

Алкинилкарбениевые и родственные непредельные катионы

С.М.Лукьянов, А.В.Коблик, Л.А.Мурадян

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета
344104 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863) 228–5667

Обобщены и систематизированы литературные сведения о карбениевых ионах, содержащих $C\equiv C$ -связь, как непосредственно сопряженную с карбениевым центром, так и отдаленную от него. В качестве гетероаналогов алкинилкарбениевых ионов рассмотрены также аммониевые, diaзониевые, иминиевые, фосфониевые и иодониевые катионы, содержащие алкильные группы.
Библиография — 283 ссылки.

Оглавление

I. Введение	899
II. Алкинилкарбокатионы в превращениях ацетиленовых производных	900
III. Спектральные исследования алкинилкарбокатионов	904
IV. Квантово-химические расчеты	906
V. Синтетическое применение алкинилкарбокатионов	907
VI. Алкинилкарбокатионы с отдаленной тройной связью	930
VII. Гетероаналоги алкинилкарбокатионов	934

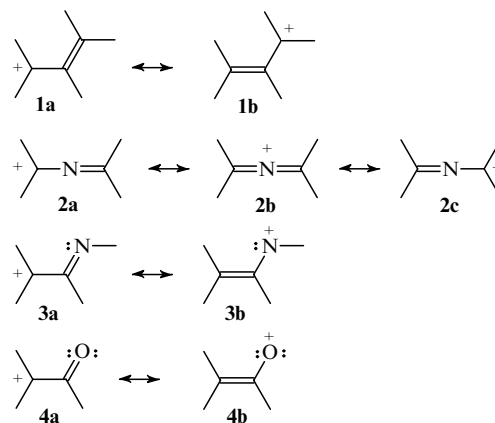
I. Введение

Химия непредельных карбениевых ионов постоянно привлекает внимание исследователей. Диапазон объектов, содержащих непредельные карбениевые ионы, весьма широк: от устойчивых солей, используемых в качестве реагентов с уникальными свойствами, до крайне реакционноспособных интермедиатов, сравнимых по стабильности с метилкатионом.

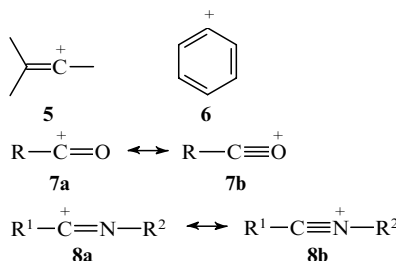
Известно много разновидностей непредельных карбокатионов, но тем не менее, все они могут быть отнесены к двум основным типам: 1) катионам с трехкоординированным карбениевым центром (тризамещенные ионы) и 2) катионам с двухкоординированным карбениевым центром (дизамещенные ионы). В катионах первого типа кратная связь находится в α -положении к положительно заряженному атому (или же на большем от него удалении по цепи), тогда

как в катионах второго типа карбениевым центром является один из атомов кратной связи.

К первому типу непредельных карбокатионов относятся аллильные катионы **1**,^{1–7} в том числе функционально замещенные,^{8,9} а также их гетероаналоги — 2-азааллильные (2),^{10–15} иминокарбениевые (3)^{16,17} и α -оксокарбениевые (4) ионы.^{17–21}



Ко второму типу относятся винильные (5)^{22–27} и фенильные (6) катионы,^{17,26–29} а также ацилиевые (7)^{2,26,30} и нитрильные (8) катионы.^{26,31,32}



С.М.Лукьянов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела химии гетероциклических соединений НИИФОХ РГУ. Телефон: (863)228–0894, e-mail: bell@ipoc.rnd.runnet.ru

Область научных интересов: электрофильные реакции карбонильных соединений, химия гетерокарбениевых ионов, молекулярные перегруппировки, механизмы образования гетероциклов.

А.В.Коблик. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же отдела. Телефон: (863)228–0894.

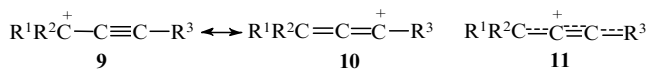
Область научных интересов: химия кислородсодержащих гетероциклов, непредельные карбокатионы, нуклеофильное замещение в гетероароматическом ряду.

Л.А.Мурадян. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же отдела. Телефон: (863)228–0894.

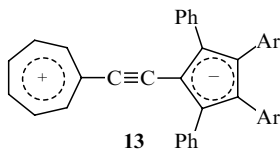
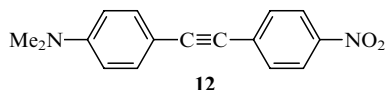
Область научных интересов: химия кислородсодержащих гетероциклов, непредельные карбокатионы.

Дата поступления 12 января 1998 г.

Особое место среди непредельных карбокатионов занимают частицы, возникающие при создании карбениевого центра рядом с тройной углерод-углеродной связью. Они могут быть отнесены к обоим названным выше типам, поскольку в одних случаях эти частицы ведут себя как дестабилизированные (по сравнению с винилдиметил- и даже диметилэтилкарбением) третичные катионы (алкинилкарбениевые ионы **9**),¹⁷ в других случаях — как стабилизированные сопряжением винильные ионы (алленильные ионы **10**).²³



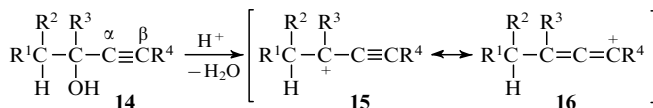
На самом деле, очевидно, имеет место существенная делокализация заряда в трехуглеродной цепочке. Степень делокализации и, следовательно, строение и поведение катионов **11** зависят от природы заместителей R^1 , R^2 , R^3 и реакционной среды. Изучению таких катионов посвящены многочисленные исследования, результаты которых еще не обобщались. Стабилизированные формы **10** обсуждаются в обзорах^{22, 23, 26, 33}, посвященных винилкатионам. Однако, на наш взгляд, правильнее рассматривать их как ацетиленовые производные, тройная связь в которых активирована катионным заместителем. Такой подход был предложен в работах^{34, 35}, где изучались реакции ацетиленов с нуклеофилами. Применение ацетиленов с катионными заместителями оказалось более эффективным, чем введение нейтральных электроноакцепторных групп^{36–38} или использование ацетиленов пуш-пульного типа (например, соединений **12** и **13**^{39, 40}).



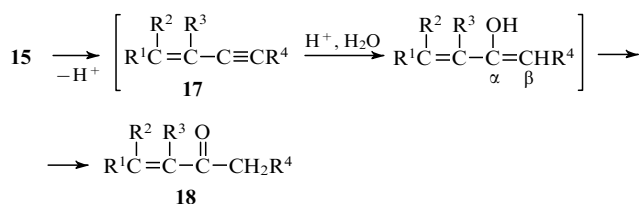
В настоящем обзоре ионы **11** рассматриваются как алкилкарбениевые ионы, свойства которых обусловлены тем, насколько кратная связь в них сохраняет природу тройной углерод-углеродной связи.

II. Алкилкарбокатионы в превращениях ацетиленовых производных

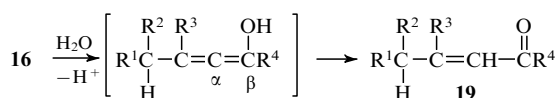
Алкилкарбениевые ионы были постулированы как интермедиаты в кислотно-катализируемых превращениях функционально замещенных ацетиленовых производных. Прежде всего это перегруппировки Мейера – Шустера и Рупе (см. обзор⁴¹, а также работы^{42–44}). Задолго до экспериментального обнаружения алкилкарбокатионов (см. гл. III) был сделан вывод о том, что кислотно-катализируемые пропаргильные перегруппировки^{45–47} могут протекать через промежуточные карбокатионы, строение которых (**15** или **16**) допускает реализацию двух реакционных маршрутов.⁴⁸ Они обычно конкурируют, и преобладание одного из них определяется строением исходного α -гидроксиацетилена **14**.



Перегруппировка Рупе:

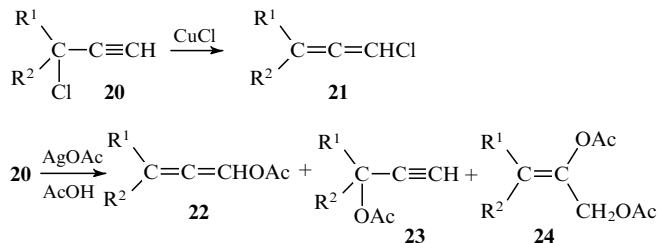


Перегруппировка Мейера – Шустера:

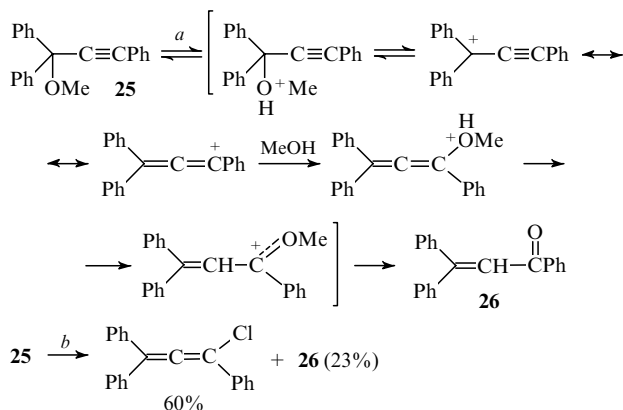


В обоих случаях образуются α, β -непредельные карбонильные соединения **18**, **19**. Главным образом эти два маршрута отличаются тем, какой из атомов углерода ацетиленового фрагмента гидратируется и создает карбонильную функцию. Перегруппировка Рупе протекает через алкилкарбениевые интермедиаты **15**, которые способны к депротонированию до енинов **17**. Наиболее энергетически выгодным оказывается протонирование β -атома углерода енина **17** и присоединение воды к α -атому. Однако стабилизация катионоидного интермедиата, например арильными группами, делает предпочтительным участие в реакции алленильного катиона **16**, который гидратируется по β -атому углерода ацетиленового фрагмента (перегруппировка Мейера – Шустера).

В аналогичные перегруппировки могут вступать также другие функциональные производные ацетиленов. α -Хлорзамещенные ацетилены **20** в зависимости от условий реакции образуют алленовые соединения **21** или **22**.^{48, 49} В последнем случае получают также продукты **23** и **24**.⁴⁹

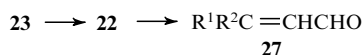


1,3,3-Трифенил-3-метоксипроп-1-ин (**25**) перегруппировывается в различных условиях, причем строение продуктов реакций свидетельствует о преимущественном ее протекании через наиболее стабильные катионоидные интермедиаты.⁵⁰



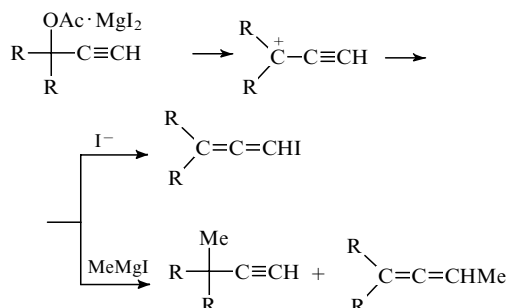
a) MeOH, 100%-ная H_2SO_4 ; b) HCl.

Ацетаты третичных ацетиленовых спиртов **23** в присутствии солей меди и серебра образуют исключительно α, β -непредельные альдегиды **27**.⁴⁶

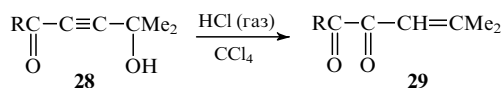


$R^1 = \text{Me}; R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CMe}_2, (\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me})=\text{CMe}_2;$
 $R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5.$

Высказано предположение, что алкинилкарбокатионы могут возникать даже в условиях реакций Гриньяра.⁵¹

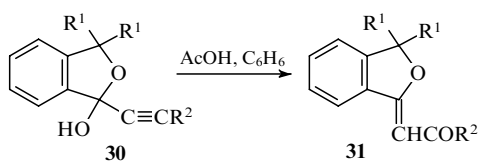


Гидроксикетоны ацетиленового ряда **28** при взаимодействии с сухим HCl в CCl₄ претерпевают необычную перегруппировку в винилзамещенные α,β-дикетоны **29**.⁵²



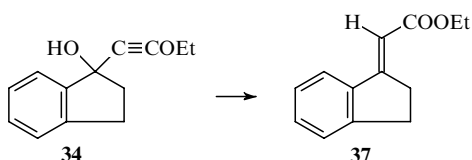
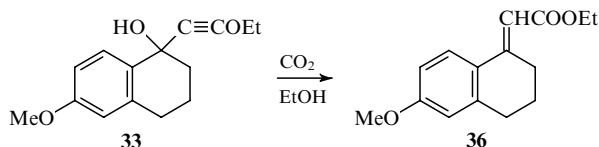
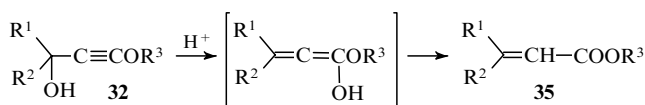
$R = \text{Me, Et, Pr}^i.$

В серии работ^{53–57} описаны превращения 1-гидрокси-1-этинилфталанов **30** в соответствующие α,β-непредельные кетоны **31**.



$R^1 = \text{Me, Ph}; R^2 = \text{Me, Bu}^t, \text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4.$

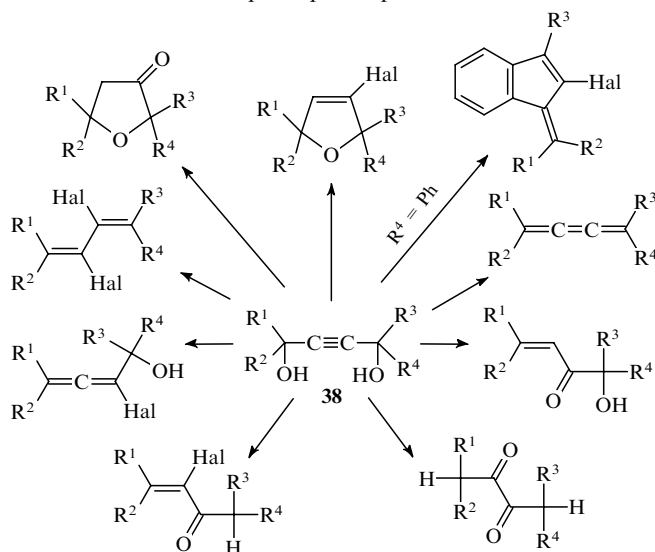
Алкоксиацетиленовые спирты **32–34** превращаются в α,β-непредельные сложные эфиры **35–37** в мягких условиях.^{58–60}



Обсуждаются⁵⁹ четыре возможных механизма этих превращений, в том числе с участием алкинилкарбениевых ионов. Отмечено, что ни одна из схем не дает удовлетворительного объяснения образованию *цис*-изомеров соединений **36, 37**, обладающих более высокой энергией по сравнению с *транс*-изомерами.

Кисотно-катализируемые трансформации большой серии симметричных и несимметричных ацетиленовых 1,4-диолов **38** подробно обсуждены в работе⁶¹. Направление

реакций, в которых предполагается участие алкинилкарбениевых ионов, зависит от строения субстратов, природы кислотных катализаторов и растворителей.

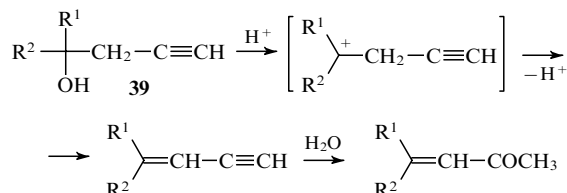


$R^1 - R^4 = \text{Me, Et, Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, \text{PhCO, 2-пиридил, (CH}_2)_5;$ Hal = Cl, Br, I;

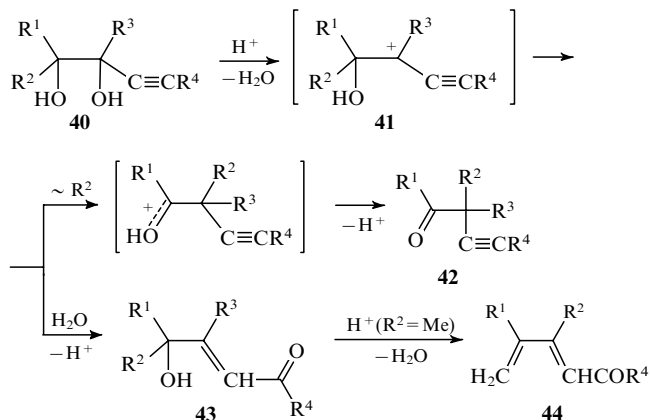
Кислотный катализатор: H₂SO₄, HCl, HBr, HI, H₂O, I₂, AcCl, HCOOH;

Растворитель: THF, EtOH, AcOH, Me₂CO, CCl₄, AcOH — диоксан.

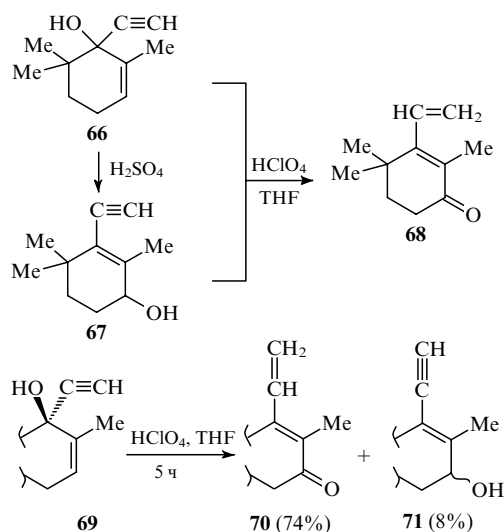
Строение продуктов этих превращений демонстрирует характерные реакции карбениевых интермедиатов² — депротонирование, присоединение нуклеофилов, а также алкильные миграции и электрофильное ароматическое замещение.⁶¹ Во многих других случаях наблюдаются такие же типичные реакции. Так, перегруппировке Рупе подвергаются третичные β-ацетиленовые спирты **39**.⁴¹



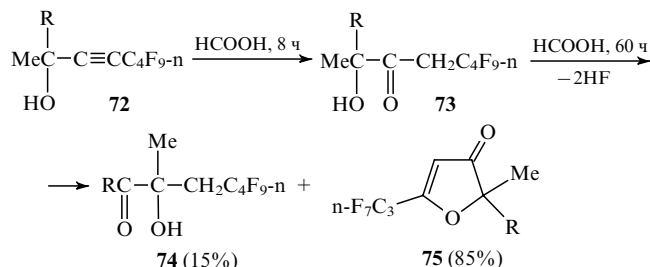
Двутретичные 1,2-диоли ацетиленового ряда **40** при действии разбавленной H₂SO₄ претерпевают не только перегруппировку Мейера–Шустера до енонов **43** (и последующую дегидратацию до диенов **44**), но и пинаколиновую перегруппировку с образованием ацетиленовых кетонов **42**. Несомненно, что при этом возникают алкинилкарбокатионы **41**. Из соединений **40** образуются также стабильные дигидрофурильные соли **45**.^{62, 63}



Специфическое строение исходных гидроксиацетиленов может обуславливать необычное протекание пропаргильных перегруппировок. Так, при обработке ацетиленовых спиртов **66**, **67** и **69** 35%-ным раствором HClO_4 в ТГФ были получены труднодоступные иными путями диеноны **68** и **70**, пригодные для синтеза ди- и тритерпеноидов.⁷⁷

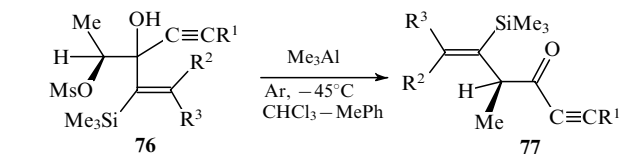


Как показано в работе⁷⁸, перфторбутилзамещенные ацетиленовые спирты **72** в условиях реакции Рупе ведут себя необычно: дегидратация вообще не происходит, тем не менее, на α -углеродном атоме кратной связи образуется карбонильная функция. Получающиеся при этом α -гидроксикетоны **73** при продолжительном кипячении (60 ч) в HCOOH образуют смесь гидроксикетонов **74** и фуранонов **75** в результате ацилоиновой перегруппировки с участием перфторбутильной группы.



$\text{R} = \text{Me, Et}$.

Следует отметить необычную пинаколиновую перегруппировку производных 1,2-гликолей ацетиленового ряда **76**, в которой образуются β, γ -непредельные ацетиленовые кетоны **77**. Последние используются в качестве хиральных синтонов для получения ценных биологически активных соединений.⁷⁹

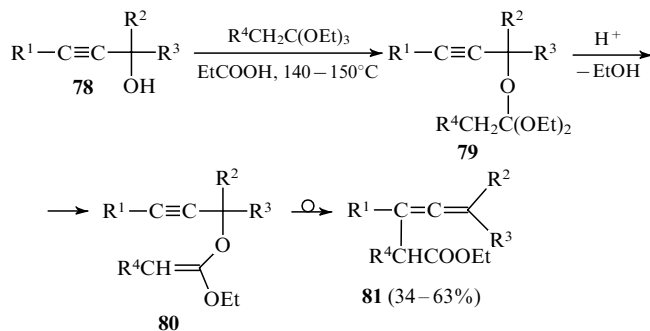


$\text{R}^1 = \text{Ph, Bu}^t\text{Me}_2\text{Si, Ph}(\text{CH}_2)_3$; $\text{R}^2 = \text{H, Bu, PhCH}_2\text{OCH}_2$; $\text{R}^3 = \text{H, Bu}$.

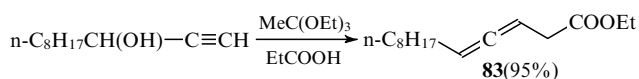
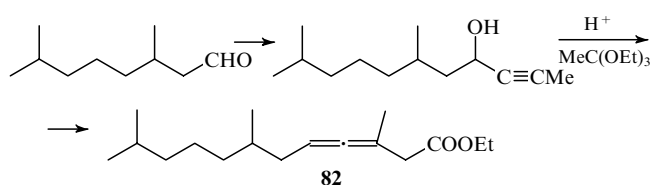
Эта стереоспецифическая 1,2-перегруппировка реализуется за счет того, что этильный заместитель имеет очень низкую миграционную способность к карбениевому центру по сравнению с алкильным, активированным Me_3Si -группой.⁷⁹

Кислотно-катализируемая этерификация спиртов **78** с образованием смешанных ортоэфиров **79** и последующая перегруппировка Клайзена кетенацетала **80** приводит к алленовым сложным эфирам **81**.⁸⁰ Известно,⁸¹ что подобные

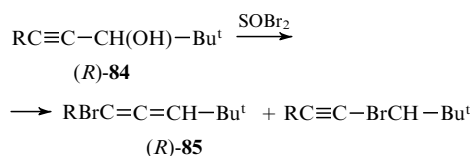
превращения ортоэфиров протекают с участием катиоидных интермедиатов. Эти превращения были использованы для синтеза соединений **82**, **83** — аналогов ювенильных гормонов⁸² и половых феромонов⁸³ насекомых.



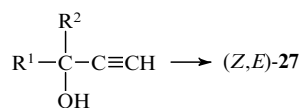
$\text{R}^1 = \text{H, Me}$; $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, Me, Pr, (CH}_2)_5$; $\text{R}^4 = \text{H, Me}$.



Перегруппировка Мейера–Шустера под действием SOBr_2 применялась для стереоспецифического синтеза хиральных 1,3-дизамещенных бромалленов (*R*)-**85** из ацетиленовых спиртов (*R*)-**84**⁸⁴ и для получения α, β -ненасыщенных альдегидов **27** в присутствии поливанадийорганосилоксанов.^{85, 86}

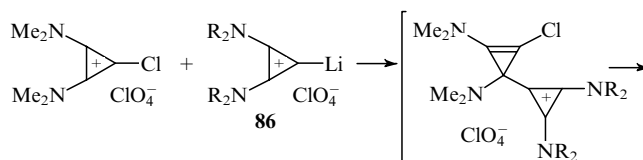


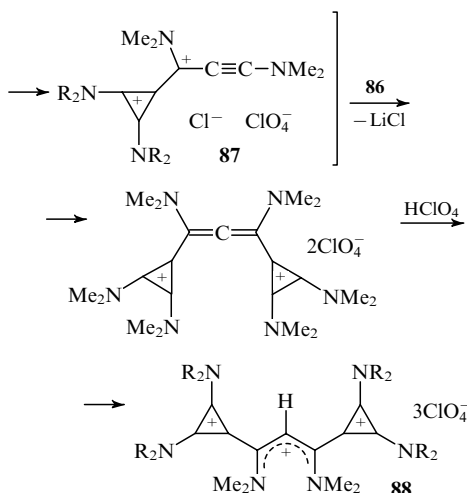
$\text{R} = \text{Me, Bu}^t$.



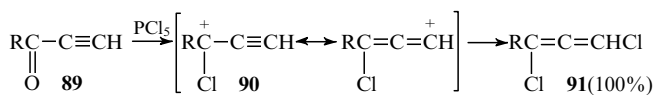
$\text{R}^1 = \text{H, Me}$; $\text{R}^2 = 4\text{-Pr}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Описана⁸⁷ реакция циклопропенилиевых солей, в процессе которой происходит перегруппировка с раскрытием циклопропенового кольца и образованием алкилкарбениевых дикатионов **87**, которые затем превращены в трикарбениевые ионы **88**, стабилизированные донорными заместителями. Этот принцип соединения положительно заряженных структурных блоков представляется перспективным для синтеза протяженных поликатионных систем, составленных из стабилизированных электронодонорными группами аллилкатионных и/или циклопропенилиевых фрагментов.

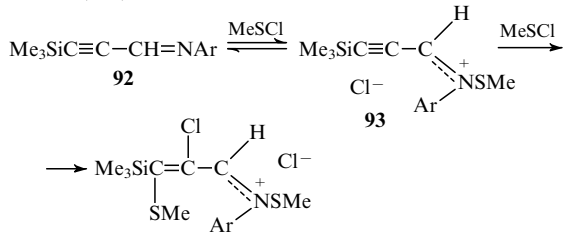




При действии PCl_5 на этилкетоны **89** образуются 1,3-дихлораллены **91** через промежуточные этилхлоркарбениевые ионы **90**.⁸⁸ Участие этилиминиевых ионов **93** предполагается в превращениях ацетиленовых азометинов **92**.⁸⁹

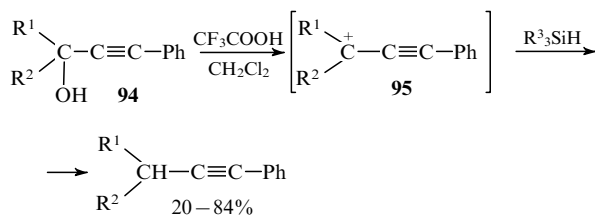


$\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{Ph}$.



$\text{Ar} = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$.

При ионном гидрировании ацетиленовых спиртов **94** (действие триалкилсиланов в присутствии трифторуксусной кислоты) происходит восстановление гидроксильной группы.⁹⁰ Механизм этой реакции предполагает превращение спирта в карбокатион **95**, который присоединяет гидрид-ион от силана.⁹¹

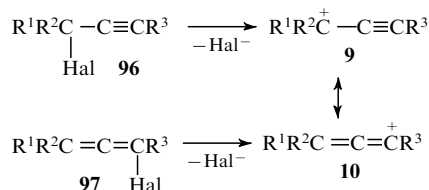


$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t; \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{Ph}$.

Во многих из приведенных выше публикаций образование алкилкарбениевых ионов лишь постулировалось на основании общих соображений относительно механизмов кислотно-катализируемых пропаргильных перегруппировок и превращений функциональных производных. Однако алкилкарбениевые ионы уже давно перестали быть гипотетическими частицами. Они многократно регистрировались спектральными методами (раздел III), и в настоящее время достоверно описаны многочисленные стабильные алкилкарбениевые соли (раздел V).

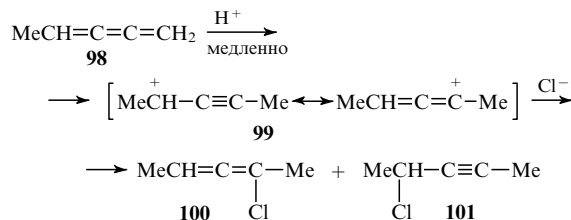
III. Спектральные исследования алкилкарбениевых ионов

Первые попытки экспериментального обнаружения алкилкарбениевых ионов основывались на изучении кинетики сольволитических процессов. Краткие обзоры немногочисленных работ, посвященных этой теме, приведены в статьях ^{33, 92, 93}. Однако в них было получено лишь кинетическое подтверждение участия карбокатионных интермедиатов в сольволизе и ничего не говорилось о структуре этих частиц. Отмечалось, что резонансными формами пропаргильных катионов **9** являются алленильные ионы **10**, и что эти катионы могут быть генерированы сольволизом как ацетиленовых (**96**), так и алленовых (**97**) галогенидов.

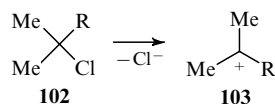


В целом результаты, полученные при изучении сольволиза обоих рядов производных в самых разнообразных условиях, показывают, что реакции идут по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, причем галогениды **96** реагируют гораздо быстрее, чем соответствующие алленильные изомеры **97**.⁹²⁻⁹⁵

Попытки оценить природу неопредельных катионоидных интермедиатов делались также при изучении электрофильного присоединения к кумуленам. Так, при гидрохлорировании пента-1,2,3-триена (**98**) было обнаружено, что соотношение продуктов 1,2- (**100**) и 1,4-присоединения (**101**) в водном этаноле составляет 1:4, но в смеси сульфолана и CH_2Cl_2 (4:1) оно становится 1:1.⁹³

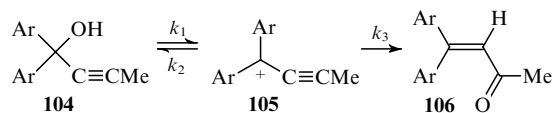


Ориентировочную оценку относительной стабильности этилкарбениевых ионов по сравнению с вторичными, третичными и аллильными катионами можно вывести из измерений скоростей сольволиза ряда производных **102**. Приведенные данные демонстрируют способность заместителей R стабилизировать катионоидный интермедиат **103** (скорость сольволиза при $\text{R} = \text{H}$ принята за единицу).¹⁷



R	H	$\text{C} \equiv \text{CH}$	CH_2CH_3	$\text{CH} = \text{CH}_2$
$k_{\text{отн}}$	1	10^2	10^4	$3.4 \cdot 10^6$

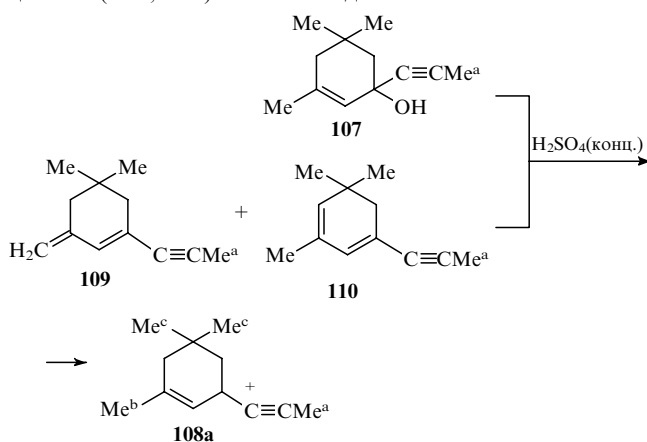
Конкретная информация о структуре обсуждаемых неопредельных катионов могла быть получена с помощью спектроскопии ЯМР. Сообщение о первом прямом наблюдении алкилкарбениевых ионов **105** было опубликовано Ричи и соавт.⁹⁵ в 1965 г. Особый интерес к этим катионам был обусловлен тем, что они могли восприниматься как своеобразные винильные катионы (см. раздел I). Спектр ЯМР ¹H раствора, полученного при экстракции CCl_4 продукта, образовавшегося в результате осторожного добавления 1,1-ди(*n*-метоксифенил)бут-2-ин-1-ола (**104**) в концентрированную H_2SO_4 , доказывал образование в этих условиях катионов **105**.



