и другие карбониевые ионы, могут стабилизироваться путем отщепления протона из β -положения. В экспериментах с дейтерированной серной кислотой установлено, что в 2,5-диметил-2-тетрагидрофурил-катионе (XVI) при 120°C атомы H в β -положениях по отношению к карбониевому центру замещаются на дейтерий [25]:

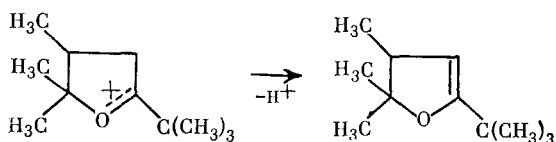


В аналогичных катионах (XLV) в 96%-ном растворе D_2SO_4 обмен $\text{H}-\text{D}$ происходит при $70-100^\circ\text{C}$, но практически не наблюдается при 25°C . Однако при снижении концентрации D_2SO_4 до 80% обмен идет с заметной скоростью и при 30°C [34]. Такой обмен осуществляется путем депротонирования с промежуточным образованием винилового эфира и последующим его дейтерированием.

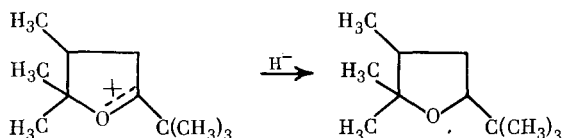
В менее кислой среде — трифторуксусной кислоте — дейтерообмен наблюдается даже при комнатной температуре [6, 7]:



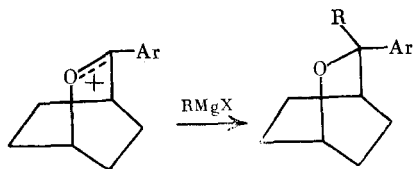
В случае пространственно-затрудненных алкоксикарбениевых ионов депротонирование с образованием виниловых эфиров становится преобладающим направлением даже в таких реакциях, как гидролиз [32] или взаимодействие с алколят-анионом [31, 32]:



При действии доноров гидрид-ионов [17, 40, 41, 47] или при каталитическом гидрировании в присутствии Pd/C [32] алкоксикарбениевые ионы восстанавливаются в простые эфиры:



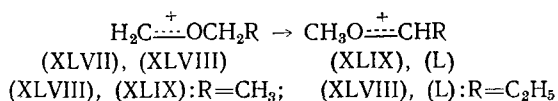
При действии реактивов Гриньяра происходит алкилирование алкоксикарбениевых ионов [17]:



В подходящих условиях алкоксикарбениевые ионы могут отрывать алкил-анион от циклических кеталей. Предполагается, что такая реакция ответственна за образование циклических диалкоксикарбениевых ионов (XXXI) при действии триалкилоксониевых солей на циклические кетали [69] (см. схему на с. 1532).

Наиболее ярким проявлением карбениевого характера алкоксикарбениевых ионов является их способность к изомеризации. При растворении гексахлорантимонов этоксикарбения (XLVII) и пропоксикарбения (XLVIII) в воде получены наряду с продуктами гидролиза — фор-

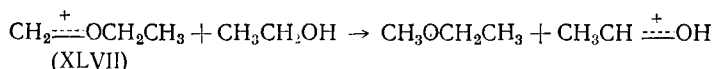
малефидом и этиловым или пропиловым спиртом значительные количества метанола и уксусного или пропионового альдегида, образовавшихся, по-видимому, в результате изомеризации ионов (XLVII), (XLVIII) путем 1,3-гидридного сдвига в метоксиметилкарбениевый (XLIX) или метоксиэтилкарбениевый (L) ионы [98]:



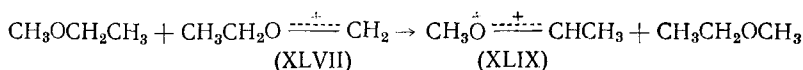
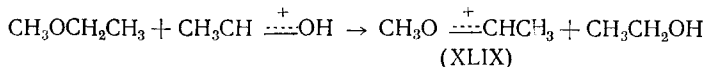
Исследование поведения алкоксикарбениевых ионов, полученных растворением ацеталей формальдегида в HSO_3F при -70°C [80, 81], показало, что этокси- и пропоксикарбениевые стабильны в HSO_3F до -30°C . При более высоких температурах в спектрах ПМР появляются сигналы, обусловленные наличием в растворе метанола, а также ионов (XLIX) и $\text{CH}_3\text{CH}_2^+\text{---}\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (LI), или (L) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}^+\text{---}\text{OC}_2\text{H}_5$ (LII).

