

У С П Е Х И Х И М И И

Т. Л.

1981 г.

Вып. 6

УДК 547.1

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В ВИНИЛ-КАТИОНАХ

Щеголев А. А., Канищев М. И.

Рассмотрены литературные данные по перегруппировкам винил-кариоидных интермедиатов, возникающих при сольволизе различных винильных производных и присоединении катионидных реагентов по тройной связи. Показаны отличия перегруппировок винил-катионов от перегруппировок «обычных» насыщенных карбкатионов. Обсуждено влияние строения винил-катионидных интермедиатов на скорость и направление перегруппировок различных типов (миграции алкильных и арильных групп, сдвиги через двойную связь и к двойной связи, сдвиги более высоких порядков).

Библиография — 87 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1046 |
| II. Перегруппировки к двойной связи | 1048 |
| III. Перегруппировки через двойную связь | 1054 |
| IV. Сдвиги высших порядков в винил-катионах | 1065 |

I. ВВЕДЕНИЕ

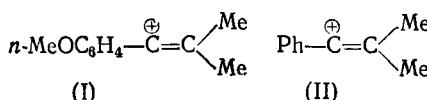
Винил-катионы относятся к разряду «горячих» карбкатионов, и лишь в единичных случаях их удалось наблюдать методами ЯМР-спектроскопии [1—4] как частицы, стабильные в растворе. Поэтому в настоящее время химия винил-катионов (ВК) развивается в основном на основе изучения закономерностей реакций, протекающих в условиях, максимально благоприятных для образования катионидных интермедиатов типа ВК. Обычно используют либо сольволиз винильных производных, содержащих такие легко уходящие группы, как трифлат (OTf , трифторметансульфонат) или ионафлат (ONf , ионафторбутансульфонат), либо присоединение катионидных реагентов по тройной связи. При этом в обоих случаях предпочтительно использование полярных и ненуклеофильных сред.

Вопрос о том, в какой степени правомерно предположение о промежуточном образовании ВК в этих процессах, далеко не всегда ясен, поскольку подчас трудно исключить возможность реализации альтернативных путей образования наблюдаемых продуктов, например, механизма отщепления — присоединения или присоединения — отщепления при сольволизе винильных производных или синхронного $Ad_{\text{E}}3$ -механизма при присоединении по связи $\text{C} \equiv \text{C}$.

Выбор между возможными механизмами обычно делается на основании изучения кинетики и стереохимии в сочетании с данными о составе продуктов реакции, образующихся в различных условиях. Однако одним из основных критериев, указывающих на промежуточное образование ВК, является, как правило, факт наблюдения секстетных перегруппировок. Хотя, строго говоря, этот критерий является не вполне доказательным, он традиционно используется и в более общем случае при рассмотрении механизма любых реакций с возможным участием карбкатионных интермедиатов.

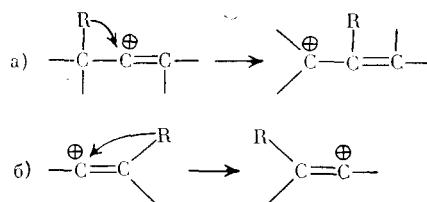
Закономерности секстетных перегруппировок для «обычных» карбкатионов изучены очень широко и подробно рассмотрены в ряде монографий и обзоров [5—8]. Данные по перегруппировкам ВК гораздо более скучны и ограничены, однако за последние годы появилось немало примеров такого рода превращений, и в настоящем обзоре предпринята попытка обобщить эти данные¹.

При обсуждении закономерностей перегруппировок ВК необходимо ясно представить себе их строение. В настоящее время этот вопрос еще недостаточно изучен экспериментально, однако имеющиеся в литературе расчеты [9—12] показывают, что для ВК предпочтительной является линейная структура с *sp*-гибридизованным атомом углерода, несущим положительный заряд. Такое строение ВК подтверждается [1, 4] данными спектроскопии ЯМР ¹³C и ¹H для ВК (I) и (II), в которых алкильные группы оказались эквивалентными.



Результаты сольволитических реакций также указывают на линейную структуру ВК. Так, скорость сольволиза циклоалкенилтрифлатов в 50%-ном водном растворе EtOH при 75° возрастает с увеличением размера цикла, и в случае производного циклооктена становится сравнимой со скоростью сольволиза (*E*) -1-метил-1-пропенилтрифлата [13—15]. Относительно низкая скорость сольволиза циклогексенилтрифлата объясняется невозможностью достижения линейной геометрии в винил-катионоподобном переходном состоянии в циклах такого размера.

Имеющиеся к настоящему времени примеры перегруппировок в винил-катионоидных интермедиатах (ВКИ) в основном относятся к 1,2-сдвигам и могут быть разделены на две большие группы: а) перегруппировки к двойной связи, приводящие к аллил-катионам; б) перегруппировки через двойную связь, в результате которых один ВК изомеризуется в другой:



В такую классификацию не укладываются менее многочисленные перегруппировки, происходящие в результате сдвигов высших порядков, поскольку в них участвуют одновременно и насыщенный, и ненасыщенный фрагменты молекулы, а их обычным результатом является образование карбкатионного центра у насыщенного атома углерода.

Для каждого из указанных видов перегруппировок возможна более детальная классификация в зависимости от того, какие атомы или группы при этом перемещаются.

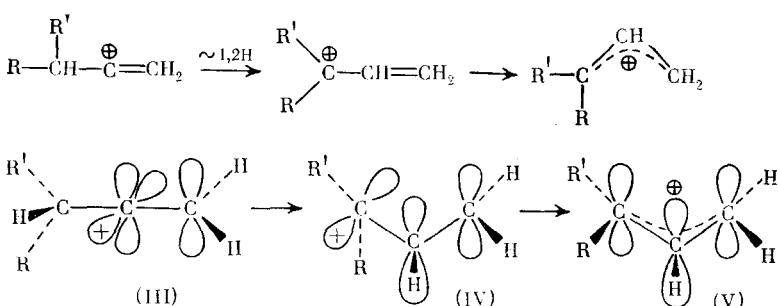
¹ Более подробно различные аспекты химии ВК рассмотрены в ряде обзоров [16—23], опубликованных в последнее время, что отражает повышенный интерес к этим интермедиатам.

II. ПЕРЕГРУППИРОВКИ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

1. 1,2-Гидридный сдвиг

Гидридные сдвиги в химии «обычных» карбкатионов широко распространены и обычно осуществляются чрезвычайно легко (часто барьер активации таких перегруппировок составляет менее 12—16 кДж/моль). Так, например, 1,2-гидридный сдвиг в 2-бутил-карионе происходит настолько быстро по сравнению со шкалой времени ЯМР, что даже при -120° в его ПМР-спектре обнаруживается лишь один усредненный сигнал CH_3 -группы [24].

1,2-Гидридные сдвиги в ВК протекают значительно труднее и описаны для довольно ограниченного числа примеров. Это обстоятельство может показаться довольно странным, так как результатом подобного 1,2-сдвига должно являться превращение нестабильного ВК в стабилизированную систему аллил-кариона и, следовательно, термодинамическая движущая сила подобных перегруппировок должна быть достаточно большой. Однако затрудненности 1,2-сдвигов в ВК можно объяснить, если рассмотреть стереохимию орбитальных взаимодействий в этом процессе. Действительно, переход линейного ВК (III) в планарный резонансно-стабилизированный аллил-карион (V) должен проходить через неплоское переходное состояние (или интермедиат) (IV), в котором невозможна резонансная стабилизация и которое дополнительно дестабилизировано за счет наличия ортогональной π -системы.



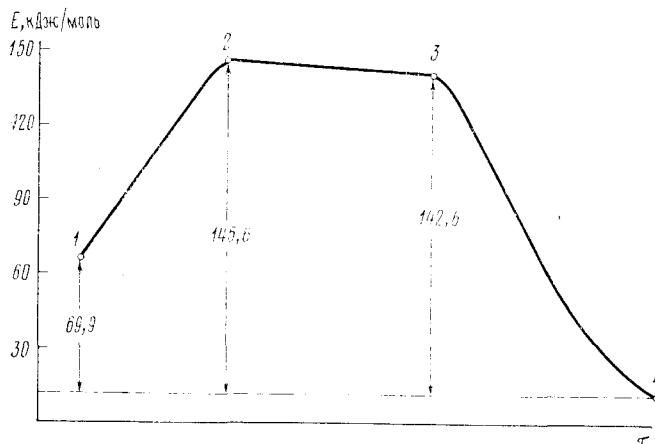
По-видимому, именно вследствие этого барьера активации данного процесса и оказывается существенно выше, чем для 1,2-сдвига в «обычных» карбкатионах.

Энергетический путь 1,2-гидридного сдвига в ВК, полученный в [12] на основании имеющихся расчетов энергий изомерных ионов C_3H_5^+ , показан на рисунке.

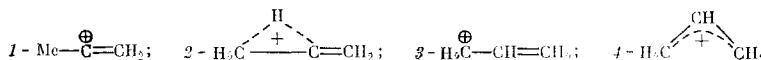
Наиболее подробно 1,2-гидридные сдвиги в ВК изучены при протонировании алкинов в «магической» кислоте ($\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$). Оказалось, что ни в одном из изученных примеров в этой системе не удается непосредственно (методом ЯМР ^1H) наблюдать образование ВК даже при низких температурах (-78°), хотя эти условия оказывались почти всегда пригодными для наблюдения карбкатионов других типов. Показано, что наблюдаемым с помощью спектров ЯМР ^1H результатом протонирования тройной связи является образование аллил-кариона (в результате мономолекулярного 1,2-гидридного сдвига в промежуточно образующемся ВКИ) или олигомерных продуктов (бимолекулярный процесс). Последнее направление обычно является преимущественным при проведении реакции при низких температурах (78°). Повышение температуры, как правило, приводит к существенному увеличению выхода продуктов пе-

регруппировки, что отражает обычные кинетические закономерности моно- и бимолекулярных реакций.

1,2-Гидридный сдвиг наиболее легко осуществляется в ВК, образующихся из алкинов, у которых имеется два алкильных заместителя при α -углеродном атоме. Перегруппировки в таких алкинах происходят при -20° . Для этих систем барьер активации будет ниже указанного на рис. 1 значения за счет стабилизирующего действия алкильных групп.