Ar = 4-MeOC₆H₄.

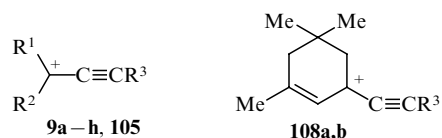
Разбавление раствора водой или водной щелочью дает исходный спирт **104** с примесью продукта перегруппировки **106** (т. е. $k_2 \gg k_3$). Сигнал метильных протонов пропинильного фрагмента ($\delta = 2.6$ м.д.) в катионе **105** существенно сдвинут в слабое поле относительно такового в исходном спирте **104** ($\delta = 1.87$ м.д.), что объясняется значительной делокализацией заряда третичного карбениевого центра за счет кратной связи.

Описанное в этой же работе⁹⁵ образование одного и того же катиона **108a** как из спирта **107**, так и из смеси диенинов **109** и **110** доказано данными спектров ЯМР ¹H, в которых сигналы метильных протонов на концах непредельной цепочки (Me^a, Me^b) почти совпадают.



Соединение	Химический сдвиг δ , м.д.		
	Me ^a	Me ^b	Me ^c
107	1.78		
108a	2.65	2.76	1.10
109	1.93		
110	1.93		

Большая серия этинил- и пропинилкарбениевых ионов **9a–h**, **105**, **108a,b** была получена при смешении растворов соответствующих третичных спиртов в жидком SO₂ с растворами пентафторида сурьмы в фторсульфоновой кислоте (объемное отношение SbF₅:FSO₃H = 1:3) при –78°C. В табл. 1 приведены спектры ЯМР ¹H этих смесей, зарегистрированные при –60°C.⁹⁶



Химические сдвиги протонов метильных групп в соединениях **9a–d**, **105**, **108a** и этиновых протонов в соединениях **9e–h**, **108b**, а также величины смещения ($\Delta\delta$) этих сигналов в слабое поле относительно соответствующих сигналов протонов в исходных спиртах свидетельствуют о значительном дефиците электронной плотности на атомах углерода ацетиленового фрагмента. Этот дефицит возрастает с уменьшением стабильности карбениевых ионов, т. е. способности заместителей при третичном карбениевом центре делокализовать заряд.

Таблица 1. Химические сдвиги протонов заместителя R³ в спектрах ЯМР ¹H этинил- и пропинилкарбениевых ионов.⁹⁶

Соединение	R ¹	R ²	R ³	$\delta(R^3)$, м.д.	$\Delta\delta$
9a			Me	2.47	0.63
9b	Ph	Ph	Me	2.88	1.06
9c	Ph	Me	Me	2.94	1.12
9d	MeC≡C–	MeC≡C–	Me	2.76	0.89
9e			H	5.58	3.35
9f	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	H	5.70	3.05
9g	Ph	Ph	H	6.96	4.35
9h	Ph	Me	H	7.24	4.76
105	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	Me	2.60	0.73
108a	–	–	Me	2.63	0.85
108b	–	–	H	6.32	4.00

В обзорах^{33,97} приведены более полные сведения о спектрах ЯМР ¹H как названных выше, так и ряда других алкинилкарбокатионов.

Дж.Ола и соавт.⁹⁸ попытались генерировать алкинилкарбениевые ионы действием SbF₅ или раствором SbF₅ в SO₂ на третичные алкинилхлориды. Однако эти опыты оказались неудачными ввиду обилия побочных продуктов. Поэтому авторы⁹⁸ вновь использовали соответствующие третичные спирты, которые обрабатывали, как описано в работе⁹⁶, и получили спектры ЯМР ¹H катионов **9b**, **i–n** (табл. 2).

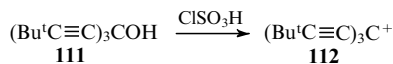
Из анализа спектров ЯМР ¹H этих катионов был сделан ряд выводов.⁹⁸ Так, сдвиг сигнала протонов метильной группы, связанной с третичным карбениевым центром, в слабое поле увеличивается в последовательности **9m** < **9n** < **9j** < **9k** < **9l**, т. е. с уменьшением делокализации заряда двумя другими заместителями. По сравнению с *трет*-бутилкатионом ($\delta_{Me} = 4.35$ м.д.)⁹⁹ в ионе **9l** ($\delta_{Me^a} = 3.67$ м.д.) обнаруживается значительное перераспределение положительного заряда с участием пропинильного фрагмента, о чем свидетельствует также слабый сдвиг сигнала метильных протонов в катионе **9l**. Однако алкинильная группа не в состоянии эффективно делокализовать заряд (хотя бы настолько же, как винильная), поскольку не удалось получить алкинилкарбокатионы из вторичных спиртов RCH(OH)C≡CPh (R = Ph, Me).⁹⁹ В указанных условиях даже при температуре –60°C мгновенно происходила полимеризация.

Вполне стабильны алкиноильные катионы RC≡C–C⁺=O (R = H, Me, Ph), для которых получены спектры ЯМР ¹H и ¹³C¹⁰⁰ и показана значительная делокализация заряда по цепи сопряжения. Трис(*трет*-бутилэтил)метанол **111** легко реагирует с сильными кислотами уже при комнатной температуре. Однако удовлетворительный спектр ЯМР ¹H трисалкинилметильного катиона **112** получен только при охлаждении раствора спирта **111** в хлорсульфоновой кислоте ниже 3°C. В спектре присутствует

Таблица 2. Химические сдвиги протонов метильных групп в катионах **9b**, **i–n**.⁹⁸

Соединение	R ¹	R ²	R ³	δ , м.д.
9b	Ph	Ph	Me	2.88
9i	Ph	Ph	Ph	–
9j	Ph	Me	Ph	3.14
9k	Me	Me	Ph	3.39
9l	Me ^a	Me ^a	Me ^b	3.67(a), 3.13(b)
9m	Me ^a	4-Me ^b C ₆ H ₄	Me ^c	3.05(a), 2.45(b), 2.59(c)
9n	Me ^b	Me ^a	Ph	3.11(a), 2.82–3.00(b, c)

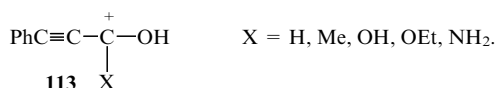
синглетный сигнал протонов *трет*-бутильной группы при $\delta = 1.86$ м.д. (для сравнения: протоны алкильной группы исходного спирта **111** дают сигнал при $\delta = 1.70$ м.д.).¹⁰¹



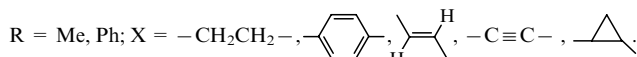
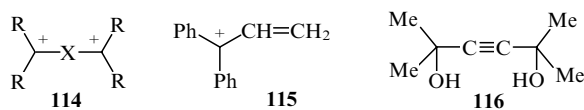
Интересно, что яркое окрашивание растворов трисалкинилметанолов в кислотах упоминалось уже в публикациях 20-х годов (см. работу¹⁰¹ и ссылки в ней).

Методом спектроскопии ЯМР зафиксированы алкинилдигидрокарбениевые ионы $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}^+(\text{OH})_2$ ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$), возникающие при протонировании соответствующих пропиоловых кислот действием FSO_3H в жидком SO_2 (-78°C) или в SO_2ClF (-120°C).¹⁰²

Весьма обстоятельное исследование спектров ЯМР ^{13}C серии фенилэтинилкарбениевых ионов (наряду с бензильными и нафтилкарбениевыми катионами) сделано в работе Ола и соавт.¹⁰³ В ней детально проанализирована степень делокализации положительного заряда в зависимости от природы заместителей у карбениевого центра. В частности, обсуждаются спектры ЯМР ^{13}C протонированных карбоновых соединений **113**.



Способность алкинильной группы делокализовать положительный заряд в сравнении с другими группами продемонстрирована в работе Ола и соавт.¹⁰⁴ на примере серии карбениевых дикатионов **114**, генерированных из соответствующих диолов или дигалогенпроизводных действием FSO_3H , $\text{SbF}_5-\text{FSO}_3\text{H}$ или $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$.

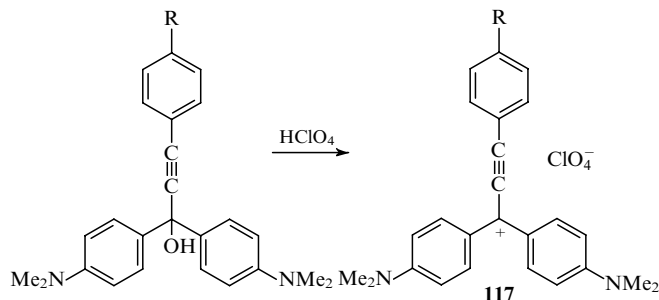


По данным спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , наилучшей способностью к делокализации заряда обладают *пара*-фениленовая и циклопропильная группы. Промежуточное положение занимает группа $-\text{CH}=\text{CH}-$, и наименьшую способность проявляет группа $-\text{C}\equiv\text{C}-$. В тетрафенилзамещенных дикатионах **114** ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = -\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$) заряд делокализован меньше, чем в соответствующих ионах **115** и **9b**. При отсутствии в молекуле исходного спирта электронодонорных групп, связанных с потенциальными карбениевыми центрами и способных к делокализации заряда, дикатионы типа **114** ($\text{R} = \text{Me}$) не образуются. При попытках ионизации 2,5-диметилгекс-3-ин-2,5-диола (**116**) образуется сложная смесь карбокаатионов. Как уже упоминалось, такого рода системы (**38**, раздел II) легко подвергаются разнообразным изомеризациям типа перегруппировок Рупе и Мейера–Шустера.

Проведено сравнение спектров ЯМР ^{13}C дикатионов типа **114** со спектрами дифенилпропинилкарбениевого (**9b**) и дифенилаллильного (**115**) катионов.^{100, 104} Сопоставление химических сдвигов атомов углерода показывает, что в симметричных дикатионах **114** ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = -\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$) заряд делокализован меньше, чем в соответствующих ионах **115** и **9b**. При отсутствии в молекуле исходного спирта электронодонорных групп, связанных с потенциальными карбениевыми центрами и способных к делокализации заряда, дикатионы типа **114** ($\text{R} = \text{Me}$) не образуются. При попытках ионизации 2,5-диметилгекс-3-ин-2,5-диола (**116**) образуется сложная смесь карбокаатионов. Как уже упоминалось, такого рода системы (**38**, раздел II) легко подвергаются разнообразным изомеризациям типа перегруппировок Рупе и Мейера–Шустера.

Для изучения алкинилкарбениевых ионов были использованы и другие спектральные методы. С помощью ИК-спектроскопии охарактеризованы стабильные алкинилкарбениевые соли (раздел V). Для детектирования катионоидных интермедиатов и измерения времени их жизни изучали электронные спектры.^{33, 95} Для разработки нового типа эти-

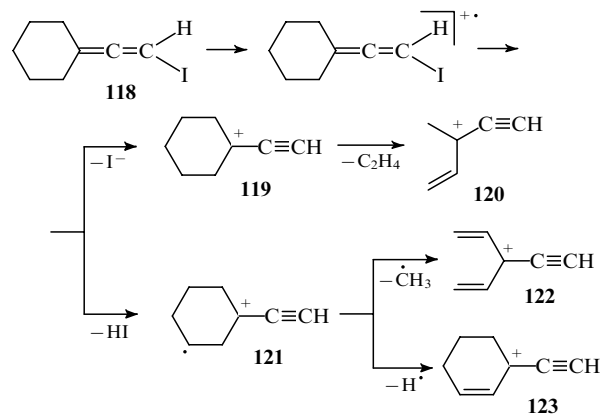
нильных аналогов трифенилметановых красителей, интенсивно поглощающих в области 700–800 нм,¹⁰⁵ была изучена зависимость электронных спектров от природы заместителя в арилэтинильном фрагменте катионов **117**.



$\text{R} = \text{H, Cl, NO}_2, \text{MeO, NMe}_2.$

Показано,¹⁰⁵ что введение тройной углерод-углеродной связи в структуру триарилметанового красителя делает катионную частицу планарной за счет удаления одной из арильных групп от тригонального узла и вызывает сильный батохромный сдвиг полосы поглощения в видимую область спектра. При этом наряду с уменьшением стерической напряженности между *орто*-атомами водорода арильных групп появляется возможность влиять на распределение электронной плотности в пределах всего катиона, варьируя природу заместителя R.

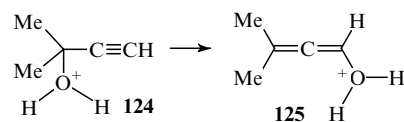
Образование пропаргильного катиона ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2^+$) предполагается при распаде молекулярных ионов алленовых углеводородов.⁷ В масс-спектре иодадлена **118** максимальную интенсивность, близкую к 100%, имеют пики осколочных ионов с m/z 107, 91, 79, которым соответственно приписано строение этинилкарбениевых ионов **119**, **122** и **120**.¹⁰⁶



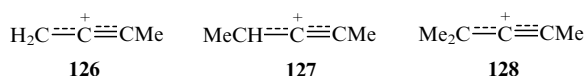
Применение различных методов спектроскопии для идентификации алкинилкарбениевых ионов будет обсуждаться в разделе V на конкретных синтетических примерах.

IV. Квантово-химические расчеты

Теоретическое исследование механизма перегруппировки Мейера–Шустера было проведено с помощью расчетов *ab initio* O-протонированных 3-метилбут-1-ин-3-ола (**124**) и продукта его перегруппировки — 3-метилбута-1,2-диен-1-ола (**125**). На основании расчетов сделан вывод, что переходное состояние перегруппировки **124** → **125** представляет собой комплекс карбокаатиона и молекулы воды, выполняющей роль мигранта.¹⁰⁷

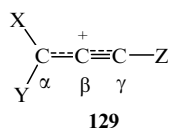


Для объяснения преимущественного 1,4-присоединения к пента-1,2,3-триену (**98**), для которого данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C алкилкарбокатионов оказалось недостаточно (раздел III), были выполнены расчеты *ab initio* распределения заряда в катионах **126–128**.⁹³



Оказалось, что во всех трех катионах заряд сосредоточен в основном на пропаргильном sp^2 -гибридизованном центре. С увеличением числа метильных групп в катионах **126–128** возрастает предпочтение к нуклеофильной атаке в это положение.⁹³ В связи с недостаточной устойчивостью алкилкарбокатионов для прямых спектральных наблюдений (раздел III) оказалось затруднительным проследить изменение стабильности этих частиц в широком диапазоне структур, начиная с простейшей, и оценить зависимость величины вклада резонансных форм **9**, **10** от степени замещения.

Ценная информация о геометрических параметрах серии алкилкарбениевых ионов **129** и распределении заряда в них, полученная расчетами *ab initio*, представлена в работе Дорадо с соавт.¹⁰⁸



X, Y, Z = H, Me, F, NH_2 .

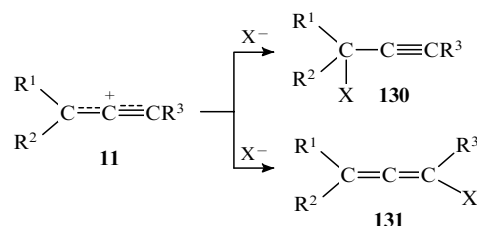
Для катионов **129** были рассчитаны длины связей $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$, $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$, $\text{C}_\alpha-\text{X}$, $\text{C}_\alpha-\text{Y}$ и $\text{C}_\gamma-\text{Z}$, углы между связями и относительные энергии. В целом отмечено, что пропаргильная форма **9** преобладает, если один или оба заместителя X или Y либо оттягивают σ -электроны от C_α -атома, либо подают π -электроны в неопределенный фрагмент. Те же эффекты заместителя Z, напротив, увеличивают вклад алленильной формы **10**. Особенно выражено это влияние в случае фторзамещенных катионов.

Особый интерес представляет изменение соотношения длин связей $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ и $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ (и, следовательно, степени их кратности) в зависимости от числа и положения заместителей в катионах **129**. Введение любого заместителя, отличающегося от атома H, в положение C_γ (Me, F, NH_2) вызывает укорочение связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ и удлинение связи $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ по сравнению с катионом **129**, где X = Y = Z = H. Напротив, по мере накопления заместителей в положении C_α наблюдается обратная тенденция. Для тризамещенных катионов найдены средние значения длин связей $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ и $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$. При X = Y = Z = Me эти величины равны 1.381 и 1.204 Å, а при X = Y = Z = F — 1.399 и 1.196 Å соответственно. Таким образом, введение заместителей в положение C_α делает «более одинарной» связь $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ и «более тройной» связь $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$. Полученные в работе ¹⁰⁸ величины распределения заряда согласуются с наблюдениями Ола и соавт.¹⁰⁰, что положительный заряд на атоме C_α примерно вдвое превышает заряд на атоме C_γ .

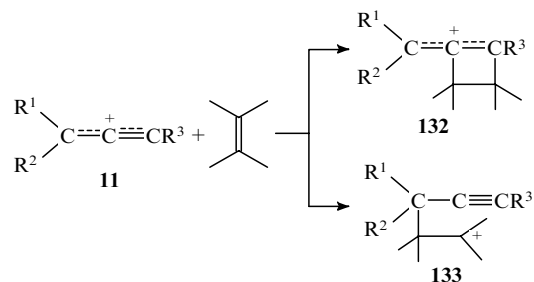
Подробное теоретическое исследование серии алкилкарбениевых ионов, в том числе незамещенного пропаргильного катиона, метил- и фенилзамещенных ионов типа **129**, проведено в работе Майра с соавт.¹⁰⁹ Как и в предыдущем исследовании¹⁰⁸, сделаны расчеты *ab initio* длин связей, распределения заряда и энергий стабилизации метил- и фенилзамещенных алленильных катионов. Результаты расчетов длин связей и выводы, сделанные на их основе обеими группами исследователей,^{108, 109} практически совпадают. Так, в незамещенном пропаргильном катионе (**129**, X = Y = Z = H) связь $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ (1.360 Å) укорочена относительно одинарной связи C—C в пропине (1.484 Å), но увеличена по сравнению с двойной связью C=C в аллене (1.288 Å);

в то же время связь $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ (1.215 Å) длиннее, чем тройная связь в пропине (1.170 Å), но короче двойной связи в аллене. Фенильные заместители у третичного атома C_α более существенно, чем метильные группы, удлиняют $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -связь, укорачивая связь $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$.

Выполненные расчеты¹⁰⁹ позволили прогнозировать реакционную способность алкилкарбокатионов **11** по отношению к нуклеофильным реагентам. Пропаргильная структура **9** ответственна за присоединение к положению C_α , тогда как алленильная **10** — за атаку по атому C_γ . Жесткие нуклеофилы преимущественно присоединяются по положению C_α , поскольку положительный заряд на этом атоме всегда больше, чем на атоме C_γ , и в условиях кинетического контроля в основном образуются пропаргильные производные **130**. Образование же алленильных производных **131** можно объяснить термодинамическим контролем процесса присоединения.



Мягкие π -нуклеофилы также должны предпочтительно присоединяться в положение C_α , поскольку, как следует из расчетов,¹⁰⁹ коэффициенты HСМО в этом положении имеют наибольшее значение.



Однако по мере введения заместителей R^1-R^3 , стабилизирующих катионы **11**, присоединение к фрагменту $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ происходит все в большей степени, так как эти же заместители стабилизируют интермедиат **132**, но не **133**. Образование алленильных катионов типа **132** можно обнаружить реакциями алкилкарбениевых ионов с олефинами и диенами (реакция Дильса–Альдера).

V. Синтетическое применение алкилкарбокатионов

Первые систематические исследования возможности препаративного применения алкилкарбениевых ионов как реакционноспособных интермедиатов для построения разнообразных циклических и полифункциональных систем были проведены в конце 70-х и в начале 80-х годов группой немецких ученых под руководством Майра.¹¹⁰ В качестве нуклеофильных субстратов были использованы олефины и диены разного строения.

1. Реакции алкилкарбокатионов с неопределенными соединениями

Алкилкарбениевые (алленильные) катионы **11** являются амбидентными электрофильными частицами. Теоретически можно представить пять вариантов присоединения к ним неопределенных субстратов — олефинов **134** и 1,3-диенов **135** как линейных, так и циклических. На рис. 1 представлены

структуры катионоидных аддуктов **A–Q**, возникающих при взаимодействии ионов **11** с ненасыщенными субстратами. Буквенные обозначения даны атомам углерода субстратов **11**, **134**, **135**, участвующим в создании новых ковалентных связей. Олефины **134** и 1,3-диены **135** считаются симметричными, т. е. положения C(1) и C(2) в субстрате **134**, а также C(1) и C(4), C(2) и C(3) в субстрате **135** соответственно, являются равноценными.

В процессе присоединения алкинилкарбокатионов типа **11** к олефинам **134** и диенам **135** могут возникать линейные (**A**, **C**) карбениевые ионы, аллильные (**B**, **E**, **O**, **P**, **Q**) или винильные (**D**, **F**, **G**, **H**, **I–N**) катионы.

Наиболее подробно исследованы реакции алкинилкарбокатионов с цикlopентадиеном (ЦПД).^{110–116} Ионы генерировали действием трифторацетата серебра на соответствующие галогениды в пентане в присутствии ЦПД.¹¹⁰ После гидролиза реакционной смеси водным аммиаком главным продуктом превращения 3-бромпропина **20a** ока-

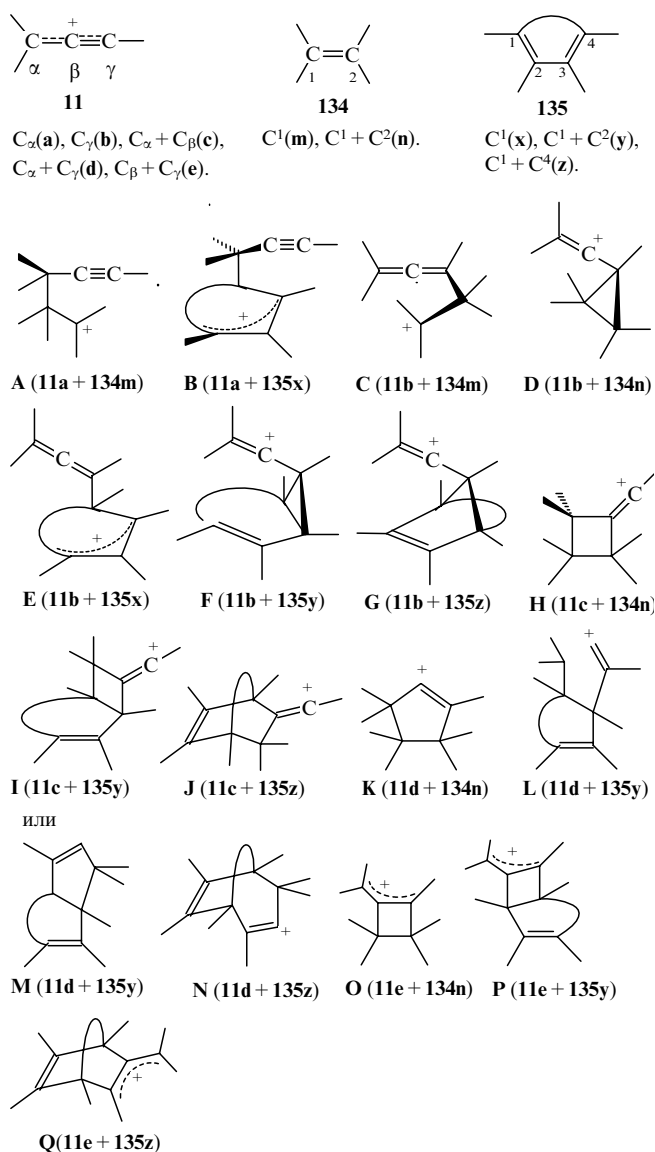
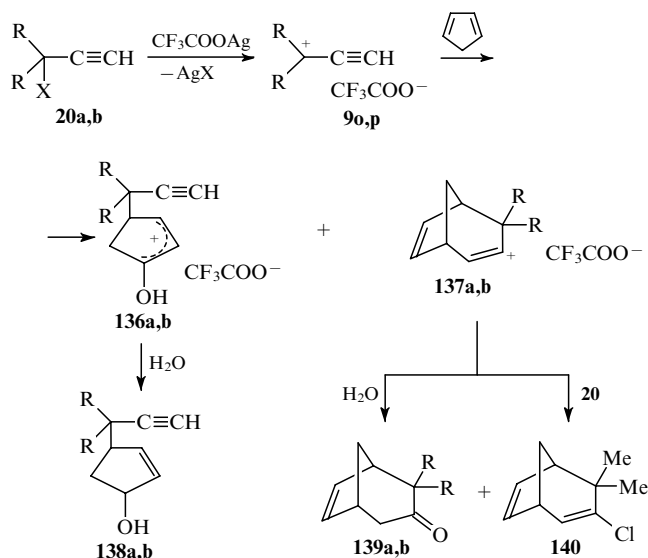


Рис. 1. Варианты циклоприсоединения алкинилкарбениевых ионов к олефинам и диенам. Латинскими буквами обозначены фрагменты молекул, образующиеся в результате реакции.

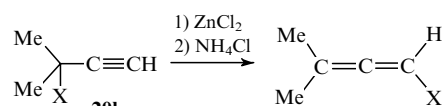
зался 4-(2-пропинил)циклопент-2-ен-1-ол **138a** с примесью небольшого количества бициклического кетона **139a**. В тех же условиях из 3-метил-3-хлорбут-1-ина **20b** были получены три продукта **138b**, **139b** и **140** в почти равных количествах.^{110, 113}



R = H(**9o**, **20a**), Me(**9p**, **20b**); X = Cl, Br.

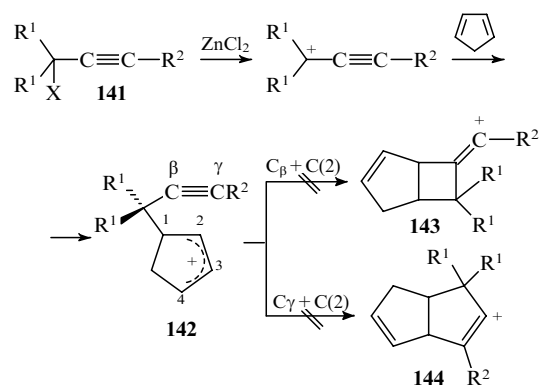
Ввиду высокой чувствительности цикlopентадиена к кислотным реагентам в последующих работах^{111, 112} авторы использовали другой, более мягкий и эффективный катализатор — гомогенную систему $\text{ZnCl}_2 - \text{Et}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$, которая получается при растворении хлорида цинка (1 моль) в диэтиловом эфире (1.5 моля) и разбавлении раствора дихлорметаном.¹¹³

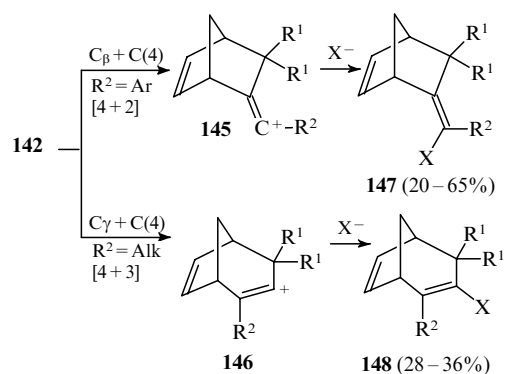
Была отмечена¹¹⁰ зависимость направления реакции от строения алкинилкарбениевого иона. Немаловажное значение имеют и условия взаимодействия. Уже упомянутые галогениды **20b,c** не реагируют с ЦПД в присутствии эфирного раствора ZnCl_2 , а превращаются в алленилгалогениды.¹¹³



X = Cl (**20b**), Br (**20c**).

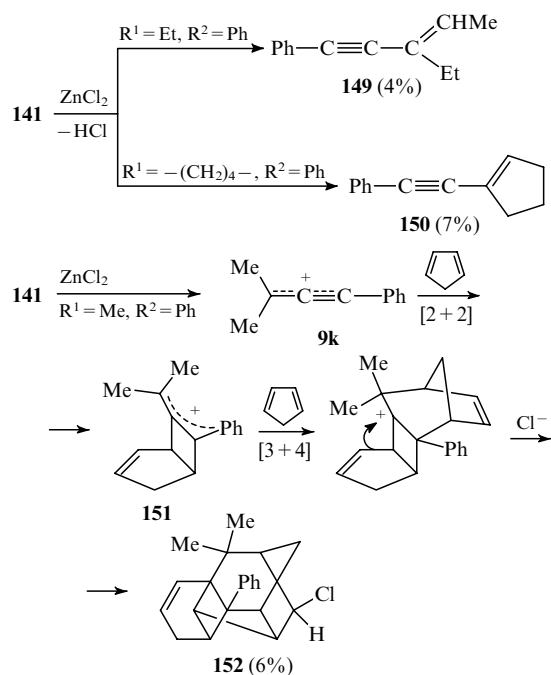
Тризамещенные ацетиленовые галогениды **141** образуют с ЦПД продукты [4+2]- и [4+3]-циклоприсоединения **147** и **148** соответственно.^{111, 113}



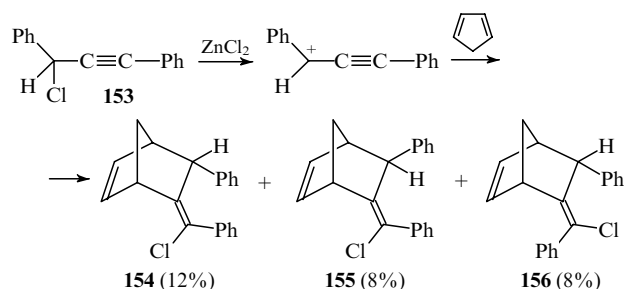


$R^1 = \text{Me, Et, (CH}_2)_4$; $R^2 = \text{Me, Et, Ph, 4-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$;
 $X = \text{Cl, Br}$.

