

УДК 547.421—128.4

## АЛКОКСИКАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ

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

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

Библиография — 99 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

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

## I. ВВЕДЕНИЕ

Аллоксикарбениевые ионы являются интермедиатами в реакциях многих классов органических соединений: ацеталей,  $\alpha$ -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 аллоксикарбениевых 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 аллоксикарбениевые, и исследовать их свойства в условиях «долгой жизни».

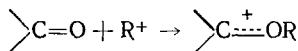
Большинство обзорных статей и монографий [1—5], посвященных химии оксониевых, и в частности аллоксикарбениевых ионов, опубликовано более десяти лет назад и недостаточно полно отражают современные достижения в этой области. Кроме того, в этих обзорах практически не освещены работы советских ученых.

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

## II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОКСИКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

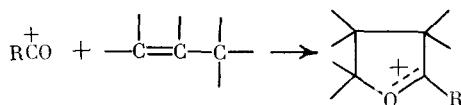
Способы получения аллоксикарбениевых ионов довольно разнообразны. По принципу получения их можно разделить на семь групп:

1. Алкилирование карбонильной группы:

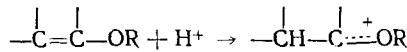


Этим способом в основном получают циклические аллоксикарбениевые ионы путем внутримолекулярного алкилирования карбонильных групп функционально-замещенных альдегидов и кетонов.

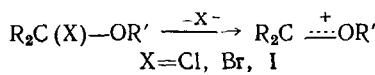
2. Ацилирование олефинов и циклопропанов:



### 3. Протонирование виниловых эфиров:



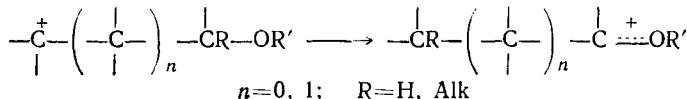
#### 4. Отщепление галоген-аниона от $\alpha$ -галогенэфиров:



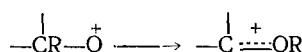
5. Отрыв алcoxигруппы от ацеталей под действием протонных или аprotонных кислот:



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

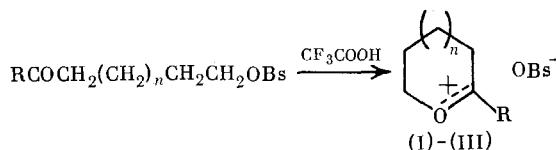


## 7. Изомеризация оксениевых ионов:



## 1. Алкилирование карбонильной группы

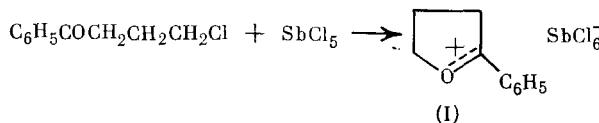
Методы внутримолекулярного алкилирования отличаются способом генерирования алкил-катиона, атакующего карбонильную группу. Для генерирования первичных алкил-катионов наиболее удобным является сольволиз бромилатов или отщепление галогена. Так, при растворении бромилатов  $\gamma$ - и  $\delta$ -оксикетонов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



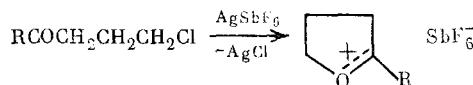
(I)  $n = 0$ ,  $R = C_6H_5$ ; (II)  $n = 0$ ,  $R = CH_3$ ;

(III)  $n = 1$ ,  $R = C_6H_5$ ;  $OBs = n - BrC_6H_4SO_2C$

Однозначным свидетельством в пользу образования иона (I) является совпадение спектра ПМР со спектром раствора соли, полученной обработкой  $\gamma$ -хлорбутирофенона пятихлористой сурьмой в  $\text{SO}_2$  или  $\text{CH}_3\text{CN}$  [7].

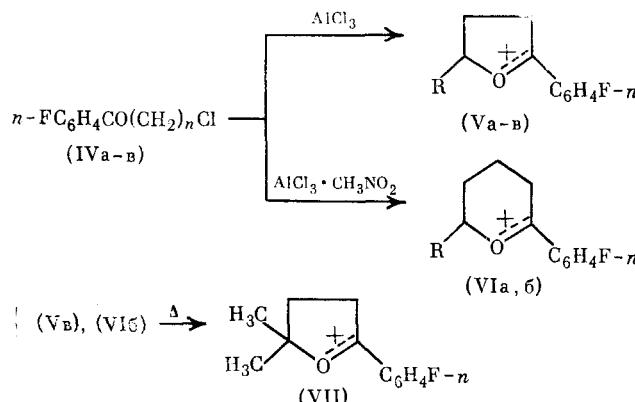


Хлорид-ион может быть удален также действием солей серебра [8]:



Аналогичные ионы образуются при взаимодействии  $\omega$ -хлорфенонов (IVa–b) с хлористым алюминием [9, 10]. Интересно, что при действии

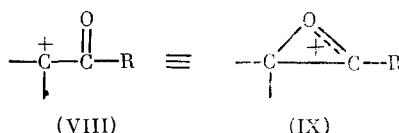
свободного  $\text{AlCl}_3$  из кетона (IVб) образуется только пятичленный циклический ион (Vб), в то время как при действии комплекса  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$  из кетонов (IVб, в) образуется смесь пятичленных (Vб, в) и шестичленных (VIа, б) циклических алcoxикарбениевых ионов с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



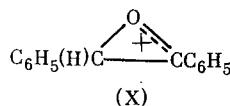
(IV):  $n = 3$  (а), 4 (б), 5 (в); (V), (VI):  $R = H$  (а),  $\text{CH}_3$  (б),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (в)

Таким образом, пятичленные циклические алcoxикарбениевые ионы стабильнее шестичленных.

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

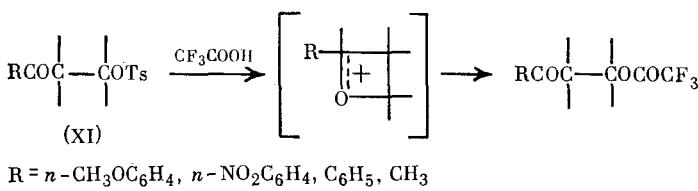


Квантовохимические расчеты показали [12], что структура (IX) должна быть стабильнее, чем (VIII). При  $-75^\circ\text{C}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  удалось зафиксировать сигналы первого представителя трехчленных циклических алcoxикарбениевых ионов (X) [12]:



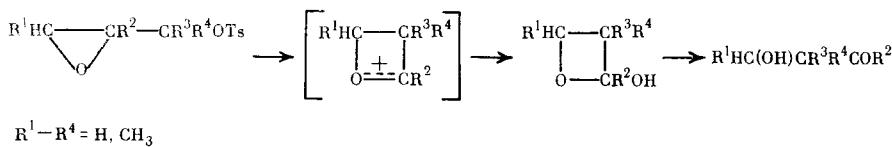
$\alpha$ -Ацилкарбениевые ионы во многих случаях предполагаются в качестве интермедиатов [8, 11—17].

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

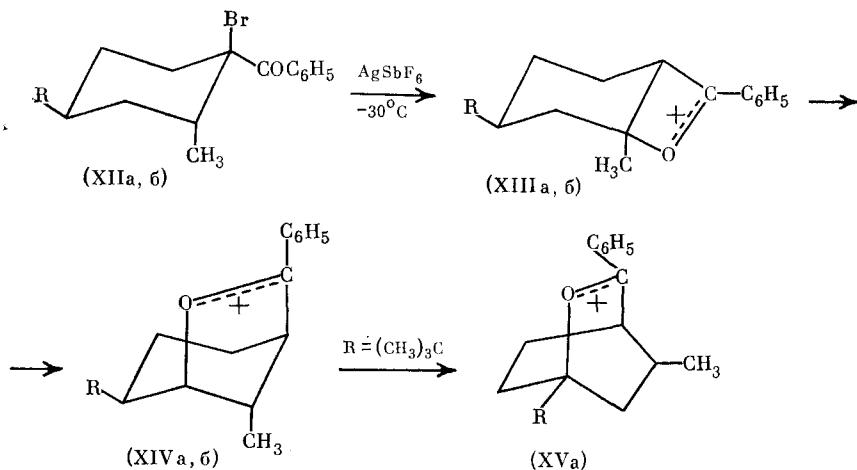


$R = n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$

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



Впервые четырехчленные циклические алcoxикарбениевые ионы зафиксированы методом ЯМР при отщеплении бромид-аниона от  $\alpha$ -бромокетонов [12, 13]. При взаимодействии кетонов (XIIa, б) с  $\text{AgSbF}_6$  при  $-30^\circ\text{C}$  зафиксированы ионы (XIIIa, б):

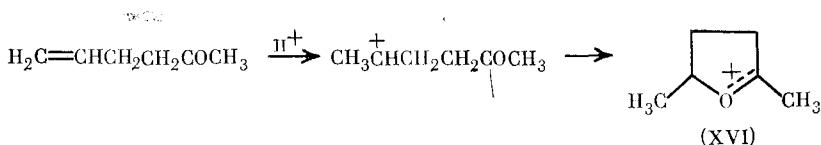


(XII)–(XV):  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$  (а),  $\text{H}$  (б)

При повышении температуры до  $25^\circ\text{C}$  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 алcoxикарбениевые ионы [14–16].