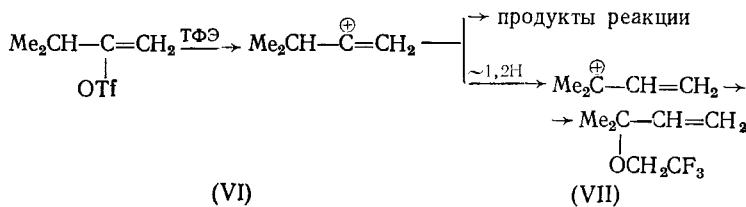


Энергетический путь 1,2-гидридного сдвига в винил-катионе:



В алкинах, имеющих только один алкильный заместитель при α -атоме углерода, 1,2-гидридные сдвиги осуществляются при более высоких температурах ($7-20^\circ\text{C}$). Протонирование алкинов, не имеющих разветвления у α -атома углерода, происходит более сложно, и в этих случаях не удается зафиксировать образования аллил-катионов за счет 1,2-гидридного сдвига в первоначально образующемся ВК.

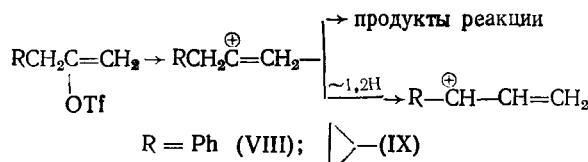
Единственным другим примером, в котором наблюдается 1,2-гидридный сдвиг к двойной связи, является сольволиз изопропилвинилтрифторометансульфоната (VI) в трифторметаноле (ТФЭ). При этом наряду с нормальными продуктами сольволиза выделен эфир (VII), образование которого, как считают авторы [26], происходит за счет 1,2-гидридного сдвига на стадии образования ВКИ.



Однако авторы не рассматривают возможности его образования по механизму элиминирования — присоединения.

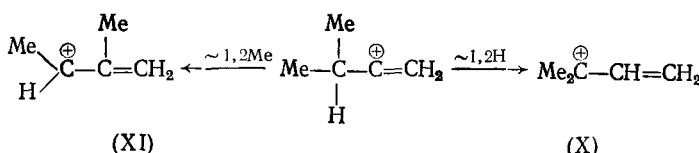
Этот результат кажется неожиданным еще и потому, что, например, при сольволизе 1-бензилвинилтрифлата (VIII) [27] и 1-циклогексилме-

тилвинилтрифлата (IX) [28] среди продуктов реакции не обнаружено соединений, которые могли бы образоваться посредством 1,2-гидридного сдвига в ВКИ, хотя в данных системах наличие стабилизирующего заместителя при аллильном атоме углерода должно было бы облегчать такой переход.

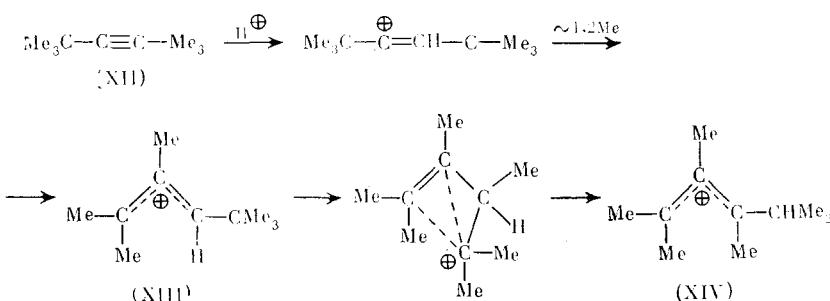


2. 1,2-Сдвиги метильных групп

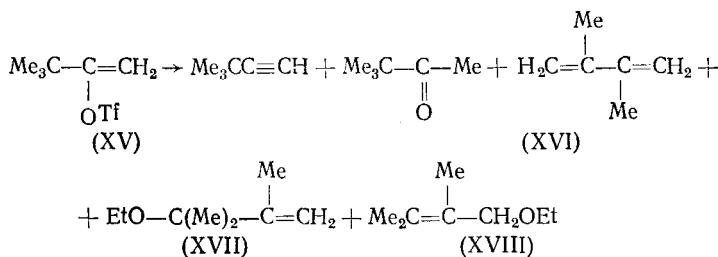
Отмеченные выше (см. стр. 1048) особенности осуществления 1,2-гидридных сдвигов в ВКИ, приводящие к увеличению барьера активации по сравнению с перегруппировками в «обычных» карбкатионах, в равной степени относятся и к 1,2-сдвигам метильных групп. И в данном случае число таких примеров ничтожно мало по сравнению с количеством работ по 1,2-миграциям в «обычных» карбкатионах. Как будет видно из дальнейшего изложения 1,2-сдвиг метильной группы наблюдается в соединениях, имеющих трет-бутильный заместитель у С-атома, несущего положительный заряд. Это не удивительно, так как при наличии водородного атома у α -углерода будет мигрировать гидрид-ион, как это наблюдалось при протонировании алкинов [25], потому что образующийся катион (X) более стабилен, чем альтернативный катион (XI)



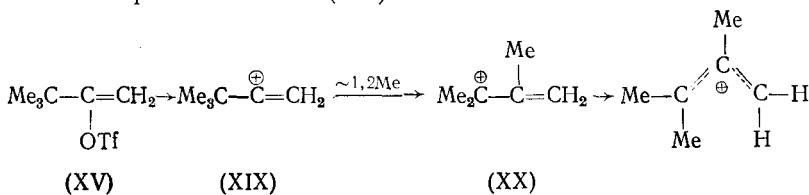
Протонирование *трет*-бутилацетиlena и 1-метил-2-*трет*-бутилацетиlena при -20° в среде $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ приводит к образованию соответствующих аллил-катионов [25], что свидетельствует об осуществлении 1,2-метильных сдвигов в первоначально образующихся ВКИ. При более низкой температуре (-78°) в этих реакциях образуются сложные смеси продуктов олигомеризации. Однако со стерически затрудненным ди-*трет*-бутилацетиленом (XII) перегруппировка наблюдается и при -78° . В данном случае перегруппировка протекает более глубоко, и вместо сигналов аллил-катиона (XIII) в спектре ЯМР ^1H наблюдаются сигналы карбениевого иона (XIV), который, по-видимому, образуется в результате перегруппировки гомоаллильного катиона.



Сольволиз *трет*-бутилвинилтрифлата (XV) в водном растворе EtOH дает в качестве основного продукта *трет*-бутилацетилен; однако наряду с ним образуется 10—15% 2,3-диметилбутадиена (XVI) и перегруппированных спиртов и эфиров (XVII)—(XVIII) [29].

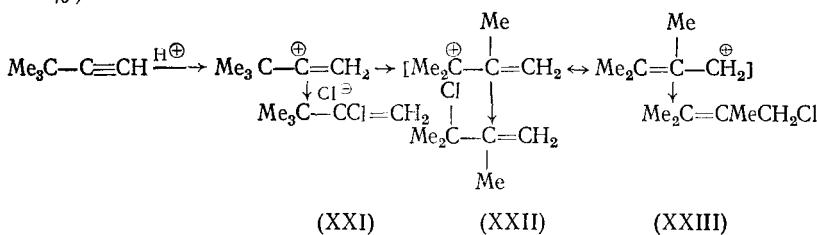


Продукты (XVI)—(XVIII) получаются за счет 1,2-сдвига метильной группы в первоначально образующемся ВК (XIX) и дальнейших превращений изомерного кationа (XX).



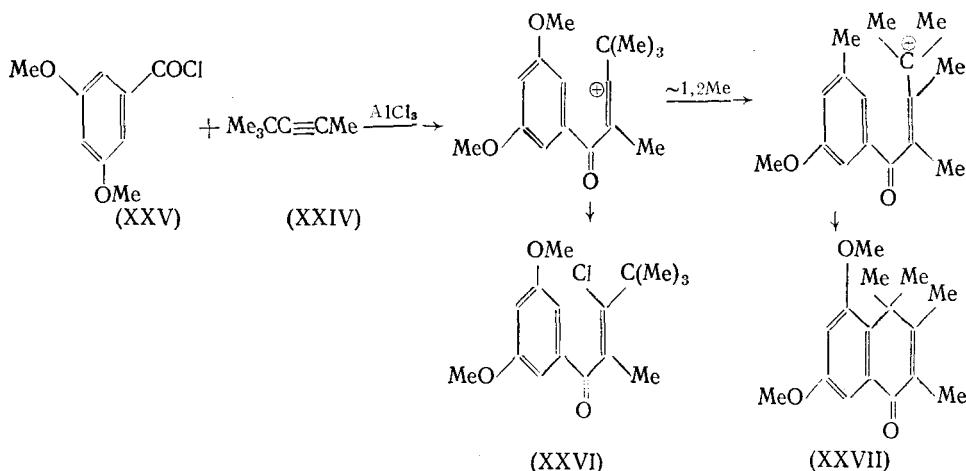
Аналогичные продукты образуются и при ацетолизе (XV). Изучение этого процесса в CH_3COOD показало, что дейтерий не включается в продукты реакции, а следовательно, альтернативные схемы образования этих продуктов за счет процессов присоединения — элиминирования или элиминирования — присоединения не осуществляются, и имеет место перегруппировка в ВКИ [30].

Обычно присоединение галогенводородных кислот к ацетиленам не сопровождается перегруппировками [31]. Однако в [32] при взаимодействии *трет*-бутилацетилен с HCl без растворителя (алкин и сухой HCl смешивают в закрытом сосуде при температуре $\sim -180^\circ$, и затем поднимают температуру до комнатной) наряду с нормальным продуктом реакции (XXI) выделены продукты перегруппировок (XXII) и (XXIII) (10—15%).

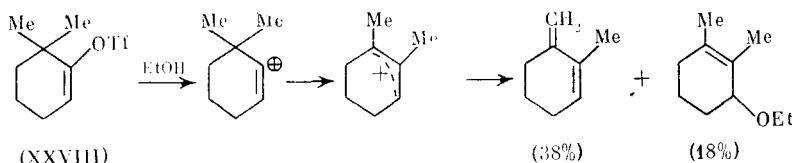


При увеличении избытка HCl до 10-кратного выход перегруппированных продуктов увеличивается до 64%.

При ацилировании 4,4-диметилпентина-2 (XXIV) 3,5-диметоксибензоилхлоридом (XXV) в присутствии AlCl_3 наряду с образованием β -хлорвинилкетона (XXVI) образуется 5—10% продукта 1,2-миграции CH_3 -группы (XXVII) [33].



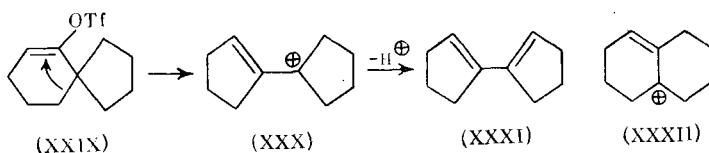
1,2-Миграция метильной группы обнаружена и при сольволизе циклогексенилтрифлатов иона (XXVIII), содержащих две метильных группы при α -атоме углерода [34].



3. Перегруппировки, связанные с изменением циклической системы алициклических молекул

Большую часть перегруппировок с изменением скелета алициклических соединений следует отнести к типу перегруппировок через двойную связь ВК, и они будут рассмотрены ниже. Однако имеется несколько примеров, которые можно рассматривать как перегруппировки к двойной связи.