В ряде случаев из реакционных смесей были выделены побочные продукты — енины **149** и **150** — по-видимому, образующиеся в результате дегидрохлорирования исходных галогенацетиленов **141**, а также соединение **152** — продукт присоединения двух молекул ЦПД к фенилэтинилдиметилкарбениевому иону **9k**.^{112, 113} Предполагается, что в небольшой степени реализуется также [2+2]-циклоприсоединение этинильного фрагмента иона **9k** к одной из $\text{C}=\text{C}$ связей ЦПД с образованием аллильного катиона **151**, который достаточно стабилен, чтобы успеть присоединить еще одну молекулу ЦПД. Последующие перегруппировки катионов приводят к соединению **152**.

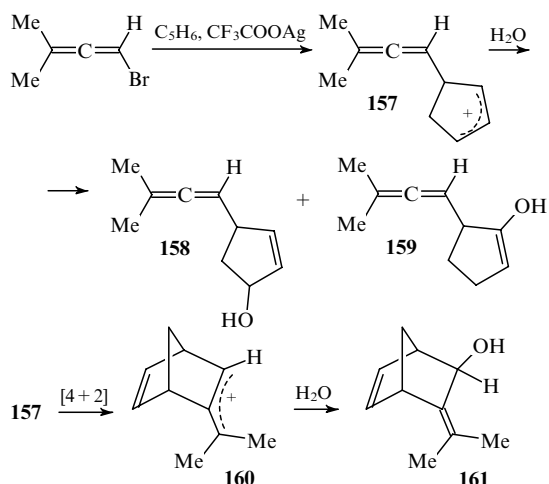


При взаимодействии дифенилзамещенного ацетиленового хлорида **153** с ЦПД были получены три изомерных продукта [4+2]-циклоприсоединения **154–156** с общим выходом 28%.¹¹³



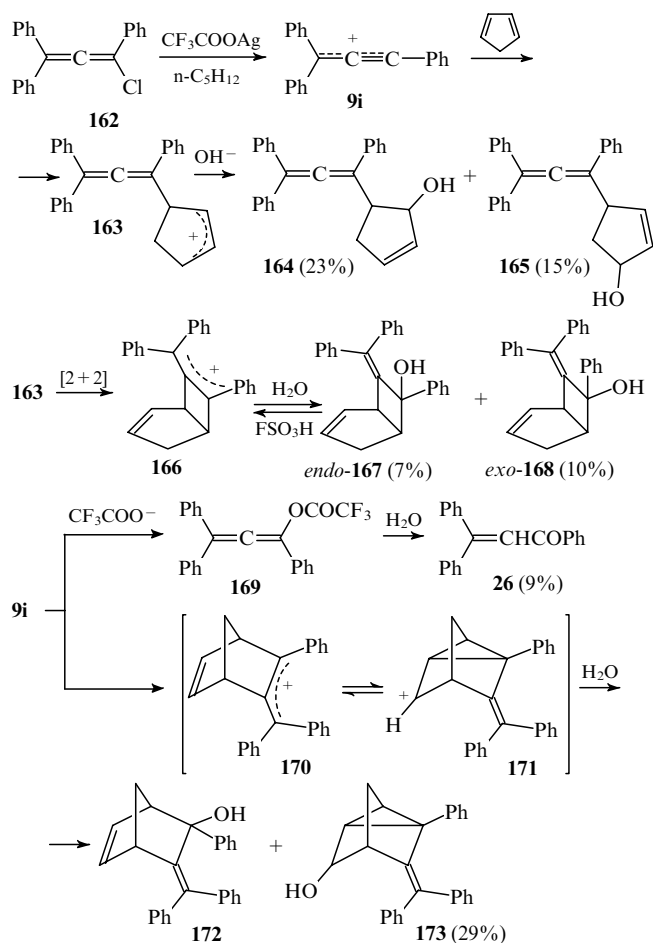
Строение продуктов **147**, **148**, **154–156** обсуждаемых превращений свидетельствует о том, что ЦПД присоединяется к алкинилкарбокатионам, имеющим геминальные заместители (или фенильную группу у вторичного карбениевого центра) по sp^2 -атому углерода (C_α) и одному из sp -атомов (C_β или C_γ). В результате этого могут возникать только винильные катионы **143–146** (рис. 1, ионы **I, J, L, N**). Более энергетически выгодные аллильные катионы типа **P** и **R** (рис. 1) не образуются. Из четырех возможных путей трансформации катионов **142** реализуются только два — через промежуточные ионы **145** и **146**. Это обусловлено тем, что согласно расчетам¹¹³ бициклические винильные катионы **143** и **144** имеют гораздо более высокую энергию. Следует отметить, что альтернативный путь образования винилгалогенидов **147**, заключающийся в изомеризации исходных ацетиленовых галогенидов **141** в аллилгалогениды и последующей их реакции с ЦПД, отвергнут авторами работы¹¹³, поскольку было показано, что 1-галогено-3-метилбута-1,2-диены в данных условиях с ЦПД не реагируют.

Как уже упоминалось (раздел III), предшественниками алкинилкарбокатионов **11** могут служить не только функциональные производные ацетилена, но и соответствующие функциональные производные аллена. Действительно, при реакции цикlopentadiена с 1-бром-3-метилбута-1,2-диеном в присутствии трифторацетата серебра образуется смесь полимеров, из которой удалось извлечь аллилциклопентенолы **158**, **159** в соотношении 83:17 (общий выход ~ 15%), а также следовые количества соединений **138b** и **161**.¹¹³



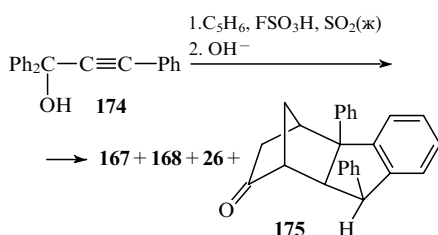
Таким образом, в одинаковых условиях 3-метил-3-хлорбут-1-ин (**20**) и изомерный бромаллен образуют с ЦПД совершенно различные продукты. Хотя из-за очень низкого выхода продуктов реакции в последнем случае уверенного обобщения сделать нельзя, следует отметить, что молекула ЦПД присоединяется к тому атому углерода в источнике алкинилкарбениевого иона, от которого отщепляется атом галогена. Такая ситуация, скорее всего, может быть обусловлена очень низкой стабильностью этинилдиметилкарбокатионов типа **9** с терминальной тройной связью.

Гораздо более устойчивы алкинилкарбокатионы с тремя арильными заместителями (см. также разделы III и IV). Попытки генерировать трифенилэтинилкарбокатионы действием каталитической системы $\text{ZnCl}_2 - \text{Et}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ на хлортрифенилаллен **162** привели к сложной смеси продуктов с неясным составом. Поэтому был использован трифторацетат серебра, обеспечивающий необратимость превращений катионоидных интермедиатов благодаря их связыванию трифторацетат-анионами.^{114, 115} После обработки смеси трифенилхлораллена **162**, ЦПД и CF_3COOAg в пентане спиртовым раствором КОН была получена смесь продуктов **26**, **164**, **166**, **167**, **172** и **173** с общим выходом 95%.

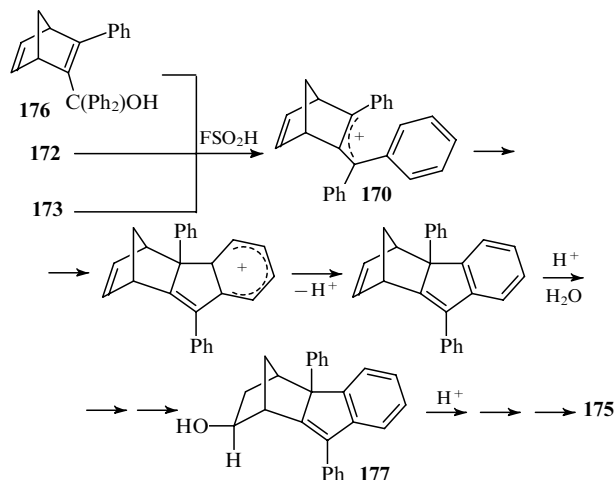


Однако из схемы видно, что лишь 9% алкилкарбокатионов **9i** связываются трифторацетат-анионами, образуя в конечном итоге α,β -непредельный кетон **26**. Доминирующим процессом является присоединение к катиону **9i** ЦПД. Специальными опытами^{114,115} показано, что третичный спирт **172** перегруппировывается во вторичный спирт **173** под действием *n*-толуолсульфокислоты. В то же время согласно спектрам ЯМР ¹H, при растворении алленилциклопентенола **164** и третичного спирта **167** в смеси FSO₃H и жидкого SO₂ при –70°С образуется только бициклический винильный катион **166**. Таким образом, аллильные катионы **170** являются интермедиатами при образовании спиртов **172** и **173**, а катионы **163** реагируют с ЦПД, давая ион **166**. На основании этих результатов сделан вывод, что [2+2]-циклоприсоединение **9i** → **163**, **9i** → **166** происходит ступенчато, тогда как [4+2]-циклоприсоединение **9i** → **170** — согласованно.

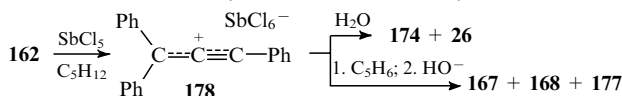
Присоединение ЦПД к терминальному *sp*-гибризованному атому углерода в катионе **9i** могло быть обусловлено структурой исходного хлораллена **162**. Однако когда фенолзамещенный ацетиленовый спирт **174** был введен в реакцию с ЦПД в присутствии фторсульфоновой кислоты, после гидролиза реакционной смеси в ней доминировали соединения **167** и **168** (соотношение **167**:**168**:**26**:**175** = 9:4:4:3, общий выход ~ 35%).^{114,116}



Трициклический кетон **175** образуется с высокими выходами при обработке кислотами спиртов **172** и **173**, а также специально синтезированного соединения **176**. Предложен механизм реакции, включающий электроциклическое замыкание кольца в катионидном интермедиате **170** и кислотно-катализируемые перегруппировки соединения **177**.^{114,116}



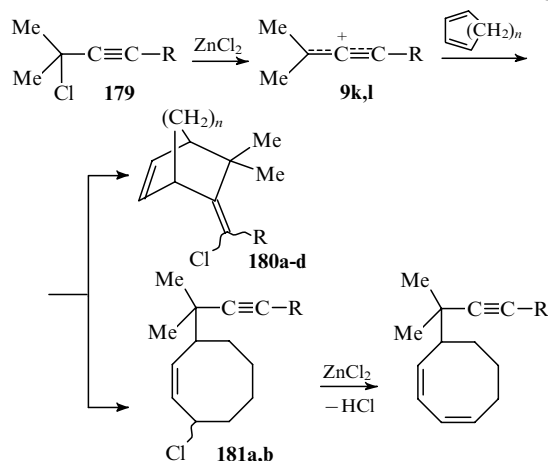
При действии SbCl₅ на трифенилхлораллен **162** образуются темнокрасные кристаллы гексахлорантимоната **178**. При гидролизе эта соль превращается в смесь спирта **174** и кетона **26** в соотношении 11:14. Реакция соли **178** с ЦПД (жидкий SO₂, –30°С) и последующий щелочной гидролиз приводят к уже описанным продуктам **167**, **168** и **177** в соотношении 4:5:1 (общий выход ~ 30%).¹¹⁶



Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод о том, что трифенилзамещенный этилкарбокатион **9i** всегда присоединяет молекулу ЦПД по концевому *sp*-гибризованному атому углерода, независимо от природы предшествующего соединения. В процессах циклоприсоединения участвуют только C_β- и C_γ-атомы, т.е. возникают только аллильные катионы **166** и **170** (типа **P** и **Q**, см. рис. 1).

В отличие от циклопентадиена, вступающего с диалкилзамещенными алкилкарбокатионами в реакции как [2+4]-, так и [3+4]-циклоприсоединения,^{111,113} циклогексадиен и циклооктадиен реагируют в присутствии ZnCl₂ только по схеме [2+4]-циклоприсоединения, а циклооктадиен дает только продукты 1,4-присоединения **181a,b** (схема 1).^{117,118}

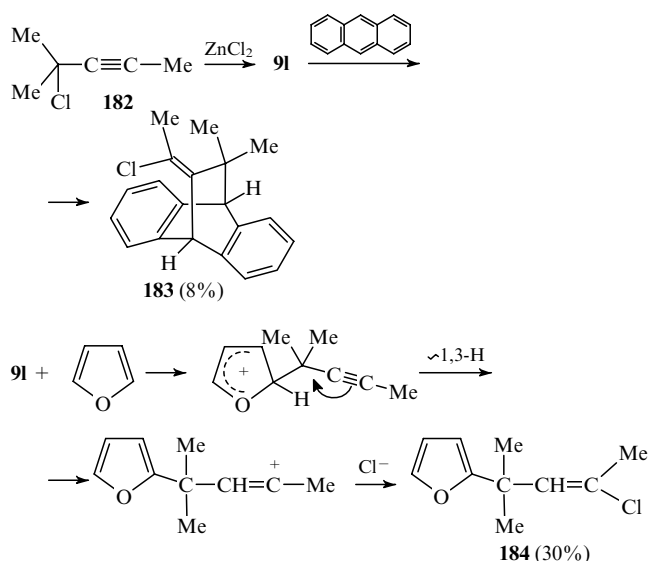
Схема 1



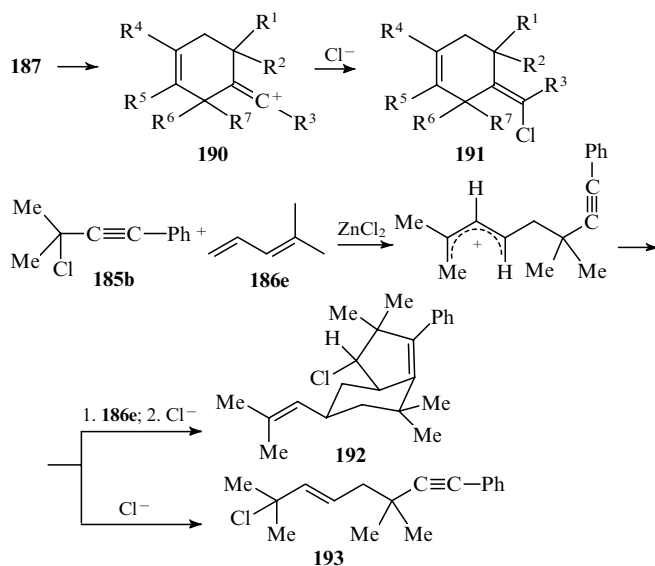
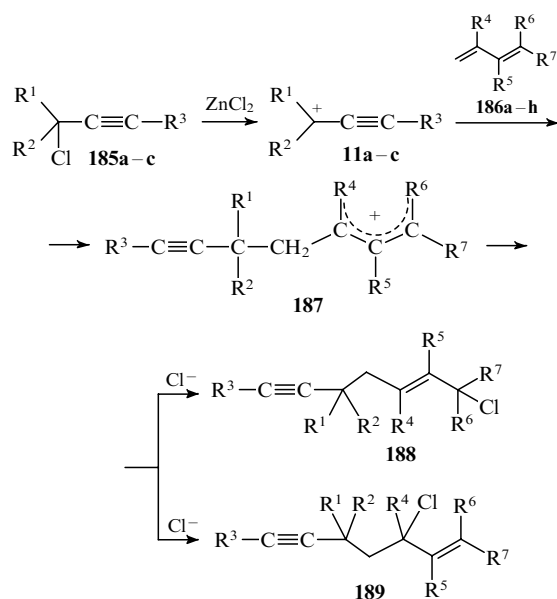
Соединение	R	n	E/Z	Выход, %
180a	Me	2	1:1	22
180b	Ph	2	только E	54
180c	Me	3	1:1	22
180d	Ph	3	только E	50
181a	Me	4	—	10
181b	Ph	4	—	29

Такое различие в поведении алициклических 1,3-диенов объясняется различиями в энергиях как соответствующих катионоидных интермедиатов, так и конечных продуктов, что связано с разной степенью напряжения в циклах.

При взаимодействии 4-метил-4-хлорбут-2-ина (**182**) с антраценом в присутствии ZnCl_2 образуется продукт формального [2+4]-циклоприсоединения к изомерному хлораллену **183**.¹⁰⁷ Реакция фурана с тем же катионом приводит к ациклическому продукту **184**.¹⁰⁷



Линейные 1,3-диены **186a–g**, а также 1,2-диметиленциклогексан (**186h**) в присутствии системы $\text{ZnCl}_2 - \text{Et}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ присоединяются к пропинилкарбениевым ионам **11a–c** только по sp^2 -гибридизованному атому углерода с образованием линейных аллильных катионов **187**. Дальнейшие превращения катионов **187** в значительной мере определяются структурами обоих реагирующих компонентов.^{119, 120}

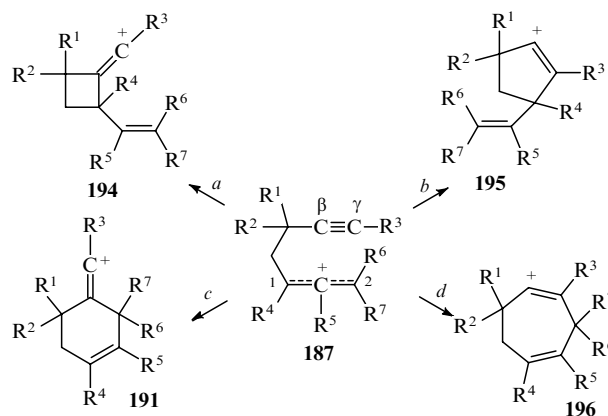


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ (**185a**, **11a**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (**185b**, **11b**); $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}$ (**185c**, **11c**); $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^7$ (**186a**); $\text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{H}$ (**186b**); $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$, $\text{R}^7 = \text{Me}$ (**186c**); $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{Me}$, $\text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{H}$ (**186d**); $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{Me}$ (**186e**); $\text{R}^4 = \text{R}^7 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ (**186f**); $\text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{H}$ (**186g**); $\text{R}^4 - \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^6 = \text{R}^7 = \text{H}$ (**186h**).

В большинстве случаев основными продуктами этих реакций являются аллилхлориды **188**, термодинамически более стабильные, чем их изомеры **189**. При взаимодействии хлоридов **185a,b** с бута-1,3-диеном (**186a**) и хлорида **185c** с пента-1,3-диеном (**186c**) выделены также изомерные аллилхлориды **189** (соотношение **188**:**189** = 4:1, 1:1 и 2:1 соответственно). Циклические винилхлориды **191** оказались единственными продуктами реакций хлорида **185b** с 1,2-диметиленциклогексаном **186h** и соединения **185c** с диеном **186f**. Следует отметить, что образование шестичленных циклических винилгалогенидов **191** представляет особый интерес, поскольку аллилкарбениевые ионы, в которых тройная углерод-углеродная связь удалена от карбениевого центра на одно метиленовое звено (см. раздел VI).

Показано,^{119, 120} что диметилпропаргилхлорид **185c** не присоединяется к бута-1,3-диену **186a** и изопрену **186b**. В реакциях хлорида **185a** с диеном **186e** и хлорида **185b** с диенами **186e,f,g** наблюдалась полимеризация реакционных смесей. И лишь при взаимодействии хлорида **185b** с диеном **186e** с выходом 23% был выделен бициклический диен **192** — продукт присоединения двух молекул диена **186e** к катиону **11b**.

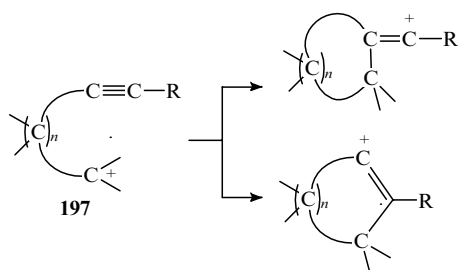
Для алкинилаллильных катионов **187** можно представить четыре направления циклизации: в четырех- (a), пяти- (b), шести- (c) и семичленных (d) винильные катионы.



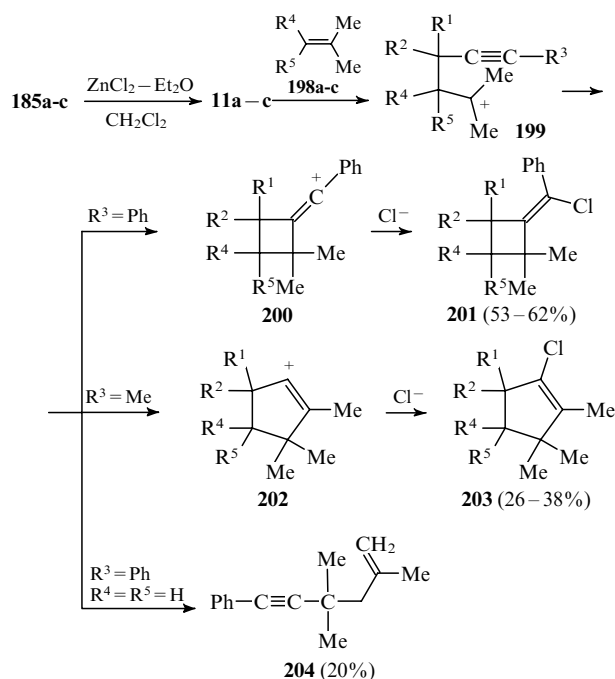
a) $\text{C}_\beta + \text{C}_1$; b) $\text{C}_\gamma + \text{C}_1$; c) $\text{C}_\beta + \text{C}_2$; d) $\text{C}_\gamma + \text{C}_2$.

Направления *a* и *b* явно энергетически неблагоприятны, поскольку структура **194** представляет собой напряженный четырехчленный цикл, а в структуре **195** геометрия винилкатионного фрагмента существенно отличается от присущей ему линейной.¹²⁰ Последнее утверждение справедливо и для изомера **196**. Только катион **191** с экзоциклическим карбениевым центром, стабилизированным соседним заместителем, энергетически выгоден. Особенно это наглядно для случая диена **186h**, в результате реакции которого с хлоридом **185b** образуется структура **187** ($R^4-R^5 = (CH_2)_4$); ее геометрия жестко фиксирована за счет циклогексанового кольца.

Значительный синтетический и теоретический интерес представляют перегруппировки алкинилкарбениевых ионов **197**, в которых кратная связь и карбениевый центр разделены одним или более sp^3 -гибридизованными атомами углерода. Хорошо известны π -циклизации катионов типа **197**, где $n = 1$ (гомопропаргильная перегруппировка^{22-24, 26, 27, 121}) или 3 (см.²², подробнее см. раздел VI). Описанные выше результаты реакций алкинилкарбокатионов с диенами представляют собой примеры циклизаций катионов типа **197** при $n = 2$; к ним в равной степени относятся и реакции с олефинами.¹²²



Хлорбензилиденциклобутаны **201** и хлорциклопентены **203** образуются в результате [2 + 4]- и [3 + 4]-циклоприсоединения алкинилкарбокатионов **11a-c** к алкенам **198a-c**.¹²²

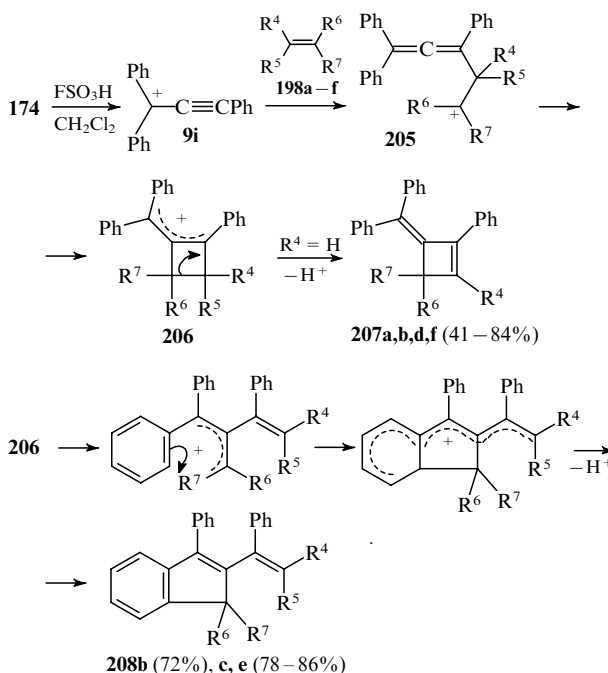


$R^4 = R^5 = H$ (**198a**); $R^4 = H$, $R^5 = Me$ (**198b**); $R^4 = R^5 = Me$ (**198c**).

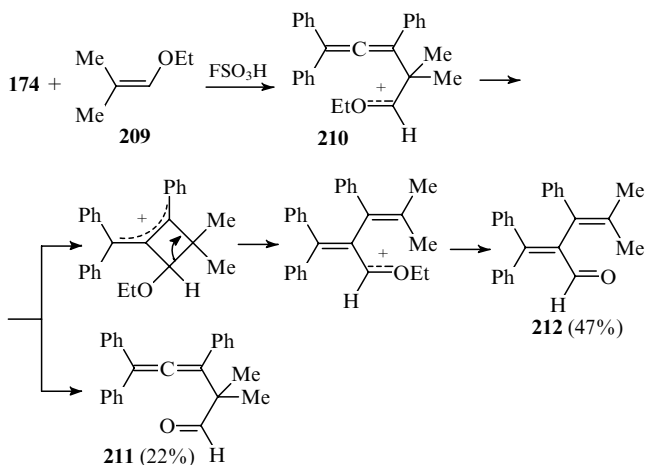
Для этой реакции предложен ступенчатый механизм с участием карбокатионного интермедиата **199**. Его образование обосновывают выделением побочных продуктов — енинов, имеющих в основном структуру **204**. Два направления циклизации интермедиатов **199** определяются стабилизирующим влиянием фенильного заместителя, связанного в структуре **200** непосредственно с винилкарбениевым цент-

ром. При отсутствии фенильного заместителя реакция идет с образованием менее напряженной структуры **202**.¹²²

Принципиально иначе реагирует с олефинами трифенилзамещенный катион **9i**,¹²³ дающий продукты [2 + 2]-циклоприсоединения.



$R^4 = R^5 = H$, $R^6 = R^7 = Me$ (**a**); $R^4 = H$, $R^5 = R^6 = R^7 = Me$ (**b**);
 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = Me$ (**c**); $R^4 = H$, $R^5 = R^6 = Me$, $R^7 = H$ (**d**);
 $R^4 = R^5 = H$, $R^6 = Ph$, $R^7 = Me$ (**e**); $R^6 = Me$, $R^4-R^7 = (CH_2)_4$ (**f**).

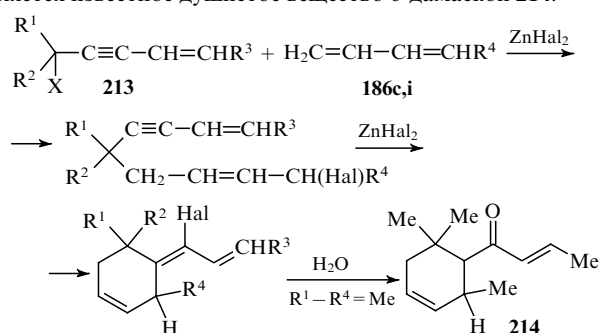


С олефинами **198a,b,d,f** получаются метиленициклобутены **207a,b,d,f**, тогда как с тетраметилэтиленом (**198c**), α -метилстиролом (**198e**), а также с триметилэтиленом (**198b**) (при избытке FSO_3H) происходит быстрое электроциклическое раскрытие четырехчленного кольца с образованием бициклических структур **208b,c,e**. При взаимодействии спирта **174** с виниловым эфиром **209** часть возникающих этоксикарбениевых ионов **210** подвергается типичному для таких частиц¹²⁴ дезалкилированию, что приводит к образованию альдегида **211**. Однако большая их часть успевает вступить в циклизацию и дать новый этоксикарбениевый ион, который превращается в альдегид **212**.

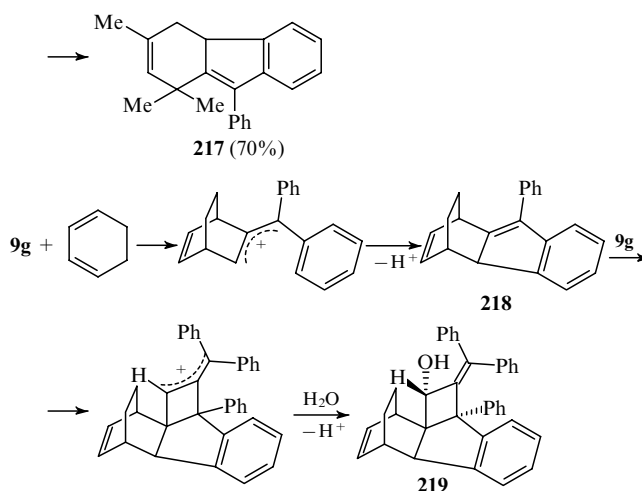
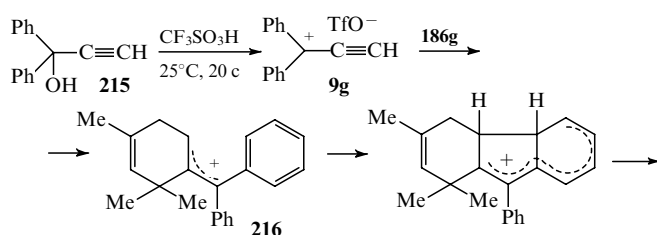
Возвращаясь к рис. 1, на котором представлены все возможные варианты катионоидных интермедиатов, можно заключить: в описанных выше исследованиях экспериментально подтверждено образование одиннадцати из них, а именно **A** (**199**), **B** (**136**, **142**, **187**), **C** (**205**, **210**), **E** (**157**, **163**), **H** (**200**), **J** (**145**, **191**), **K** (**202**), **N** (**137**, **146**), **O** (**206**), **P** (**166**), **Q** (**160**),

170). Циклопропилвинильные катионы (**D**, **F**) описаны в литературе^{22, 23, 97} как вполне стабильные. Что касается структур (**G**, **I**, **L** и **M**), то они настолько энергетически невыгодны, что их образование авторы¹¹³ считают весьма сомнительным независимо от структуры исходных соединений и условий реакций. Очевидно, что повышение стабильности иона **11** за счет введения двух арильных заместителей в *sp*²-карбониевый центр увеличивает вклад алкилкарбониевой структуры **9**. Это согласуется с данными спектральных исследований и квантово-химических расчетов (см. разделы III, IV), из которых следует, что в катионах **129** происходит удлинение связи C_α—C_β и укорочение связи C_β—C_γ. Атака таких катионов нуклеофильными агентами направляется преимущественно по удаленному от катионоидного центра *sp*-атому углерода как в активированных электроноакцепторными заместителями ацетиленах, а циклоприсоединение идет по схеме [2 + 2] с участием двух *sp*-атомов углерода.