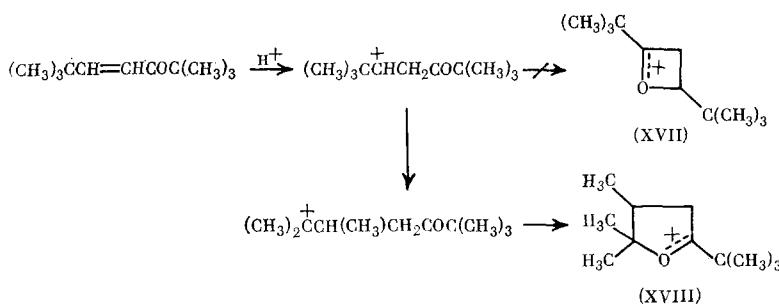
Наиболее удобным способом получения циклических алcoxикарбениевых ионов является протонирование ненасыщенных кетонов. В том случае, когда протонирование приводит к возникновению карбениевого центра в  $\gamma$ -или  $\delta$ -положении к карбонильной группе, катионы циклизуются и образуются соответственно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



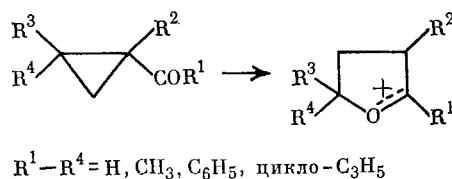
Циклизация происходит под действием как различных суперкислот [22, 27–30], так и менее сильных кислот, таких как  $\text{HBF}_4$  [31],  $\text{HClO}_4$  [32], серная кислота — концентрированная [23, 24] и разбавленная [25]. Этот метод получения использован для определения теплот образования алcoxикарбениевых ионов [23, 24].

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

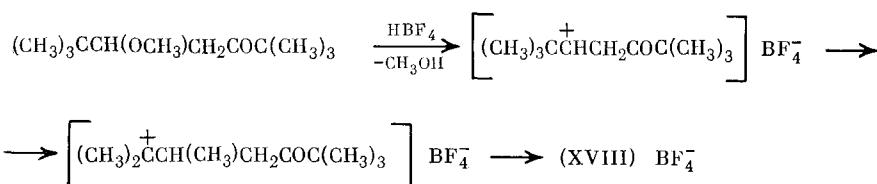
дит перегруппировка (если она возможна), что приводит к образованию пятичленных циклических алкоксикарбениевых ионов (XVIII) [31—33]:



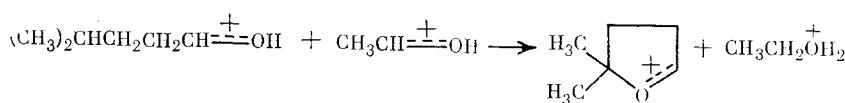
Циклические алкоксикарбениевые ионы образуются также при протонировании циклопропилкетонов в 75—96%-ной  $H_2SO_4$  [34, 35]:



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

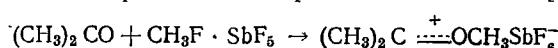


Карбениевый центр, атакующий карбонильную группу, может создаваться также путем отрыва гидрид-иона из  $\gamma$ - или  $\delta$ -положения по отношению к карбонильной группе. Так, при взаимодействии 4-метилвалерианового альдегида с ацетальдегидом в системе  $HF-SbF_5$  (9 : 1), протонированный ацетальдегид действует в качестве акцептора гидрид-иона. Образующийся из протонированного 4-метилвалерианового альдегида дикатион, отщепляя протон от атома кислорода, превращается в циклический ион [36]:

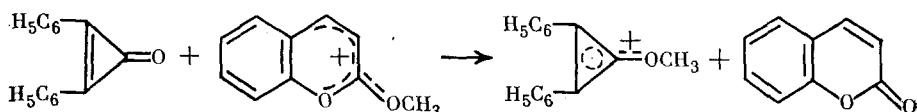
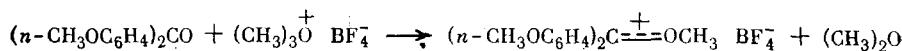


Образовавшийся этанол в этой среде протонируется.

Межмолекулярному алкилированию легко подвергаются только ароматические карбонильные соединения. Большинство алифатических альдегидов и кетонов в условиях алкилирования претерпевает альдольную конденсацию [1, 37]. Однако при действии  $CH_3F \cdot SbF_5$  в  $SO_2$  при  $-78^\circ C$  удается метилировать и алифатические кетоны [38]:

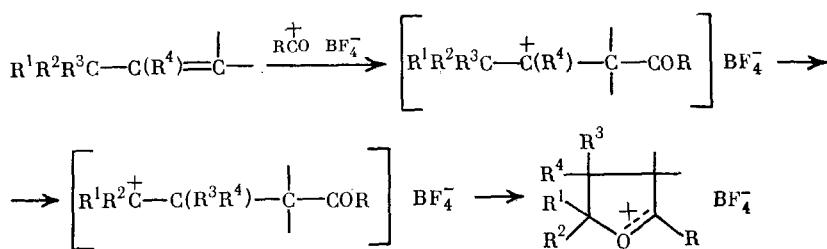


Для межмолекулярного алкилирования ароматических карбонильных соединений в качестве алкилирующего агента часто используют триалкилоксониевые или диалкоксикарбениевые ионы [39]:

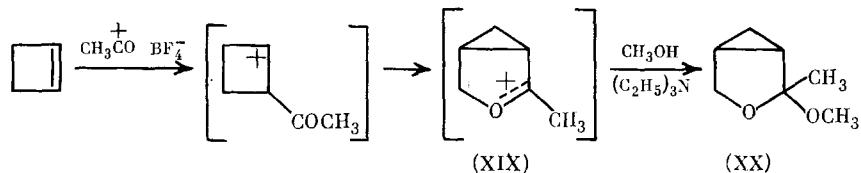


## 2. Ацилирование олефинов и циклопропанов

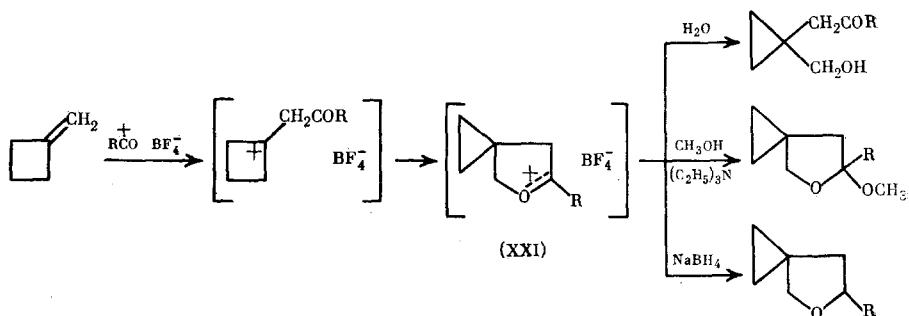
Оригинальным методом одновременного введения карбонильной группы и генерирования карбкатиона, приводящим к образованию циклических алкоксикарбениевых ионов, является ацилирование олефинов [40—46]:



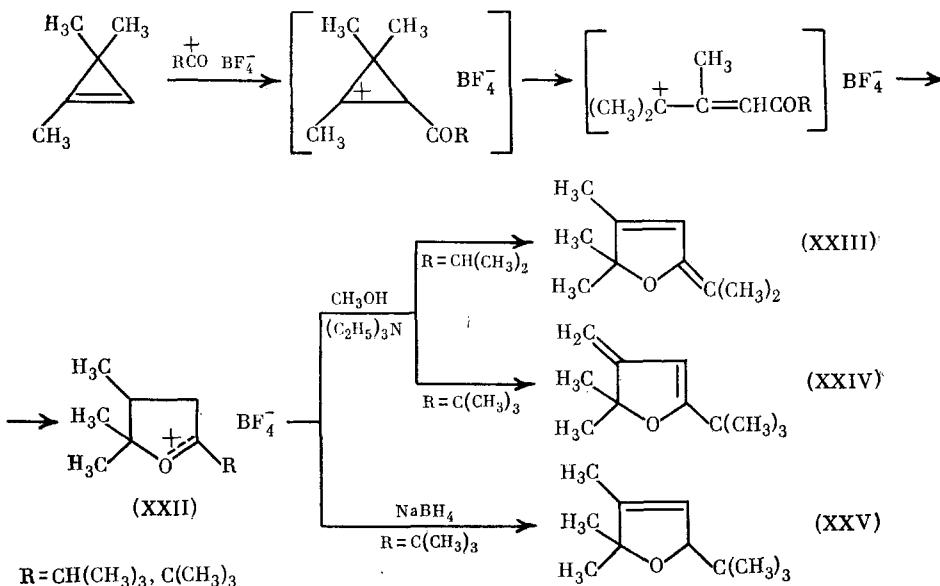
В эту реакцию легко вступают как ациклические, так и циклические олефины [40—42]. После присоединения ацил-катиона происходит 1,2-гидридный или 1,2-алкильный сдвиг и циклизация. При ацилировании циклобутена цикл сужается и образуется бициклический катион (XIX) [43]. Обработка этого катиона метанольным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