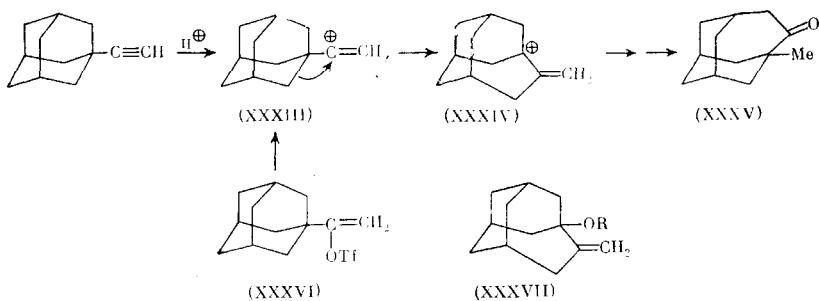
Так, основным продуктом сольволиза спиро-винилтрифлата (XXIX) в 60%-ном водном EtOH или 50%-ном водном ТФЭ (буфер — пиридин) при 130° является диен (XXXI). Авторы [35] объясняют его образование согласованной ионизацией и миграцией с вероятным анхимерным участием удобно расположенной связи циклогексанового кольца, что приводит к возникновению карбениевого иона (XXX), который в результате элиминирования протона превращается в (XXXI).



Существенным доводом в пользу такого согласованного механизма является отсутствие среди продуктов реакции соединений, образование которых соответствовало бы промежуточному возникновению карбкатиона (XXXII). Его образование можно было бы ожидать по аналогии с при-

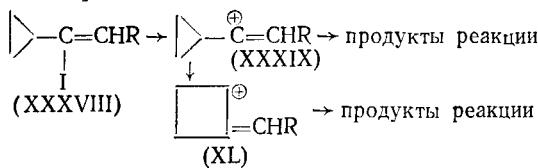
веденным выше примером миграции одной из двух геминальных групп Me в сольволизе (XXVIII). Однако практически количественный (>90%) выход диена (XXXI) указывает на то, что ни одна из спироалкильных связей циклопентанового кольца в (XXIX) не участвует в миграции.

Другим примером является превращение системы адамантана в систему гомоадамантана. Гидратация адамантилацетиlena, катализируемая солями ртути, проходит нормально и приводит к адамантилметилкетону [36]. Однако при протонировании адамантилацетиlena 90%-ной H_2SO_4 в гексане при -5° наряду с нормальным продуктом — адамантилметилкетоном образуется 3-метил-4-гомоадамантанон (XXXV) [37].



Его образование объясняется перегруппировкой адамантилвинил-катиона (XXXIII) в гомоадамантил-катион (XXXIV). Сольволиз винилтрифлата (XXXVI) подтверждает предложенный механизм перегруппировки. В зависимости от условий сольволиза [30], основными продуктами являются либо продукты элиминирования (в 60%-ном водном $EtOH$ и уксусной кислоте с буфером), либо перегруппированные продукты (в ТФЭ); таким образом, использование менее основного растворителя способствует перегруппировке, что является подтверждением того, что она осуществляется через ВКИ (XXXIII). При этом показано также, что дальнейшее превращение катиона (XXXIV) в конечные продукты реакции протекает под действием кислоты, так как при сольволизе в ТФЭ с буфером основными продуктами реакции были соединения типа (XXXVII) ($R = CH_2CF_3, H$). Если выделяющаяся в процессе сольволиза CF_3SO_3H не нейтрализуется, то эти соединения перегруппировываются в (XXXV). Следует подчеркнуть, что, по-видимому, движущая сила для перегруппировки ВК (XXXIII) должна быть значительной, так как возрастающее напряжение системы при переходе от адамантана к гомоадамантану не препятствует осуществлению перегруппировки.

Перегруппировка с участием связей циклического заместителя наблюдается также и при сольволизе (не катализируемом или катализируемом солями серебра) 1-циклогептил-1-иодвинильных соединений типа (XXXVIII) [38—40].



Несмотря на то, что в данных системах циклопропановое кольцо оказывает стабилизирующее влияние на первоначально образующийся ВК

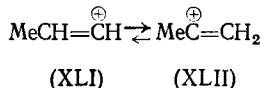
(XXXIX), последний частично перегруппировывается в аллильный циклобутил-катион (XL), и среди продуктов реакции обнаружено до 14% производных циклобутана. Изучение температурной зависимости [39] показало, что с повышением температуры выход перегруппированных продуктов возрастает.

III. ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЧЕРЕЗ ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ

Как указывалось выше, при 1,2-сдвигах через двойную связь один ВКИ перегруппировывается в другой. Поэтому движущей силой таких превращений является образование более стабильного ВКИ. Естественно, что направление и степень протекания этих перегруппировок, помимо других факторов (природа растворителя, присутствующие в среде нуклеофилы и др.), в существенной степени будут зависеть от стабилизирующего действия заместителей как в исходном, так и в перегруппированном ВКИ.

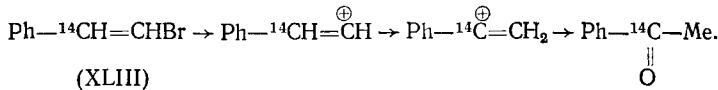
1. 1,2-Гидридный сдвиг

Наиболее легко 1,2-гидридный сдвиг рассматриваемого типа должен происходить для тех случаев, где первоначально возникающим интермедиатом является первичный ВК (XL), так как превращение последнего в (XLII) должно быть термодинамически выгодным процессом (по данным расчетов для газовой фазы, (XLII) на 67 кДж/моль стабильнее, чем (XL) [12]).



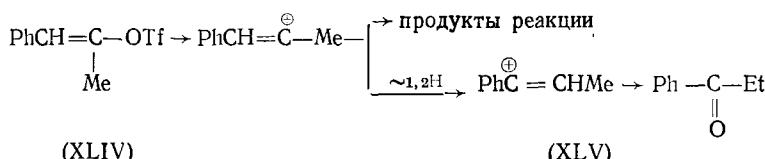
Однако именно в силу малой стабильности первичного ВК, образование подобного интермедиата является маловероятным и, по-видимому, происходит лишь в исключительных случаях (см., например, [41]). В соответствии с этим при интерпретации результатов реакций более обоснованными являются, как правило, механизмы, не требующие промежуточного образования первичного ВК.

Так, например, при реакции *цис*- и *транс*- β -бромстиролов (XLIII) с MeCO₂Ag в MeCO₂H наблюдалось образование ацетофенона как основного продукта реакции (наряду с фенилацетиленом) [42]. Найдено также, что в ходе реакции не происходит 1,2-сдвига фенильной группы, и предположено, что перемещается гидрид-ион в ВК.



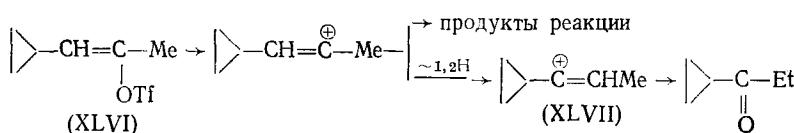
Однако позднее было установлено [43], что более вероятным механизмом для сольволиза как β -бромстиролов, так и других подобных субстратов, является схема последовательного элиминирования — присоединения [44]. С большим основанием схемы с участием ВК могут обсуждаться для тех случаев, когда происходит первоначальное образование вторичного ВК. Так, например, при сольволизе (*E*) - и (*Z*) - 1-метил-2-фенилвинилтрифлатов (XLIV) основными продуктами являются алкин и аллен. Однако наряду с ними образуется от 3 до 17% (в зависимости от условий) фенилэтилкетона (XLV), возникающего за счет 1,2-гидридного

сдвига через двойную связь в ВКИ [43].



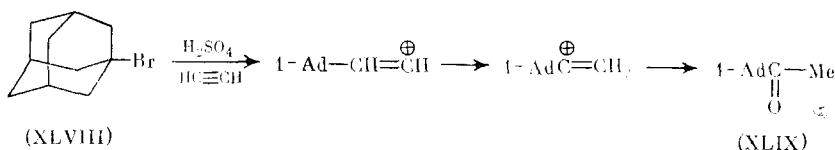
Хотя в данном случае в значительной мере осуществляется синхронное элиминирование (что проявляется, в частности, в большей скорости сольволиза *Z*-изомера по сравнению с *E*-изомером), однако фенилэтилкетон (XLV) образуется не за счет гидратации фенилметилацетиlena, так как последний в условиях реакции не гидратируется и выделяется неизменным.

Аналогичный 1,2-гидридный сдвиг наблюдается и при сольволизе (*E*- и (*Z*)-1-метил-2-циклогексилвинилтрифлатов (XLVI) [26, 45]. Выход циклопропилэтилкетона (XLVII), образующегося в результате перегруппировки ВКИ, составляет 11—17 %. В данном случае, в отличие от предыдущего, сольволиз через образование ВКИ строго не доказан, однако состав продуктов и соотношение скоростей сольволиза *E*- и *Z*-изомеров позволяет предполагать, что в основном сольволиз протекает именно по этому механизму.



Интересно, что для сопоставимых условий сольволиза (смесь ТФЭ — H_2O (3 : 2 или 4 : 1) при 80°) выход фенилэтилкетона (4,7—5,9%) более чем вдвое меньше выхода циклопропилэтилкетона (11,1—16,9%), что, по мнению авторов [26, 43], связано с большей способностью циклопропанового кольца стабилизировать α -катионный центр.

1,2-Гидридный сдвиг через двойную связь предлагается также для объяснения результатов реакции 1-адамантилбромида (XLVIII) с ацетиленом в H_2SO_4 [46, 47], приводящей к образованию в качестве основного продукта 1-адамантилметилкетона (XLIX) (40%):

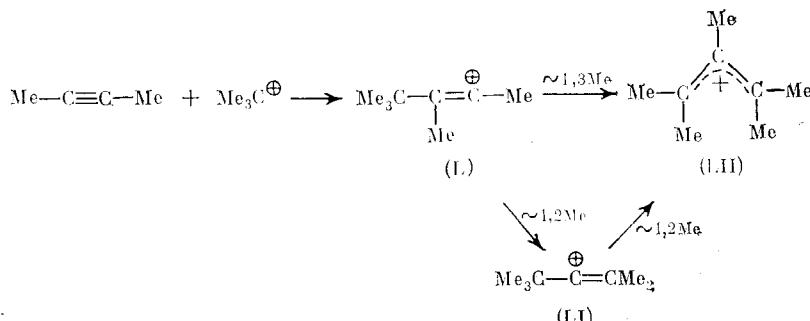


Однако уязвимым местом этой схемы безусловно является образование первичного ВК, и, вероятно, в действительности реакция осуществляется иным путем.