Напротив, введение в астиленовый фрагмент заместителей, способных к делокализации положительного заряда, делает преобладающей алленильную форму катиона **10** и обуславливает атаку нуклеофила по sp^2 -атому углерода. Выше было показано на примерах фенилэтинилкарбениевых ионов (**9i** – **k**, **n**, **117**, **132**, **142**), что аналогичное влияние может оказывать винильная группа. Так, взаимодействие галогенированных сенинов **213** с бута-1,3-диенами **186c**, **i** в присутствии гомогенной каталитической системы $ZnHal_2 - Et_2O - CH_2Cl_2$ ($Hal = Cl, Br$) приводит к алкенилденциклогексенам.¹²⁵ Одним из практически полезных продуктов этой реакции является известное душистое вещество δ -дамаскон **214**.

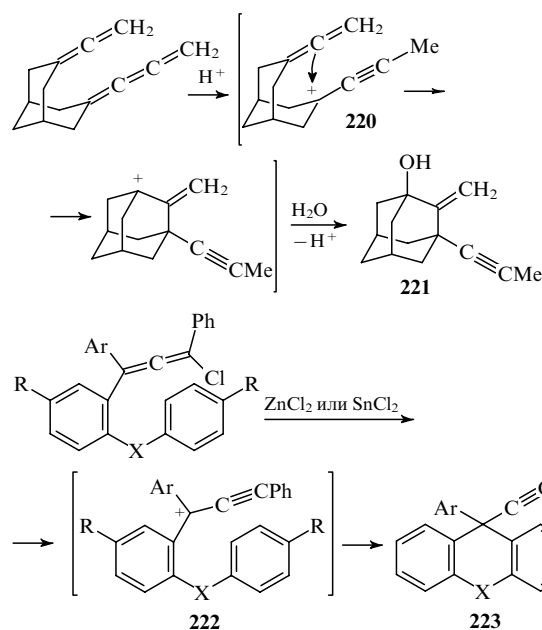

$$R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{Me, Et; Hal} = \text{Cl, Br.}$$

Подобно аллилкатонам, алкилкарбениевые ионы могут служить эффективными диенофилами в низкотемпературных реакциях Дильса – Альдера.¹²⁶ Так, при взаимодействии этилилдифенилметанола **215** с 2,4-диметилпента-1,3-диеном **186g** с 70%-ным выходом получено трициклическое соединение **217**.¹²⁶ Полагают, что оно образуется в результате двух последовательных циклизаций через этилкарбокатион **9g** и циклический аллильный катион **216** (соответствующий структуре **Q**, см. рис. 1). Однако реакция катиона **9g** с циклогексадиеном не останавливается на образовании трициклического аддукта 1:1 **218**. Последний подвергается еще одному [2 + 2]-циклоприсоединению, что приводит к спирту **219** (общий выход 80% за 20 с при 25°C). Предложенная схема реакции подтверждена выделением соединения **218** (выход 62%) при проведении реакции с десятикратным избытком циклогексадиена с последующим превращением его в конечный продукт **219** в тех же условиях.¹²⁶



Ни стирол, ни производное индена **217** в описываемых условиях не реагируют с катионом **9g**. Авторы работы¹²⁶ объясняют высокую реакционную способность соединения **218** напряженностью двойной связи в пятичленном цикле.¹²⁶

Циклизация алкилкарбениевых ионов **220** и **222** была использована для получения ацетиленовых производных адамантана **221**¹²⁷ и конденсированных гетероциклов **223**.¹²⁸

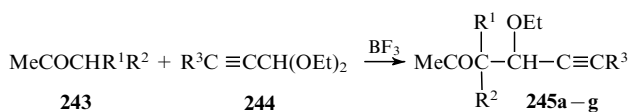


X = O, S, NMe, NPh.

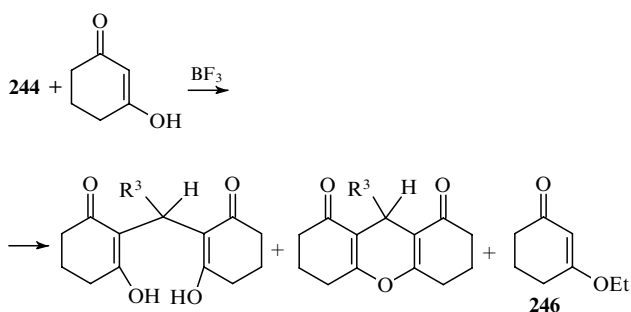
Циклизация с участием sp^2 -гибридизованного карбени-
вого атома объясняется сосредоточением на нем наиболь-
шего заряда, а также геометрией интермедиата **222**,
затрудняющей атаку на sp -гибридизованный атом углерода.

Как известно, гетероатомы (O, S, N) у карбониевого центра оказывают стабилизирующее влияние на карбокатионы.¹²⁴ Альдегиды ацетиленового ряда **224** в присутствии кислот (НСООН, CF₃COOH) превращаются в алкинил-гидроксикарбониевые ионы **225**, которые могут реагировать с циклическими диенами по трем направлениям: 1) образуется продукт циклоприсоединения по Дильсу–Альдеру **227**; 2) происходит нуклеофильное присоединение C≡C-связи к молекуле диена с образованием соединений типа **228**; 3) происходит конденсация по Михаэлю двух молекул фурана с одной молекулой альдегида,^{129, 130} приводящая к алкинам **229**.

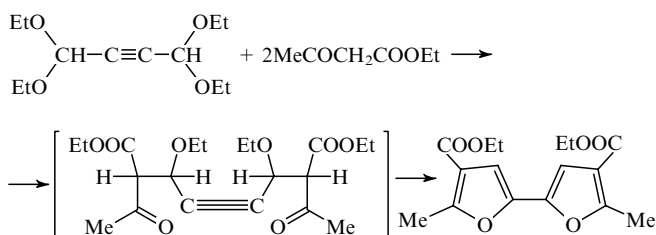
и циклогексан-1,3-дион,¹³⁹ в реакции с которыми введены ацетали **244** ряда ацетиленовых альдегидов и тетраэтилацеталь бутиндиала.¹⁴⁰



Соединение	R ¹	R ²	R ³	Выход, %
245a	H	H	H	71
245b	H	Me	H	26
245c	H	CO ₂ Et	H	75
245d	H	CO ₂ Et	Ph	75
245e	H	COMe	H	37
245f	Me	CO ₂ Me	H	18
245g	Me	CO ₂ Me	Ph	18

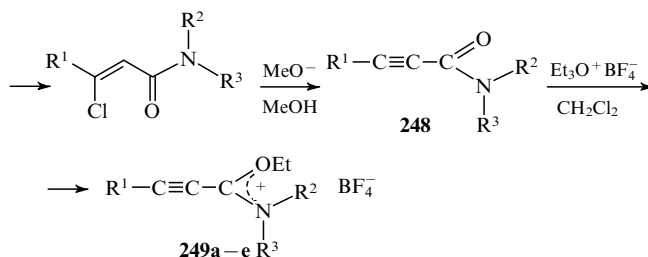
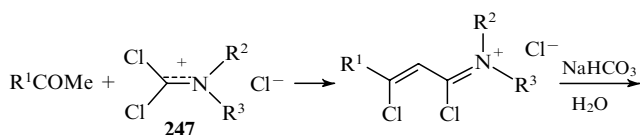


R³ = H, Ph.



Авторы работ^{137–140} утверждают, что в описываемых реакциях не происходит превращения ацеталей в алкоксикарбениевые ионы типа **238**, и приводят по меньшей мере шесть гипотетических схем с четырех- и шестицентровым циклическим переходным состоянием. Однако нигде не обсуждается роль катализатора — эфира трехфтористого бора. Кроме того, ряд сделанных авторами наблюдений, на наш взгляд, как раз свидетельствует об участии в реакции алкоксикарбокатионов. Так, с диэтилацетальми ацетиленовых альдегидов образуется этоксициклогексенон **246**, а из диметилацеталей — соответствующее метоксипроизводное. При использовании смеси ацеталей получается смесь метокси- и этоксициклогексенонов.

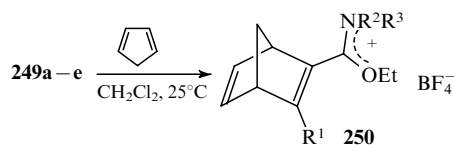
Идея активирования ацетиленов катионоидными заместителями, непосредственно присоединенными к тройной связи, нашла синтетическое воплощение при использовании иминиевых производных ацетиленового ряда в реакциях циклоприсоединения. Вийе и соавт.^{34, 141} разработали метод получения и исследовали свойства неизвестных до этого этинилзамещенных амидиевых солей **249**, которые проявили себя как существенно более эффективные диенофилы, чем прочие ацетилены, активированные электроноакцепторными заместителями. Соли **249** получают *O*-алкилированием амидов **248**, синтезированных с помощью солей Вийе (фосгениминийхлоридов) **247**.³⁴



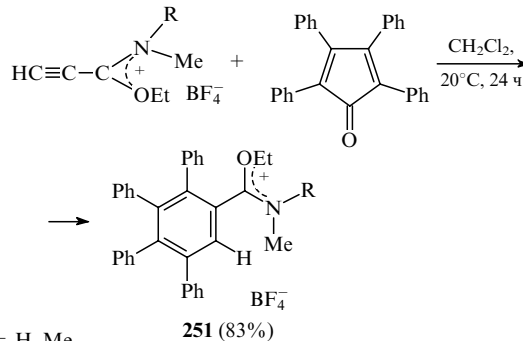
R¹ = Ph, R² = R³ = Me (**a**); R¹ = Bu^t, R² = R³ = Me (**b**);
R¹ = H; R² = R³ = Me (**c**); R² = H, R³ = Me (**d**); R² = R³ = H (**e**).

Амидиевые соли **249** устойчивы на воздухе и гораздо более стабильны, чем их диалкоксикарбениевые гетероаналоги **234**. Систематическое изучение их спектров ЯМР¹³C показало существенную поляризацию тройной углерод-углеродной связи, что понижает энергетические требования и значительно облегчает протекание реакций Дильса – Альдера и 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Соли **249a–e** легко реагируют при комнатной температуре с цикlopentadiеном по схеме [4+2]-циклоприсоединения, образуя устойчивые соли **250**. Взаимодействие этинилзамещенных солей **249c,d** с тетрафенилциклопентадиеноном в тех же условиях дает полизамещенные производные бензола в результате ароматизации первоначально образовавшегося аддукта **251**.³⁴

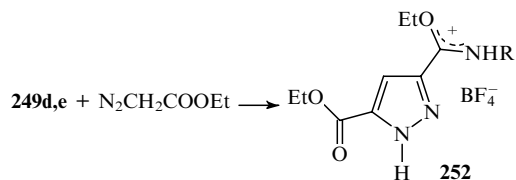


R¹ = H, Bu^t, Ph; R², R³ = H, Me.

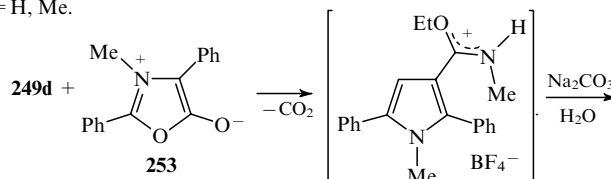


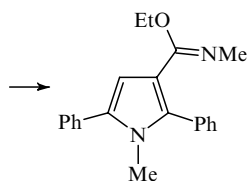
R = H, Me.

Этинилкарбениевые соли **249d,e** легко вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения при комнатной температуре. Так, с этилдиазоацетатом получают производные пиразола **252**, а присоединение соли **249d** к азометиновому 1,3-диполярному фрагменту мюнхнона **253** открывает доступ к иминоэфирам пиррольного ряда.³⁴

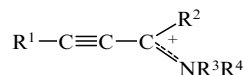


R = H, Me.



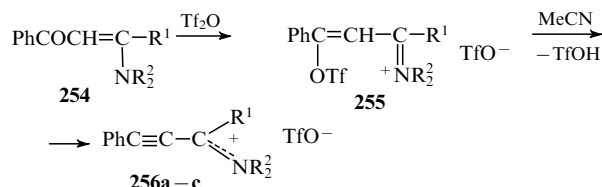


Среди алкинов, имеющих резонансно-стабилизированные катионные заместители, наиболее известны структуры, включающие пропинилимиевый фрагмент общей формулы



$R^1 = H, \text{Alk}, \text{Ar}$; $R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{NR}^3R^4, \text{OR}^5, \text{SR}^5, \text{Hal}$; $R^3, R^4 = H, \text{Alk}, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$.

Это — пропинилимиевые ($R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}$), а также пропиниламидиновые ($R^2 = \text{NR}^3R^4$), пропиниламидиновые (**249**) ионы.¹⁴² Пропинилимиевые ионы **256** могут быть получены действием ангидрида трифторметансульфокислоты на легкодоступные енамины **254**.¹⁴²

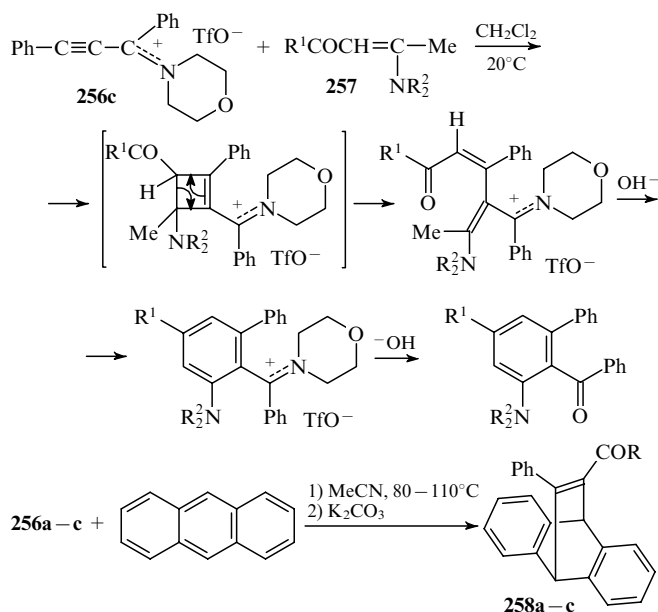


$R^1 = H$ (a), Me (b), Ph (c); $R^2 = \text{Me}, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$; $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$.

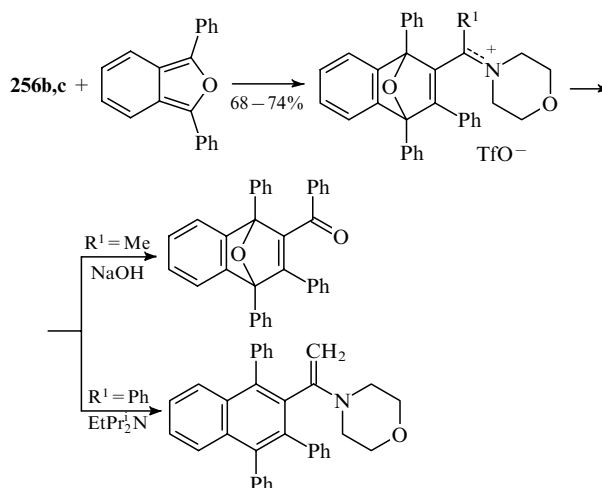
Отщепление TfOH от трифлата иминия **255** проводят либо термически, либо в присутствии третичного амина. Эта процедура пригодна только для ароилзамещенных енаминов, так как енамины, содержащие в ацильном фрагменте алифатический заместитель, депротонируются до диенаминов типа $R^1C(\text{NR}_2)=CHC(\text{OTf})=CR_2$.

В ИК-спектрах солей **256** присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 2190–2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$) и 1590–1630 ($\text{C}=\text{N}$) см^{-1} . Изучены спектры ЯМР ^{13}C этих трифлатов.¹⁴²

Пропинилимиевые соли, подобные **256**, реагируют с енаминами **257** по типу [2+2]-циклоприсоединения, а с дифенилизобензофураном и антраценом — по типу [2+4]-циклоприсоединения.¹⁴²



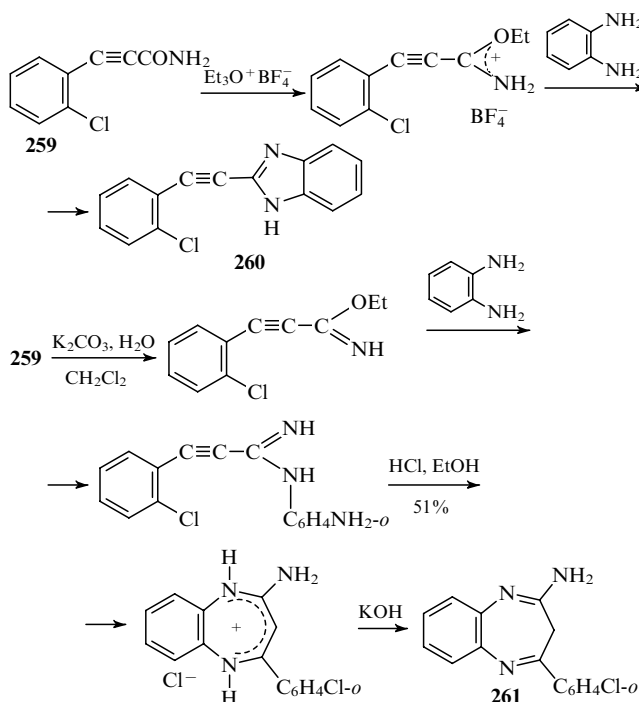
$R = H$ (a), Me (b), Ph (c).



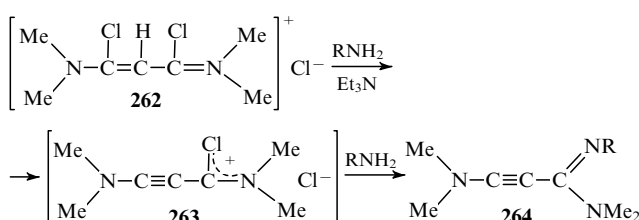
Пропиниламидиновые соли **249** с антраценом не дают продуктов циклоприсоединения.³⁴ В свою очередь, пропинилимиевые соли **256** не взаимодействуют с тетрафенилциклопентадиеном.¹⁴²

2. Реакции алкилкарбокатионов с нуклеофилами

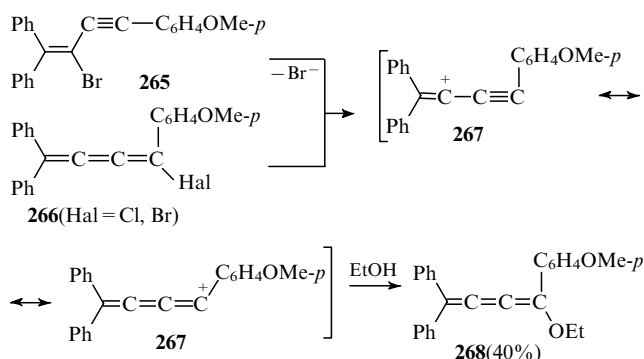
Пропиниламидиновый катион, который получается *O*-алкилированием амида **259**, был использован для синтеза 2-(2-хлорфенилэтинил)бензимидазола **260** и 2-амино-(3*H*)-1,5-бензодиазепина **261**.¹⁴³



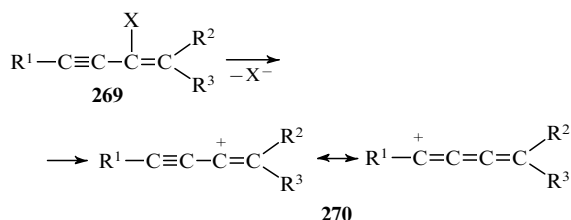
Инаминамидины **264** образуются при действии алифатических аминов на 1,3-дихлортриметинциан **262** через неустойчивые хлоримиевые катионы **263**.¹⁴⁴



Методы генерирования и свойства еще одного типа алкилкарбокатионов — алкилвинильных катионов **267** — были описаны одновременно и независимо японскими¹⁴⁵ и немецкими¹⁴⁶ учеными. В работе¹⁴⁵ был изучен сольволиз 2-броменина **265** и 1-галогенобута-1,2,3-триена **266** в водном этаноле. В реакционных смесях был обнаружен этоксикумулен **268**.

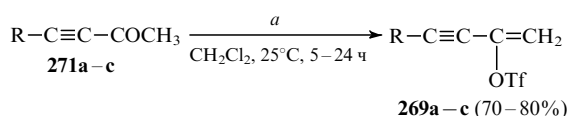


В отличие от хорошо известных этилвинильных производных с терминальными функциональными группами¹⁴⁷ химия изомерных 1-алкилвинильных соединений типа **269** изучена очень мало.

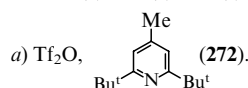


X = OR, SR, NR₂.

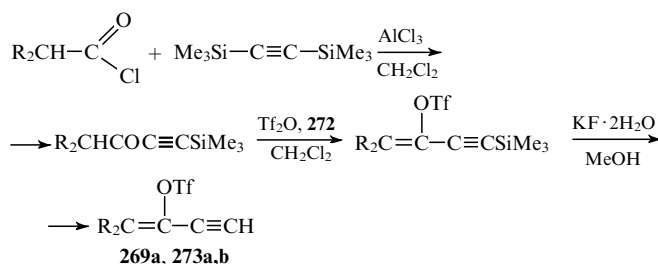
Ханак и соавт.¹⁴⁶ предложили метод синтеза алкилтрифлатов **269**, которые могут служить предшественниками α-алкилвинилкатионов общего вида **270**. Метод заключается в обработке ацетиленовых кетонов **271a–c** ангидридом трифторметансульфокислоты в присутствии ненуклеофильного, стерически затрудненного основания — 2,6-дипрет-бутил-4-метилпиридина **272**.



R = H (a), Me (b), Bu^t (c).

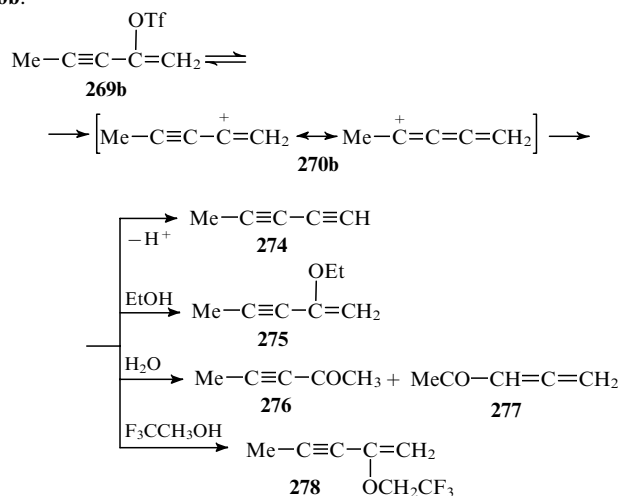


Несколько иной подход, базирующийся на силилированных этилкетонах, предложен Стэнгом и соавт.¹⁴⁸ Этилвинилтрифлаты **269a, 273a,b** получают из них в результате последовательной обработки ангидридом трифторметансульфокислоты в присутствии основания **272** и фторидом калия в метаноле.



R = H (**269a**), Me (**273a**), Ph (**273b**).

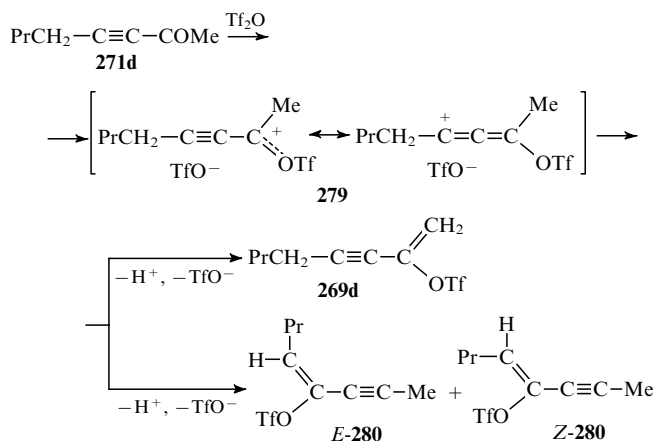
В результате сольволиза трифлата **269b** в 80%-ном водном этаноле и 80%-ном трифторэтаноле в реакционных смесях обнаружены продукты **274–278**, образование которых объясняется участием катионоидного интермедиата **270b**.¹⁴⁶



Спирт	Выходы продуктов сольволиза, %				
	274	275	276	277	278
EtOH	30	15	4	3	0
CF ₃ CH ₂ OH	24	0	20	0	28

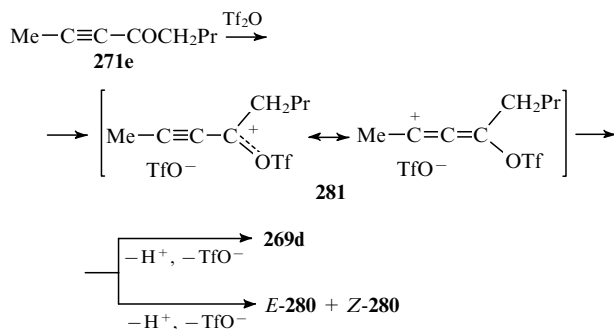
Состав продуктов сольволиза зависит от используемого спирта. Из этих данных следует, что катион **270b** реагирует преимущественно в форме алкилвинильного катиона. Это согласуется с кинетическими измерениями. Показано,¹⁴⁶ что пропилвинилтрифлат **269b** сольволизуется в 50%-ном водном этаноле в 70 раз быстрее, чем винилтрифлат MeC(OTf)=CH₂ и в 35 раз быстрее, чем трифлат PrC(OTf)=CH₂,¹⁴⁶ что свидетельствует о стабилизирующем влиянии этильного фрагмента на соседний винилкатионный центр.

Описанный выше синтез 1-(1-алкил)винилтрифлатов **269** из этилкетонов **271**¹⁴⁶ проходит с промежуточным образованием алкилацилоксикарбениевых катионов **279**, **281**. Маршрут их депротонирования до конечных продуктов **269** зависит от природы заместителей R¹ и R² (см.¹⁴⁹). Было показано, что только в случае ацетиленовых кетонов **271a–c** реакция протекает однозначно с образованием соединений **269a–c**. Алкилкетоны **271d** и **271e** образуют сложные смеси продуктов. Например, из кетона **271d** ожидаемый трифлат **269d** был получен с выходом 70–75%. Помимо этого в реакционной смеси присутствовал изомерный трифлат **280** (25–30%, соотношение E : Z = 1 : 1).



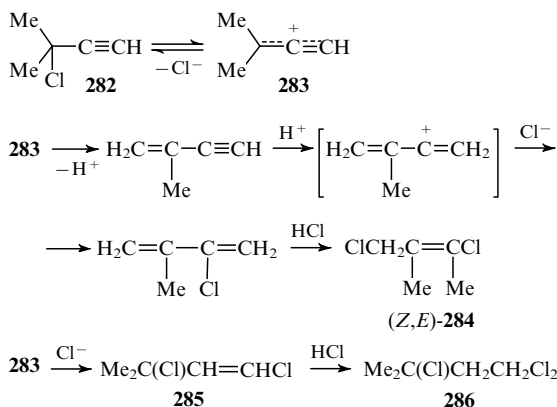
Кетон **271e** при обработке ангидридом трифторметансульфокислоты дает преимущественно трифлат **280**

(85–90%, соотношение $E:Z = 1:1$) и только 10–15% трифлата **269d**.



Как видно из этой схемы, в обоих случаях основные продукты реакции получают в результате депротонирования интермедиатов в форме алкинилкарбокатионов **279**, **281**.

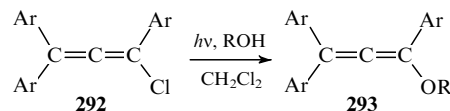
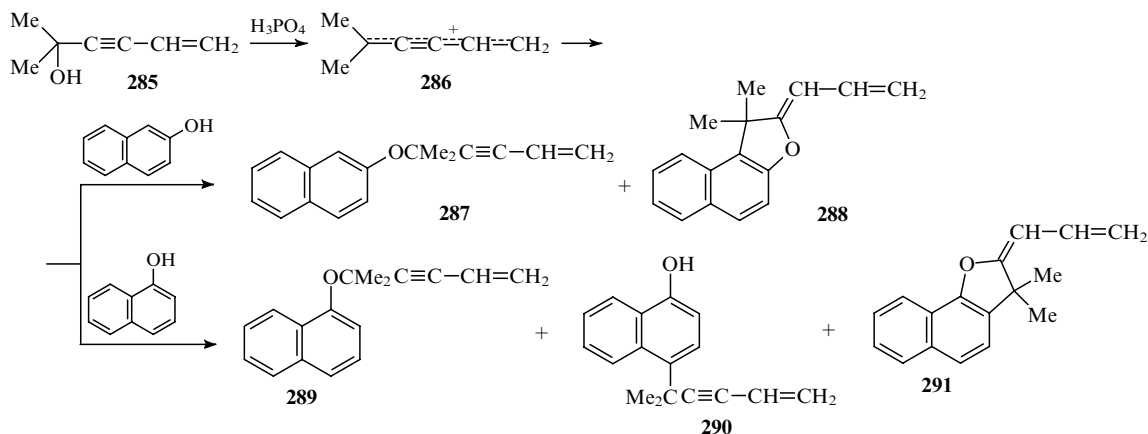
В результате присоединения безводной HCl к 3-метил-3-хлорбут-1-ину (**282**) образуется 16 продуктов реакции. Основными среди них являются (E)-3-метил-1,3-дихлорбут-1-ен (**285**), 3-метил-1,1,3-трихлорбутан (**286**), а также (Z)- и (E)-2-метил-1,3-дихлорбут-2-ен (**284**). В качестве интермедиата постулируется диметилэтинилкарбокатион (**283**).¹⁵⁰



В присутствии H_3PO_4 спирт **285** реагирует с 2- и 1-нафтолами, образуя продукты O -алкилирования **287**, **289**, ароматического электрофильного замещения **290** и продукты циклизации **288**, **291** (схема 2).¹⁵¹

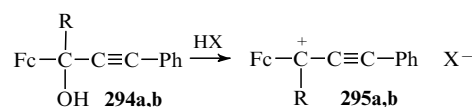
При выдерживании реакционной смеси в присутствии кислоты происходит изомеризация соединения **287** в **288** и соединения **289** в **291**, по-видимому, с диссоциацией менее термодинамически выгодных эфиров нафтолов под действием кислоты.

При облучении триарилхлоралленов **292** ртутной лампой в растворе спиртов в CH_2Cl_2 при -30°C образуются алкоксикумулены **293**.¹⁵² Полагают, что реакция идет через алкинилкарбениевые ионы.