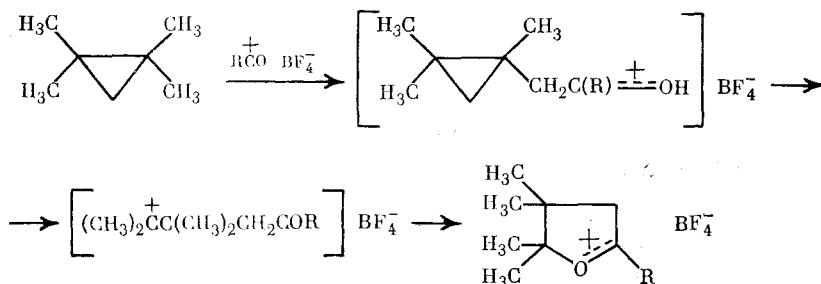
При ацилировании метиленциклобутана циклические алкоксикарбениевые ионы образуются лишь при использовании пивалоил- и изобутирилборфортида [44, 45]. В этом случае также происходит сужение цикла. Факт образования алкоксикарбениевого иона (XXI) подтверждается его дальнейшими реакциями:



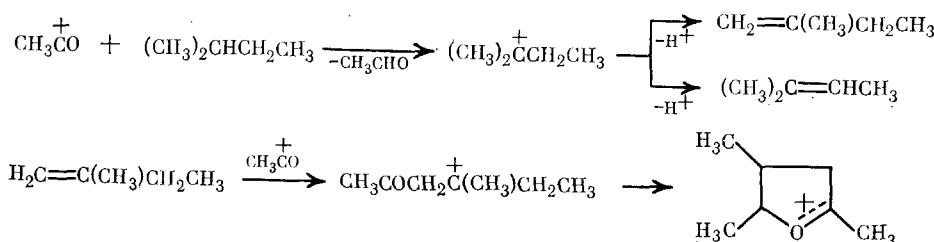
При ацилировании 1,3,3- trimетилциклогепена пивалоил- или изобутирилборфоридом образуются аллоксикарбениевые ионы дигидрофуранового ряда (XXII) [46]:



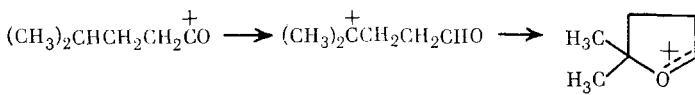
Аналогичные результаты получены и при ацилировании циклопропанов [47]. Несколько необычна реакция ацил-катионов с 1,1,2,2-тетраметилциклогепаном. С использованием меченых атомов показано, что непосредственной атаки кольца ацил-катионом не происходит; авторами предложена следующая схема реакции [47]:



Циклические аллоксикарбениевые 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 молем ацил-катаона, дает аллоксикарбениевый ион [48]:

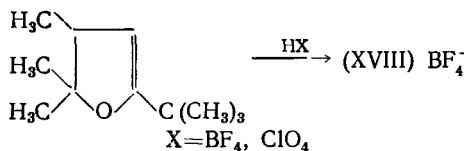


Примером внутримолекулярной реакции такого рода является изомеризация ацил-катионов в аллоксикарбениевые ионы, происходящая в суперкислых средах [36, 49]:

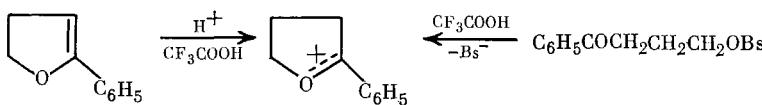


### 3. Протонирование виниловых эфиров

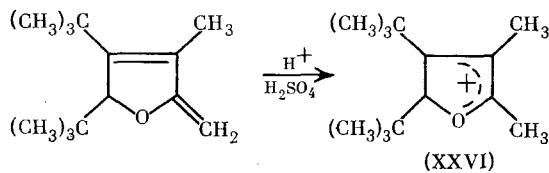
Аллоксикарбениевые ионы можно получить протонированием виниловых эфиров. Так, при смешении на холода 2-*трет*-бутил-4,5-триметил-4,5-дигидрофурана с эфирным раствором  $\text{HBF}_4$  [31] или с  $\text{HClO}_4$  [32] образуется соль соответствующего катиона (XVIII):



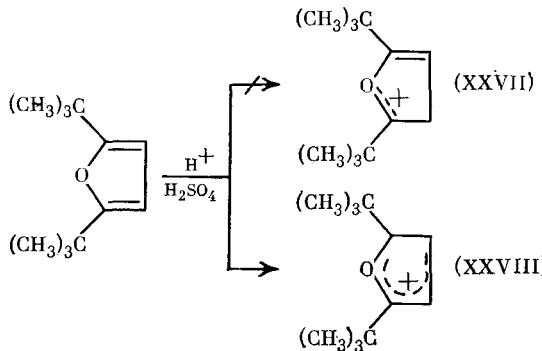
Присоединение протона при растворении 2-фенил-4,5-дигидрофурана в трифторуксусной кислоте использовано для идентификации иона (I), образующегося при сольволизе бромилата  $\gamma$ -оксибутирофенона в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  [6, 7]:



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



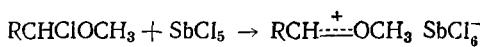
Примечательно, что из 2,5-ди-*трет*-бутилфурана, при протонировании которого возможно образование двух ионов (XXVII), (XXVIII), образуется лишь более стабильный ион (XXVIII) [50]:



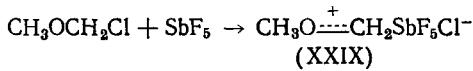
### 4. Отщепление галогенид-аниона от $\alpha$ -галогенэфиров

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

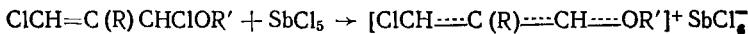
пятихлористую или пятифтористую сурьму. Так, при взаимодействии  $\alpha$ -хлорэфиров со  $SbCl_5$  при  $-75^\circ C$  образуются гексахлорантимонаты соответствующих катионов [51]:



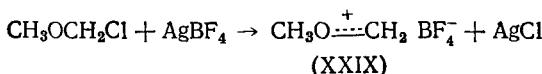
При действии на  $\alpha$ -галогенэфиры раствора  $SbF_5$  в  $SO_2$  образующиеся аллоксикарбениевые ионы остаются в растворе, что позволяет исследовать их методом ЯМР [52—54]:



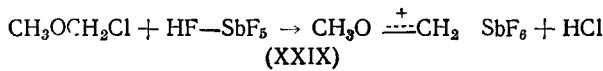
Особенно легко образуются аллоксикарбениевые ионы из  $\alpha$ -галогеналлиловых эфиров [55]:



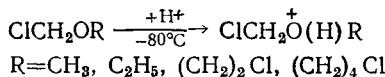
Удобным методом получения аллоксикарбениевых ионов из  $\alpha$ -галогенэфиров является обработка их солями серебра, такими как  $AgSbF_6$ ,  $AgBF_4$  или  $AgOSO_2C_6H_5(NO_2)_3$  [56—61], например:



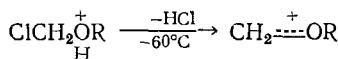
Галогенид-анионы можно связать также путем протонирования при действии сильных кислот. Так, например, при действии смеси  $HF$  с  $SbF_5$  на хлорметилметиловый эфир с количественным выходом образуется гексафторантимонат метоксикарбения (XXIX) [62]:



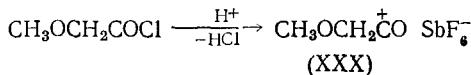
Интересные результаты получены при исследовании этой реакции методом ПМР в  $HSO_3F-SbF_5-SO_2$  при низких температурах [63]. При растворении  $\alpha$ -галогенэфиров в этой смеси при  $-80^\circ C$  происходит протонирование по атому кислорода, приводящее к образованию оксониевых ионов:



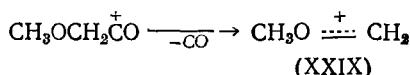
При повышении температуры до  $-60^\circ C$  оксониевые ионы медленно отщепляются  $HCl$ , превращаясь в аллоксикарбениевые:



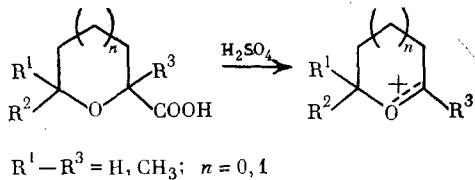
Образование аллоксикарбениевых ионов из хлорангидридов аллоксикусных кислот можно также отнести к этому способу. При растворении хлорангидрида метоксикусной кислоты в смеси  $HF-SbF_5$  при  $-60^\circ C$  образуется оксокарбениевый ион (XXX) [62]:



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



Близким к этому способу является также декарбоксилирование  $\alpha$ -аллоксикарбоновых кислот. Так, при растворении тетрагидрофурана и тетрагидропиран-2-карбоновых кислот в 96 %-ной  $H_2SO_4$  отщепляется карбоксильная группа и образуются соответственно пяти- и шестичленные циклические аллоксикарбениевые ионы [64]:

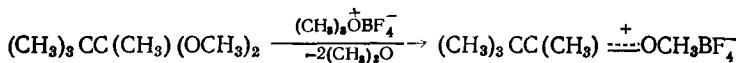


Шестичленные ионы находятся в равновесии с изомерными им пятичленными ионами.