2. 1,2-Сдвиги метильных групп

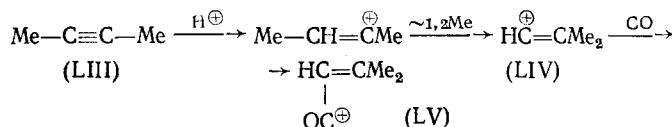
Спектры ПМР продуктов присоединения *трет*-бутил-катиона (получен по реакции *трет*-C₄H₉Cl с SbCl₅ в среде SO₂) к бутину-2 показали [48], что даже при низких температурах (-75°) образуется исключительно пентаметилаллилкation (LII). Его образование может происходить либо за счет одного 1,3-сдвига метильной группы, либо за счет

двух последовательных 1,2-сдвигов.



Этот вопрос был решен при алкилировании бутина-2 под действием $(CD_3)_3CCl$; по распределению D-метки было показано, что образование аллил-катиона (LII) происходит за счет двух последовательных 1,2-сдвигов CH_3 -групп [48]. Таким образом, эта реакция является уникальным примером, в котором наблюдаются последовательно оба типа перегруппировок в ВК — сначала через двойную связь $((L)\rightarrow(LI))$ и затем к двойной связи $((LI)\rightarrow(LII))$. Этот пример показывает также, что, по-видимому, для ВК, так же как и для «обычных» карбкатионов, предпочтительны два последовательных 1,2-метильных сдвига вместо одной 1,3-миграции.

Довольно необычная перегруппировка обнаружена [49] при пропускании смеси бутина-2 и CO в «суперкислую» среду ($\text{FHSO}_3 - \text{SbF}_5$).



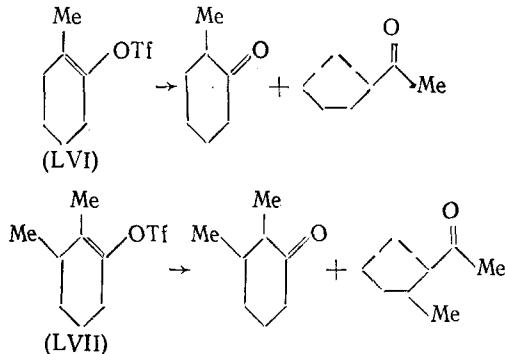
Среди продуктов реакции обнаружен (методом ЯМР ^1H) ацилий-катион (LV), который, как полагают авторы [49], мог образоваться за счет 1,2-сдвига CH_3 -группы через двойную связь. Необычность этой реакции заключается в том, что первоначально образующийся ВК (LIII) перегруппировывается в менее стабильный ВК (LIV), тогда как во всех описанных выше перегруппировках движущей силой является образование термодинамически более устойчивого ВК. Уместно отметить, что карбонилирование «обычных» карбкатионов всегда приводит к образованию термодинамически более стабильных изомеров [50]. Объясняя ход приведенной выше реакции, авторы [49] приписывают SbF_5 специфическую роль в комплексообразовании с алкинами, что, однако, кажется маловероятным.

3. Перегруппировки, связанные с изменением циклической системы алициклических молекул

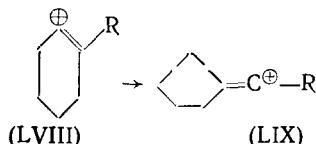
Перегруппировки циклических ВК характеризуются рядом особенностей, обусловленных прежде всего тем, что направление и степень перегруппировок определяется не только большей термодинамической стабильностью перегруппированного иона, но и строением (размером кольца) всей алициклической молекулы.

Сольволиз метилзамещенных циклогексенилтрифлатов (LVI) и (LVII) приводит к смеси примерно равных количеств перегруппирован-

ных и неперегруппированных продуктов [13].

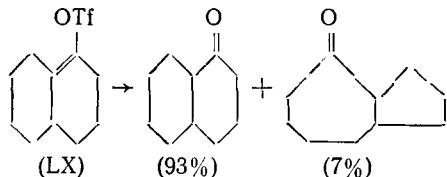


На первый взгляд эти результаты кажутся довольно странными, так как для ВК предпочтительной является линейная геометрия, и можно было ожидать полного перехода ВК (LVIII) в ВК (LIX):

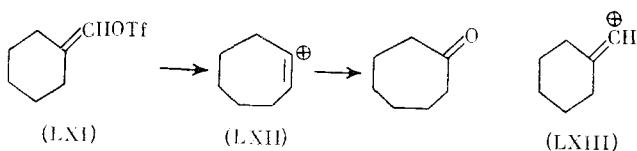


Однако этому переходу, по-видимому, препятствует возросшее напряжение метиленциклопентановой системы по сравнению с циклогексенильной. Возможно также, что производные циклогексанона образуются не через ВК, а за счет разрыва связи S—O [51].

Значительно меньшая степень перегруппировки наблюдается [13] при сольволизе бициклического винилтрифлата (LX)

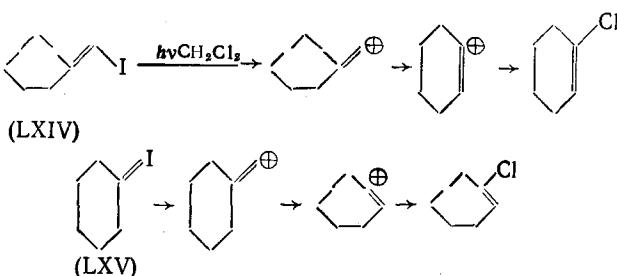


Описанные выше перегруппировки осуществляются только в системах, имеющих заместитель у β -атома углерода винильной группы. Для катионов (LVIII), $R=H$, перегруппировка практически не наблюдается, поскольку она приводила бы к образованию очень нестабильных первичных ВК типа (LIX), $R=H$, возникновение которых, как указывалось выше, маловероятно в условиях сольволиза. В соответствии с этими представлениями находятся данные по сольволизу винилтрифлата (LXI), при котором образуется 95% циклогептанона и 2,5% формилциклогексана.

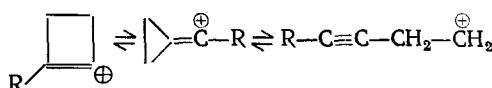


Циклогептанон образуется, вероятно, по схеме согласованной ионизации и алкильной миграции, приводящей к промежуточному образованию циклогептенильного ВК (LXII) [35]. Эти результаты говорят о том, что несмотря на предпочтительность линейной конфигурации для ВК, изогнутый вторичный ВК (LXII) стабильнее линейного первичного ВК (LXIII); отсюда ясно, насколько существенно влияет размер цикла ВКИ на направление и степень перегруппировки.

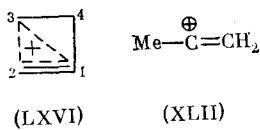
Сходные по направленности перегруппировки обнаружены при изучении фотохимических превращений винилгалогенидов, которые, как предполагают, протекают через стадию гетеролиза связи углерод — галоген с образованием ВК. Так, при фотолизе винилиодидов (LXIV) и (LXV) в хлористом метилене образуются значительные количества соответственно 1-хлорциклогексена и 1-хлорциклогептена; это, как считают авторы [52], происходит за счет перегруппировки через двойную связь первоначально возникающих первичных ВК во вторичные, которые далее отрывают хлоранион от молекулы растворителя.



Интересные примеры обратимых переходов ВКИ, протекающих как 1,2-сдвиги через связь, описаны в работах Ханака и сотр. [41, 51, 53], изучавших сольволиз циклобутенилонафлатов, бромметиленциклооптанов и производных бутин-3-ола-1. Оказалось, что состав полученных продуктов очень мало чувствителен к природе субстрата, что соответствует следующей схеме превращения крабкатионных интермедиатов:



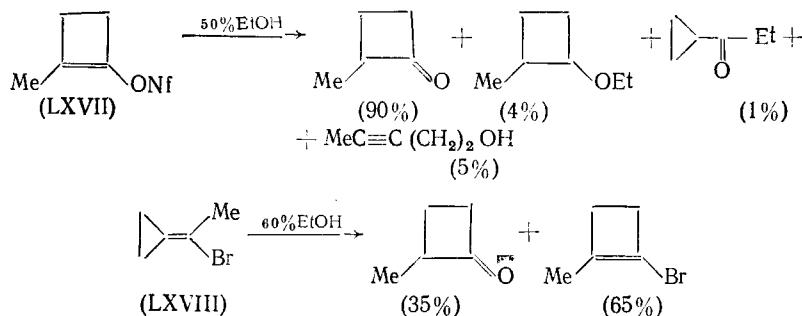
Если учесть, что для ВК предпочтительна линейная геометрия, то кажется довольно странным включение в эти превращения циклобутенилкатаиона, для которого подобная геометрия является невозможной. Однако авторы [51] предполагают, что в циклобутенил-катионе положительный заряд делокализован на C(2) и C(3) за счет перекрывания вакантной p -орбитали ВК с σ -связью C(2)—C(3).



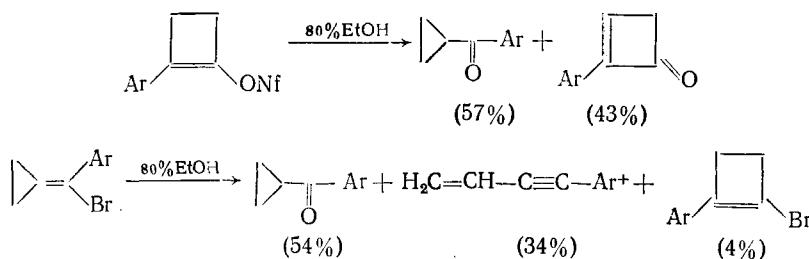
Возможность образования такой неклассической структуры (LXVI) подтверждена расчетами [51], показывающими, что ее стабильность сравнима со стабильностью линейного ВК (XLII). Направление и степень перегруппировок в рассматриваемых системах зависят от способности заместителя R стабилизировать положительный заряд. Так, един-

ственным продуктом сольволиза циклопропилиденметиленбромида в H_2O — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 : 1) был циклобутанон [53]. Этот же кетон оказался основным продуктом сольволиза циклобутенилнафлата [51]. На основании этих данных, а также расчетов авторы заключают, что циклобутенил-кацион более стабилен, чем циклопропилиденметилен-кацион.