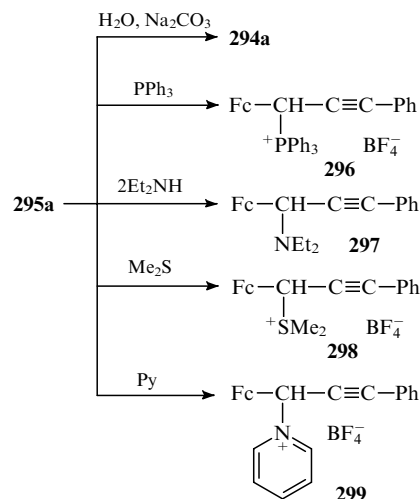


$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i.$

Как известно, ферроценильный остаток эффективно стабилизирует соседний с ним карбениевый центр.¹⁵³ Действием кислот на фенилэтинил(ферроценил)метанол (**294a**) или -этанол (**294b**) получены устойчивые фенилэтинилкарбениевые соли **295a,b**. Они реагируют с нуклеофилами по sp^2 -гибризованному атому углерода с образованием заряженных или нейтральных ферроценильных производных типа **296–299**.¹⁵⁴ Спектральные исследования бисферроценильных катионов, в которых два ферроценовых фрагмента соединены одним или двумя ацетиленовыми (или бутадииновыми) мостиками, описаны в работе¹⁵⁵.



$\text{R} = \text{H}$ (a), Me (b); $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4.$



Fc — ферроценил, Py — пиридин.

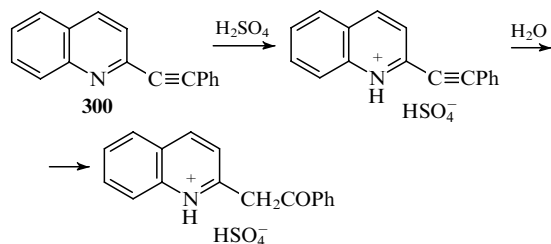
3. Алкинилзамещенные гетероциклические катионы

Катионный фрагмент описанных выше алкиниллиминиевых катионов типа **256** может быть частью ароматического гетероцикла. Такие катионы наиболее стабильны за счет делокализации с участием ароматической системы.

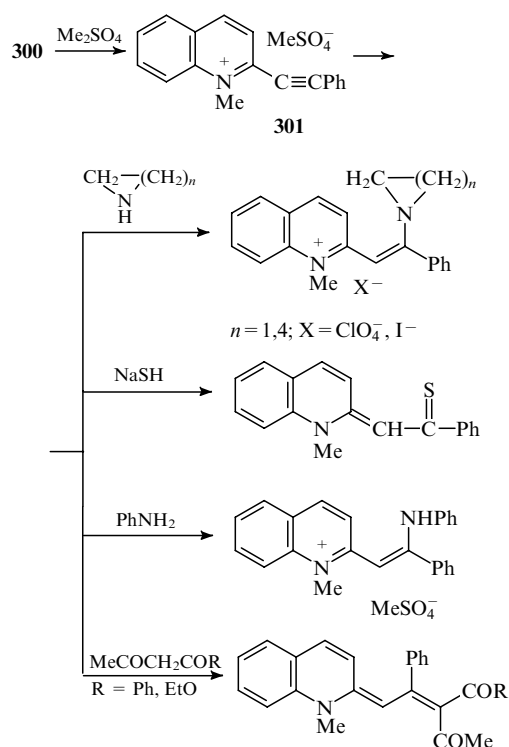
Протонирование или алкилирование атома азота в алкинилзамещенных пиридинах и хинолинах оказалось эффек-

Схема 2

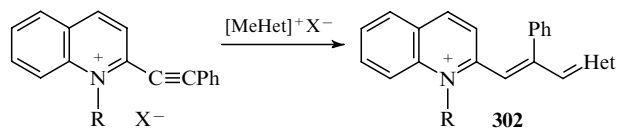
тивным способом активирования ацетиленового фрагмента при реакции с разнообразными нуклеофилами. Так, 2-фенилэтинилхинолин **300** в кислой среде легко присоединяет воду.¹⁵⁶



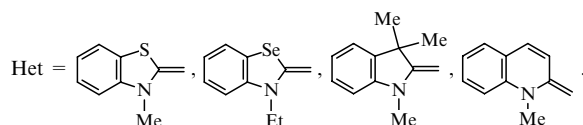
Алкилирование хинолина **300** диалкилсульфатами или эфирами *n*-толуолсульфокислоты дает четвертичные соли **301**, вполне устойчивые в щелочных растворах и весьма активные в реакциях с S-, N-нуклеофилами и СН-кислотами.¹⁵⁶



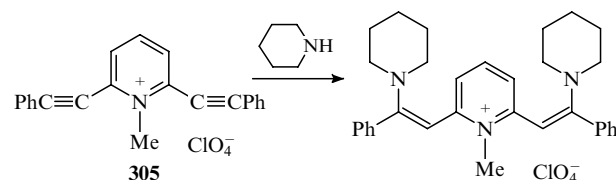
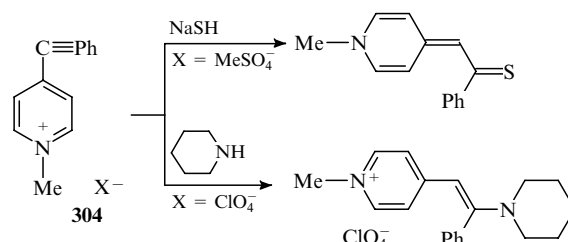
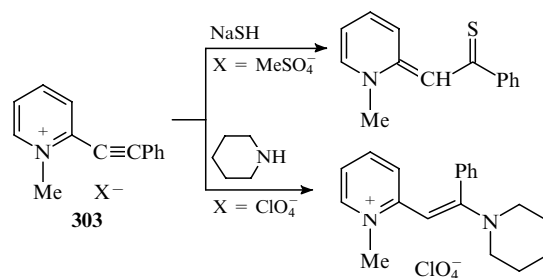
N-Алкилированные соли азотсодержащих гетероциклов легко присоединяются к солям фенилэтинилхинолина с образованием цианиновых красителей **302**.¹⁵⁶



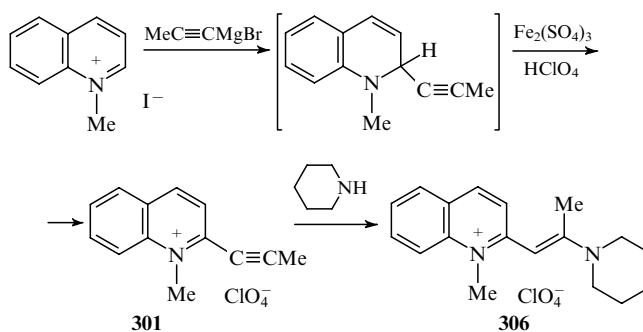
R = Me, Et; X = MeSO₄⁻, I⁻, ClO₄⁻;



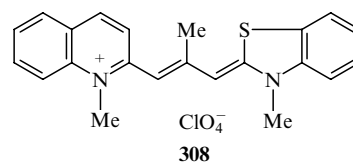
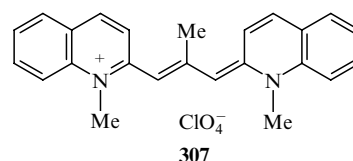
N-Метилированием соответствующих этинилпиридинов получены фенилэтинилпиридиниевые соли **303–305**, присоединяющие нуклеофилы по C≡C-связи.¹⁵⁷

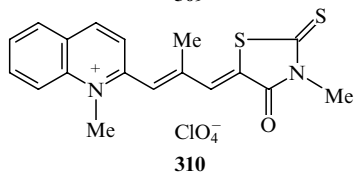
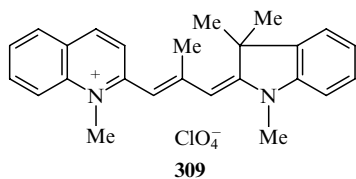


Еще один способ получения соли алкилхинолиния типа **301** заключается во взаимодействии иодида *N*-метилхинолина с пропинилмагнийбромидом. Последующее окисление в присутствии HClO₄ дает соответствующий перхлорат.¹⁵⁸ В ИК-спектре этой соли присутствует интенсивная полоса поглощения тройной углерод-углеродной связи в области 2230 см⁻¹, что подтверждает ее строение. Как и в случае солей хинолиния с фенилэтинильным заместителем, нуклеофильное присоединение к пропинильной группе также идет по дальнему от гетероцикла концу тройной связи. При этом образуется енамин **306**.

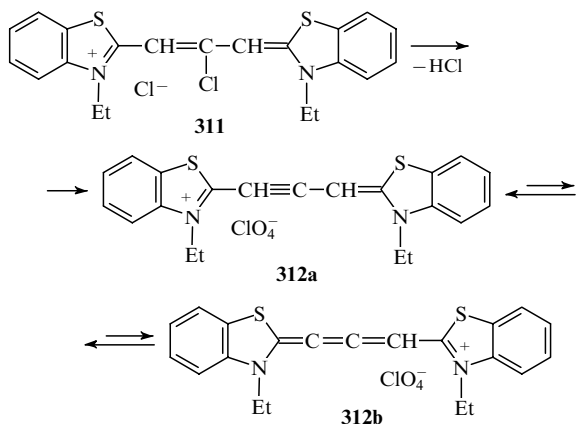


Аналогично получают цианиновые красители, содержащие остатки хинальдина (**307**), 2-метилбензтиазола (**308**), 2,3,3-триметилиндолина (**309**) и *N*-метилроданина (**310**).

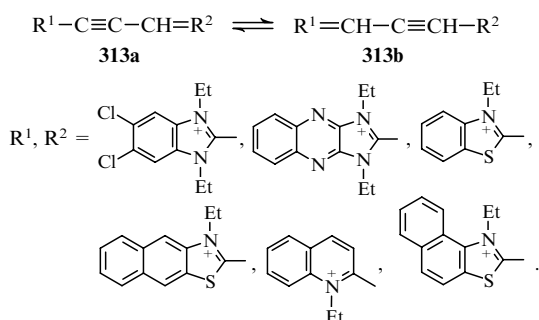




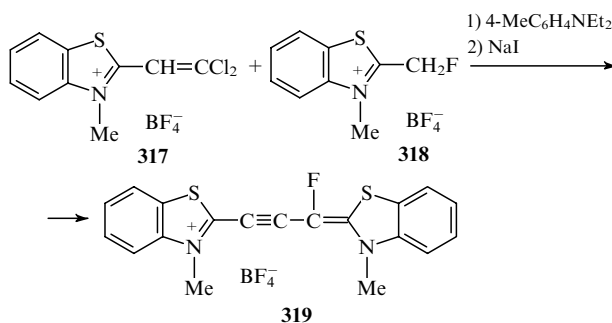
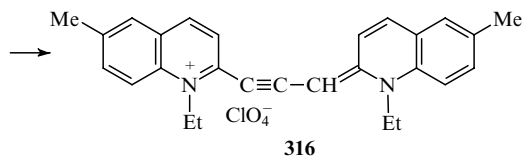
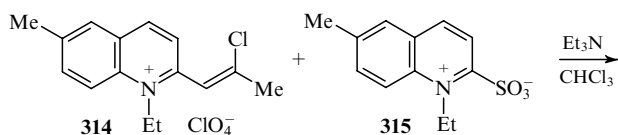
Ацетиленовые аналоги цианиновых красителей, содержащие тройную углерод-углеродную связь в цепи сопряжения между двумя гетероциклами, могут быть синтезированы разными способами. Так, дегидрохлорированием *мезо*-хлоркарбоцианинов **311** получен перхлорат **312**.^{159, 160}



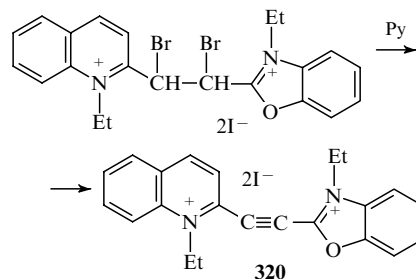
Методами электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что ацетиленовая структура **312a** энергетически более выгодна, чем кумуленовая — **312b**. При исследовании серии аналогичных сопряженных систем, содержащих разные гетероциклы, показано, что в этом случае наблюдается равновесие **313a** $\rightleftharpoons$ **313b** с преобладанием изомера, в котором положительный заряд сосредоточен на более основном гетероцикле (например, на бензимидазольном, а не на бензтиазольном). Полученные экспериментальные результаты и спектральные наблюдения подтверждены квантово-химическими расчетами.¹⁶⁰



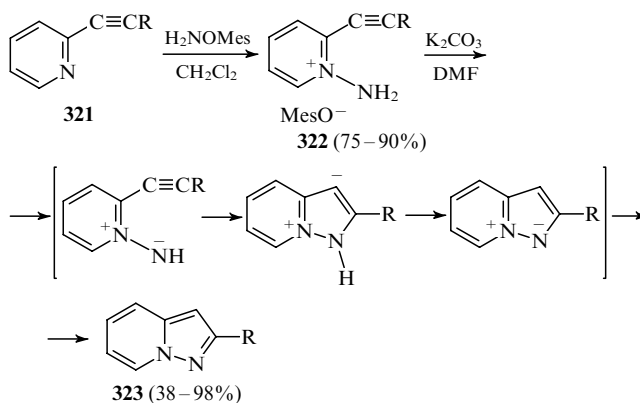
Конденсацией хлорвинилхинолиниевой соли **314** с бетаином **315**¹⁶¹ или бензотиазольевых солей **317**, **318** между собой получены красители аналогичной структуры — **316**, **319**.¹⁶²



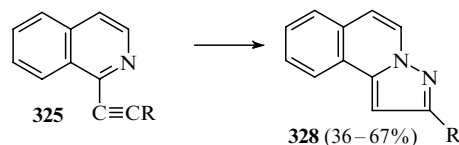
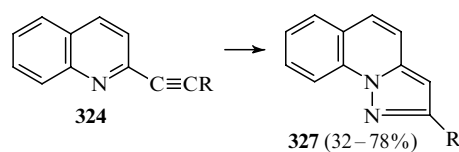
Синтез, спектральные характеристики и химические свойства красителей, в том числе соединений **320**, в которых ацетиленовый фрагмент соединяет два гетероциклических катиона, описаны в работе¹⁶³.

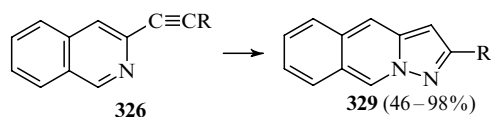


Производные 3-азаиндолизинов **323** образуются в результате циклизации 2-этилпиридин-*N*-имидов **322**. Последние в свою очередь получают *N*-аминированием 2-алкилпиридинов **321** с последующей обработкой поташом в присутствии ДМФА.^{164, 165} Аналогично циклизуют 2-алкилхинолины **324** и алкилизохинолины **325**, **326** в пиразоло[2,3-*a*]-хинолины **327** и пиразолоизохинолины **328**, **329**.¹⁶⁵



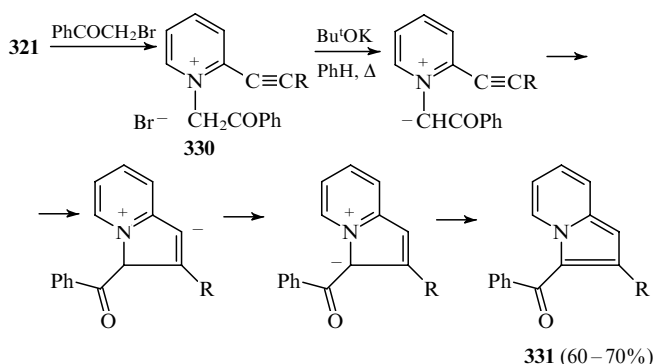
$R = H, Me, Bu, CH_2OH, Ph.$





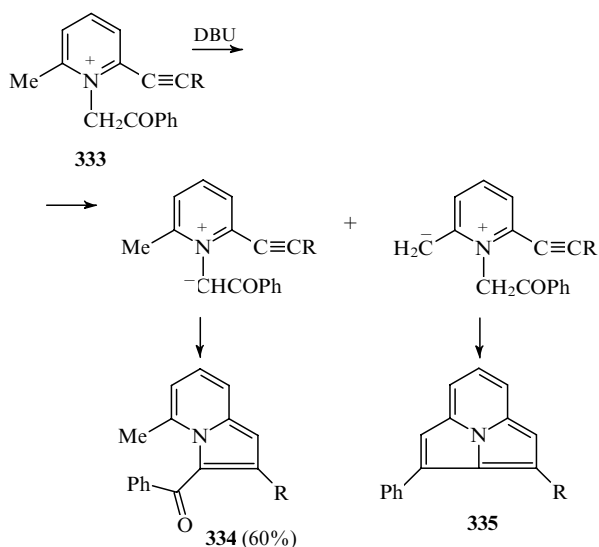
R = Bu, CH₂OH, Ph.

Превращения солей 2-алкинил-*N*-фенилпиридиния **330** происходят по разным направлениям в зависимости от их строения и условий реакции.¹⁶⁶ Монозамещенные 2-алкинилпиридины **321** превращают в алкинилпиридиниевые соли **330** действием фенилбромидом. Последние в присутствии оснований (*tert*-бутилат калия, 1,5-диазабицикло[5.4.0]ундец-5-ен) в кипящем бензоле образуют соответствующие илidy, которые циклизуются в 3-бензоиндолизины **331**, тогда как в кипящей уксусной кислоте соли **330** дают 1-бензоиндолизины **332**.



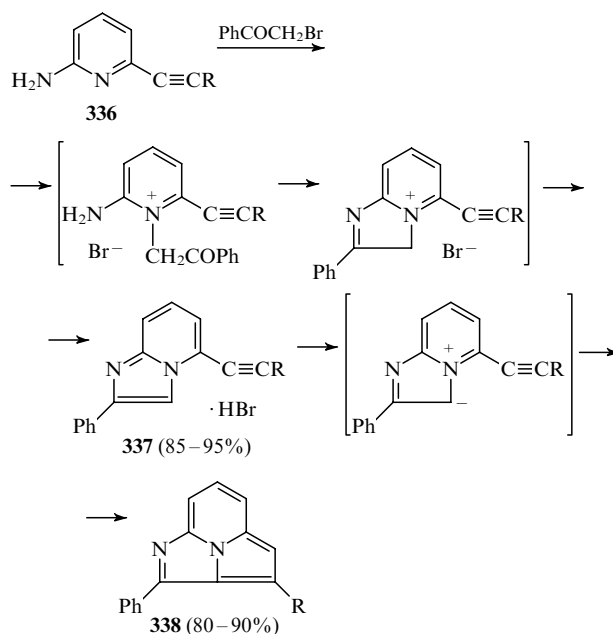
R = Me, Bu, Ph.

6-Метилпиридиниевые соли **333** под действием оснований наряду с 3-бензоиндолизинами **334** образуют 10–15% 2-фенилциклазинов **335**.¹⁶⁶



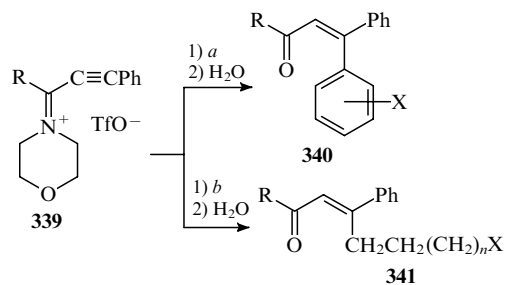
R = Me, Bu, Ph; DBU — диазабициклоундец.

В отличие от описанных выше примеров, 6-амино-2-алкинилпиридины **336** уже при обработке фенилбромидом образуют соли 1-азаиндолизина **337**, которые при действии на них раствора соды превращаются в 1-азаиндолизины **338**.¹⁶⁶



R = Me, Bu, Ph.

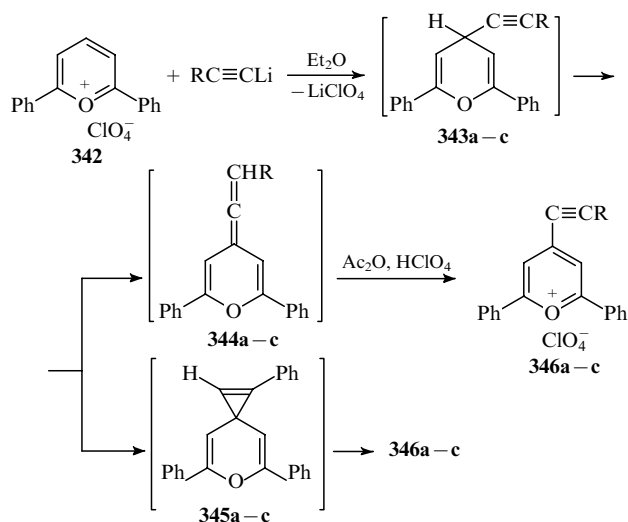
Сведения об этих и родственных реакциях обобщены в обзоре¹⁶⁷. Недавно описан синтез ингибитора обратной транскриптазы через 2-алкинилпиридиниевый интермедиат.¹⁶⁸ Любопытен пример сопряженного присоединения цинкмедьорганических реагентов к трифлату (2-пропинил-иден)морфолина **339**. Гидролиз продуктов присоединения дает α,β -ненасыщенные кетоны **340**, **341** соответственно.¹⁶⁹



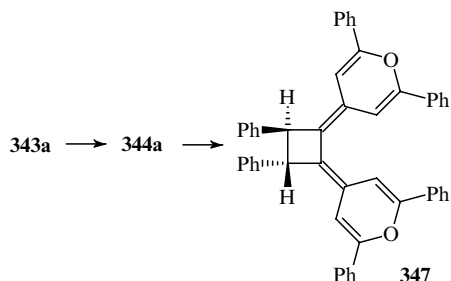
a) IZnCu(CN)C₆H₄X; X = 2-CN, 4-CN, 3-COOEt;

b) IZnCu(CN)CH₂CH₂(CH₂)_nX; n = 0, 1; X = CN, COOEt.

В течение последних лет были проведены обширные исследования циклических оксониевых ионов — катионов пирилия, содержащих алкильные заместители. Первый представитель этих стабильных алкилкарбоксониевых ионов — перхлорат 2,6-дифенил-4-фенилэтилпирилия (**346a**) — был получен взаимодействием перхлората 2,6-дифенилпирилия (**342**) с фенилацетиленом лития и последующим окислительным дегидрированием пиранового интермедиата.¹⁷⁰ Позднее в эту реакцию были вовлечены другие ацетилены лития.¹⁷¹ В работе¹⁷⁰ предложены три возможные структуры интермедиата — **343–345**, но на основании данных ИК-спектроскопии предпочтение отдано алленовой системе **344**. В ИК-спектре солей **346** присутствует полоса поглощения в области 2210 см⁻¹, характерная для ацетиленовых производных.



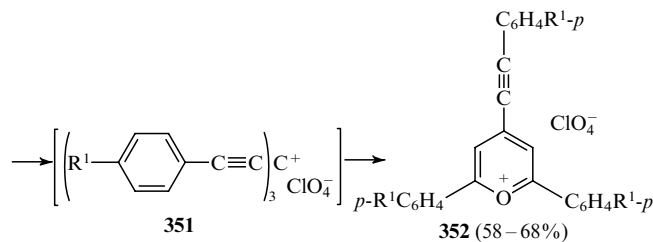
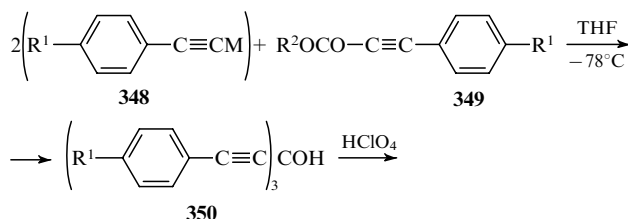
R = Ph (a), MeOCH₂ (b), Me₂(MeO)C (c).



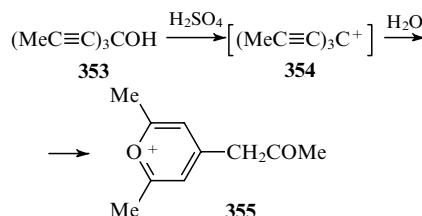
Зависимость результатов этой реакции от природы растворителя показана в работе¹⁷². При проведении реакции в диэтиловом эфире из соли **342** и фенилацетиленида лития был получен только 4-фенилэтинилпиран **343a**. Замена эфира на тетрагидрофуран привела к образованию продукта [2+2]-циклоприсоединения **347**. По мнению авторов работы¹⁷², он получается димеризацией алленилпирана **344a**.

Авторы работы¹⁷³ объясняют различное течение реакции нуклеофильного присоединения к соли пирилия **342** разными условиями металлирования фенилацетилена. В работе¹⁷² использовалось эквимольное количество стандартного раствора *n*-бутиллития, тогда как авторы работ^{170, 171} применяли избыток бутиллития, который оставался в реакционной смеси. Этот избыток затем играл роль основания в изомеризации соединения **343a** в **344a**.¹⁷³

В ходе исследований красителей, содержащих тройные углерод-углеродные связи, были синтезированы ацетиленовые аналоги триарилметановых красителей, которые способны приобретать алленохиноидную структуру и вследствие этого могут проявлять интересные фотохимические свойства. Взаимодействием металлоорганических производных арилацетиленов **348** с соответствующими сложными эфирами **347** были получены спирты **350**. Последние действием 70%-ной HClO₄ в смеси C₆H₆:EtOH (2:1) превращены в 4-арилэтинилпирилиевые соли **352**.¹⁷⁴

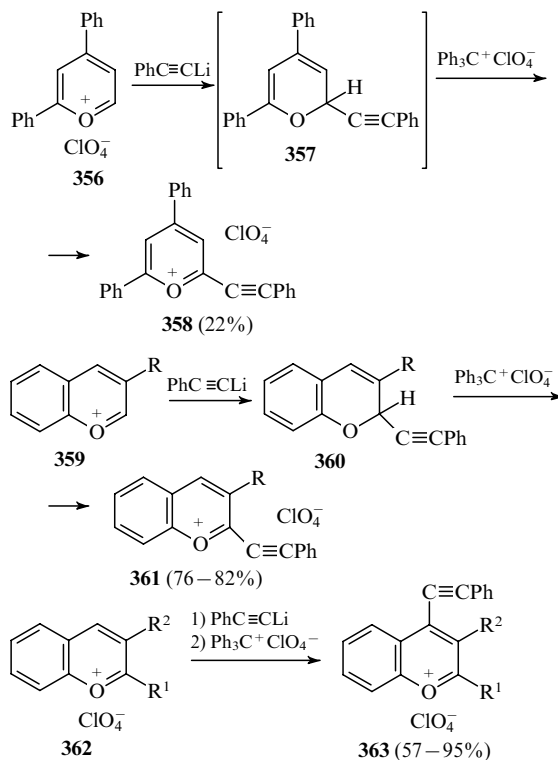


R¹ = H, Me₂N; R² = Me, Et; M = Li, MgBr.



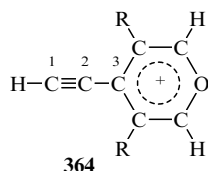
В ИК-спектрах солей **352** присутствуют полосы поглощения в области 2170 см⁻¹. Предполагается, что триалкилкарбениевые ионы **351** в условиях реакции претерпевают перегруппировку Мейера–Шустера с образованием арилэтинилзамещенных пентен-1,5-дионов, из которых образуется пирилевый цикл.^{175, 176} Это было подтверждено на более простых объектах. Так, обработка кислотой спирта **353** приводит к катиону 4-ацетонилпирилия (**355**) через алкилкарбениевый интермедиат **354**.¹⁷⁷

Недавно было показано, что несимметричный перхлорат 2,4-дифенилпирилия **356** присоединяет фенилацетиленид лития по свободному α-положению с образованием неустойчивого 2*H*-пиранового интермедиата **357**. Окислительное дегидрирование последнего дает чрезвычайно взрывчатый перхлорат 2-фенилэтинилпирилия **358**.¹⁷⁸ Напротив, 2*H*-пирановые интермедиаты **360**, образующиеся аналогично из 2-незамещенных 1-бензопирилиевых солей **359**, устойчивы и могут быть выделены. Из незамещенных в положении 4 солей 1-бензопирилия **362** тем же путем получены 4-фенилэтинил-1-бензопирилиевые соли **363**.¹⁷⁸



R¹ = Ph, Bu^t; R² = H, Me, Et.

В ИК-спектрах солей **358**, **361**, **363** присутствуют полосы поглощения в области 2180–2220 см⁻¹, типичные для колебаний тройной С≡С-связи. Это означает, что в фенилэтинилпирилевых солях она сохраняется, а положительный заряд сосредоточен в гетероароматическом цикле. Этот вывод подтверждают квантово-химические расчеты¹⁷⁸ систем **364** по методу MINDO/3, согласно которым длина связи C(1)–C(2) (0.1209–0.1210 нм) в них близка к длине тройной связи С≡С, а длина связи C(2)–C(3) (0.1429–0.1437 нм) существенно больше таковой в алленильном катионе.¹⁰⁹ (см. раздел IV).

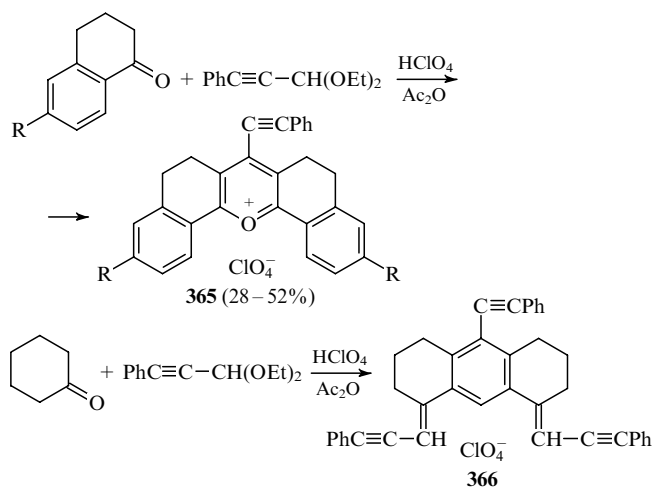


364

R = H, Me.