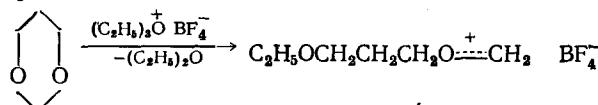
### 5. Получение аллоксикарбениевых ионов из ацеталей

Ацетали, так же как и  $\alpha$ -хлорэфиры, являются весьма удобными предшественниками для генерирования аллоксикарбениевых ионов. Аллоксигруппа является гораздо более сильным нуклеофилом, чем галогенид-анион, поэтому для ее отщепления от молекулы ацетала необходима предварительная электрофильная атака на атом кислорода.

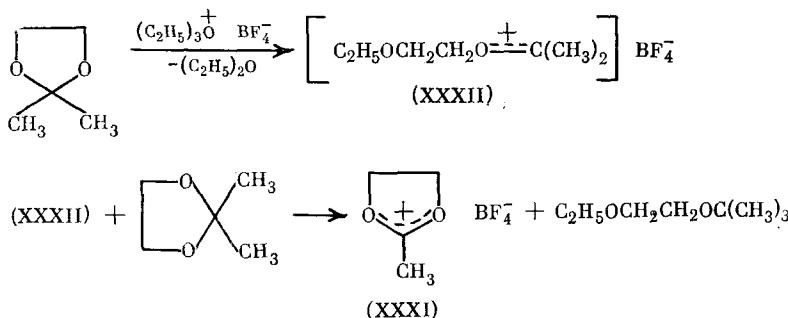
Одним из первых описанных в литературе способов получения аллоксикарбениевых ионов из ацеталей является действие на них солей триалкилоксония [65]:



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

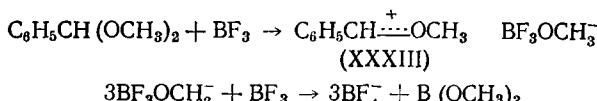


При действии триалкилоксониевых солей на циклические кетали образуются циклические диоксолениевые ионы (XXXI). Предполагается [69], что первоначально образуются ациклические аллоксикарбениевые ионы (XXXII), которые затем открывают алкил-анион от второй молекулы кетала, например:



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

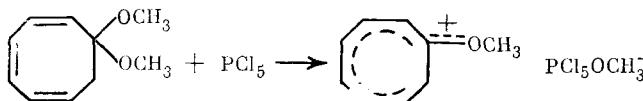
В качестве кислот Льюиса чаще всего используют  $\text{BF}_3$  или  $\text{SbCl}_5$  [70]. Так, при взаимодействии  $\text{BF}_3$  с диметилацеталем бензальдегида образуются соли — тетрафторбораты. Механизм их образования описывается следующей схемой [70]:



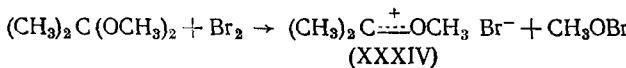
Возникающий первоначально анион  $\text{BF}_3\text{OCH}_3^-$  неустойчив и, взаимодействуя с избытком  $\text{BF}_3$ , переходит в устойчивый анион  $\text{BF}_4^-$ , образующий с катионом (XXXIII) нерастворимую в реакционной смеси соль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+\text{OCH}_3\text{BF}_4^-$ .

Следует отметить, что при проведении этой реакции в растворителе  $\text{CDCl}_3$  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  $\text{BF}_3$  [72].

Для получения более стабильных аллоксикарбениевых ионов использовать и менее сильные кислоты Льюиса. Так, при действии  $\text{PCl}_5$  или  $\text{SOCl}_2$  на раствор 7,7-диметоксициклоокта-1,3,5-триена в жидком  $\text{SO}_2$  при  $-20^\circ\text{C}$  образуется 1-метоксициклооктатриенилиевый ион [73]:

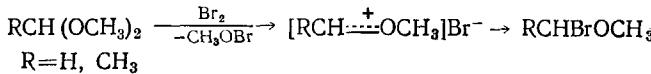


В качестве электрофильного реагента для отщепления аллоксигруппы можно использовать также молекулярный бром [74, 75]. При взаимодействии 2,2-диметоксипропана с бромом в  $\text{SO}_2$  при  $-60^\circ\text{C}$  образуется метоксидиметилкарбениевый ион (XXXIV):

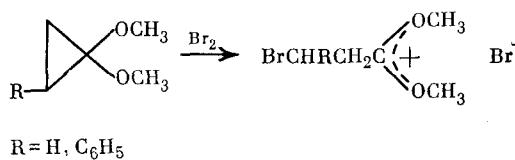


Аналогично ведут себя диметилацетали, бензальдегида, ацетофенона, бензофенона, циклогексанона, циклогептанона и циклобутанона [75].

Ионы, образующиеся из ацеталей ацетальдегида и формальдегида, в этих условиях неустойчивы и, присоединяя противоион  $\text{Br}^-$ , превращаются в соответствующие  $\alpha$ -бромэфиры:

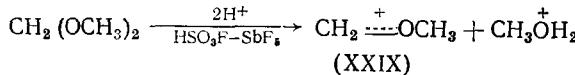


В диметилацеталах циклопропанонов более реакционноспособным по отношению к брому является циклопропановое кольцо, что приводит к образованию диметокси- $\beta$ -бромэтилкарбениевых ионов [75]:



$\text{R} = \text{H, C}_6\text{H}_5$

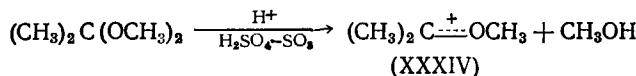
Наиболее простой метод получения аллоксикарбениевых ионов из ацеталей — действие на последние сильных кислот. Этот метод удобен также тем, что в данном случае ионы находятся в растворе и их можно изучить методом ПМР. В зависимости от стабильности аллоксикарбениевых ионов, для их генерирования необходимо использовать кислоты той или иной силы. Так, например, в такой сильной кислоте, какой является эквимолярная смесь  $\text{HSO}_3\text{F}$  и  $\text{SbF}_5$ , разбавленная для снижения вязкости жидким  $\text{SO}_2$ , получен простейший из аллоксикарбениевых ионов — метоксикарбений (XXIX) [54]:



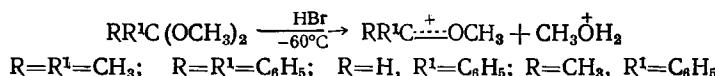
Отщепляющийся метанол в этой среде протонируется. При  $-60^\circ\text{C}$  про-

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  $\dot{\text{O}}\text{H}_2$ ), 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]:

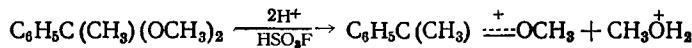


Алcoxикиарбениевые ионы из ацеталей кетонов и бензальдегида при  $-60^\circ\text{C}$  удается получить даже при действии  $\text{HBr}$  [74]:

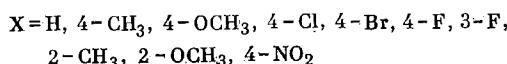
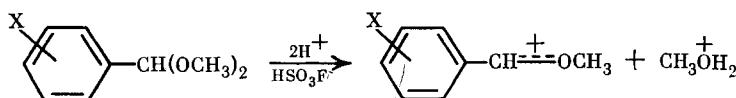


В этих условиях метанол также находится в протонированной форме.