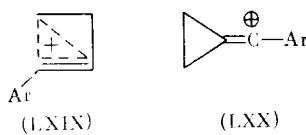
Следует отметить, что как в этих, так и в описанных выше примерах достаточно надежно доказан карбкатионный механизм для таких сольволитических реакций. Отсутствие процесса присоединения — элиминирования доказывается независимостью константы скорости сольволиза от pH среды; кроме того, для некоторых реакций в среде меченых растворителей не наблюдалось никакого включения изотопной метки. В некоторых случаях [51, 54] ионный механизм превращений был доказан введением в реакционную смесь солей с анионом, отличным от аниона уходящей группы. При этом были выделены как исходные, так и перегруппированные соединения, содержащие анион добавляемой соли; это указывает на то, что перегруппировки протекают через промежуточное образование ионных пар. Введение метильной группы во второе положение циклобутенильного кольца оказывает дополнительное стабилизирующее действие на образующийся циклобутенил-кацион, о чем свидетельствует значительное увеличение скорости сольволиза. Образование производных циклобутана в качестве основных продуктов при сольволизе 2-метилциклобутенилнафлата (LXVII) и бромэтилиденциклогептана (LXVIII), как считают авторы [41, 51], указывает на то, что 2-метилциклобутенил-кацион значительно стабильнее соответствующего циклопропилиденового ВК.



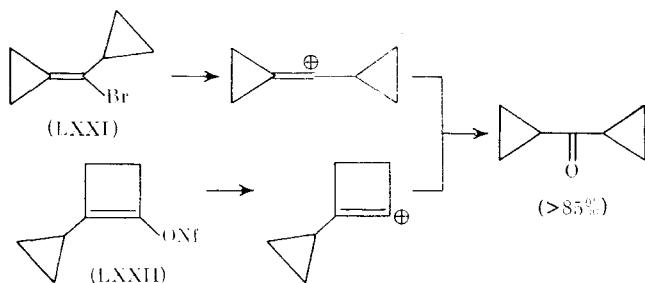
Введение в (LXVII) и (LXVIII) ароматического заместителя (фенильной или аниильной группы) вместо CH_3 -группы существенным образом изменяет состав образующихся продуктов — больше 50% смеси составляют производные циклопропана [51, 55].



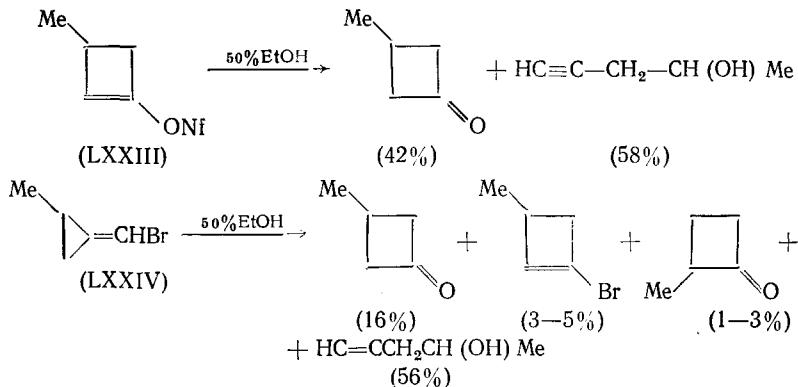
Таким образом, стабилизирующее влияние ароматического заместителя на циклобутенил-кацион (LXIX) очень незначительно.



На это указывают и константы скорости сольволиза 2-арилцилобутенилнонафлатов, которые мало увеличиваются по сравнению с константой скорости незамещенного производного. В случае же ВК (LXX) наблюдается существенная стабилизация под влиянием ароматического заместителя. Еще большим стабилизирующим влиянием на ВК типа (LXX) обладает циклопропановое кольцо. Это находит свое отражение в составе продуктов сольволиза циклопропилцилопропиленбромида (LXXI) [41] или 2-циклогексилцилобутенилнонафлата (LXXII) [51].



При сольволизе этих соединений в EtOH основным продуктом является дициклопропилкетон. Сольволиз 3-метилицлобутенилоната (LXXXIII) приводит к смеси 3-метилицлобутанона и пентин-1-ола-4 [51]. Производные цлобутана и тот же спирт выделены при сольволизе *E*- и *Z*-изомеров 2-метилицлопропилиденметилбромидов (LXXXIV) [56], причем оба изомера дают одинаковые смеси продуктов.



Таким образом, в данном случае 3-метилциклогексенил-катион более стабилен, чем 2-метилциклогексенил-катион.

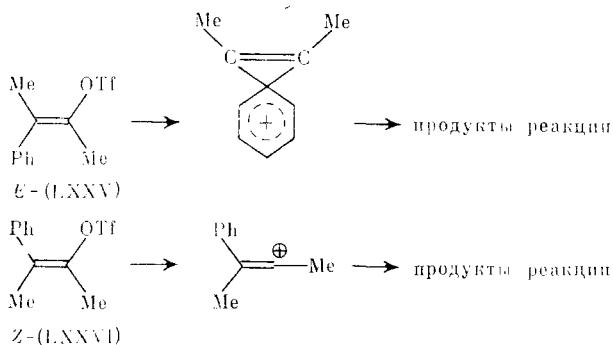
4. 1,2-Сдвиги арильных групп

Миграция арильных групп является наиболее детально изученной из перегруппировок ВКИ. Это вполне естественно, поскольку именно арилзамещенные ВК относятся к числу наиболее стабильных интермедиатов, и на таких моделях удобнее всего изучать особенности реакционной спо-

собности этих карбкатионных частиц. Обычным путем получения ВК такого типа является сольволиз различных арилвинильных соединений; изучение кинетики этой реакции и данных по составу образующихся продуктов позволило выяснить ряд закономерностей, относящихся к миграции арильных групп через двойную связь.

Одна из основных проблем при этом — вопрос о том, участвует ли мигрирующая группа в переходном состоянии гетеролиза или первоначальная ионизация приводит к неперегруппированному ВК. Очевидно, что в общем случае ответ на этот вопрос более всего будет зависеть от строения исходных веществ и, в частности, от их конфигурации. Очень детально это изучено [57, 58] на примере сольволиза *E*- и *Z*-изомеров 3-фенил-2-бутен-2-илтрифлатов (LXXV) и (LXXVI). При сольволизе в 60%-ном водном EtOH из *Z*-изомера образуется 33,5% 3-фенилбутанона-2 и 66,5% аллена, в то время как *E*-изомер дает 82% кетона и только 18% аллена; при этом скорость сольволиза для *E*-изомера в 20 раз выше, чем для *Z*-изомера.

Сольволиз этих соединений в абсолютном ТФЭ позволил установить зависимость направления реакции от стереохимии исходных соединений. Для объяснения различных скоростей реакций, отличия образующихся продуктов и их стереохимии (при сольволизе в ТФЭ получаются в обоих случаях *E*-изомеры) было высказано предположение [57], что *E*-изомер реагирует преимущественно, если не исключительно, с участием β -фенильной группы и образованием мостикового этилиденфенониевого иона в качестве интермедиата. Из *Z*-изомера первоначально образуется линейный ВК, который при элиминировании протона дает значительное количество аллена. Получение *транс*-аддукта при сольволизе *E*-изомера в ТФЭ подтверждает образование мостикового интермедиата в ходе сольволиза, а в случае *Z*-изомера, как считают авторы [57], ВК образует ионную пару с уходящей группой, что и приводит к *транс*-аддукту при реакции с растворителем.

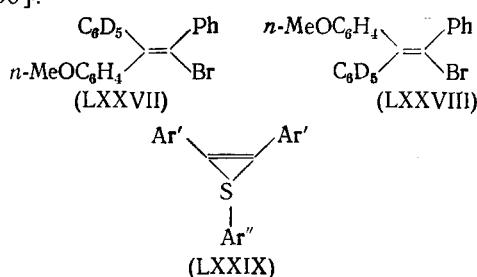


Такая схема превращений была также подтверждена при изучении реакций с изотопно-меченными соединениями (α - и β -CD₃-группы). При этом из *E*-изомера образуются соединения с практически полным перераспределением D-метки, что и следовало ожидать при возникновении промежуточного мостикового карбениевого иона, в то время как при реакции с *Z*-изомером степень перераспределения метки значительно ниже.

Дальнейшее подтверждение предложенной схемы получено при изучении β -изотопного эффекта (α -CD₃-группа). При этом оказалось, что β -эффект в *Z*-изомере очень большой ($k_H/k_D = 1,47$), а для *E*-изомера — меньший ($k_H/k_D = 1,16$). Это показывает, что из *Z*-изомера образуется

линейный ВК с положительным зарядом на α -С-атоме, а в случае E -изомера положительный заряд ВКИ в значительной степени делокализован на фенильном ядре, что и приводит к низкому значению изотопного эффекта. Этот пример наглядно показывает, что в зависимости от конфигурации арилвинильных соединений они могут реагировать с участием или без участия β -фенильной группы.

При переходе от α -алкил- к α -арилвинильным системам существенное влияние на направление реакции оказывает стабилизирующее действие α -арильной группы на возникающий винил-катионоидный центр; это приводит к осуществлению реакций в таких системах через открытые линейные ВК без участия β -арильных групп. Так, кинетика, стереохимия и степень перегруппировки в реакциях винилбромидов (LXXVII) и (LXXVIII) ясно показывают, что β -арильные группы не участвуют в гетеролизе связей [59].



Аналогично линейные ВК образуются из α -анизилзамещенных систем [60]. Многочисленные данные по сольволизу β -арилмеркаптовинилпроизводных показывают, что гетеролиз связей в них происходит с участием β -заместителей и промежуточным образованием тиирениевых ионов типа (LXXIX) [61].

Степень перегруппировки, обусловленной 1,2-сдвигом арильных групп через двойную связь, зависит от многих факторов: строения исходного винильного соединения, способа генерирования ВК, используемых растворителей и природы мигрирующей группы.

Наиболее существенными для протекания перегруппировок свойствами растворителей являются их нуклеофильность и ионизирующая сила. Предполагается [60], что в растворителях с большей диэлектрической проницаемостью увеличивается стабильность и время жизни карбкатионов. В растворителях с высокой нуклеофильностью увеличиваются скорости реакции карбкатионов с растворителем и соответственно снижается выход продуктов перегруппировки. Для всех изученных миграций арильных групп лучшим растворителем, содействующим перегруппировкам, оказался ТФЭ, обладающий большой ионизирующей силой и низкой нуклеофильностью. В 60%-ном EtOH, имеющем более высокие значения диэлектрической проницаемости и нуклеофильности, выход продуктов перегруппировки значительно ниже. Промежуточное место между этими растворителями занимает AcOH. Все остальные факторы, влияющие на степень перегруппировки, в той или иной степени связаны между собой. Но, конечно, определяющими факторами являются строение и стереохимия исходного винильного производного, поскольку от них зависит легкость образования ВКИ при сольволизе, его стабильность, а следовательно, и склонность к перегруппировкам или реакциям с растворителем.