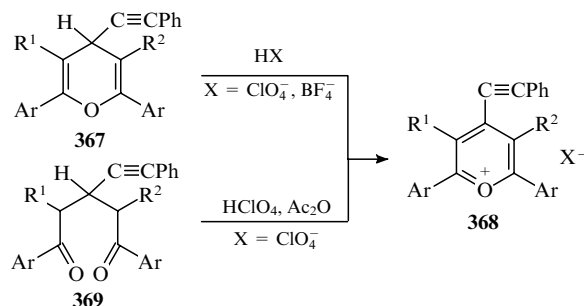
Описанные выше реакции солей пирилия **342**, **356** и 1-бензопирилия **359**, **362** с фенилацетиленом лития, по существу, представляют собой малоизученные до сих пор процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Такие процессы, субстратами в которых являются гетероароматические катионы, известны главным образом в ряду азиниевых солей.¹⁷⁹ Изучение нуклеофильного ароматического замещения с использованием солей пирилия как субстратов интересно тем, что для его проведения не требуется активирования субстрата. При этом низкая нуклеофугная подвижность водорода в незаряженных интермедиатах (т. е. пирановых системах) позволяет проводить процесс S_N^H (AE)¹⁷⁹ в две раздельные стадии.

Кроме нуклеофильного замещения атома водорода на алкинильную группу в пирилевом катионе, соли алкинилпирилия могут быть синтезированы также путем построения пирилевого цикла. Два таких примера циклизации триалкинилкарбокатионов **351**, **354** показаны выше.^{174, 177} Однако методы синтеза солей пирилия с использованием для реакции двух или трех компонентов^{175, 176} малопригодны для получения алкинилзамещенных производных ввиду очень высокой вероятности вовлечения тройной связи в конденсацию. Описано лишь несколько примеров синтеза 4-фенилэтинилпирилевых солей, таких как **365**, **366**, взаимодействием диэтилацетала 3-фенилпроп-2-иналя с циклическими кетонами типа 1-тетралона или циклогексанона.¹⁸⁰



Алкинилпирилевые соли **368** образуются при окислительном дегидрировании соответствующих 4H-пиранов **367** действием трифенилметилперхлората (выходы 92–95%), смеси Ac₂O–HClO₄ (выходы 53–71%) или BF₃·Et₂O (выходы 43–82%),¹⁸¹ а также циклизацией труднодоступ-

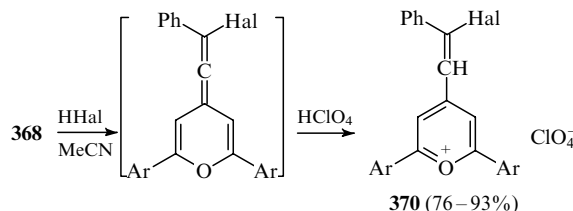
ных 3-алкинилпентан-1,5-дионов **369** действием HClO₄ в уксусном ангидриде, выполняющем роль дегидратирующего и дегидрирующего реагента (выходы 78–84%).¹⁸²



R¹, R² = H, Me; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

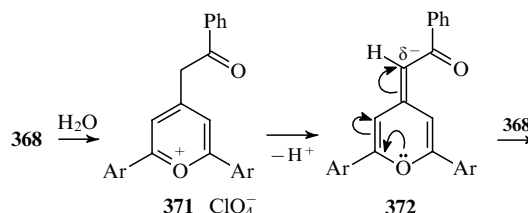
Сочетание в молекулах соединений **368** высокостабильного гетероароматического катиона и алкинильного фрагмента делает их весьма полезными для органического синтеза. Так, наличие катионоидного пирилевого фрагмента эффективно активирует С≡С-связь в реакциях нуклеофильного присоединения. При этом нуклеофильные реагенты, независимо от их характера, атакуют дальний от гетероцикла конец тройной связи в алкинильном заместителе. Необходимо подчеркнуть, что в полученных в результате этого соединениях практически не меняется реакционная способность пирилевого фрагмента. Это позволяет после завершения нуклеофильного преобразования алкинильной группы выполнять многообразные трансформации кислородсодержащего гетероцикла действием тех же или иных нуклеофильных реагентов.

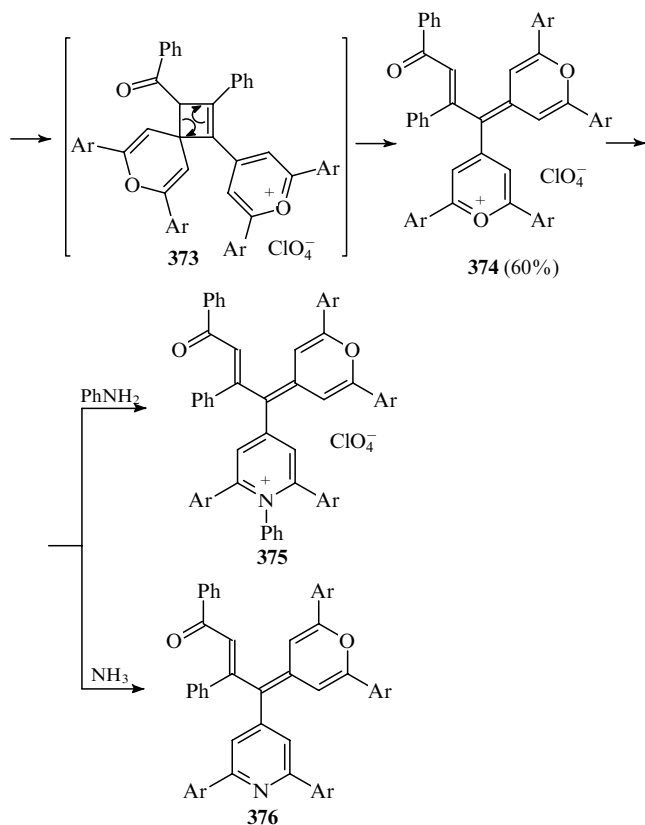
Например, перхлораты 2,6-диарил-4-фенилэтинилпирилия **368** (R¹ = R² = H) легко присоединяют галогеноводороды с образованием галогенпроизводных **370**.¹⁸¹



Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄; Hal = Cl, Br.

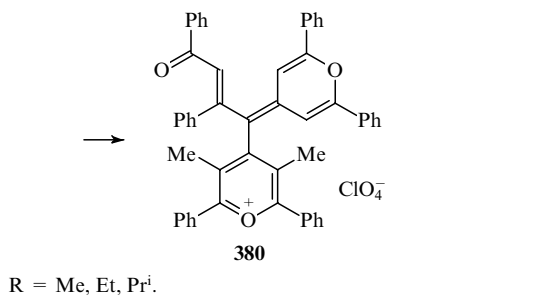
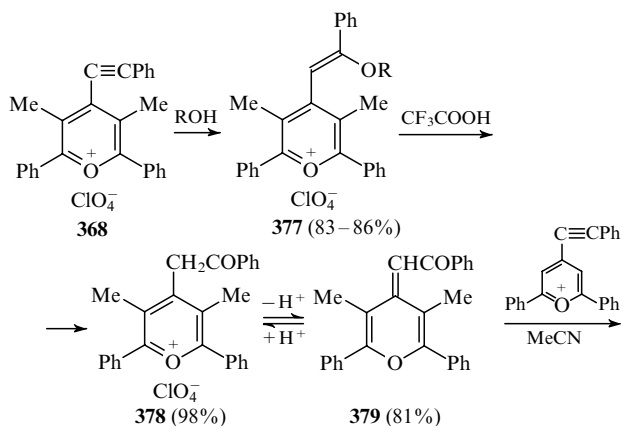
При их взаимодействии с водой и спиртами следовало ожидать образования 4-фенилпирилевых производных **371** (или соответствующих алкиловых эфиров) в результате гидратации тройной связи или присоединения спиртов. Однако после кипячения солей **368** с водой, метанолом или этанолом были выделены монометинцианины **374**. Их строение было доказано методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом пиридинового аналога **376** (Ar = Ph), полученного в результате реакции с NH₃.¹⁸³ Схема образования этих монометинцианинов включает гидратацию тройной связи исходных солей **368** до бензоилметиленилпиранов **372**. Однако реакция не останавливается на этой стадии, и продукты гидратации **372**, действуя как С-нуклеофилы, присоединяются к 4-фенилэтинилпирилевым солям **368** по типу [2+2]-циклоприсоединения. Конечные продукты **374** образуются в результате электроциклического раскрытия кольца в цикlobутеновых интермедиатах **373**.



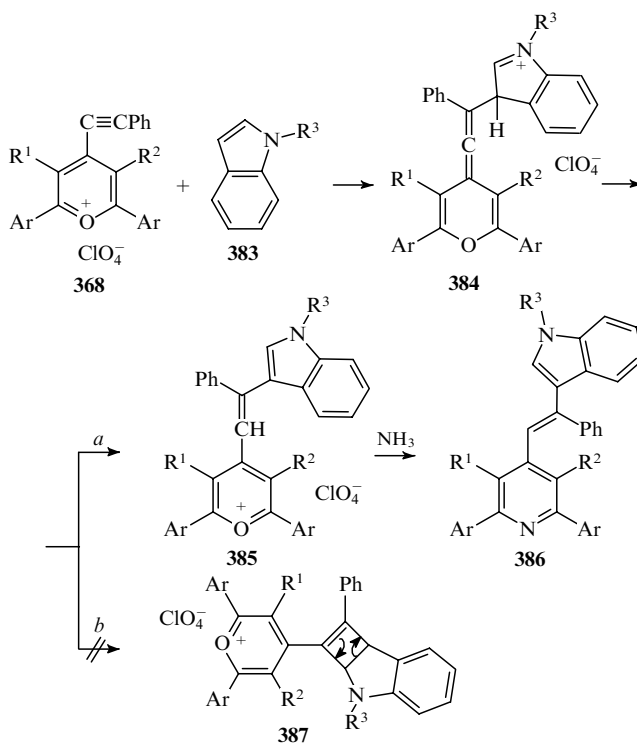


$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

Получить 4-фенацилпирилеювую соль **378** и бензоилметиленилпиран **379** удалось только действием спиртов на 3,5-диметилзамещенную соль 4-фенилэтилпирилия **368** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$) с последующим дезалкилированием виниловых эфиров **377**.¹⁸⁴ По-видимому, метильные группы уменьшают электроноакцепторное влияние пирилевого цикла на алкильный фрагмент и тем самым затрудняют процесс [2+2]-циклоприсоединения. Однако было показано, что стерических препятствий они не создают, поскольку кипячением бензоилметиленилпирана **379** с перхлоратом 2,6-дифенил-4-фенилэтилпирилия **368** ($\text{Ar} = \text{Ph}$) был получен монометинцианин **380** с выходом 97%. Этот результат подтверждает справедливость приведенной выше схемы реакции. Соль пирилия **381**, содержащая лишь один метильный заместитель, так же как и соли **368**, сразу образует монометинцианин **382**.¹⁸⁴



Следует отметить, что монометинцианин **374** ($\text{Ar} = \text{Ph}$) был получен из трис(фенилэтил)метанола **353** еще в 1957 г., и его структура установлена весьма трудоемкими химическими превращениями.¹⁷⁷ Предположение авторов работы¹⁸³ об образовании этого и родственных соединений через цикlobутовый интермедиат опиралось на литературные аналогии, например, на образование бензазепинов в реакциях индолов с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты.¹⁸⁵ Однако при взаимодействии индолов **383** с 4-фенилэтилпирилевыми солями **368** были получены не бензазепины, а индолилвинилпирилевыми соли **385**.¹⁸⁶ Их строение было доказано методами ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии, а также масс-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом одного из пиридиновых производных **386** ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$).

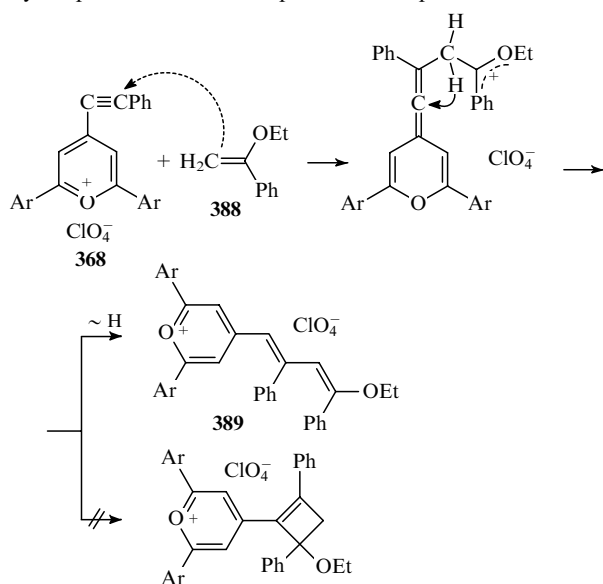


$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}; \text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

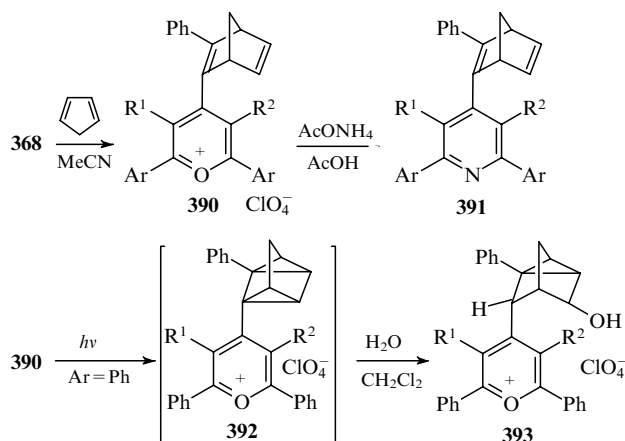
Предполагают,¹⁸⁶ что взаимодействие протекает по ступенчатому механизму. Первоначально происходит присое-

единение индола **383** за счет енаминового фрагмента по дальнему концу $C\equiv C$ -связи. Образовавшийся алленовый интермедиат **384** может реагировать далее двумя путями: с переносом протона от атома C(3) индольного остатка на sp -гибридизованный атом углерода (путь *a*) или с атакой атома C(2) индольного фрагмента как нуклеофила по sp -гибридизованному атому алленового фрагмента (путь *b*). Путь *a* явно более предпочтителен энергетически, поскольку сопровождается ароматизацией сразу двух гетероциклов и формированием системы сопряжения с максимально возможной в данной ситуации делокализацией заряда.

Образование циклобутенового интермедиата при реакции солей **368** с бензоилметиленипиранами **372** объясняется, по-видимому, возможностью пространственного сближения пиранового и пирилевого циклов за счет π - π -донорно-акцепторного взаимодействия, в результате чего создаются условия, благоприятные для [2+2]-циклоприсоединения. В реакциях солей **368** с индолами такое сближение партнеров не осуществляется и происходит внутримолекулярный перенос протона. Предложенное объяснение вполне подтверждается результатом реакции перхлората пирилия **368** ($R^1 = R^2 = H$, $Ar = 4-MeOC_6H_4$) с виниловым эфиром **388**, в котором происходит аналогичный перенос протона.¹⁸⁶ Структура продукта реакции **389** подтверждена спектром ЯМР 1H .



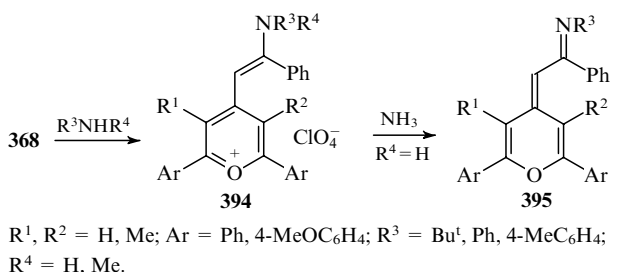
Соли 4-фенилэтинилпирилия **368** способны также к реакциям [2+4]-циклоприсоединения. В результате их взаимодействия с циклопентадиеном впервые получены производные норборнадиена **390**, содержащие положительно заряженный гетероароматический цикл.¹⁸⁷



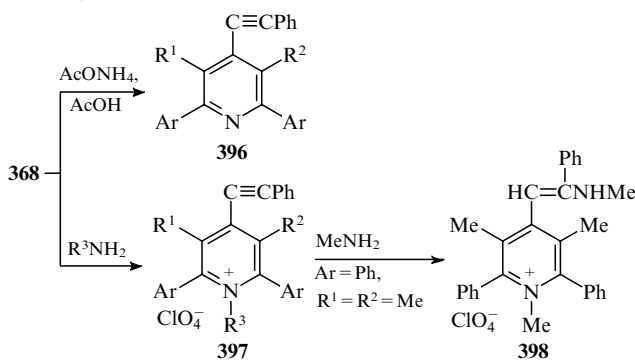
$R^1, R^2 = H, Me; Ar = Ph, 4-MeOC_6H_4$.

Облучение растворов норборнадиеновых производных **390** светом ртутной лампы ($\lambda_{max} = 546$ nm) или солнечным светом вызывает их быстрое фотопревращение в квадрицикланы **392**. Однако последние легко гидратируются в условиях реакции, что, к сожалению, делает невозможным обратное термическое превращение.

Соли пирилия **368** присоединяют спирты и ароматические амины (анилин, *n*-толуидин, *N*-метиланилин), а также *tert*-бутиламин к дальнему от пирилевого цикла sp -гибридизованному атому углерода, образуя енаминопирилевые соли **394**.¹⁸⁴ Следует подчеркнуть, что для солей пирилия, не содержащих этинильного заместителя, взаимодействие с аммиаком и аминами проходит по пирилевному фрагменту и является стандартной реакцией для получения пиридинов и солей пиридиния.¹⁷⁶ Соединения **394** при действии аммиака в отличие от обычных солей пирилия депротонируются (при $R^4 = H$) до непредельных иминов **395**, а не обменивают атом кислорода в цикле на азот. Однако ацетат аммония, метил-, бутил- и бензиламины в реакциях с солями **368** атакуют пирилевый цикл с образованием алкилзамещенных производных пиридина **396, 397**.¹⁸⁴



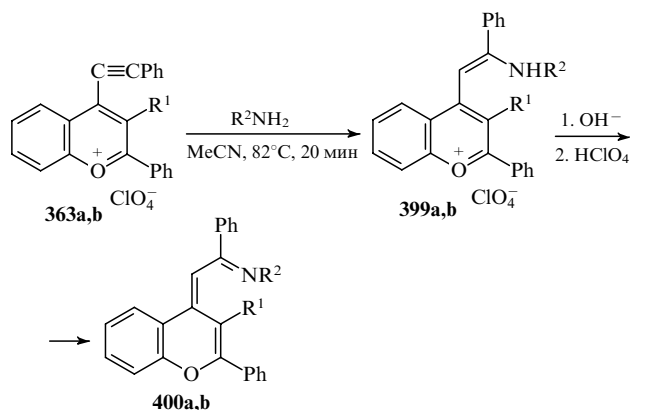
$R^1, R^2 = H, Me; Ar = Ph, 4-MeOC_6H_4; R^3 = Bu^t, Ph, 4-MeC_6H_4; R^4 = H, Me$.



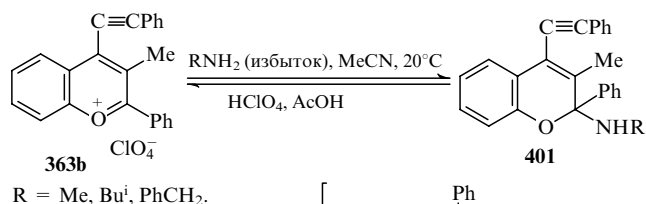
$R^1, R^2 = H, Me; Ar = Ph, 4-MeOC_6H_4; R^3 = Me, Bu, PhCH_2$.

В солях 4-фенилэтинилпиридиния **397** ацетиленовый фрагмент еще достаточно активирован для того, чтобы присоединить еще одну молекулу амина, в результате чего образуются аминovinилпиридиниевые соли **398**.

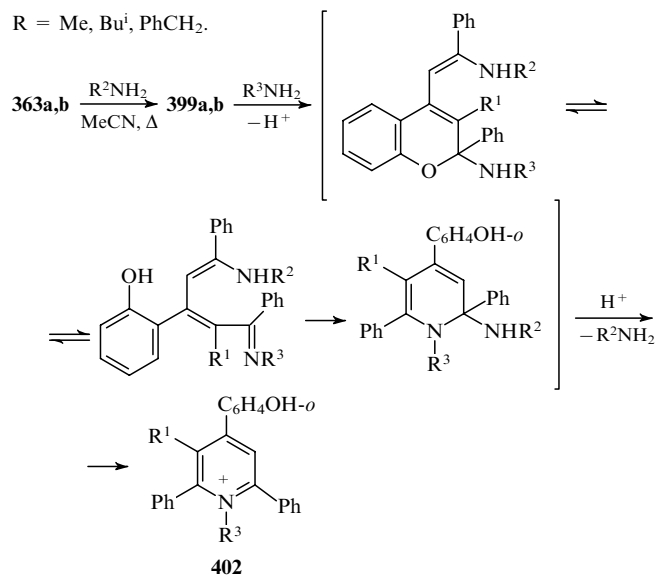
В отличие от моноциклических солей пирилия, соли 1-бензопирилия не склонны к замещению атома кислорода в кольце на азот.¹⁸⁸ Поэтому не удивительно, что 4-фенилэтинил-1-бензопирилевые соли **363a,b** превращаются в аминovinильные производные **400a,b** при кипячении с эквивалентными количествами алифатических аминов или бензиламина с последующей обработкой $HClO_4$.¹⁸⁹ Однако при смешении соли **363b** с избытком амина при комнатной температуре быстро образуются продукты присоединения амина по положению 2 цикла — 2-алкиламинофлавыны **401**. Под действием $HClO_4$ они легко разлагаются до исходной соли **363b**. Таким образом, это присоединение обратимо и контролируется кинетически. Кипячение же солей **363a,b** с двух-трехкратным избытком амина в ацетонитриле в течение 1–5 ч приводит к солям 4-(2-гидроксифенил)пиридиния **402**. Они образуются в аналогичных условиях из аминovinильных солей **399a,b**, которые, очевидно, являются интермедиатами при трансформации 4-фенилэтинильных солей 1-бензопирилия **363**.



R¹ = H (a), Me (b), R² = PhCH₂, Bu^t, Buⁱ.

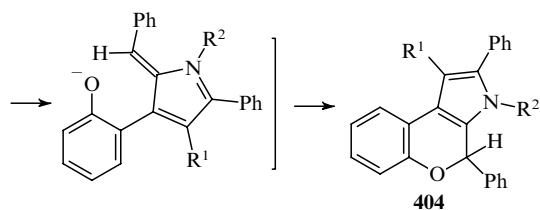
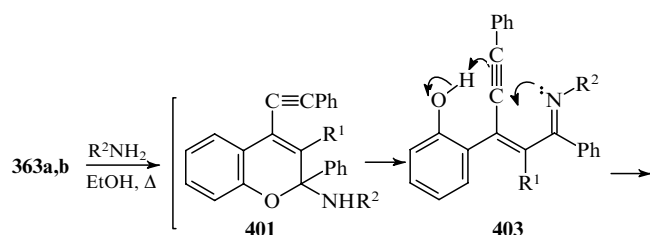


R = Me, Buⁱ, PhCH₂.



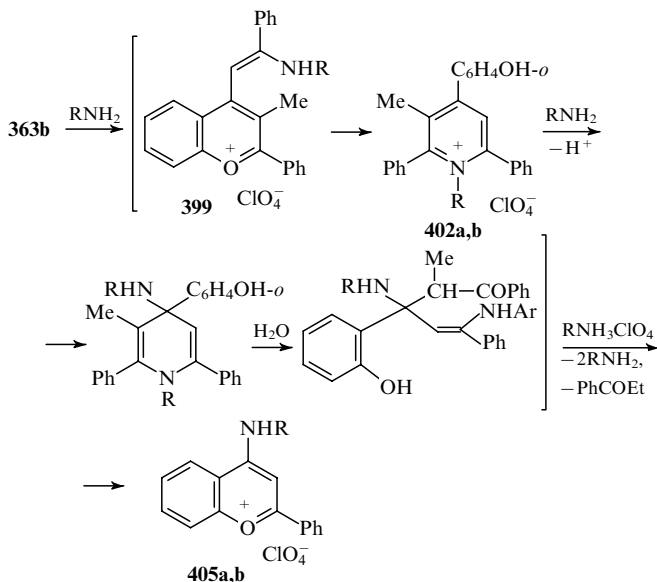
R¹ = H (a), Me (b); R², R³ = Me, Buⁱ, PhCH₂.

Очевидно, что 2-аминофлавыны **401** не являются интермедиатами этой рециклизации, контролируемой термодинамически. Вместе с тем образование аминифлавонов оказалось ключевой стадией при превращении 4-фенилэтинил-1-бензопирилевых солей **363a,b** в 2*H*-хромено[3,4-*b*]пирролы **404**.¹⁸⁹ Реакция проходит с выходами 36–75% при кипячении солей с избытком первичных аминов в этаноле. Предполагается, что этанол как конкурирующий нуклеофил подавляет образование 4-алкиламиностирильных солей **399**. Неустойчивые аддукты **401** успевают претерпеть раскрытие цикла до фенольных интермедиатов **403**, вновь циклизующихся в хромено-пирролы **404**. Строение одного из трициклических продуктов **404** доказано методом РСА.¹⁸⁹



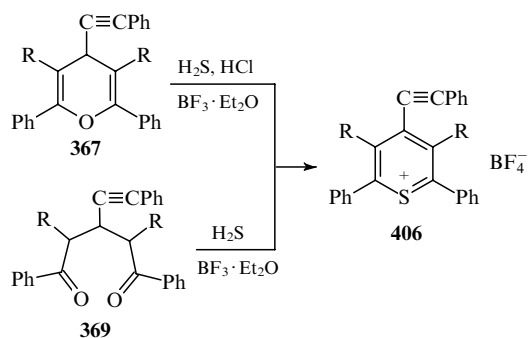
R¹ = H, Me; R² = Me, Buⁱ, PhCH₂.

Недавно были описаны неожиданные рециклизации перхлората 3-метил-2-фенил-4-фенилэтинил-1-бензопириля **363b**, происходящие при его кипячении с двух-трехкратным избытком ароматических аминов.¹⁹⁰ Действие анилина в дихлорэтане или ацетонитриле на соль **363b** приводит к соли 4-анилино-2-фенил-1-бензопириля **405a**. При обработке *m*-толуидином в тех же условиях образуются перхлораты пиридиния **402b** и 4-(*m*-толуидино)-1-бензопириля **405b**. Выше упоминалось, что соединения **402** получаются в результате рециклизации солей 4-аминовинил-1-бензопириля **399**. В работе¹⁹⁰ высказано предположение и получено его препаративное подтверждение, что соединения **399** могут быть интермедиатами рециклизаций солей **363b** в 4-(*R*-амино)-1-бензопирилевые соли **405a,b**.



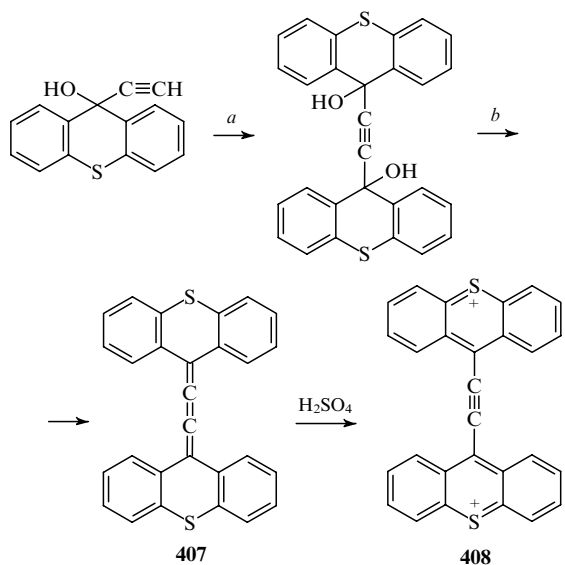
R = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b).

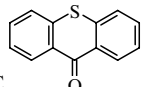
Соли 4-фенилэтинилтиопириля **406** были получены недавно из 4-фенилэтинил-4*H*-пиранов **367** (выходы 30–40%) и из 3-фенилэтинилпентан-1,5-дионов **369** (выходы до 80%) действием сероводорода в присутствии эфира трифтористого бора.¹⁹¹



В цикле исследований, направленных на синтез π-донорных систем для комплексов с переносом заряда, обладающих металлической проводимостью, синтезирован бистхиоксанте-

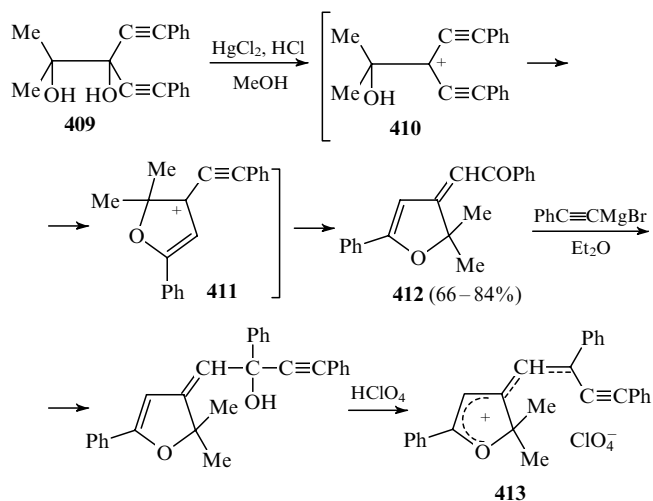
новый кумулен **407**. При действии концентрированной серной кислоты он легко окисляется в ацетиленовый дикатион **408**, вместо ожидаемого протонирования тройной связи.¹⁹²



a) 1. BuLi, THF, -78°C ; 2. , -40°C

b) SnCl_2 , HCl, Et_2O , -80°C .

При разработке простого метода синтеза 3-ацилметилена-2,3-дигидрофуранов из диацетиленовых винциальных диолов авторы работ^{193, 194} получили соль дигидрофурилия **413**, содержащую сопряженный ениновый фрагмент. По-видимому, превращение диола **409** в фуран **412** включает промежуточное образование диалкилкарбокатиона **410** и циклического алкинилкарбокатиона **411**, претерпевающего затем перегруппировку Мейера – Шустера.