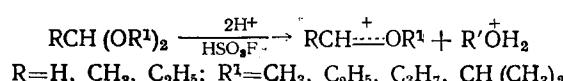
Чаще всего для получения алcoxикиарбениевых ионов из ацеталей используют  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Возможность генерирования и стабильность алcoxикиарбениевых ионов в  $\text{HSO}_3\text{F}$  зависят от строения ацетала и от температуры. Растворение кеталей даже при комнатной температуре приводит к образованию алcoxикиарбениевых 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  $\text{HSO}_3\text{F}$  при  $-60^\circ\text{C}$  образуют алcoxикиарбениевые ионы [71, 72, 78]:

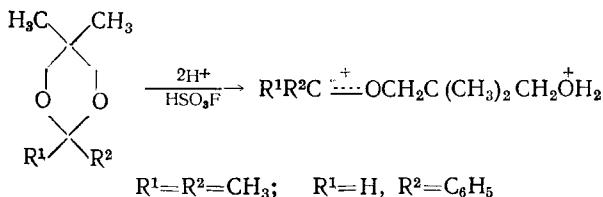


Выше отмечалось, что действием  $\text{BF}_3$  из диметилацетали *пара*-нитробензальдегида не удается получить соответствующий ион. В  $\text{HSO}_3\text{F}$  этот ион образуется легко. Более того, из *бис*-диметилацеталей *o*-, *m*- и *n*-фталевых альдегидов получены соответствующие дикатионы  $\text{CH}_3\text{O}^+ \text{---} \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}^+ \text{---} \text{OCH}_3$  [72, 78]. Все полученные ионы стабильны при повышении температуры до  $36^\circ\text{C}$ . При растворении ацеталей алифатических альдегидов в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при  $-70^\circ\text{C}$  образуются алcoxикиарбениевые ионы, стабильность которых зависит от температуры [79—81]:

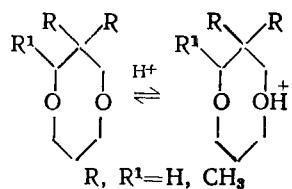


При  $\text{R}=\text{Alk}$  ионы достаточно стабильны при комнатной температуре и заметные изменения в спектре ПМР обнаруживаются при 2—3 ч. При  $\text{R}=\text{H}$  ионы стабильны в интервале  $-70\text{---}30^\circ\text{C}$ .

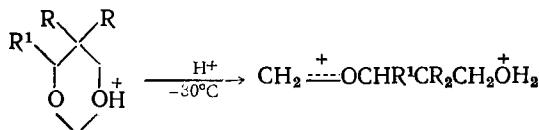
Поведение циклических ацеталей и кеталей в  $\text{HSO}_3\text{F}$  не отличается от поведения ациклических аналогов. При  $-70^\circ\text{C}$  происходит раскрытие цикла, приводящее к образованию соответствующих дикатионов [82, 83], например:



По своему отношению к действию  $\text{HSO}_3\text{F}$  циклические формали отличаются от всех описанных ранее ацеталей. Дело в том, что образование алcoxикарбениевых ионов из ацеталей — двухстадийный процесс. На первой стадии происходит протонирование ацетала, приводящее к образованию оксониевого иона. Алcoxикарбениевый 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  $\text{HSO}_3\text{F}$  некоторых циклических ацеталей формальдегида при  $-70^\circ\text{C}$  методом ПМР удалось зафиксировать оксониевые ионы [83, 84]:

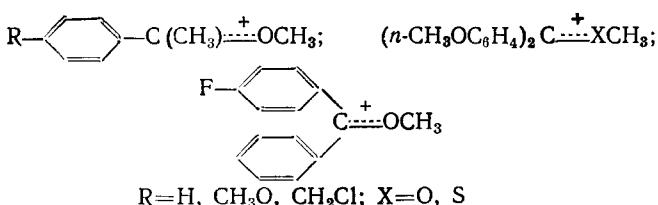


Спектр ПМР свидетельствует о сохранении цикла в интервале температур  $-70 \div -40^\circ\text{C}$ , хотя вследствие быстрого протонного обмена, сигнал оксониевого протона не наблюдается [84]. При температуре выше  $-40^\circ\text{C}$  происходит раскрытие цикла:



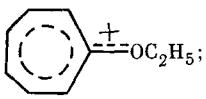
Однако образующиеся алcoxикарбениевые ионы неустойчивы и быстро подвергаются дальнейшим превращениям [84].

В менее кислых средах алcoxикарбениевые ионы из ацеталей удается получить и зафиксировать лишь в исключительных случаях. Так, в 96—100%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из соответствующих ацеталей при комнатной температуре методом ПМР обнаружены следующие ионы [85]:

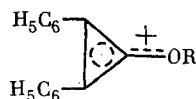


В более разбавленных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образования из ацеталей алcoxикарбениевых ионов методом ЯМР зафиксировать не удается [85].

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

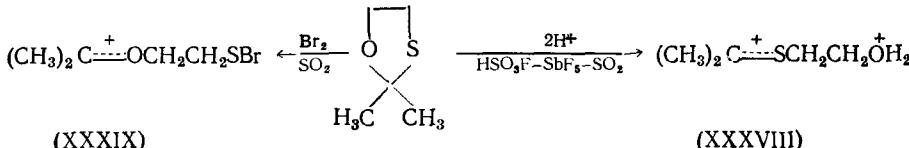


(XXXV)



(XXXVI): R = CH3; (XXXVII): R = C2H5

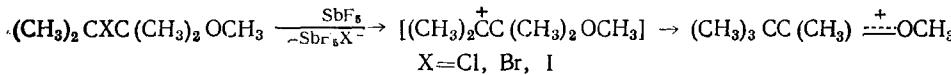
При наличии в молекуле ацетала различным гетероатомом направление атаки зависит от природы атакующего реагента. Так, при растворении 2,2-диметилоксатиолана в  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$  при  $-60^\circ\text{C}$  образуется алкиокарбениевый ион (XXXVIII), а при взаимодействии с бромом в  $\text{SO}_2$  при  $-80^\circ\text{C}$  — алкооксикарбениевый ион (XXXIX) [87]:



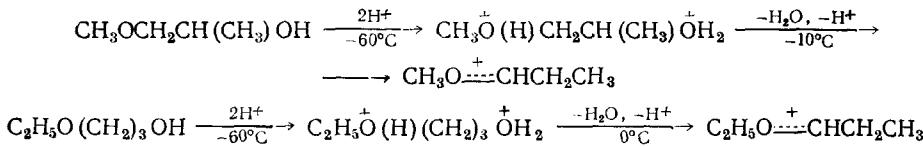
Авторы [87] объясняют эти результаты меньшей основностью, но большей нуклеофильностью атома серы по сравнению с атомом кислорода.

## 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 алкооксикарбениевым ионам. Например, при растворении 2-галоген-3-метокси-2,3-диметилбутана в  $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2$  или  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$  при  $-60^\circ\text{C}$  образуется метоксиметил-третбутилкарбениевый ион [88]:

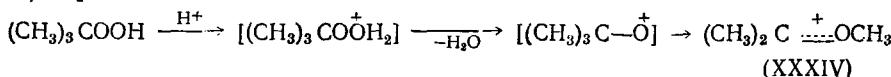


Растворение алкооксиспиртов в  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$  при  $-60^\circ\text{C}$  приводит к оксониевым дикатионам. При повышении температуры некоторые из них дегидратируются с образованием алкооксикарбениевых ионов [53], например:



## 7. Изомеризация оксениевых ионов

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



Образование алкооксикарбениевых ионов путем изомеризации промежуточных оксениевых 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 алcoxикарбениевых ионов следует, что практически все эти ионы стабильны при низких температурах в таких слабонуклеофильных средах, как  $\text{HSO}_3\text{F}$  и  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ . С повышением температуры и ростом нуклеофильности среды устойчивость алcoxикарбениевых ионов снижается. Циклические ионы стабильнее ациклических; большое число циклических алcoxикарбениевых ионов существуют при комнатной температуре в  $\text{H}_3\text{SO}_4$  [23, 24] и, в отсутствие трифторацетат-аниона в трифторуксусной кислоте [6, 7].

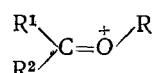
Стабильность ациклических алcoxикарбениевых ионов в значительной степени зависит от наличия при карбениевом атоме электронодонорных заместителей. Алcoxикарбениевые ионы, не имеющие заместителей при карбениевом центре, стабильны в  $\text{HSO}_3\text{F}$  лишь при температурах не выше  $-30^\circ\text{C}$ , в то время как метилзамещенные аналоги стабильны даже при комнатной температуре [44, 45, 49]. Электроноакцепторные заместители дестабилизируют алcoxикарбениевые ионы. Так, метокси-4-пара-нитрофенилкарбений не образуется из соответствующего ацетала при действии  $\text{BF}_3$ , хотя диметилацетали других замещенных бензальдегидов в тех же условиях превращаются в метоксиарилкарбениевые ионы [71, 72]. Использование менее нуклеофильной среды ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ), способствующей повышению устойчивости ионов, позволяет получить не только нитрофенилзамещенный катион, но также и дикатионы [78, 72].