Характерный сигнал фрагмента $\text{CH}_3\text{O}^+\text{---}\text{C}^+\text{---}$ зафиксирован и в спектрах ПМР циклических ацеталей формальдегида в HSO_3F при температурах выше -30°C [83].

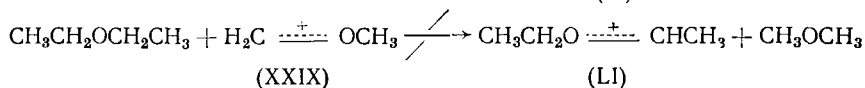
Ион (XLIX) мог бы образоваться из иона (XLVII) не только путем внутреннего 1,3-гидридного сдвига, но и в результате межмолекулярного гидридного переноса. Так, отрыв гидрид-иона от этилового спирта, присутствующего в растворе, должен привести к образованию метилэтилового эфира и протонированного ацетальдегида:



Далее перенос гидрид-иона из α -положения этильной группы метилэтилового эфира на протонированный ацетальдегид или на ион этоксикарбения, привел бы к метоксиметилкарбению (XLIX) и этиловому спирту или метилэтиловому эфиру:



Однако специально поставленными экспериментами доказано, что в этих условиях диэтиловый эфир не реагирует с протонированным ацетальдегидом или метоксикарбением (XXIX) [81]:

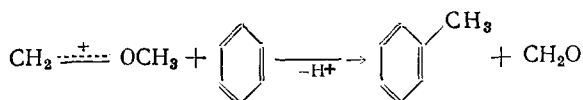


На этом основании сделан вывод о непосредственном превращении иона (XLVII) в (XLIX) путем внутриионного 1,3-гидридного сдвига [81].

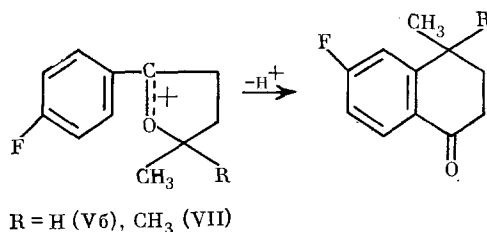
Если 1,3-гидридный сдвиг в этоксикарбении приводит к выигрышу в энергии, так как ион (XLIX) на 46 кДж/моль стабильнее, чем ион (XLVII) [99], то аналогичный процесс в метоксикарбении (XXIX) является вырожденным. Исследование температурных изменений в спектрах ПМР и эксперименты с дейтерированными образцами диметоксиметана показали, что 1,3-гидридный сдвиг в метоксикарбении (XXIX) происходит при 40°C [81].

Алкоксикарбениевые ионы могут реагировать как оксониевые, отщепляя алкил-катион или передавая его нуклеофилам. Так, соль мето-

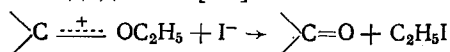
ксикарбения метилирует ароматические углеводороды [62]:



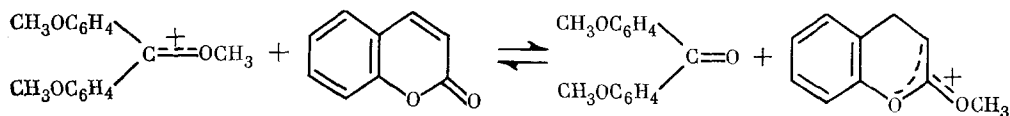
Примером внутримолекулярного алкилирования ароматического ядра может служить превращение ионов (Vб) и (VII) в соответствующие тетралоны [9]:



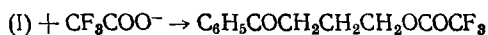
При взаимодействии алкоксикарбениевых ионов с иодидами происходит алкилирование иодид-иона [37]:



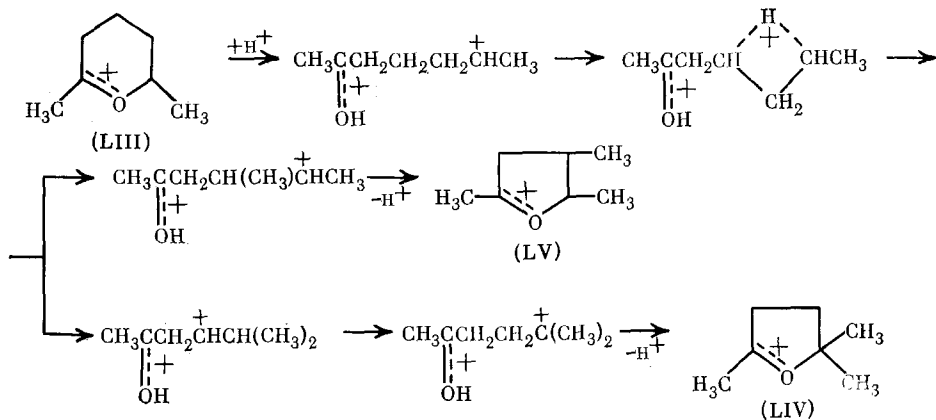
Алкоксикарбениевые ионы могут алкилировать и некоторые кислородсодержащие соединения. Например, при взаимодействии метокси-ди(*п*-метоксифенил)карбения с кумарином образуется равновесная смесь [39];



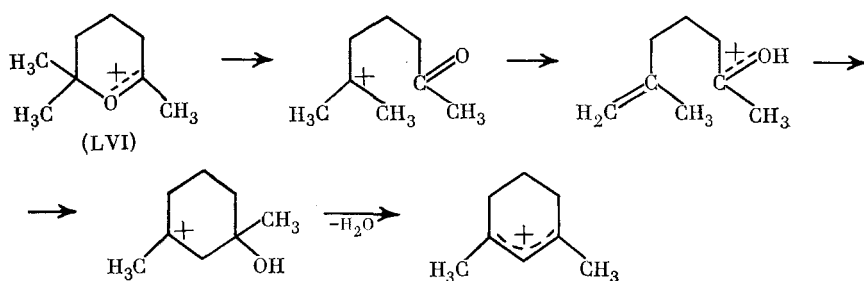
Возможность реагирования алкоксикарбониевых ионов по типу оксониевых зависит также от силы нуклеофила. Например, циклический 2-фенил-2-тетрагидрофурильный катион (I) устойчив в трифторуксусной кислоте. При добавлении в раствор трифторацетата натрия он реагирует с трифторацетат-анионом, образуя γ -трифторацетоксибутирофенон [6]:



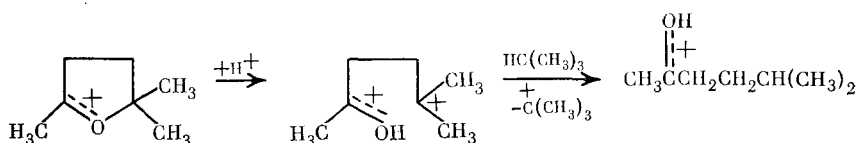
При отсутствии нуклеофилов оксониевый характер алкоксикарбониевых ионов проявляется в возможности их деалкилирования. Так, стабильный в суперкислотах при комнатной температуре ион (LII) при нагревании до 100°С превращается в смесь ионов (LIV) и (LV). Предполагается [28], что эта реакция протекает по схеме:



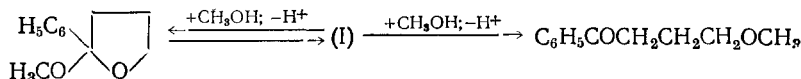
3,3-диметилзамещенный аналог (LVI) еще менее стабилен. В 96%-ной H_2SO_4 уже при комнатной температуре в течение 5 мин цикл раскрывается и ряд превращений приводит в конечном итоге к циклическому аллильному катиону [84]:



Пятичленные циклические алкоксикарбениевые ионы, не имеющие заместителей при карбениевом центре, претерпевают аналогичную гидратацию [49]. В суперкислых средах циклические алкоксикарбениевые ионы могут отрывать гидрид-ион от таких углеводородов, как изобутан или изопентан и восстанавливаться до соответствующих карбонильных соединений [26]:

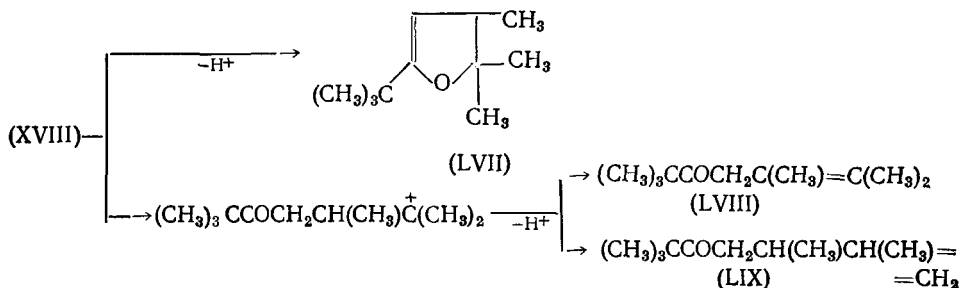


В некоторых случаях карбениевый и оксониевый характер алкоксикарбениевых ионов проявляются одновременно. При взаимодействии иона (I) с метанолом вначале образуется 2-фенил-2-метокситетрагидрофуран, который постепенно переходит в γ -метоксибутирофенон [7]:



Такое поведение обусловлено тем, что в кислой среде первая реакция обратима, а скорость ее выше, чем скорость второй реакции. Поэтому в начальный момент основным продуктом является 2-фенил-2-метокситетрагидрофуран — продукт реакции, проходящей в условиях кинетического контроля. С течением времени в смеси накапливается продукт термодинамического контроля — γ -метоксибутирофенон.

При нагревании смеси фторбората 2-*трет*-бутил-4,5,5-триметил-2-тетрагидрофурилия (XVIII) с *трет*-бутилатом калия получены три продукта (LVII), (LVIII) и (LIX) в соотношении 9 : 2 : 3 [31]:



Образование первого продукта (LVII) обусловлено карбениевым, а двух других (LVIII), (LIX) — оксониевым характером исходного иона.