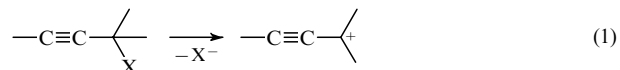


Сравнение электронных спектров катиона **413** ($\lambda_{\text{max}} = 509 \text{ nm}$) и ряда других 4-стирилдигидрофурилиевых солей, содержащих вместо фенилэтильной группы H, Me, Et или Ar, показало, что группа $\text{PhC}\equiv\text{C}$ вызывает вдвое больший bathochromic shift полосы поглощения, чем Ph. Это объясняется эффективным участием ацетиленового фрагмента в делокализации заряда.¹⁹⁴

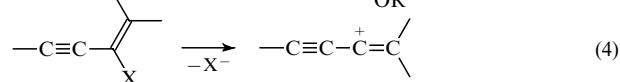
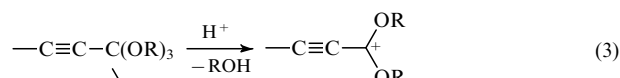
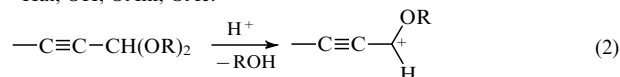
Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что для генерирования алкинилкарбокатионов использованы все принципиально возможные методы получения карбениевых ионов.²

Наиболее часто применяется отрыв нуклеофугной частицы от функциональных производных ацетилена про-

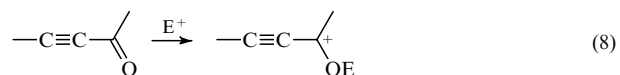
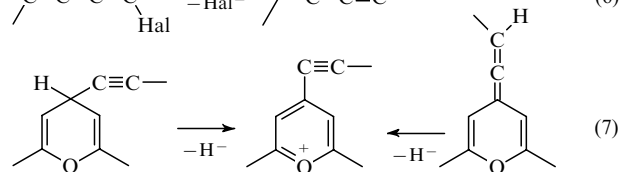
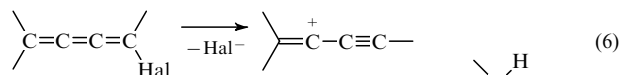
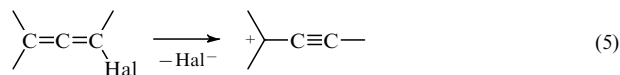
паргильного типа с одной, двумя или тремя гетероатомными функциями у sp^3 -гибризованного атома углерода (уравнения (1)–(3)).^{135, 136} Более сложны в исполнении и поэтому реже используются методы отщепления нуклеофугов от функционально замещенных енинов, алленов и кумуленов^{113–115, 128, 145, 146} (уравнения (4)–(6)). В последних двух случаях (уравнения (5), (6)) возникновение карбениевого центра приводит к формированию и тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи. К этому же типу реакций следует отнести окислительное дегидрирование этилиллириновых систем^{171, 181} (уравнение (7)).



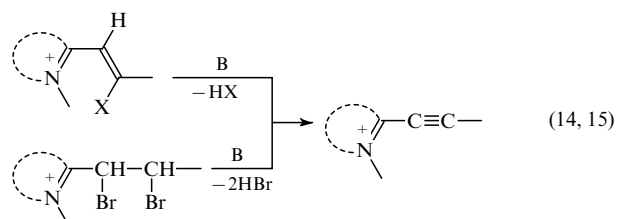
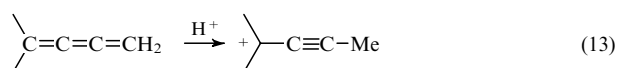
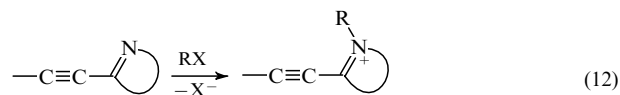
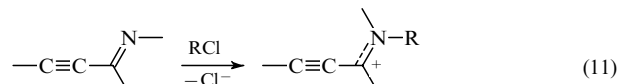
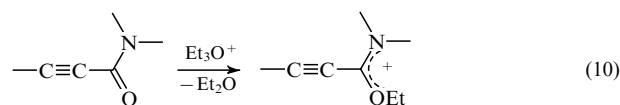
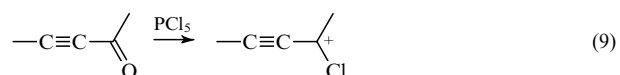
$\text{X} = \text{Hal}, \text{OH}, \text{OAlk}, \text{OAc}$.



$\text{X} = \text{Br}, \text{TrfO}$.



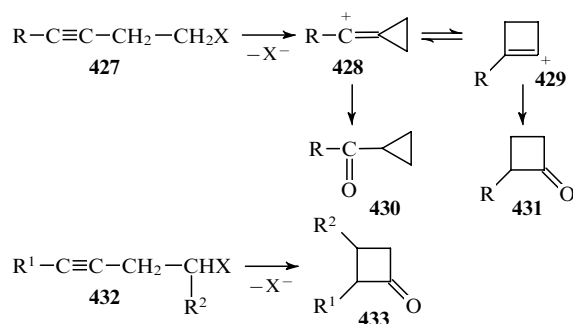
$\text{E} = \text{H}, \text{CF}_3\text{SO}_2$.



Общий подход к карбокатионам, заключающийся в присоединении катионоидного электрофила к непредельной

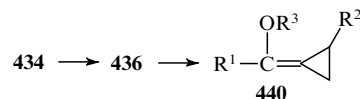
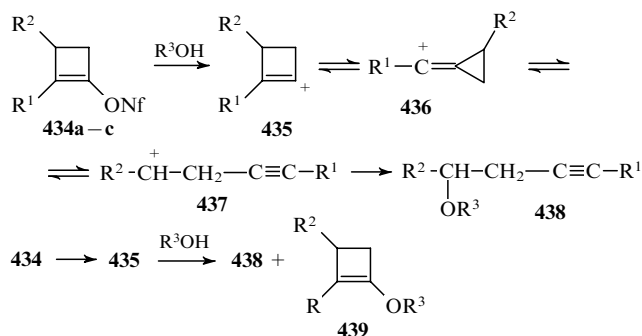
в принципе, тоже являются алкилкарбениевыми ионами, в которых карбениевый центр отделен от ацетиленового фрагмента одним или более атомами углерода. Они весьма реакционноспособны, их превращения интенсивно изучаются.

В 1965 г. Ханак с соавт.²⁰⁹ впервые обнаружил, что при сольволизе ацетиленовых производных типа **427** образуются циклопропилкетоны **430** и циклобутаноны **431**. Позднее детальными экспериментами и квантово-химическими расчетами было показано, что интермедиатами этого процесса являются циклопропилиденметильные (**428**) или 1-циклобутенильные (**429**) катионы.^{22, 23, 26, 27}



Это превращение было названо «гомопропаргильной перегруппировкой». Обычно перегруппировка протекает количественно, если сольволиз проводят в высокополярном и малонуклеофильном растворителе (например, HCOOH , CF_3COOH), а исходные соединения **427** содержат хорошую уходящую группу (тозилаты, *n*-нитробензолсульфонаты, нафтааты и трифлаты). Соотношение продуктов перегруппировки **430** и **431** зависит от природы заместителя R. При R = H, Alk основными продуктами реакции являются циклобутаноны **431**, так как в этом случае катионы **429** более стабильны по сравнению с ионами **428**. Если R = Ar или циклопропил то доминируют кетоны **430**. Гомопропаргильные производные типа **432** преимущественно превращаются в циклобутаноны **433**.²¹⁰

Механизм гомопропаргильной перегруппировки был установлен на основании изучения сольволиза функционально замещенных алкилиденциклопропанов²² и циклобутенов,²¹¹ а также различных открытоцепных и циклических пропаргильных производных.^{212, 213} Привлекалось исследование изотопных эффектов сольволиза¹²¹ и изучение стереохимических аспектов перегруппировки хиральных пентинилтрифлатов.²¹⁴ Из результатов этих исследований был сделан вывод, что сольволиз протекает сразу до катионов **428** и **429** через переходное состояние, характерное для реакций $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа.^{27, 121, 210} Однако при изучении сольволиза циклобут-1-енилнафтаатов **434** в трифторэтаноле было показано, что наличие в цикле заместителей в положении 3, стабилизирующих катионный центр, создает преимущества для образования вторичных гомопропаргильных катионов **437**. Последние превращаются в соответствующие эфиры **438**.^{27, 212, 213, 215}

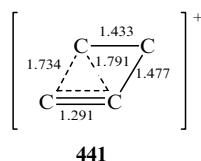


Nf = $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$; $\text{R}^3 = \text{CF}_3\text{CH}_2$.

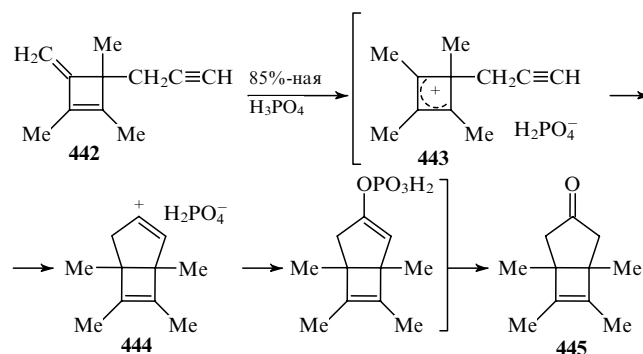
Соединение	R ¹	R ²	Выход, %	
			438	439
434a	Me	H	3	95
434b	H	Me	63	34
434c		(CH ₂) ₆	68	32

Гомопропаргильная перегруппировка имеет существенное синтетическое значение как простой и удобный метод получения циклобутанонов, содержащих самые разные заместители, в том числе конденсированные с карбоциклами.

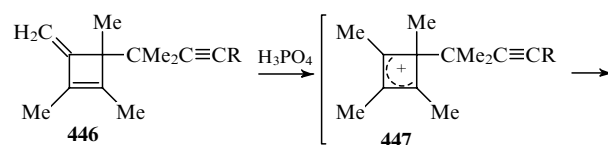
Процессы циклизации алкилкарбокатионов **197** (*n* = 2) с двумя метиленовыми звеньями между тройной связью и карбениевым центром подробно описаны в разделе V.1. Примечательно, что при сольволизе пент-4-инилтрифлатов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OTf}$ циклических продуктов не обнаружено.²⁶ Это объясняется чрезвычайно высоким напряжением в циклических пятичленных винильных (т.е. циклопент-1-енильных) катионах (см. структуры **K**, рис. 1, и **202**). В то же время циклобут-1-енильные катионы **429**, **435** вполне стабильны благодаря делокализации положительного заряда между тремя атомами углерода через цикл.^{27, 216} Поэтому катион **441**, по существу, представляет собой мостиковый неклассический ион, в котором атом C(3) равноудален от концов двойной связи.

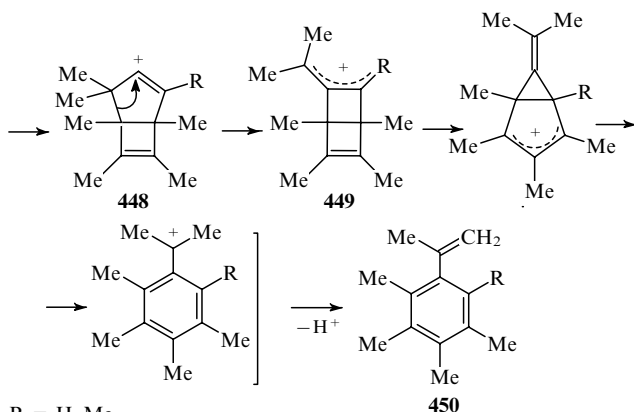


Циклопент-1-енилкатионы **202** могут образоваться в этом процессе, если катионоидные интермедиаты достаточно стабилизированы подходящими заместителями. Так, при протонировании 1,2,4-триметил-3-метил-4-(2-пропинил)циклобут-1-ена **442** образуется бициклический кетон **445**. Схема реакции включает циклобутенилаллильный катион **443**, который циклизуется в бициклический винильный катион **444**.²¹⁷ Строение катиона **443** подтверждено его спектром ЯМР ¹H (в $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{FCl}$, -120°C).



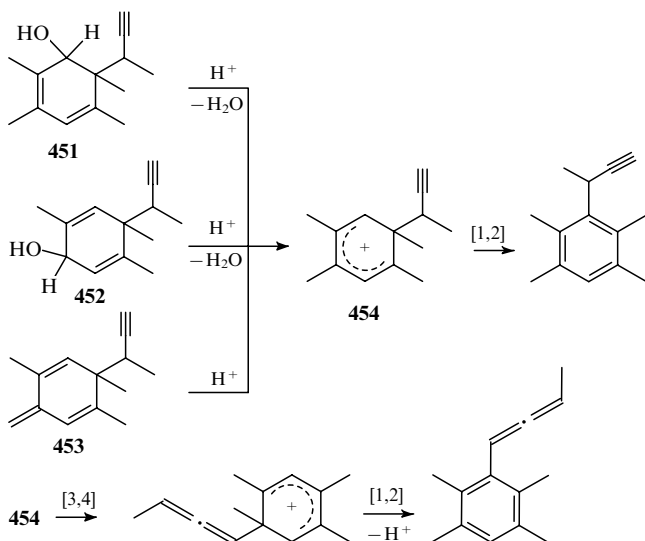
Изменение степени замещения в субстрате резко меняет направление реакции. Замещенные в боковой цепи циклобутены **446** в тех же условиях образуют полиметилированные стиролы **450** по следующей схеме.²¹⁸



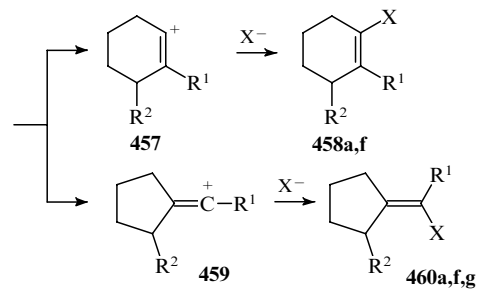
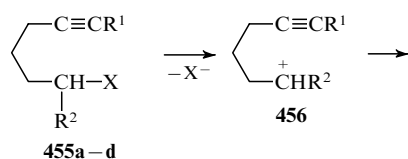


Спектральные характеристики катионоидных интермедиатов этого процесса подробно описаны в работе²¹⁹. Совершенно очевидно, что катионы **443** и **447** соответствуют структуре **B**, катионы **444** и **448** — структурам **L** и **M**, а ион **449** — аллильному катиону **R** (см. рис. 1). В этом превращении реализованы еще две теоретически возможные структуры катионов, которые могут образоваться при участии тройной связи $C \equiv C$.

При протонировании пропинилзамещенных циклогексадиенов **451**, **452** и метиленициклогексадиенов **453** образуются катионы **454**. В результате [1,2]-миграции пропинильного фрагмента или двух последовательных его миграций образуются замещенные бензолы.²²⁰ Очевидно, что эти перегруппировки энергетически выгодны, потому что обеспечивают ароматизацию цикла.



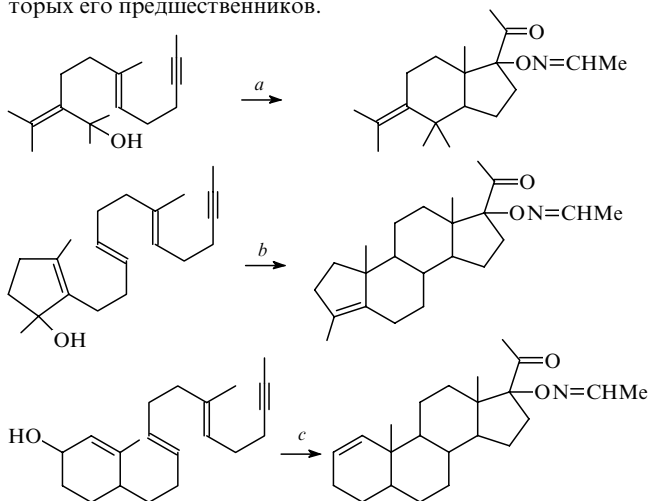
В алкилкарбокатионах **456**, содержащих между карбониевым центром и ацетиленовым фрагментом три углеродных атома, за счет сближенности в пространстве создаются условия для формирования двух винильных катионов **457** и **459**. Преимущество одного из этих маршрутов определяется их относительной стабильностью, зависящей от заместителей в исходном ацетилене.



$R^1 = R^2 = H, X = OTf$ (**a**); $R^1 = Me, R^2 = H, X = OTf$ (**b**);
 $R^1 = Ph, R^2 = H, X = OTs$ (**c**); $R^1 = H, R^2 = Me, X = OTs$ (**d**);
 $R^1 = R^2 = Me, X = OTs$ (**e**).

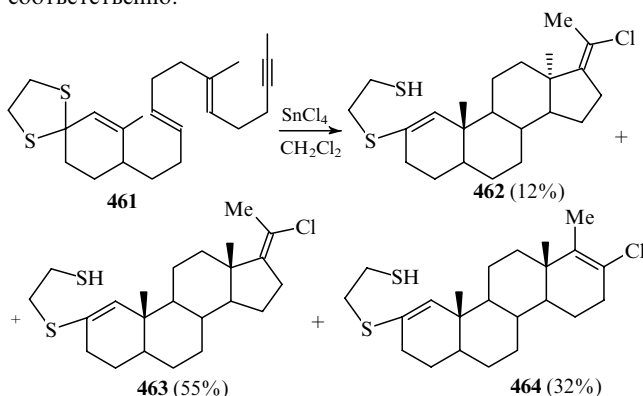
Так, при сольволизе терминального гекс-5-инилтрифлата **455a** в трифторэтаноле образуются открытоцепной эфир ($X = OCH_2CF_3$, 58%) и производные циклогексена **458a** (12%) и **458f** ($X = OCH_2CF_3$, 24%).²² Метильный гомолог **455b**, напротив, почти на 85% превращается в производные цикlopentана **460a** (67%) и **460f** (17%). Введение концевой фенильной группы (соединение **455c**) еще более стабилизирует экзоциклический винилкатион **459**, приводя почти исключительно к метиленициклопентановым производным **460g** ($X = OAc$). Аналогично ведут себя вторичные тозилаты **455d,e**.²²

Алкилкарбениевые **456** и винильные катионы **457**, **459** могут являться интермедиатами при каскадных циклизациях, используемых в элегантных синтезах стероидных систем. В работах^{221–223} в рамках общего подхода к получению тестостерона описаны биомиметические синтезы некоторых его предшественников.



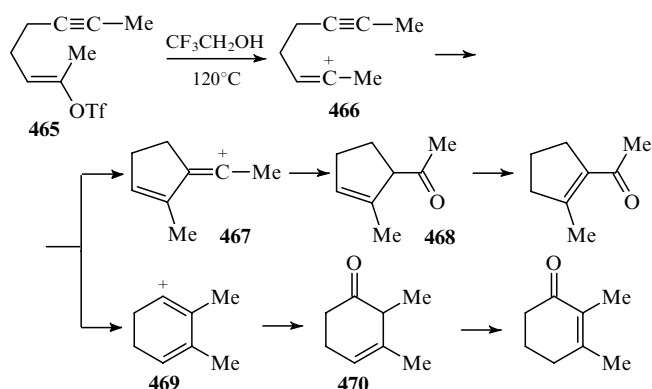
a) $CF_3COOH, EtNO_2, -78^\circ C, 80\%$; b) $CF_3COOH, Me_3N, EtNO_2, -25^\circ C, 30\%$; c) $Cl_3CCOOH, Me_2CHNO_2, 0^\circ C, 45–65\%$

При обработке тиокетала **461** $SnCl_4$ получена смесь продуктов циклизации **462–464** с выходами 12, 55 и 32% соответственно.²²⁴



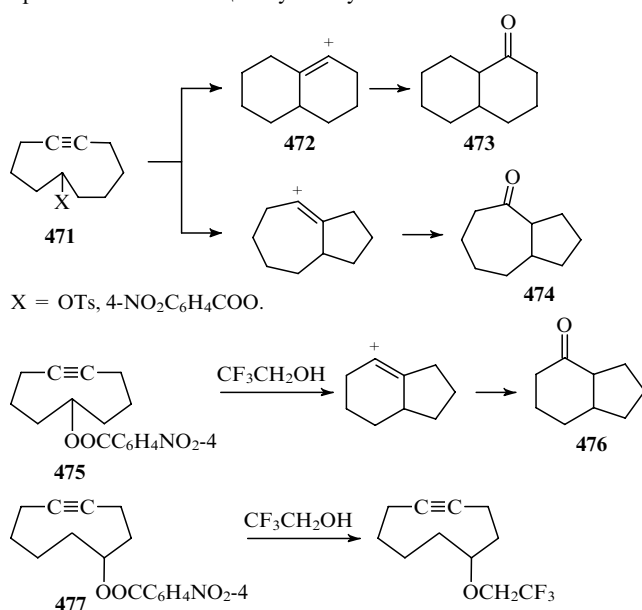
В работах ^{221–225} обсуждаются синтетические возможности подхода к синтезу стероидов, который, в принципе, имитирует превращение сквалена в полициклические продукты, происходящее в живых организмах. При этом особо подчеркивается роль метилацетиленовой группы, позволяющей формировать как пяти-, так и шестичленный цикл через два винилкатионных интермедиата. Использование этой схемы дает возможность в одну стадию из линейных соединений получить тетрациклические системы с семью хиральными центрами, причем с очень высокой стереоспецифичностью (см. также обзоры ^{226, 227}).

Циклизации алкинилвинильных катионов **466**, возникающих при сольволизе винилтрифлатов **465**, приводят к винильным катионам **467** и **469**, из которых образуются соответственно циклопентенилкетоны **468** и циклогексеноны **470**. В условиях сольволиза эти кетоны неустойчивы и перегруппировываются в соответствующие α,β -непредельные кетоны. ^{228, 229}



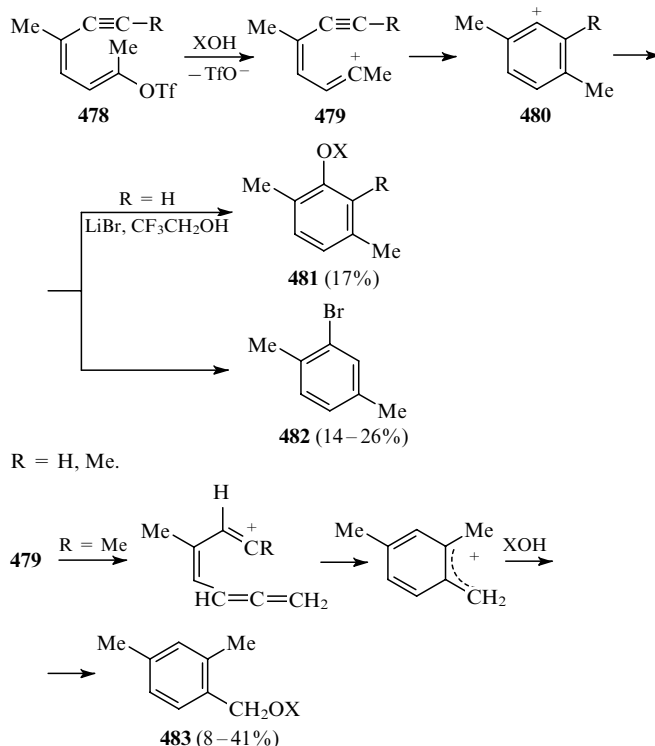
Зависимость направления реакции от взаимной ориентации карбениевого центра и ацетиленового фрагмента хорошо прослеживается при сольволизе циклоалкиниловых эфиров. Так, циклодец-5-инил-производные **471** в основном превращаются в декалон **473** через катион **472**. Бицикло[5.3.0]декан-2-он **474** был найден в реакционных смесях лишь в следовых количествах. ^{22, 26, 230, 231}

Сольволиз 4-нитробензоата **475** с девятичленным циклом практически количественно дает бициклический кетон **476**, ^{22, 230} тогда как в изомерном ему сложном эфире **477** тройная связь вообще не участвует в сольволизе. ²³⁰



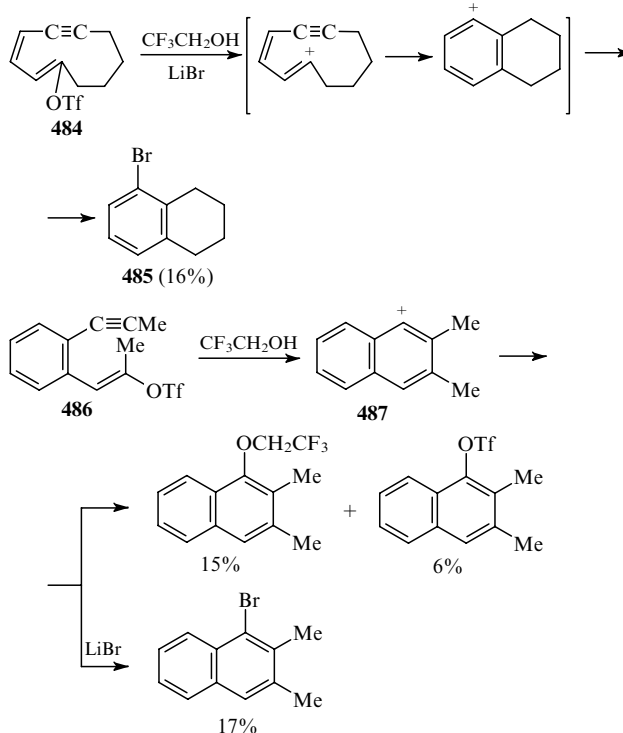
Развитием описанных выше исследований стала разработка нового подхода к весьма неустойчивым фенильным катионам типа **6**. ^{27, 229, 232} Достаточно отметить, что они на

20–25 ккал·моль⁻¹ менее стабильны, чем пропен-2-ил-катион $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^+\text{CH}_3$, ²⁹ и были впервые получены сольволитическим путем лишь в 1985 г. ²⁸ Обнаружение функциональных производных бензола **481**, **482** в продуктах сольволиза сопряженных диениновых трифлатов **478** подтверждает промежуточное образование фенильных катионов **480**. Бензильные эфиры **483** получают в результате перепротонирования катионного интермедиата **479**.



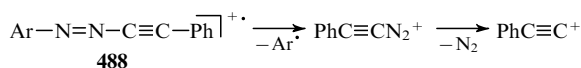
X = H, Et, CF_3CH_2 .

Сольволиз циклического диенинового винилтрифлата **484** в присутствии LiBr приводит к бромзамещенному тетрагидронафталину **485**. ²³³ Нафтильные катионы **487** были генерированы тем же способом из енолтрифлата **486**. ^{27, 234}

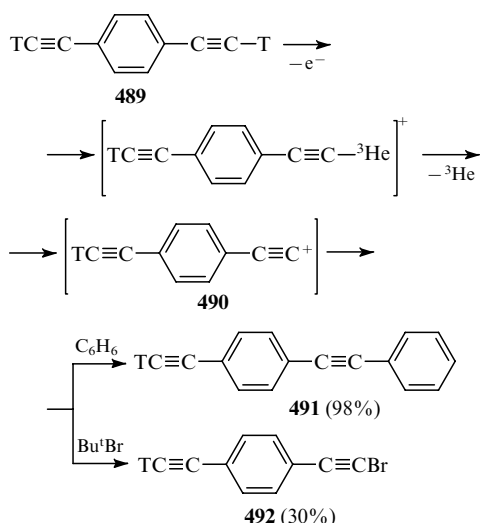


Еще большее удаление тройной углерод-углеродной связи от карбениевого центра практически исключает возможность циклизации.^{22, 26}

Следует также упомянуть о почти неизученных катионах с тройной углерод-углеродной связью — алкинильных катионах $R-C\equiv C^+$. Эти частицы чрезвычайно нестабильны, будучи на 130 ккал·моль⁻¹ выше по энергии, чем первичные винильные и фенильные катионы.²³⁵ Впервые фенилэтинильные катионы были обнаружены в масс-спектрах арилазоэтинилбензолов **488**.²³⁶



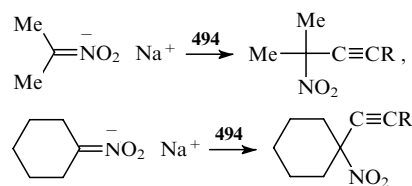
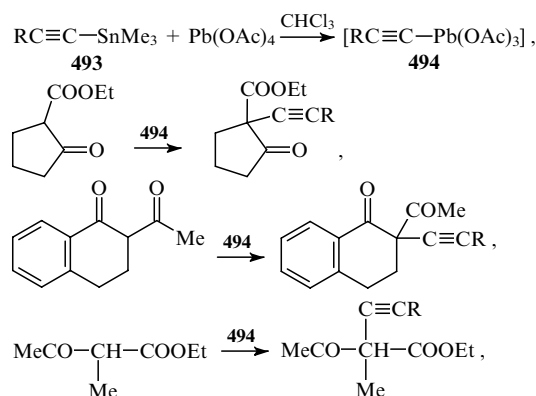
Генерировать алкинил-катионы в растворе удалось только с помощью ядерно-химического метода²³⁵ (см. также работу²³⁷). В работе²³⁵ были исследованы реакции 1,4-диэтинилбензола **489**, содержащего атомы трития, с бензолом и бромированными углеводородами. Благодаря β-распаду атом трития превращается в атом гелия, который является самой лучшей уходящей группой.



Промежуточное образование алкинильного катиона **490** показано хроматографическим выделением продуктов его реакций **491**, **492**.²³⁵

Недавно с целью поиска подходов к этинилкатионам изучены реакции нитрозиования биссилированных по атому азота енаминов.²³⁸ При анализе многокомпонентных реакционных смесей были обнаружены продукты, в образовании которых могли участвовать этинильные катионы.

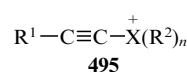
Триацетаты алкинилсвинца **494**, образующиеся *in situ* при действии тетраацетата свинца на алкинилтриметилстаннаны **493**, предложены как синтетические эквиваленты алкинильных катионов, способные легко вводить алкинильную группу в 1,3-дикарбонильные соединения и нитронаты. Продукты реакции образуются с выходами 47–87%.²³⁹



R = H, Me(CH₂)₅, Ph, Me₃Si.

VII. Гетероаналоги алкинилкарбокатионов

Принцип активирования тройной углерод-углеродной связи введением заместителя, имеющего положительный заряд, может быть реализован в соединениях, содержащих ацетиленовый фрагмент и гетероатомный катион. В отличие от алкинилкарбениевых, ониевые катионы **495** с этинильной группой не могут иметь алленильную структуру типа **10**.

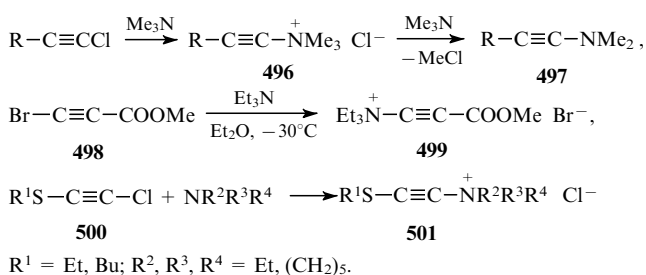


X = N, P, Hal.