В спектрах ПМР алcoxикарбениевых 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  $\alpha$ -протонов заместителей при карбениевом центре. Химические сдвиги бензильных протонов в спектрах ПМР арилзамещенных алcoxикарбениевых ионов зависят от положения и характера заместителей (табл. 2) и лучше коррелируют с  $\delta^+$ -константами заместителей ( $\delta_{\text{H}\alpha}^+ = 0,5886^+ + 9,078$ ,  $r = 0,972$ ) [72], чем с  $\sigma$ -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  $\sigma^+$ -константы для заместителя  $-\text{CH}=\text{OCH}_3$  ( $\sigma_m^+ = 0,916$ ;  $\sigma_p^+ = 1,074$ ) [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  $\text{X}-\text{C}=\text{OCH}_3^+$  и проявляется в некоторой неэквивалентности протонов ароматического ядра в *пара*-замещенных ионах [71].

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



Это приводит к неэквивалентности заместителей  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  (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  $-60^\circ\text{C}$  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

ТАБЛИЦА 1

Характеристики спектров ПМР алcoxикарбениевых ионов в суперкислотах

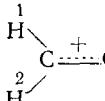
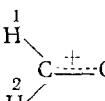
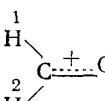
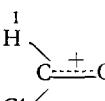
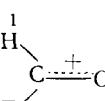
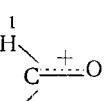
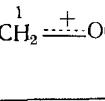
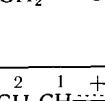
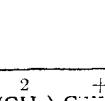
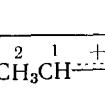
Ионы	Раст- врите- ль	T, °C	δ, м. д.;* Мультиплетность (J, Гц)			Ссылки
			H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	
 XXIX	A Б В	-75 -60 -60	9,43; с 9,66 9,70; д. кв (20,8; 0,9)	9,43; с 9,78 9,82; д. кв (20,8; 1,0)	5,14; с 5,59 5,63; д.д (0,9; 1,0)	[79] [54] [54]
 XL	В	-60	10,06; д. т (18,4; 1,4)	9,99; д.т (18,4; 1,5)	7,02; д.д (1,5; 1,1)	[54]
 XLIIa	В	-60	10,90; кв (1,2)	—	5,60 д (1,2)	[52]
 XLIIb	В	-60	10,66; кв (0,7)	—	5,72 д (0,7)	[52]
 XLIIIf	В	-60	9,76; д.кв (98,0; 1,2)	—	5,46; д (1,2)	[52]
 XLIIIf	В	-60	9,86; д.кн. (98,0; 0,7)	—	5,64; т (0,7)	[52]
 XLVII	А	-75	9,34; с (7,0)	5,54; кв (7,0)	1,71; т (7,0)	[79]
 XLIX	А	-75	9,25; с (6,2)	5,78; сп (6,2)	1,65; д (6,2)	[79]
 XXXIV	А Б Г	-75 -60 20	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] [76]
 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	Растворитель*	T, °C	δ, м. д.* Мультиплетность (J, Гц)			Ссылки
			H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	
$\begin{array}{c} {}^3\text{CH}_3 {}^2\text{CH}_2 {}^1\text{CH}=\text{O}^+ \text{OCH}_3 \\ (\text{L}) \end{array}$	B****	-60	9,90; м	3,60; кв (7,0)	1,25; т (7,0)	[53]
$\begin{array}{c} {}^3\text{CH}_3 {}^2\text{CH}_2 {}^1\text{CH}=\text{O}^+ \text{CH}_2\text{CH}_2 {}^5 \\ (\text{L}) \end{array}$	B*****	-60	9,95; м	3,52; кв (6,5)	1,10; т (6,5)	[53]

*Обозначения.* Растворители: А —  $\text{HSO}_3\text{F}$ , Б —  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ , В —  $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ , Г —  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$  (30%). Мультиплетность: с — синглет, д — дублет, т — триплет, кв — квадруплет, к — квинтет, сп — септет, м — мультиплет.

\* Значения δ в  $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}$  определены относительно внутреннего стандарта  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5,33$  м. д.) и пересчитаны относительно ТМС, в остальных случаях относительно внешнего ТМС.

\*\* Сигналу протона H<sup>1</sup> отвечают параметры 1,67; т (7,0).

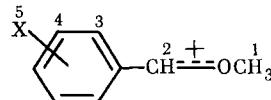
\*\*\* Сигналу протона H<sup>2</sup> отвечают параметры 1,70; т (7,0).

\*\*\*\* Сигналу протона H<sup>3</sup> отвечают параметры 5,30; с.

\*\*\*\*\* Сигналу протона H<sup>4</sup> отвечают параметры 5,51; кв (7,0), протона H<sup>5</sup> — параметры 1,70; т (7,0).

ТАБЛИЦА 2

Химические сдвиги ( $\delta$ , м. д.) в спектрах ПМР арилзамещенных алкооксикарбениевых ионов в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при 34° С (относительно внешнего стандарта ТМС) [72]

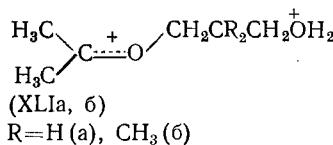


X	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>
H	4,78	9,13	—	—	—
n-CH <sub>3</sub>	4,71	8,96	8,00	7,44	2,40
n-OCH <sub>3</sub>	4,51	8,57	7,94	7,02	3,90
n-Cl	4,79	9,12	8,08	7,56	—
n-Br	4,78	9,13	7,93	7,77	—
n-F	4,78	9,07	—	—	—
n-NO <sub>2</sub>	5,01	9,55	8,36	8,36	—
m-F	4,88	9,25	—	—	—
o-CH <sub>3</sub>	4,79	9,26	—	—	2,56
o-OCH <sub>3</sub>	4,61	9,31	—	—	3,90
$\begin{array}{c} {}^3\text{CH}=\text{O}^+ \text{OCH}_3 \\ (\text{XL}) \end{array}$	5,16	9,85	—	—	—
$\begin{array}{c} + \\ \text{m-CH}-\text{OCH}_3 \\ (\text{XL}) \end{array}$	5,07	9,62	—	—	—
$\begin{array}{c} + \\ n-\text{CH}-\text{OCH}_3 \\ (\text{XL}) \end{array}$	5,12	9,71	8,44	8,44	—

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

Проведенный недавно анализ спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$  показал, что в метоксидиметилкарбениевом ионе (XXXIV) степень  $\pi$ -связности составляет  $\sim 60\%$  [38].

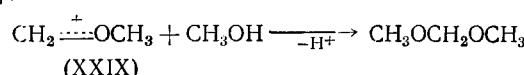
Частично двойная связь сохраняется даже при комнатной температуре. Так, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  иона (XLia) химические сдвиги сигналов метильных групп при карбениевом центре различны при  $-60^\circ\text{C}$  (32,6 и 27,8 м. д.) [94], а у аналогичного иона (XLib) разница сохраняется и при комнатной температуре (32,6 и 28,4 м. д.) [82]:



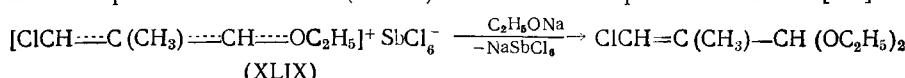
Большинство алкооксикарбениевых ионов с различными заместителями при карбениевом атоме углерода существует только в виде одного

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 *цикло*-аллильная константа больше, чем *транс*-константа. Соотношение изомеров (XLIIa) и (XLIIb) составляет 81 : 19, а (XLIIIa) и (XLIIIb) 70 : 30 [52].

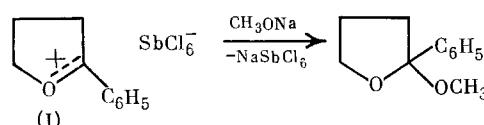
Карбениевый и оксониевый характер алcoxикарбениевых ионов определяют их двойственную реакционную способность. В большинстве случаев алcoxикарбениевые ионы реагируют как карбениевые. Например, при взаимодействии раствора метоксикарбения (XXIX) в  $SbF_5 - SO_2$  с метанолом в присутствии  $K_2CO_3$  при  $-78^\circ C$  образуется диметоксиметан [52]:



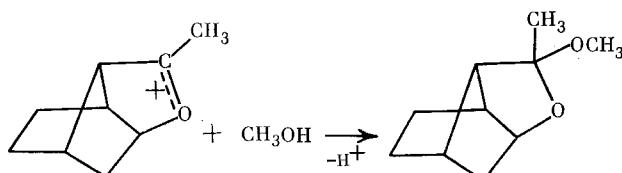
Аналогичное образование ацеталия происходит при обработке соли алcoxикарбениевого иона (XLIV) этилатом натрия в бензоле [55]:



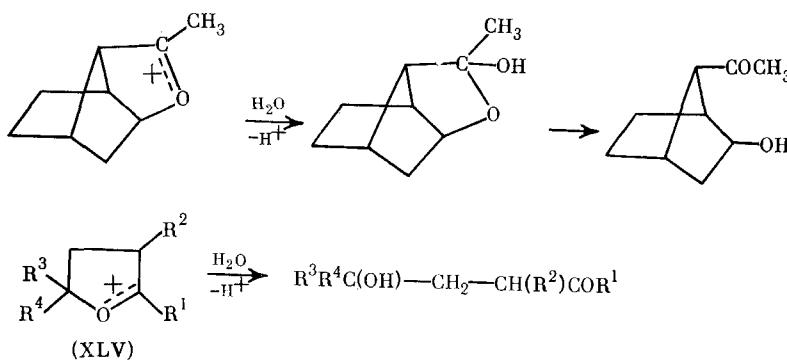
Циклические алcoxикарбениевые ионы при действии алкоголят-анионов также образуют ацетали. При обработке гексахлорантимоната 2-фенил-2-тетрагидрофурилия (I) метилатом натрия в метаноле получен 2-метокси-2-фенилтетрагидрофуран [7]:



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

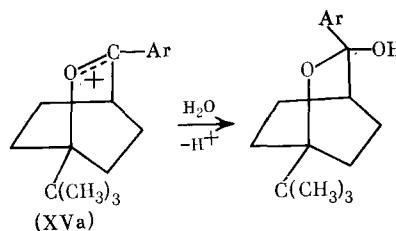


С водой алcoxикарбениевые ионы также реагируют как карбениевые. Продуктами реакции являются неустойчивые полуацетали, превращающиеся далее в карбонильные соединения [40, 41]:



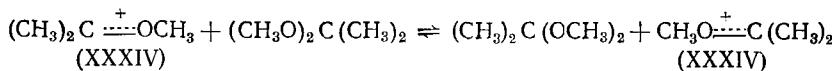
При выливании растворов аллоксикарбениевых ионов (XIV) в водный раствор NaOH образуются  $\gamma$ -оксикарбонильные соединения [34, 35].

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

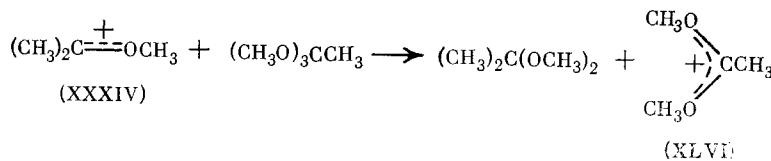


Скорость гидролиза аллоксикарбениевых ионов меняется в широких пределах в зависимости от строения [85].

Аллоксикарбениевые ионы могут реагировать и с более слабыми нуклеофилами, такими как ацетали и ортоэфиры. Так, выше отмечалось, что при действии на ацетали избытка брома в  $\text{SO}_2$  при  $-60^\circ\text{C}$  образуются аллоксикарбениевые 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  $-60^\circ\text{C}$  существует быстрое равновесие [74]:

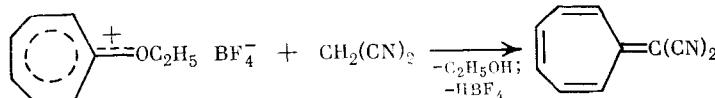


Взаимодействие того же иона (XXXIV) с метилортоацетатом необратимо приводит к образованию более стабильного метилдиметоксикарбения (XLVI) и ацетала [74]:

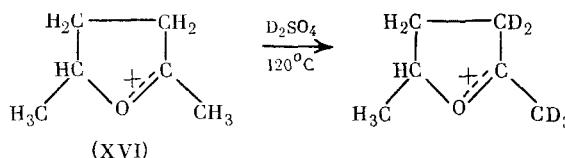


Метоксикарбений гладко присоединяется к различным соединениям по двойным и тройным связям [56—61].

Аллоксикарбениевые ионы могут реагировать с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу. Так, например, тетрафторборат этокситропилия, взаимодействуя с малонодинитрилом в присутствии оснований, наряду с тропоном образует значительные количества 8,8-дицианогептадиен-2-ена [97]:

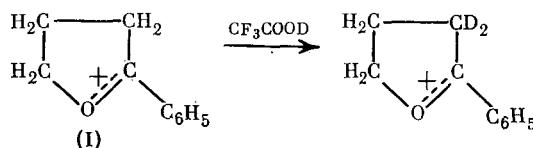


Аллоксикарбениевые, как и другие карбениевые ионы, могут стабилизироваться путем отщепления протона из  $\beta$ -положения. В экспериментах с дейтерированной серной кислотой установлено, что в 2,5-диметил-2-тетрагидрофурил-катионе (XVI) при  $120^\circ\text{C}$  атомы H в  $\beta$ -положениях по отношению к карбениевому центру замещаются на дейтерий [25]:

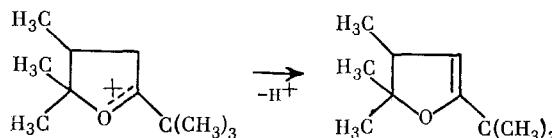


В аналогичных катионах (XLV) в 96%-ном растворе  $D_2SO_4$  обмен  $H—D$  происходит при  $70—100^\circ C$ , но практически не наблюдается при  $25^\circ C$ . Однако при снижении концентрации  $D_2SO_4$  до 80% обмен идет с заметной скоростью и при  $30^\circ C$  [34]. Такой обмен осуществляется путем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

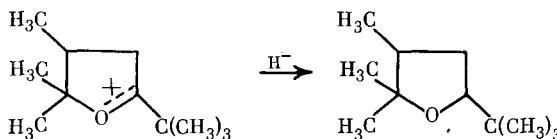
В менее кислой среде — трифторуксусной кислоте — дейтерообмен наблюдается даже при комнатной температуре [6, 7]:



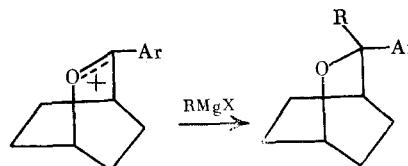
В случае пространственно-затрудненных аллоксикарбениевых ионов депротонирование с образованием виниловых эфиров становится преобладающим направлением даже в таких реакциях, как гидролиз [32] или взаимодействие с алкоголят-анионом [31, 32]:



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



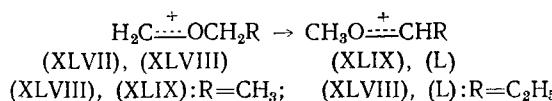
При действии реагентов Гриньяра происходит алкилирование аллоксикарбениевых ионов [17]:



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

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

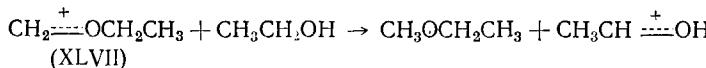
малыдегидом и этиловым или пропиловым спиртом значительные количества метанола и уксусного или пропионового альдегида, образовавшихся, по-видимому, в результате изомеризации ионов (XLVII), (XLVIII) путем 1,3-гидридного сдвига в метоксиметилкарбениевый (XLIX) или метоксиэтилкарбениевый (L) ионы [98]:



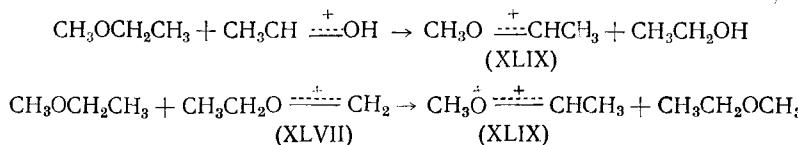
Исследование поведения алcoxикарбениевых ионов, полученных растворением ацеталей формальдегида в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при  $-70^\circ\text{C}$  [80, 81], показало, что этокси- и пропоксикарбении стабильны в  $\text{HSO}_3\text{F}$  до  $-30^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах в спектрах ПМР появляются сигналы, обусловленные наличием в растворе метанола, а также ионов (XLIX) и  $\text{CH}_3\text{CH}\cdots\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (LI), или (L) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}\cdots\text{OC}_3\text{H}_7$ , (LII).

Характерный сигнал фрагмента  $\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{C}\cdots$  зафиксирован в спектрах ПМР циклических ацеталей формальдегида в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при температурах выше  $-30^\circ\text{C}$  [83].