Таким образом, к настоящему времени алкоксикарбениевые ионы из предполагаемых интермедиатов стали вполне реальными объектами, доступными для исследования физическими методами. Тем не менее нельзя утверждать, что эти ионы изучены в достаточной степени. Исследование алкоксикарбениевых ионов такими современными методами, как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ион-циклотронный резонанс, квантовохимические расчеты, позволит получить более подробную информацию об их строении и свойствах, что в свою очередь даст возможность химикам прогнозировать их реакционную способность и целенаправленно управлять теми реакциями, в которых они образуются.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Meerwein H.* In: *Methoden der organischen Chemie* (Nouben-Weyl)./Ed. by Müller E. B.VI/3. Stuttgart: Thieme, 1965, S. 329.
2. *Perst H.* Oxonium Ions in Organic Chemistry. Weinheim, New York: Verlag Chemie, Academic Press, 1971.
3. *Perst H.* In: *Carbonium Ions*./Ed. by P. von Schleyer, G. A. Olah. v. 5. New York: Wiley — Intersci., 1976, p. 1972.
4. *Pittman C. U., McManus S. P., Larsen J. W.* Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 357.
5. *Hünig S.* Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 400 (см. перевод: Хюниг С. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 693).
6. *Ward H. R., Scherman P. D. J.* Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4222.
7. *Ward H. R., Scherman P. D.* Ibid., 1968, v. 90, p. 3812.
8. *Bégué J. P., Bonnet-Delpont D.* Org. Magn. Res., 1980, v. 14, p. 349.
9. *Pines S. H., Douglas A. W.* Tetrahedron Letters, 1976, p. 1955.
10. *Pines S. H., Douglas A. W. J.* Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8119.
11. *Charpentier-Morize M.* Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 343.
12. *Bégué J. P., Charpentier-Morize M.* Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 207.
13. *Bégué J. P., Malissard M.* Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 2095.
14. *Bégué J. P.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1981, v. 20, p. 610.
15. *Bégué J. P., Bonnet M., Charpentier-Morize M., Pardo C.* Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2505.
16. *Bégué J. P., Charpentier-Morize M., Pardo C.* Tetrahedron Letters, 1971, p. 4737.
17. *Bégué J. P., Charpentier-Morize M.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1971, v. 10, p. 327.
18. *Hodgson P., Warren S.* Chem. Commun., 1973, p. 756.
19. *Hodgson P. K. G., Warren S. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 372.
20. *Santelli M.* Chem. Commun., 1974, p. 214.
21. *Shapiro E. L., Weber L., Polovsky S., Morton J., McPhail A. T., Onan K. D., Barton D. H. R. J.* Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3940.
22. *Olah G. A., Halpern Y., Mo Y. K., Liang G. J.* Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3554.
23. *Larsen J. W., Ewing S., Wynn M.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 539.
24. *Larsen J. W., Ewing C. J.* Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5107.
25. *Pittman C. U., McManus S. P.* Chem. Commun., 1968, p. 1479.
26. *Brouwer D. M., Kiffen A. A.* Rec. trav. chim., 1973, v. 92, p. 1335.
27. *Brouwer D. M.* Ibid., 1969, v. 88, p. 530.
28. *Brouwer D. M., van Doorn J. A.* Ibid., 1972, v. 91, p. 895.
29. *Brouwer D. M., van Doorn J. A., Kiffen A. A.* Ibid., 1972, v. 91, p. 1359.
30. *Brouwer D. M., van Doorn J. A., Kiffen A. A.* Ibid., 1975, v. 94, p. 198.
31. *Dimroth K., Maach W.* Angew. Chem., 1968, B. 80, S. 489.
32. *Rundell W., Besserer K.* Tetrahedron Letters, 1968, p. 4333.
33. *Brouwer D. M., van Doorn J. A.* Rec. trav. chim., 1970, v. 89, p. 553.
34. *Pittman C. U., McManus S. P. J.* Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5915.
35. *Nakai T., Wada E., Okawara M.* Tetrahedron Letters, 1975, p. 1531.
36. *Brouwer D. M., Kiffen A. A.* Rec. trav. chim., 1973, v. 92, p. 906.
37. *Meerwein H., Bodenbenner K., Borner P., Kunert F., Wunderlich K.* Lieb. Ann. Chem., 1960, B. 632, S. 38.
38. *Olah G. A., Berrier A. L., Prakash G. K. S. J.* Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2373.
39. *Quirk R. P., Gambill C. R.* Chem. Commun., 1974, p. 503.
40. *Любинская О. В., Смит В. А., Шашков А. С., Чертков В. А., Канищев М. И., Кучеров В. Ф.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 397.
41. *Lubinskaya O. V., Shashkov A. S., Chertkov V. A., Smit W. A.* Synthesis, 1976, p. 742.
42. *Баленкова Е. С., Кенгерли М. И., Анфилогова С. Н.* Вестник МГУ. Сер. хим., 1980, т. 21, № 1, с. 75.
43. *Баленкова Е. С., Фролов Е. Б., Анфилогова С. Н.* Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1780.