Одни и те же ВКИ могут возникать при различных реакциях — при сольволизе арилвинилбромидов, арилвинилтрифлатов и при взаимодействии арилвинилтриазенов с кислотами. Сравнительные исследования

[62, 63] показывают, что в некоторых случаях степень перегруппировки существенно зависит от источника ВКИ. Так, например, сольволиз трифлата $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{C}(\text{OTf})\text{Me}$ в 80%-ном EtOH приводит к образованию продуктов перегруппировки, в то время как трифлат $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{CHOTf}$ сольволизируется очень медленно, и при этом продукты перегруппировки не образуются [30]. Формально те же ВК могут быть генерированы по реакции арилвинилтриазенов (LXXX) с кислотой; сводка данных по этим реакциям приведена ниже [62, 63] (схема 1).

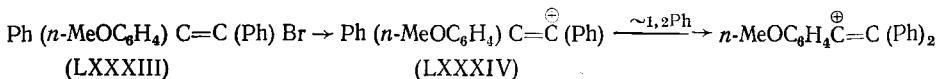
| | R^1 | $\text{N}=\text{NNHPh}$ | $\xrightarrow{\text{H}^+}$ | R^1 | R^2 | \rightarrow | R^1 | R^2 | $\xrightarrow{\text{H}^+}$ | R^1 | R^2 |
|----|--|-------------------------|----------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|----------------------------|--------------|--------------|
| | | (LXXX) | | (LXXXI) | (LXXXII) | | (LXXXI) | (LXXXII) | | продукты, % | продукты, % |
| a) | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ | | | 100 | | | | | | 0 | |
| b) | $\text{R}^1 = n\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$ | | | 80 | | | | | | 20 | |
| c) | $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ | | | 5 | | | | | | 86 | |
| d) | $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ | | | 0 | | | | | | 90 | |
| e) | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ | | | 68 | | | | | | 38 | |

Степень перегруппировки в симметрично замещенных триазенах (LXXXa, д) определяли [64] с использованием соединений меченых ^{13}C - или ^{14}C по винильным атомам углерода. Из приведенных данных видно, что ВК (LXXXIb), генерированный как сольволизом трифлата, так и реакцией триазена с кислотой, практически нацело перегруппировывается в ВК (LXXXIb). В отличие от этих результатов, ВК (LXXXIg), образующийся при реакции триазена, также перегруппировывается полностью, в то время как при сольволизе трифлата не было обнаружено продуктов перегруппировки. Такое различие в ходе реакции, по-видимому, объясняется невозможностью образования первичного ВКИ (LXXXIg) в условиях реакции сольволиза, в результате чего сольволиз протекает по механизму элиминирования — присоединения.

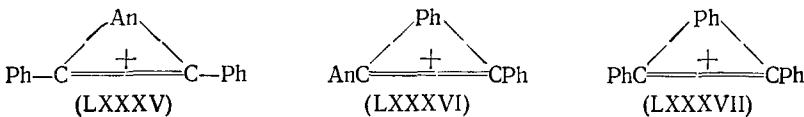
Другие примеры, свидетельствующие о зависимости степени перегруппировки от способа генерации ВК, получены при изучении вырожденных перегруппировок в ВК (LXXXIa, д) (на системах с меченными винильными атомами углерода). При взаимодействии триазена (LXXXd) с AcOH , образуется 38% перегруппированного ацетата. Реакция трианизилвинилбромида с AcOAg в AcOH приводит к образованию 20% продуктов перегруппировки [64], т. е. выход перегруппированных продуктов уменьшается. В отличие от этого триазен (LXXXa) не дает продуктов перегруппировки, а сольволиз трифенилвинилтрифлата в AcOH [65] или взаимодействие трифенилвинилбромида с AcOAg в AcOH [67] приводят к образованию 7% продуктов перегруппировки, т. е. в сольволитических условиях наблюдается большая степень перегруппировки. Эти результаты объясняются различной степенью участия ионных пар в реакциях; если в первом случае (трианизилвинил-катион) перегруппировка происходит на стадии образования ВКИ, то образование перегруппированных продуктов в процессе сольволиза трифенилвинильных соединений происходит на стадии образования ионных пар.

Имеющиеся данные по сольволизу различных триарилвинильных соединений [60] позволяют рассмотреть вопрос об относительной мигрирующей способности [23] арильных групп, в частности фенильной и анилинной, при перегруппировках через двойную связь. В этом отношении одним из наиболее интересных примеров является сольволиз 2-анизил-1,2-дифенилвинилбромидов (LXXXIII), так как в возникающем ВК (LXXXIV) возможен 1,2-сдвиг фенильной группы, и вырожденная пе-

регруппировка, связанная с миграцией анильной группы (степень перегруппировки определена при сольволизе 2-аниил-2-пентадецилбромо-1-фенилвинилбромидов) [67].

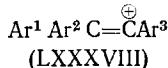


Мигрирующая способность аниильной группы по отношению к фенильной, определенная на основании конкурирующих миграций в ВК (LXXXIV), оказалась равной 76 для 60%-ного EtOH и 120 для AcOH. Эти данные показывают различие в энергиях переходных состояний для двух перегруппировок, так как энергии основного состояния одинаковы. Таким образом, возникновение в переходном состоянии мостиковых структур типа (LXXXV) с аниильной группой предпочтительнее структур типа (LXXXVI).

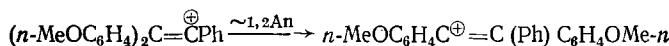


Об этом же свидетельствует и сравнение описанного 1,2-сдвига аниильной группы с 1,2-сдвигом фенильной группы при сольволизе трифенилвинилтрифлата. Показано [60], что мигрирующая способность аниильной группы в AcOH в 82 раза больше, чем фенильной, т. е. и в этом случае аниильная группа в переходном состоянии (LXXXV) лучше стабилизирует положительный заряд по сравнению с фенильной группой в (LXXXVII). На степень и направление 1,2-сдвигов арильных групп существенное влияние оказывают также группы, которые не участвуют в миграции, но непосредственно связаны с атомом, от которого уходит мигрирующая группа, и с атомом, к которому она присоединяется. При этом наиболее существенным является более сильное стабилизирующее влияние аниильной группы, по сравнению с фенильной, на карбкатионный центр.

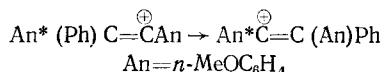
Для всех изученных комбинаций замещения винильных атомов фенильными или аниэтильными группами в сольволизе триарилвинилпроизводных найдено, что степень миграции к α -фенилзамещенному центру ($\text{Ar}^3 = \text{Ph}$) в ВК типа (LXXXVIII) больше, чем к α -аниэтилзамещенному центру ($\text{Ar}^3 = n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$).



С другой стороны, перегруппировки α -анизилзамещенного ВК с образованием α -фенилзамещенного ВК не наблюдались. Также предпочтительными по сравнению с соответствующими вырожденными перегруппировками являются перегруппировки ВК с Ar^1 или $\text{Ar}^2 = n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, приводящие к образованию ВК, в которых один из заместителей является фенилом. Из рассмотренных примеров следует, что наиболее предпочтительным является превращение:



С другой стороны, вырожденная миграция фенильной группы между двумя аниэтилзамещенными центрами является наименее выгодной.



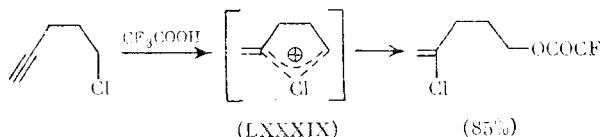
Сравнение относительной мигрирующей способности фенильной и аниильной групп для 1,2-мigrations в ненасыщенных и насыщенных системах [23] показывает, что в обоих случаях аниильная группа мигрирует заметно легче. Единственное исключение найдено в случае дезаминирования 1,2,2-триарилэтиламинов [68], где обнаружена меньшая степень миграции β -аниильной группы по сравнению с β -фенильной. В аналогичных превращениях фенилтриазенов при реакциях с кислотами обнаружена, как обычно, большая относительная мигрирующая способность аниильной группы.

IV. СДВИГИ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ В ВИНИЛ-КАТИОНАХ

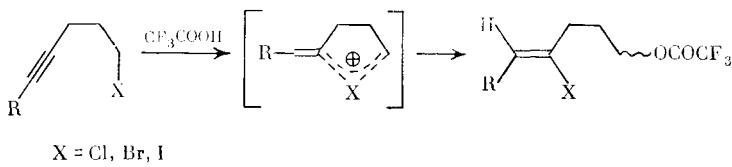
Имеется весьма ограниченное число примеров таких превращений в ВКИ и, по-видимому, так же как в случае «обычных» карбкатионов [69], сдвиги высших порядков не являются характерными для ВКИ. Так, в частности, ранее было отмечено, что вместо 1,3-сдвига осуществляются две последовательные 1,2-миграции метильной группы [48] в ВК (L). В зависимости от природы мигрирующей группы все описанные примеры сдвигов высших порядков можно разделить на две группы: 1) сдвиги галогена и 2) сдвиги гидрид-иона.

1. Сдвиги галогена

Впервые необычную перегруппировку с 1,4-сдвигом хлора в ВК обнаружили Петерсон и сотр. [70, 71]. При взаимодействии 5-хлорпентина с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ они получили трифторацетат 2-хлорпентен-4-ола. Он образуется, по-видимому, по схеме, включающей синхронное протонирование тройной связи и сдвиг галогена через промежуточное состояние типа хлорониевого иона (LXXXIX), с последующей атакой $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

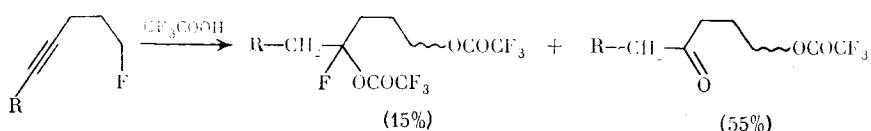


Интересно отметить, что в отличие от ацетиленового производного 5-хлорпентен дает всего 0,6% продукта с миграцией хлора. Это может быть объяснено различной степенью образования хлорониевых ионов. Позже было показано [72], что и при взаимодействии других аналогично построенных галогенсодержащих ацетиленовых производных (5-бром- и 5-иодпентины, 6-хлор- и 6-иодгексин-2) с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ происходит 1,4-сдвиг атома галогена



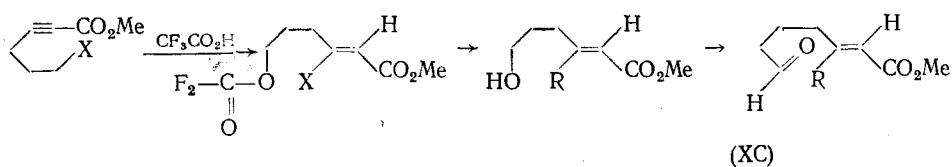
Далее было обнаружено [72], что при взаимодействии γ -фторалкинов с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ наряду с неперегруппированными продуктами образуется 15% бис-аддукта, соответствующего довольно необычному 1,4-сдвигу

фтора в ВК (подобных сдвигов не наблюдали в химии «обычных» карбониевых ионов)



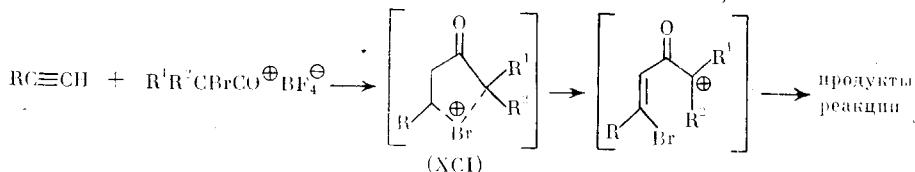
Строение полученных продуктов указывает на то, что осуществляется исключительное *транс*-присоединение протона и галогена по тройной связи [72].