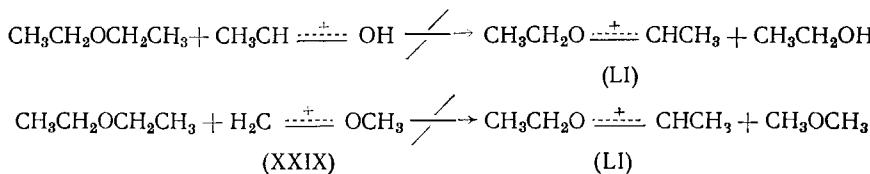
Ион (XLIX) мог бы образоваться из иона (XLVII) не только путем внутреннего 1,3-гидридного сдвига, но и в результате межмолекулярного гидридного переноса. Так, отрыв гидрид-иона от этилового спирта, присущего в растворе, должен привести к образованию метилэтилового эфира и протонированного ацетальдегида:



Далее перенос гидрид-иона из  $\alpha$ -положения этильной группы метилэтилового эфира на протонированный ацетальдегид или на ион этоксикиарбения, 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 метоксикиарбением (XXIX) [81]:

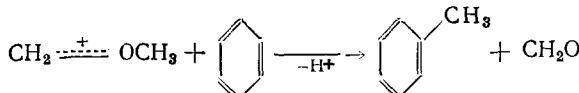


На этом основании сделан вывод о непосредственном превращении иона (XLVII) в (XLIX) путем внутриионного 1,3-гидридного сдвига [81].

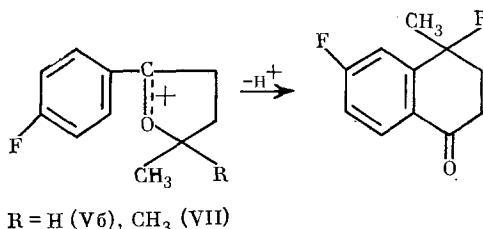
Если 1,3-гидридный сдвиг в этоксикиарбении приводит к выигрышу в энергии, так как ион (XLIX) на 46 кДж/моль стабильнее, чем ион (XLVII) [99], то аналогичный процесс в метоксикиарбении (XXIX) является вырожденным. Исследование температурных изменений в спектрах ПМР и эксперименты с дейтерированными образцами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

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

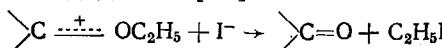
ксикарения метилирует ароматические углеводороды [62].



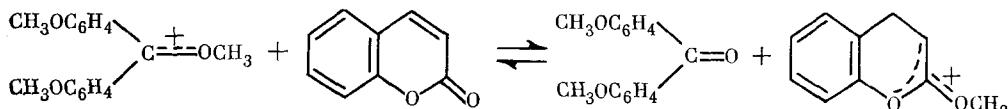
Примером внутримолекулярного алкилирования ароматического ядра может служить превращение ионов (Vб) и (VII) в соответствующие тетрагоналы [9]:



При взаимодействии алко<sup>с</sup>сикарбениевых ионов с иодидами происходит алкилирование иодид-иона [37]:



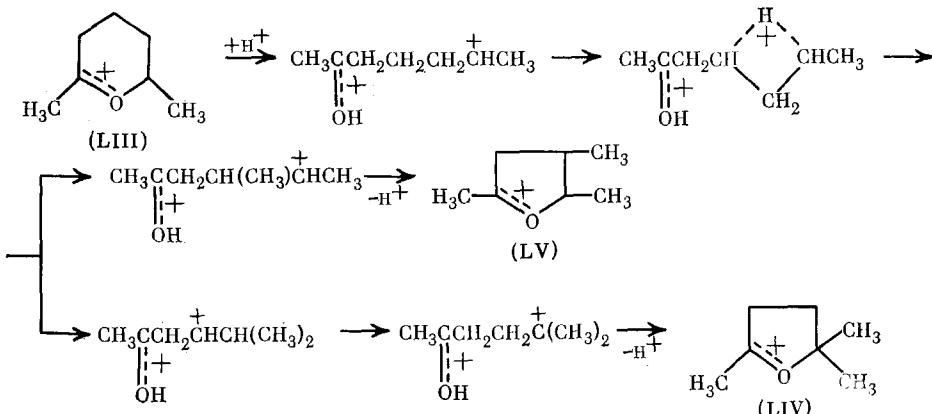
Алкооксиарбениевые ионы могут алкилировать и некоторые кислородсодержащие соединения. Например, при взаимодействии метоксида (*n*-метоксифенил)карбения с кумарином образуется равновесная смесь [39]:



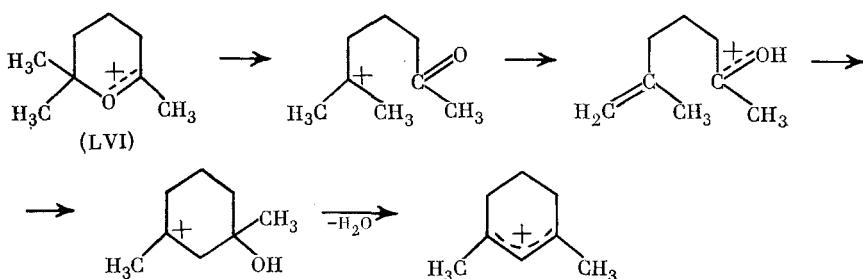
Возможность реагирования аллоксикарбениевых ионов по типу оксониевых зависит также от силы нуклеофила. Например, циклический 2-фенил-2-тетрагидрофурильный катион (I) устойчив в трифтормукусной кислоте. При добавлении в раствор трифторацетата натрия ион реагирует с трифторацетат-анионом, образуя  $\gamma$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



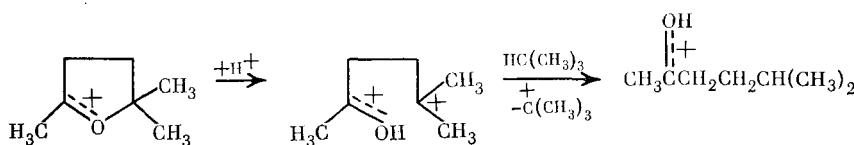
При отсутствии нуклеофилов оксониевый характер алcoxикарбениевых ионов проявляется в возможности их деалкилирования. Так, стабильный в суперкислотах при комнатной температуре ион (LIII) при нагревании до 100°С превращается в смесь ионов (LIV) и (LV). Предполагается [28], что эта реакция протекает по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



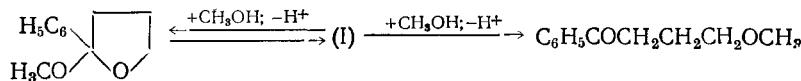
5,5-диметилзамещенный аналог (LVII) еще менее стабилен. В 96%-ной  $H_2SO_4$  уже при комнатной температуре в течение 5 мин цикл раскрывается и ряд превращений приводит в конечном итоге к циклическому аллильному катиону [84]:



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

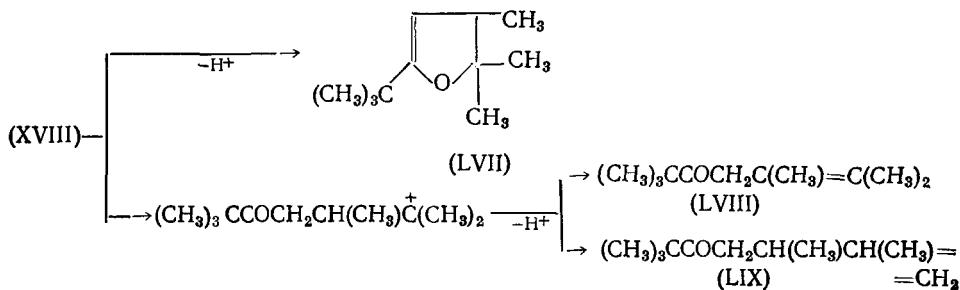


В некоторых случаях карбениевый и оксониевый характер алcoxикарбениевых ионов проявляются одновременно. При взаимодействии иона (I) с метанолом вначале образуется 2-фенил-2-метокситетрагидрофuran, который постепенно переходит в  $\gamma$ -метоксибутироферон [7]:



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 —  $\gamma$ -метоксибутироферон.

При нагревании смеси фторбората 2-*тет*-бутил-4,5,5- trimетил-2-тетрагидрофурилия (XVIII) с *тет*-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 аллоксикарбениевые ионы и предполагаемых интермедиатов стали вполне реальными объектами, доступными для исследования физическими методами. Тем не менее нельзя утверждать, что эти ионы изучены в достаточной степени. Исследование аллоксикарбениевых ионов такими современными методами, как спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ , 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. Persi H. Oxonium Ions in Organic Chemistry. Weinheim, New York: Verlag Chemie, Academic Press, 1971.
3. Persi H. In: Carbonium Ions./Ed. by P. von Schleyer, G. A. Olah. v. 5. New York: Wiley — Intersc., 1976, p. 1972.
4. Pittman C. U., McManus S. P., Larsen J. W. Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 357.
5. Hüning S. Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 400 (см. перевод: Юнг C. 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., Bodenbennner 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. Любанская 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., Kiffen A. A. Rec. trav. chim., 1973, v. 92, p. 689.
49. Brouwer D. M., Roobek C. F., van Doorn J. A., Kiffen 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. Кример М. З. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1573.
58. Кример М. З. Смит В. А., Семеновский А. В., Боданов В. С., Кучеров В. Ф. Там же, 1968, с. 866.
59. Кример 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., Карабанов 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., Карабанов 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., Ahmad 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. Людвиг 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