- т. 15, с. 1432.
45. Анфилогова С. Н., Фролов Е. Б., Баленкова Е. С. Вестник МГУ. Сер. хим., 1980, т. 21, № 6, с. 611.
46. Фролов Е. Б., Анфилогова С. Н., Помыткин И. А., Лузиков Ю. Н., Баленкова Е. С. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1839.
47. Томилов Ю. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2620.
48. Brouwer D. M., Kijffn A. A. Rec. trav. chim., 1973, v. 92, p. 689.
49. Brouwer D. M., Roobeek C. F., van Doorn J. A., Kijffn A. A. Ibid., 1973, v. 92, p. 563.
50. Viersum Y. E., Wynberg H. Tetrahedron Letters, 1967, p. 2951.
51. Klages F., Träger H., Mühlbauer E. Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 1819.
52. Olah G. A., Bollinger J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2993.
53. Olah G. A., Sommer J. Ibid., 1968, v. 90, p. 4323.
54. White A. M., Olah G. A. Ibid., 1969, v. 91, p. 2943.
55. Попова Р. Я. и др. Ж. орг. химии, 1970, т. 6, с. 879.
56. Смит В. А., Семеновский А. В., Мурсакулов И. Г., Кучеров В. Ф. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 1355.
57. Криммер М. З. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1573.
58. Криммер М. З., Смит В. А., Семеновский А. В., Богданов В. С., Кучеров В. Ф. Там же, 1968, с. 866.
59. Криммер М. З. и др. Там же, 1968, с. 1352.
60. Ройтбурд Г. В., Смит В. А., Семеновский А. В., Кучеров В. Ф., Чижов О. С., Каденцев В. И. Там же, 1972, с. 2232.
61. Мустафаева М. Т., Кузовкин В. А., Смит В. А., Семеновский А. В., Кучеров В. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, с. 1103.
62. Olah G. A., Svoboda J. J. Synthesis, 1973, p. 52.
63. Olah G. A., Yu S. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2293.
64. Bates H. A. Ibid., 1982, v. 104, p. 2490.
65. Meerwein H. и др. Chem. Ber., 1956, B. 89, S. 2060.
66. Yokoyama Y., Okada M., Sumimoto H. Macromol. Chem., 1975, v. 176, p. 795.
67. Yokoyama Y., Okada M., Sumimoto H. Ibid., 1977, v. 178, p. 529.
68. Yokoyama Y., Okada M., Sumimoto H. Ibid., 1978, v. 179, p. 1393.
69. Kabuss S. Angew. Chem., 1968, B. 80, S. 81.
70. Meerwein H. Ibid., 1955, B. 67, S. 374.
71. Rabinovitz M., Bruck D. Tetrahedron Letters, 1971, p. 245.
72. Bruck D., Rabinovitz M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 1656.
73. de Dobbelaere J. R., Buck H. M. Rec. trav. chim., 1974, v. 93, p. 159.
74. Dusseau C. H. V., Schaafsma S. E., Steinberg H., de Boer T. J. Tetrahedron Letters, 1969, p. 467.
75. Dusseau C. H. V., Schaafsma S. E., de Boer T. J. Rec. trav. chim., 1970, v. 89, p. 535.
76. Ransay B. G., Taft R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3058.
77. Bruck D., Rabinovitz M. Chem. Scripta, 1977, v. 11, p. 62.
78. Rabinovitz M., Bruck D. Tetrahedron Letters, 1972, p. 1831.
79. Ахматдинов Р. Т., Кантор Е. А., Имашев У. Б., Ясман Я. Б., Рахманкулов Д. Л., Караханов Р. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 622.
80. Ахматдинов Р. Т., Кантор Е. А., Имашев У. Б., Ясман Я. Б., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 718.
81. Ахматдинов Р. Т., Кантор Е. А., Караханов Р. А., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1981, т. 17, с. 478.
82. Ахматдинов Р. Т., Кантор Е. А., Рахманкулов Д. Л. В кн.: Основной органический синтез и нефтехимия (межвуз. сб.) Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1979, вып. 12, с. 99.
83. Кантор Е. А., Ахматдинов Р. Т., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 894.
84. Ахматдинов Р. Т., Кантор Е. А., Ясман Я. Б., Имашев У. Б., Рахманкулов Д. Л. В сб.: Химия карбокатионов. Тез. докл. науч. конф. Новосибирск: Изд. НИОХ СО АН СССР, 1979, с. 107.
85. McClelland R. A., Ahmed M. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7031.
86. McClelland R. A., Ahmed M. Ibid., 1978, v. 100, p. 7027.
87. Guinot F., Lamaty G., Munsch H. Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 541.
88. Olah G. A., Bollinger J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4744.
89. Sheldon R. A., van Doorn J. A. Tetrahedron Letters, 1973, p. 1021.
90. Olah G. A., Parker D. G., Yoneda N., Pelizza F. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2245.
91. Olah G. A., Yoneda N., Parker D. G. Ibid., 1976, v. 98, p. 2251.
92. Olah G. A., Yoneda N., Parker D. G. Ibid., 1976, v. 98, p. 5261.
93. Yoneda N., Olah G. A. Ibid., 1977, v. 99, p. 3113.
94. Olah G. A., Yoneda N., Ohnishi R. Ibid., 1976, v. 98, p. 7341.
95. Olah G. A., Yoneda N., Parker D. G. Ibid., 1977, v. 99, p. 483.
96. Olah G. A., Parker D. G., Yoneda N. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 32.
97. Hafner K., Riedel H. W., Danielss M., Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 344.
98. Любиг Е. Б., Берман Е. Л., Нысенко З. Н., Пономаренко В. А., Медведев С. С. Высокомолек. соед., 1971, т. 13, А, с. 1375.
99. Lossing F. P. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7526.

Уфимский нефтяной институт