Это стереоспецифическое протекание перегруппировки использовано в [73] для получения альдегида (ХС), полу продукта для синтеза ювенильного гормона.



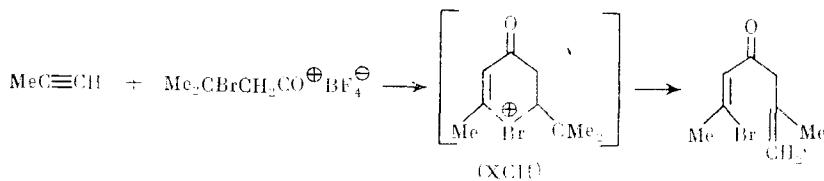
При этом оказалось, что в метиловом эфире 6-иодгексин-2-овой кислоты 1,4-сдвиг иода происходит количественно при кипячении (50 ч) с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. В отличие от него 6-хлорпроизводное перегруппировывается значительно медленнее, и после 8 дней нагревания реакционной смеси при 130° было выделено 30% перегруппированного эфира и 60—65% исходного. Таким образом, эфиры ацетиленкарбоновых кислот перегруппировываются со значительно меньшими скоростями, чем описанные выше алкилацетилены, что, вероятно, связано с дезактивирующим эффектом карбометоксильной группы.

Миграция атома брома обнаружена также при ацилировании алкинов бромацилий-катионидными реагентами [74, 75]. В данном случае реакция, очевидно, осуществляется как сопряженное *цис*-присоединение ацилий-катаиона и галоген-аниона по тройной связи. Особенность реакции заключается в том, что источником бром-аниона является ацильный остаток, а конечный результат процесса — 1,4-сдвиг атома брома. Строение конечных продуктов заставляет предполагать, что в ходе этих реакций, по-видимому, возникает интермедиат типа пятичлененного иона бромония (ХСI), раскрытие цикла которого и приводит к образованию β -бромвинилкетонов с Z-конфигурацией двойной связи.



Взаимодействие алкинов с β -бромизовалероилтетрафторборатом также приводит к образованию β -бромвинилкетонов [76]. По-видимому, в данном случае в качестве интермедиата образуется шестичленный бро-

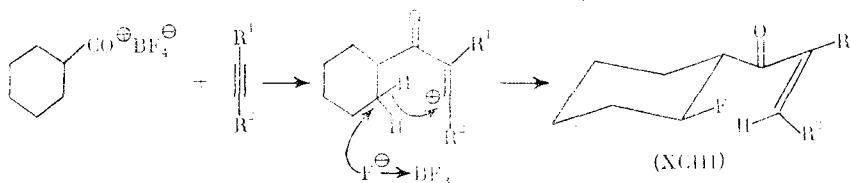
мониевый ион (XCI):



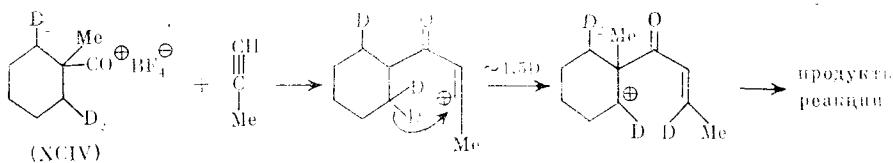
2. Сдвиги гидрид-иона

Гидридные сдвиги высших порядков — довольно редкое явление в хорошо изученной химии «обычных» карбкатионов, исключением являются *транс*-аннулярные реакции в циклах среднего размера [69]. Прямые и количественные данные по осуществлению 1,3-, 1,4- и 1,5-гидридных сдвигов имеются лишь для 2,4-диметил-2-пентил-, 2,5-диметил-2-гексил- и 2,6-диметил-2-гептил-катионов [77]. При этом интересно отметить, что наименьшая энергия активации (25—29 кДж/моль) требуется для осуществления 1,5-гидридного сдвига. В связи с этим несомненный интерес представляет обнаруженная недавно новая реакция внутримолекулярного 1,5-гидридного сдвига для ВКИ.

При ацилировании алкинов циклогексаноилтетрафторборатом [78] в качестве основных продуктов реакции получены фторкетоны типа (XCIII).



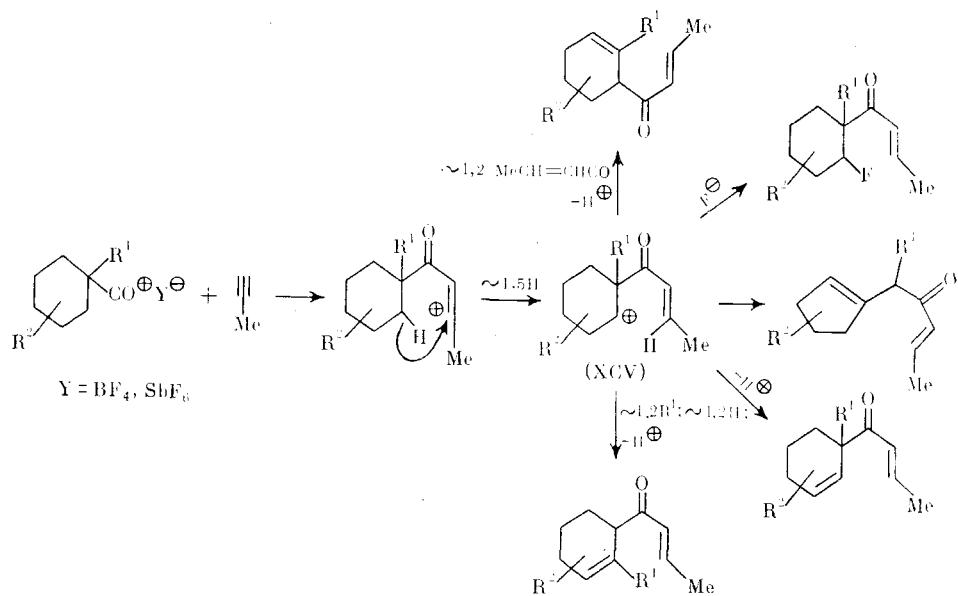
Строение этих соединений (*E*-конфигурация двойной связи) позволило предположить, что они образуются путем внутримолекулярного 1,5-гидридного сдвига. Для доказательства этого предположения авторы работы [79] в качестве ацилирующего реагента использовали 1-метил-2,2,6,6-тетрадейтероциклогексаноилтетрафторборат (XCIV).



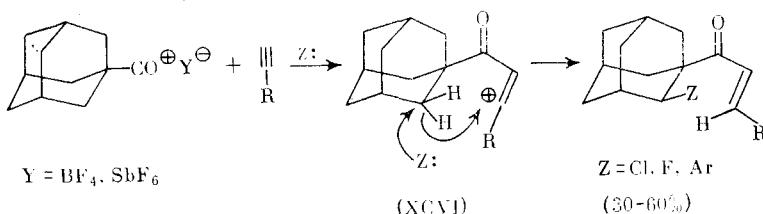
Тщательное изучение ЯМР ¹Н и масс-спектров продуктов реакции показало, что у β-атома углерода боковой цепи содержится только атом дейтерия (>95%), и, следовательно, они образуются исключительно путем внутримолекулярного 1,5-гидридного сдвига. Интересно отметить, что в этом превращении не участвуют атомы водорода σ-C—H-связи CH₃-группы циклогексанового кольца; это показано также экспериментом, в котором протоны метильной группы заменены на дейтерий.

Дальнейшее изучение ацилирования алкинов показало [81—84], что обнаруженный 1,5-гидридный сдвиг является общим процессом в этих

реакциях при использовании циклоалифатических солей ацилия в качестве ацилирующих агентов. Найдено, что такое превращение наиболее легко осуществляется при экваториальном расположении карбонильной группы в циклогексановом кольце исходного реагента. Непосредственным результатом рассматриваемого 1,5-гидридного сдвига является образование циклоалифатического карбкатиона (XCV); природа конечных продуктов реакции определяется конкретными особенностями строения и стереохимии циклического остатка, а также характером нуклеофилов, присутствующих в среде. В общем виде перечень наблюдавшихся при этом процессов дан на схеме:



Особенно эффективно осуществляется 1,5-гидридный сдвиг при ацилировании алкинов солями ацилия из 1-адамантанкарбоновой кислоты [81—84], поскольку в этом случае в промежуточно возникающем ВК (XCVI) имеется шесть эквивалентных σ-C—H-связей при β-атомах углерода.

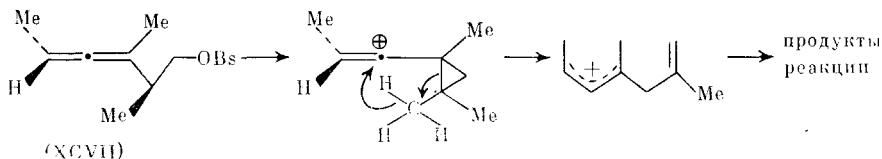


Легко видеть, что во всех случаях итогом реакции является введение функции в циклоалифатический остаток. Препартивную полезность этих превращений удалось показать на примере получения ряда труднодоступных 1,2-дизамещенных адамантанов.

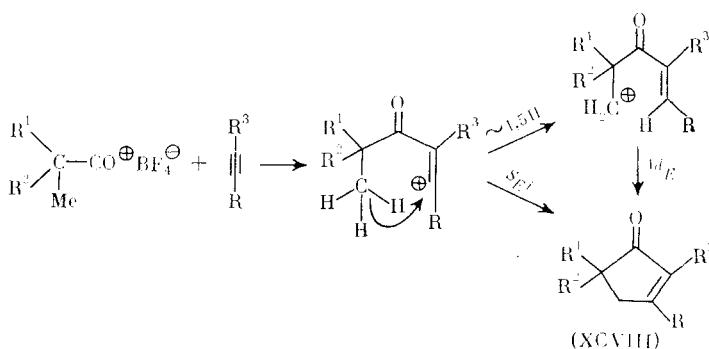
Лишь в описанных выше примерах 1,5-гидридного сдвига такого рода превращения в ВКИ строго доказаны. Во всех других случаях осуществление гидридных сдвигов высших порядков является одним из предполагаемых путей превращений ВК в конечные продукты реакции. Так, например, при протонировании разветвленных алкилацетиленов [25] в

суперкислых средах авторы не исключают возможности 1,5-гидридного сдвига в образующихся ВК, хотя имеются и другие возможные пути превращений.

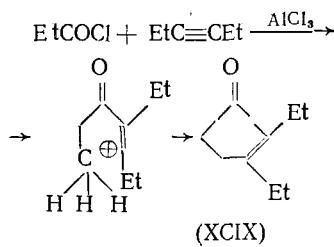
Осуществление 1,4-гидридного сдвига предполагалось [85] для объяснения путей образования ионатриенов при сольволизе 2,2,3- trimетил-3,4-гексадиенилбромобензольсульфонатов (XCVII):



В отличие от описанного выше ацилирования алкинов циклоалифатическими солями ацилия аналогичные реакции с катионоидными реагентами из разветвленных кислот алифатического ряда приводят к алкилзамещенным циклопентенонам (XCVIII) [86]. Они образуются путем атаки β -CH-связи ацилирующего агента катионоидным центром, причем замыкание цикла осуществляется либо по схеме прямого электрофильного замещения ($S_{E}i$), либо через стадию 1,5-гидридного сдвига с последующей Ade_{π} -циклизацией:



По-видимому, по аналогичной схеме образуется (в небольших количествах) 2,3-диэтилцикlopентен-2-он (XCIX) при ацилировании гексина-3 пропионилхлоридом [87]:



* * *

Рассмотренные выше данные показывают, что для ВК секстетные перегруппировки являются столь же характерными, как и для карбкатионов других типов. К настоящему времени закономерности перегруппировок ВК систематически изучены лишь для 1,2-мigrations арильных групп.

В большинстве отдельных случаев результатом исследования является лишь установление факта реализации перегруппировки и выяснение общих структурных предпосылок, обуславливающих ее возможность. Пока еще отсутствуют экспериментальные данные, относящиеся к количественной характеристике перегруппировок в ряду ВК. Вместе с тем уже имеющиеся результаты показывают, что рассматриваемые превращения ВК представляют не только теоретический интерес, но и могут использоваться в синтетических целях. Примером подобного рода полезных синтетических процессов являются циклизация (образование циклопентенонов), 1,4-сдвиг галогена в ряду ω -галогеналкинов, 1,5-гидридные сдвиги при ацилировании алкинов и, наконец, генерирование аллил-катионов из алкинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Siehl H. U., Carnahan J. C., Eckes L., Hanack M. Angew. Chem. Int. Ed., 1974, v. 13, p. 675.
2. Abram T. S., Walls W. E. Chem. Commun., 1974, p. 857.
3. Capozzi G., Lucchi O., Modena G. Ibid., 1975, p. 248.
4. Masamune S., Sakai M., Morio K. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 784.
5. Schmid G. H., Garratt D. G. Electrophilic Addition to Carbon—Carbon Double Bonds, in: The Chemistry of Double Bonded Functional Groups. Ed. Patai S., Chichester: Wiley, 1977, p. 726.
6. Molecular Rearrangements, Ed. de Mayo P. N. Y.—London: Intersci., v. 1—2, 1967.
7. Carbonium Ions, v. 1—5. Ed. Olah G. A., Schleyer P. v. R., N. Y.: Intersci., 1968—1976.
8. Шубин В. Г. В кн.: Современные проблемы химии карбониевых ионов. Новосибирск: Наука, 1975, с. 179.
9. Sustman R., Williams J. E., Dewar M. J. S., Allen L. C., Schleyer P. v. R. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5350.
10. Hopkinson A. C., Yates K., Csizmadia J. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3835.
11. Lathan W. A., Hehre W. J., Pople J. A. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 808.
12. Radom L., Hariharan P. C., Pople J. A., Schleyer P. v. R. Ibid., 1973, v. 95, p. 6531.
13. Pfeifer W. D., Bahn C. A., Schleyer P. v. R., Bocher S., Harding C. E., Hummel K., Hanack M., Stang P. J. Ibid., 1971, v. 93, p. 1513.
14. Lamparter E., Hanack M. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 3789.
15. Hargrove R. J., Stang P. J. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 37.
16. Hanack M. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 209.
17. Modena G., Tonellato U. Adv. Phys. Org. Chem., 1971, v. 9, p. 185.
18. Stang P. J. Phys. Org. Chem., 1973, v. 10, p. 276.
19. Hanack M. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 364.
20. Subramanian L. R., Hanack M. J. Chem. Educ., 1975, v. 52, p. 80.
21. Rappoport Z. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 265.
22. Stang P. J. Ibid., 1978, v. 11, p. 107.
23. Hanack M. Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 333.
24. Sauders M., Hagen E. L., Rosenfeld J. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6882.
25. Olah G. A., Mayr H. Ibid., 1976, v. 98, p. 7333.
26. Jackel K. P., Hanack M. Lieb. Ann. Chem., 1975, S. 2305.
27. Jackel K. P., Hanack M. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 199.
28. Jackel K. P., Hanack M. Tetrahedron Letters, 1974, p. 1637.
29. Martinez A. G., Hanack M., Summerville R. H., Schleyer P. v. R., Stang P. J. Angew. Chem. Int. Ed., 1970, v. 9, p. 302.
30. Imhoff M. A., Summerville R. H., Schleyer P. v. R., Martinez A. G., Hanack M., Deuber T. E., Stang P. J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3802.
31. Де Ла Мар П., Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968.
32. Griesbaum K., Rehman Z. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1416.
33. Martens H., Janssens F., Hoornaert G. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 177.
34. Pfeifer W. D., Bahn C. A., Schleyer P. v. R., Bocher S., Harding C. E., Hummel K., Hanack M., Stang P. J. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1513.
35. Stang P. J., Deuber T. Tetrahedron Letters, 1977, p. 563.
36. Stettler H., Goebel P. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 1039.
37. Bott K. Chem. Commun., 1969, p. 1349.
38. Kelsey D. R., Bergman R. G. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 228.
39. Sherrod S. A., Bergman R. G. Ibid., 1971, v. 93, p. 1925.
40. Kelsey D. R., Bergman R. G. Ibid., 1971, v. 93, p. 1941.
41. Hanack M., Bossler T., Eymann W., Heyd W. E., Kopp R. Ibid., 1974, v. 96, p. 6686.

42. Lee C. C., Ko E. C. F. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2132.
43. Jackel K. P., Hanack M. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 199.
44. Eckes L., Subramanian L. R., Hanack M. Tetrahedron Letters, 1973, p. 1967.
45. Jackel K. P., Hanack M. Ibid., 1974, p. 1637.
46. Sasaki T., Eguchi S., Toru T. Chem. Commun., 1968, p. 780.
47. Bott K. Tetrahedron Letters, 1969, p. 1747.
48. Capozzi G., Lucchini V., Marcuzzi F., Melloni G. Ibid., 1976, p. 717.
49. Hogeveen H., Roobek C. F. Ibid., 1971, p. 3343.
50. Yoshimura M., Nojima M., Tokura N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2164.
51. Hanack M., Carnahan E. J., Krowcynski A., Shoberth W., Subramanian L. R., Subramanian K. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 100.
52. McNealy S. A., Kropp P. J. Ibid., 1976, v. 98, p. 4319.
53. Bossler T., Hanack M. Tetrahedron Letters, 1971, p. 2171.
54. Subramanian L. R., Hanack M. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 174.
55. Salaun J., Hanack M. Ibid., 1975, v. 40, p. 1994.
56. Hammen G., Bossler T., Hanack M. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1676.
57. Stang P. J., Dueber T. E. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2683.
58. Stang P. J., Dueber T. E. Ibid., 1973, v. 95, p. 2686.
59. Rappoport Z., Houminer Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1506.
60. Houminer Y., Noy E., Rapport Z. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5632.
61. Capozzi G., Melloni G., Modena G. J. Chem. Soc. (C), 1971, p. 3018.
62. Jones W. M., Miller F. M. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1960.
63. Lee C. C., Ko E. C. F. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 3041.
64. Oka M., Lee C. C. Ibid., 1975, v. 53, p. 320.
65. Lee C. C., Cessna A. J., Davis B. A., Oka M. Ibid., 1974, v. 52, p. 2679.
66. Rummens F. H. A., Green R. D., Cessna A. J., Oka M., Lee C. C. Ibid., 1975, v. 53, p. 314.
67. Rappoport Z., Noy E., Houminer Y. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2238.
68. Bonner W. A., Putkey T. A. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2348.
69. Fry J. L., Karabatsos G. J. In: Carbonium Ions. v. 2, N. Y.: Wiley — Intersci., 1970, p. 521.
70. Peterson P. E., Duddey J. E. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2865.
71. Peterson P. E., Duddey J. E. Ibid., 1966, v. 88, p. 4990.
72. Peterson P. E., Bopp R. J., Ajo M. M. Ibid., 1970, v. 92, p. 2834.
73. Bryson T. A. Tetrahedron Letters, 1973, p. 4923.
74. Хуришдян С. А., Щеголев А. А., Смит В. А., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1203.
75. Хуришдян С. А., Щеголев А. А., Смит В. А., Кучеров В. Ф. Там же, 1978, с. 1077.
76. Хуришдян С. А., Щеголев А. А., Смит В. А., Кучеров В. Ф., Родионов А. П. Там же, 1978, с. 1559.
77. Saunders M., Stoiko J. J. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 252.
78. Schegolev A. A., Smit W. A., Caple R., Kuchnerov V. F. Ibid., 1975, v. 97, p. 6604.
79. Канищев М. И., Щеголев А. А., Смит В. А., Кепл Р. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 714.
80. Канищев М. И., Смит В. А., Щеголев А. А., Кепл Р. Там же, 1978, с. 243.
81. Kanischev M. I., Smit W. A., Schegolev A. A., Caple R. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1421.
82. Канищев М. И., Смит В. А., Щеголев А. А., Кепл Р. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 511.
83. Канищев М. И., Смит В. А., Щеголев А. А., Кепл Р. Там же, 1977, с. 2175.
84. Канищев М. И., Щеголев А. А., Смит В. А., Родионов А. П., Кепл Р. Там же, 1979, с. 835.
85. Bly R. S., Kooch S. U. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3299.
86. Schegolev A. A., Smit W. A., Roitburd G. V., Kuchnerov V. F. Tetrahedron Letters, 1974, p. 3373.
87. Martin G., Rabiller C., Mabon G. Ibid., 1970, p. 3131.

Институт органической химии АН СССР
им. Н. Д. Зелинского, Москва