Несомненным достоинством таких систем является возможность удаления из молекулы активирующего гетерокатионного фрагмента после трансформации ацетиленовой группы.³⁵

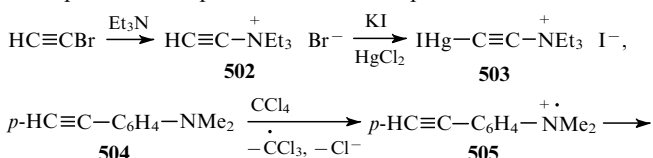
1. Алкиниламмониевые и алкинилдиазониевые ионы

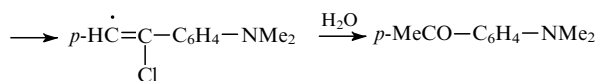
Алкиниламмониевые ионы **496** обычно рассматриваются как интермедиаты при образовании инаминов **497** из алкинилгалогенидов.³⁶ Как правило, это — нестабильные соединения, хотя в ряде случаев их удалось выделить в виде солей и охарактеризовать. Так, из метилбромпропиолата **498** получена соль этиниламмония **499**. В ее ИК-спектре присутствует характерная для ацетиленов полоса поглощения в области 2180 см⁻¹ (см.²⁴⁰). Органилхлорэтинилсульфиды **500** реагируют с третичными аминами с образованием вполне устойчивых солей **501**, которые растворимы в воде и спиртах. В их ИК-спектрах ацетиленовая полоса поглощения (2205 см⁻¹) сдвинута в коротковолновую область по сравнению со спектрами исходных сульфидов (2170 см⁻¹).²⁴¹



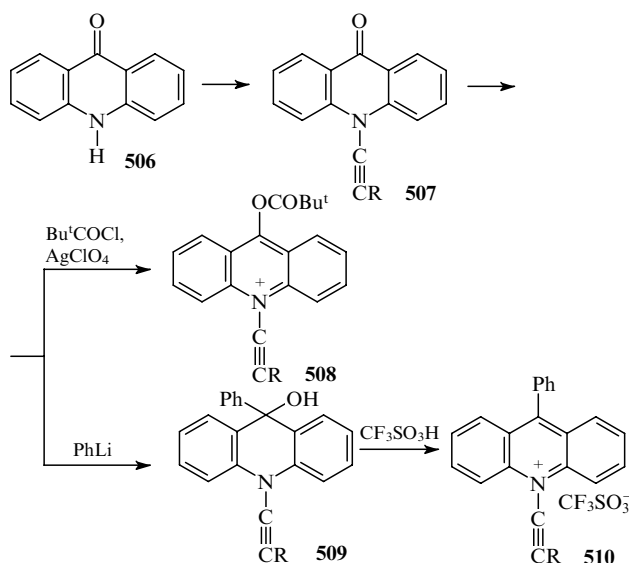
В ходе исследований нуклеофильного замещения у ацетиленового атома углерода был выделен весьма нестабильный бромид этинилтриэтиламмония **502**, который при смешении со щелочным раствором KI и HgCl₂ образовал устойчивый иодид меркурэтинилламмония **503**.^{242, 243}

Необычный гидратации тройной связи C≡C в отсутствие катализатора был обнаружен²⁴⁴ при облучении 4-этинил-N,N-диметиланилина (**504**). Полагают,²⁴⁴ что реакция проходит с образованием катион-радикала **505**.





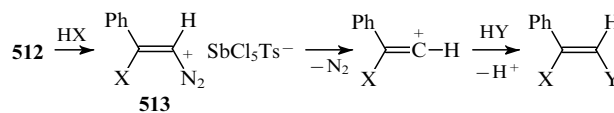
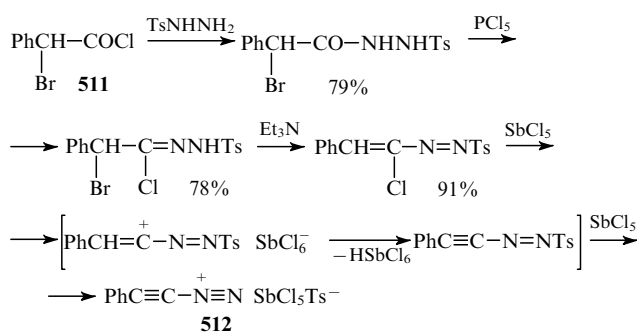
Сведений о катионах алкиниламмония в литературе немного. обстоятельный обзор приведен в работе Катрицкого²⁴⁵, посвященной синтезу и спектральным характеристикам гетероциклических инаммониевых солей. Поскольку получить эти соли из высоконуклеофильного 4-диметиламинопиридина не удастся, в качестве гетероциклического субстрата был использован акридон **506**. Это давало возможность раздельного выполнения стадий N-алкилирования и кватернизации. Соли N-алкинилакридония **508**, **510** были получены двумя путями, а именно, O-ацилированием N-алкинилакридонов **507** или дегидроксилированием псевдооснований **509** трифторметансульфокислотой.²⁴⁵



R = Me, Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂.

В спектрах ЯМР ¹³C солей **510** по сравнению с их предшественниками **507**, **509** наблюдается слабый сдвиг сигнала атома углерода тройной связи, более удаленного от гетероцикла (в среднем на 12–14 м.д). Под действием нуклеофилов они превращаются в стабильные инамины типа **509**, причем атака нуклеофила направляется в положение 9 акридинового цикла.²⁴⁵

После нескольких неудачных попыток получить соли алкинилдиазония Ханак с соавт.²⁴⁶ описали синтез соли фенилэтинилдиазония **512** из хлорангидрида α-бромфенилуксусной кислоты **511**. Полученную при –30°C соль **512** без выделения вводили в реакции с нуклеофилами. Обнаружено, что нуклеофилы сначала присоединяются к тройной связи C≡C. Возникающие при этом алкинилдиазониевые соли **513** отщепляют молекулу азота. Сама алкинилдиазониевая соль **512** не способна элиминировать молекулу азота ввиду чрезвычайно высокой энергии алкинил-катиона, который бы при этом образовался (см. раздел VI).

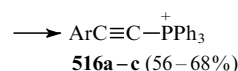
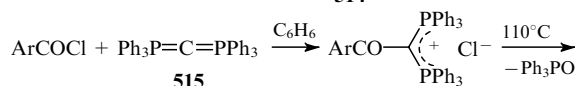
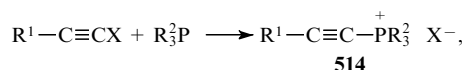


X, Y = OH, OMe, Cl.

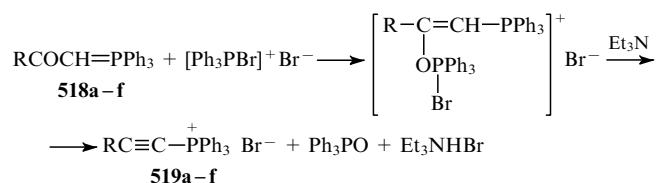
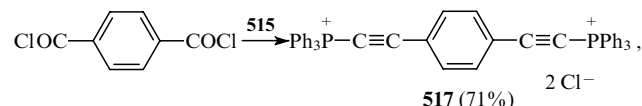
В ИК-спектре раствора диазониевой соли **512** (CH₂Cl₂, –20°C) найдены полосы поглощения ацетиленовой связи (2150 и 2255 см^{–1}) и диазогруппы (2295 см^{–1}). Выделить эту соль в твердом состоянии не удалось.

2. Алкинилфосфониевые катионы

В отличие от инаммониевых солей, алкинилфосфониевые соли типа **514** гораздо более стабильны и к настоящему времени приобрели существенное синтетическое значение. Они были открыты в 1962 г. Вийе и соавт.,²⁴⁷ изучавшими реакции алкинилгалогенидов с нуклеофилами. Один из важнейших методов синтеза солей **514** заключается в обработке алкинилгалогенидов трифенилфосфином (реже — триалкилфосфинами) в апротонных растворителях (например, в эфире).^{248–250} Арилэтинилфосфониевые соли **516**, **517** получают ацилированием гексафенилкарбодифосфорана **515**.²⁵¹



Ar = Ph (a), 4-MeOC₆H₄ (b), α-C₁₀H₇ (c).



R = EtO (a), PhO (b), Et₂N (c), Ph₂N (d), Pr₂N (e), PhMeN (f).



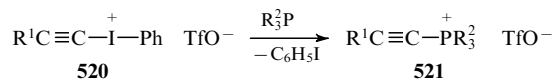
R = Ar, Alk₃N.

Еще один подход к алкинилфосфониевым солям типа **514** основан на взаимодействии ароилметилтрифенилфосфоранов **518** с трифенилфосфиндидибромидом.²⁵² Соли **519** с алифатическими заместителями R получить этим методом не удалось. Однако из этоксикарбонил- (**518a**) и феноксикарбонилметилтрифенилфосфорана **518b** образуются алкоксиэтилтрифенилфосфониевые соли **519a,b**, а N,N-диалкилкарбамилметилтрифенилфосфораны **519c-f** преобразованы в аминотирилфосфониевые соли **519a-f**, представляющие собой новый тип пуш-пулл-ацетиленов.

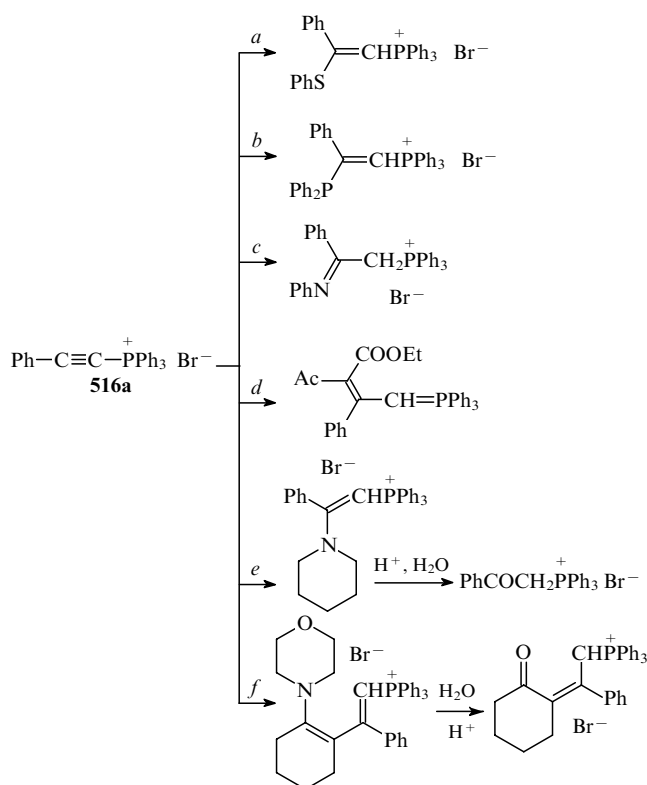
Алкинилфосфониевые соли **519**, содержащие в качестве заместителей R алкиламино- или арильные группы, вполне устойчивы при нагревании и не склонны к окислению кислородом воздуха. Бромиды алкинилфосфония, как правило, твердые, тогда как хлориды обычно маслообразные. В ИК-спектрах этих солей присутствуют полосы поглощения умеренной интенсивности в области 2150–2200 см^{–1}. В водных растворах может быть выполнен обмен аниона, например,

бромид на иодид²⁵³ или хлорида на хлорплатинат.²⁴⁹ При нагревании с водой или уксусной кислотой происходит гидратация ацетиленового остатка солей **519** с формированием карбонильной группы у дальнего от атома фосфора конца кратной связи.^{252, 253}

Недавно описано получение алкинилфосфониевых солей **521** действием полициклических триалкилфосфинов на алкинилодониевые соли **520**²⁵⁴ (см. раздел VII.3).



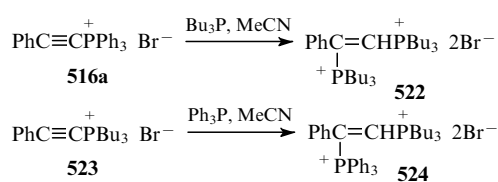
Присоединение нуклеофильных реагентов к алкинилфосфониевым солям происходит к атому углерода тройной связи, удаленному от фосфониевой группы.^{249, 253} Некоторые из реакций приведены на следующей схеме:



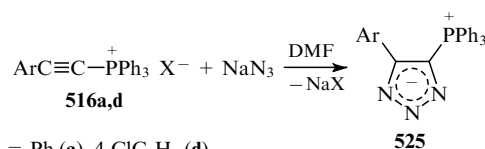
a) PhSH; b) Ph₂PH (72%); c) PhNH₂ (80%); d) AcCH₂COOEt,

Et₃N (72%); e) HN(CH₂CH₂)₂ (95%); f)

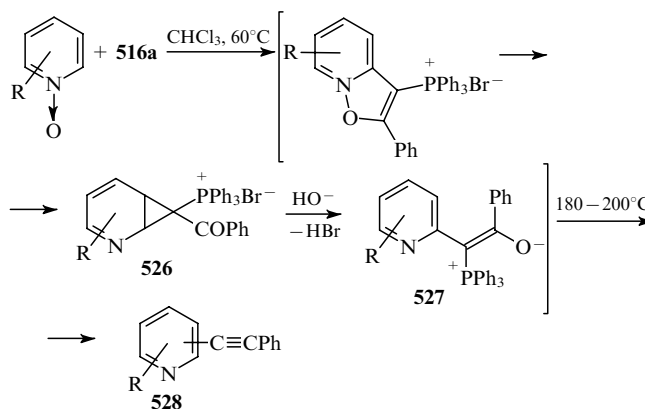
Присоединение трибутилфосфина сопровождается вытеснением трифенилфосфинового остатка трибутилфосфином как более сильным нуклеофилом и приводит к бистрибутилфосфониевому производному стирила **522**. Трифенилфосфин присоединяется к соединению **523**, давая смешанную бисфосфониевую соль **524**.



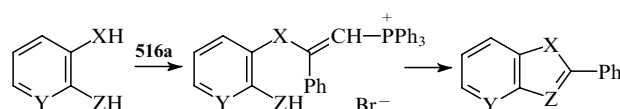
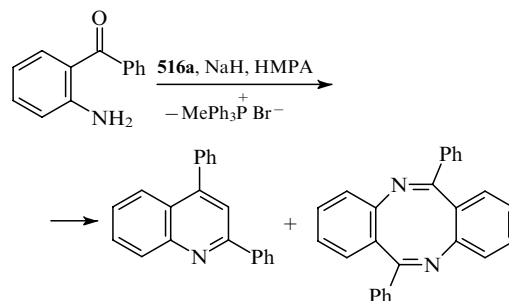
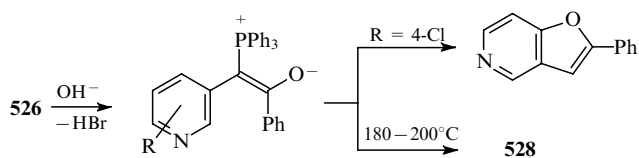
Метод синтеза нового семейства гетероциклических илидов **525** был разработан на основе реакций алкинилфосфониевых солей с азидом натрия.²⁵⁰ При взаимодействии соли **516a** с пиридин-*N*-оксидами получены фенилэтиилпиридины **528**.²⁵⁵



Ar = Ph (a), 4-ClC₆H₄ (d).



Использование алкинилфосфониевых солей в синтезе гетероциклов, включающем присоединение нуклеофилов к тройной C≡C-связи с последующей циклизацией и удалением активирующего трифенилфосфинового фрагмента, продемонстрирована в работе³⁵ на примере реакций соли **516a**.



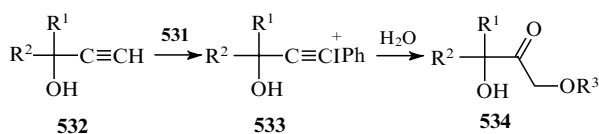
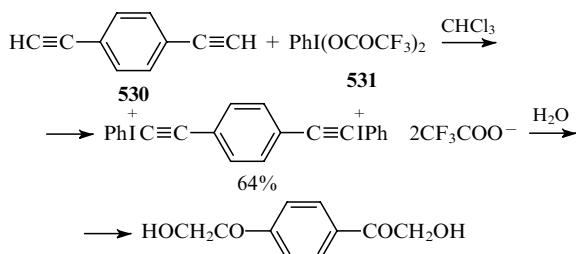
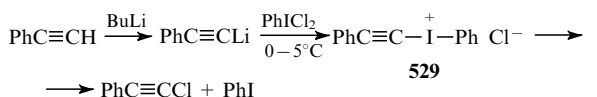
X = NH, S; Y = CH, N; Z = O, NH.

Многочисленные синтезы на основе пропирилфосфониевых солей описаны в работах²⁵⁶⁻²⁵⁸ и обобщены в обзоре²⁵⁹.

3. Алкинилодониевые ионы

Алкилпроизводные трехкоординированного иода известны с 1965 г. Резко возросший в последние годы интерес к химии соединений трехкоординированного иода²⁶⁰ стимулировал исследования его этилильных производных. Хлорид фенилэтиилфенилодония (**529**) был получен реакцией фенилацетиленид лития с дихлоридом λ³-иоданилбензола с выходом до 20%. В ИК-спектре этой соли²⁶¹ имеется характерная полоса поглощения в области 2170 см⁻¹. При стоянии в течение нескольких часов при комнатной температуре соль **529** самопроизвольно разлагается на иодбензол и фенилхлорацетилен. Более эффективным реагентом оказался

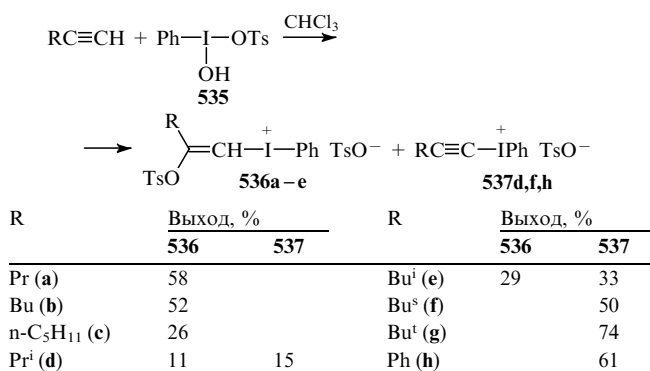
фенилиоданилбистрифторацетат (**531**), способный окислять терминальные тройные связи в соединении **530**.²⁶²



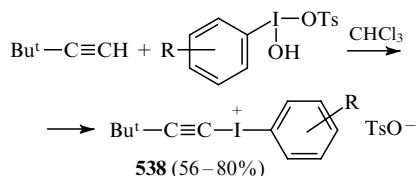
$\text{R}^3 = \text{H}, \text{CF}_3\text{CO}$.

Реагент **531** был использован для эффективного преобразования алкил- и арилацетиленовых спиртов **532** в 1,3-дигидрокси-2-карбонильные производные **534** через алкинилийодониевые интермедиаты **533**.²⁶³

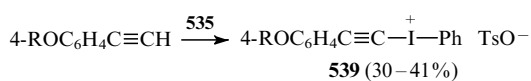
Первый, действительно препаративный способ синтеза алкинилийодониевых солей основан на реакции алкинов с гидрокси(тозилокси)иоданилбензолом (**535**). Непродолжительным кипячением реагентов в CHCl_3 получены винильные (**536a-e**) и алкинильные иодониевые соли **537d,f-h**.^{264, 265}



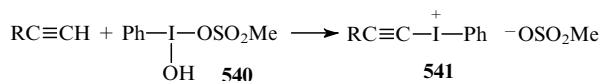
Алкилэтилийодониевые соли **538** удается получить только в тех случаях, когда алкильная группа алкина (Pr^i , Bu^t) создает стерические препятствия для атаки нуклеофила по тройной связи.²⁶⁶ Тем же путем были получены 4-алкоксифенилэтилийодониевые соли **539**, содержащие длинные алкильные цепи.²⁶⁷



$\text{R} = \text{H}, 2\text{-Me}, 3\text{-Me}, 4\text{-Me}, 2\text{-F}, 3\text{-F}, 4\text{-F}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}$.

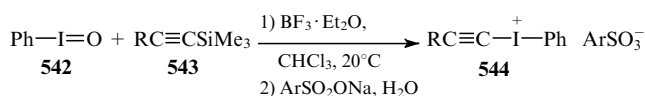


$\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_{14}\text{H}_{29}$.

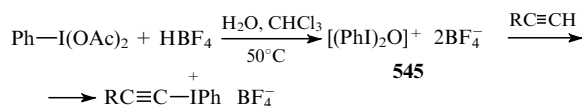


$\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Bu}^t$.

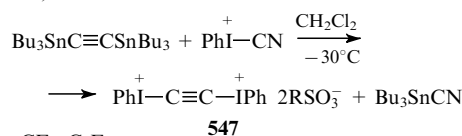
Применение гидрокси(мезилокси)- λ^3 -иоданилбензола **540** позволило получить мезилаты алкилэтилийодониевых солей **541**.²⁶⁸ Однако этот синтетический подход имеет существенный недостаток: вследствие высокой нуклеофильности противоиона побочно образуются винилиодониевые соли типа **536**. Это снижает выходы целевых продуктов и загрязняет их. Поэтому был разработан новый подход, включающий взаимодействие легкодоступного иодозилбензола **542** с силилированными алкинами **543** в присутствии эквимолярного количества $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и последующую обработку реакционной смеси водным раствором арилсульфоната натрия.²⁶⁹ Кроме того, описаны два способа получения алкинилийодониевых солей **546**, **547**, в одном из которых используют иодониевую соль **545**,²⁷⁰ а в другом — алкил-иоданнаны.²⁷¹⁻²⁷³



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Me}_3\text{Si}; \text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$.



$\text{R} = \text{Pr}, \text{Ph}$.

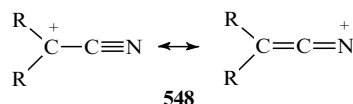


$\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_4\text{F}_9$.

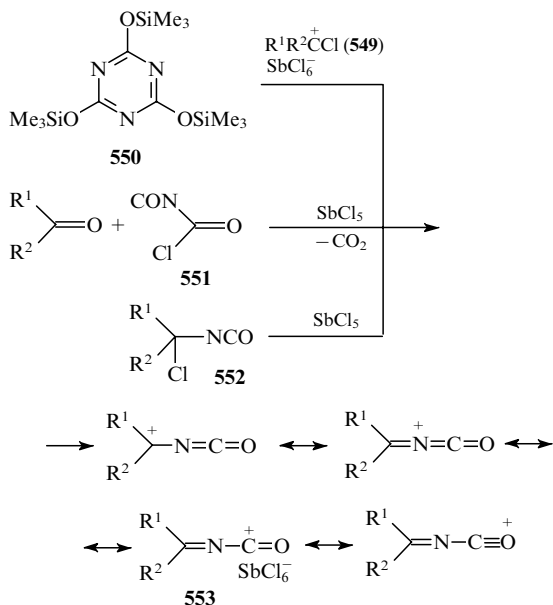
В ИК-спектрах алкинилийодониевых солей **546** и **547** присутствуют полосы поглощения ацетиленового фрагмента в области $2155-2190 \text{ см}^{-1}$. Рентгеноструктурным анализом тозилата фенилэтилийодония (**537h**) показано угловое строение катиона,²⁶⁸ в котором длины связей $\text{Ph}-\text{C}\equiv$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ близки к типичным значениям для одинарной и тройной связей. В то же время ацетиленовый фрагмент весьма существенно активирован для эффективного взаимодействия с нуклеофилами разнообразной природы. В последние годы алкинилийодониевые соли приобрели важное синтетическое значение, и многочисленные примеры их синтеза и препаративного применения подробно описаны в недавних обзорах.²⁷⁴⁻²⁷⁸

В заключение следует упомянуть о гетероаналогах алкилкарбениевых ионов, содержащих гетероатомы в непредельном фрагменте.

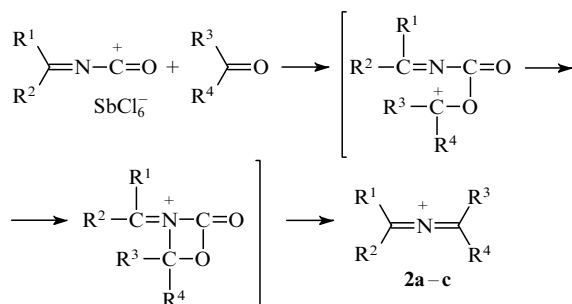
Цианокрбениевые ионы типа **548** практически не изучены. Квантово-химические расчеты этих систем и результаты исследования сольволиза ряда третичных α -цианоалкилтозилатов и родственных соединений обобщены в обзоре¹⁷.



Наконец, значительный препаративный интерес представляют 1-окса-3-азабутатриениевые катионы **553**, химию которых интенсивно изучают Йохимс и соавт.^{11, 279-283} Эти катионы получают ионизацией α -хлоралкилизотиоцианатов **552**, действием хлоркарбениевых ионов **549** на силилированную циануровую кислоту **550**,^{280, 281} а также реакцией кетонов с хлоркарбонилизоцианатом **551**.¹²



Подобно алкилкарбениевым ионам, эти катионы присоединяют нуклеофил по карбонильному атому углерода и атому азота, например, в реакциях с кетонами.¹¹



С использованием солей **553**, а также их тиоаналогов²⁸⁰ разработаны методы получения различных азот- и кислородсодержащих гетероциклических и полифункциональных соединений, которые вполне заслуживают обобщения в отдельном обзоре.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-33127).

Литература

- N.C.Deno. In *Carbonium Ions*. Vol.2. (Eds G.A.Olah, P.v.R.Schleyer). Wiley-Interscience, New York, 1970. P.783
- Д.Бетел, В.Голд. *Карбониевые ионы*. Мир, Москва, 1970
- Г.А.Ола. *Успехи химии*, **44**, 793 (1975)
- Дж.Марч. *Органическая химия*. Т. 1–4. Мир, Москва, 1987–1988
- G.A.Olah, H.Mayr. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7333 (1976)
- F.Marcuzzi, G.Melloni. *J. Chem. Res. (S)*, 342 (1979)
- А.М.Табер, Е.А.Мушина, Б.А.Кренцель. *Алеленовые углеводороды*. Наука, Москва, 1987
- С.М.Лукьянов, С.В.Бородаев, С.Б.Половинко, А.Г.Стариков, О.В.Зубкова. *Журн. орг. химии*, **27**, 1588 (1991)
- S.A.Petrich, Z.Qian, L.M.Santiago, J.T.Gupton, J.A.Sikorski. *Heterocycles*, **40**, 729 (1995)
- J.C.Jochims, R.Abu-El-Halawa, I.Jibril, G.Huttner. *Chem. Ber.*, **117**, 1900 (1984)
- M.Al-Talib, J.C.Jochims. *Chem. Ber.*, **117**, 3222 (1984)
- E.-U.Würthwein, R.Kupfer, P.H.M.Budzelaar, C.Strobel, H.P.Beck. *Angew. Chem.*, **97**, 327 (1985)
- E.-U.Würthwein, R.Kupfer, R.Allman, M.Nagel. *Chem. Ber.*, **118**, 3632 (1985)
- H.Frey, A.Mehlhorn, K.Ruhmann. *Tetrahedron*, **43**, 2945 (1987)
- J.C.Jochims, A.Hamed, T.Huu-Phuoc, J.Hofmann, H.Fischer. *Synthesis*, 918 (1989)
- N.De Kimpe, R.Vehre, L.DeBuyck, N.Schamp, M.Charpentier-Morize. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2853 (1982)
- T.T.Tidwell. *Angew. Chem.*, **96**, 16 (1984)
- M.Charpentier-Morize. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 343 (1974)
- J.P.Begue, D.Bonnet, M.Charpentier-Morize, C.Pardo. *Tetrahedron*, **31**, 2505 (1975)
- J.P.Begue, M.Charpentier-Morize. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 207 (1980)
- A.C.Hopkinson, E.Lee-Ruff, M.Maleki. *Synthesis*, 366 (1986)
- Z.Rappoport. In *Reactive Intermediates*. Vol.3. (Ed. R.A.Abramovitch). Plenum, New York, 1983. P.427
- M.Hanack. *Acc. Chem. Res.*, **9**, 364 (1976)
- А.А.Щеголев, М.И.Канищев. *Успехи химии*, **50**, 1046 (1981)
- В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова, В.П.Лебедев. *Успехи химии*, **61**, 523 (1992)
- M.Hanack. *Angew. Chem.*, **90**, 346 (1978)
- M.Hanack. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1819 (1984)
- Y.Himeshima, H.Kobayashi, T.Sonoda. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5286 (1985)
- V.Apeloig, D.Arad. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5285 (1985)
- G.A.Olah, A.Germain, A.M.White. In *Carbonium Ions*. Vol. 5. (Eds G.A.Olah, P.v.R.Schleyer). Wiley-Interscience, New York, 1976. P.2049
- Л.П.Дрижд, В.А.Савелова, Е.Н.Крючкова. В кн. *Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений*. Наукова думка, Киев, 1989. С.27; *РЖХим.*, 5 Ж 69 (1990)
- С.М.Лукьянов, А.В.Коблик. *Успехи химии*, **65**, 3 (1996)
- G.A.Olah, J.M.Richey. In *Carbonium Ions*, Vol. 2. (Eds G.A.Olah, P.v.R.Schleyer). Wiley-Interscience, New York, 1970. P.899
- J.S.Baum, H.G.Viehe. *J. Org. Chem.*, **41**, 183 (1976)
- N.Morita, J.I.Dickstein, S.I.Miller. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2103 (1979)
- Химия ацетиленовых соединений*. (Под ред. Г.Г.Вийе). Химия, Москва, 1973
- Р.Л.Большедворская, Л.И.Верещагин. *Успехи химии*, **42**, 511 (1973)
- E.Bäuml, H.Mayr. *J. Org. Chem.*, **48**, 2600 (1983)
- M.J.Gallagher, H.Noerdin. *Austr. J. Chem.*, **38**, 997 (1985)
- T.Toda, N.Shimazaki, T.Mikai. *Angew. Chem.*, **99**, 367 (1987)
- S.Swaminathan, K.V.Narayanan. *Chem. Rev.*, **71**, 429 (1971)
- К.В.Вацуро, Г.Л.Мищенко. В кн. *Именные реакции в органической химии*. Химия, Москва, 1976
- К.В.Вацуро. В кн. *Химическая энциклопедия*. Т.3. Изд-во Российской энциклопедия, Москва, 1992. С.21
- Л.А.Хейфиц. В кн. *Химическая энциклопедия*. Т.4. Изд-во Российской энциклопедия, Москва, 1995. С.285
- В.Д.Олсли. *Общая органическая химия*. Т.1. (Под ред. Д.Бартона, В.Д.Олсли). Химия, Москва, 1981. Гл. 2.3
- G.Saucy, R.Marbet, H.Lindlar, O.Isler. *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1945 (1959)
- Ш.О.Баданян, Г.Г.Худоян, М.Г.Восканян, С.К.Вардапетян. *Арм. хим. журн.*, **33**, 478 (1980)
- G.F.Hennion, J.J.Sheehan, D.E.Maloney. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3542 (1950)
- А.И.Захарова. *Журн. общ. химии*, **15**, 429 (1945)
- T.L.Jacobs, D.M.Fenton. *J. Org. Chem.*, **30**, 1808 (1965)
- M.-L.Roumestant, J.Gore. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 598 (1972)
- Д.И.Михайловский, В.Н.Михайловская. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30**, 29 (1987)
- Т.Г.Мелентьева, Л.А.Павлова, Э.Д.Венус-Данилова. *Журн. общ. химии*, **33**, 2126 (1963)
- Т.Г.Мелентьева, Л.А.Павлова, Э.Д.Венус-Данилова. *Журн. общ. химии*, **33**, 2548 (1963)
- Т.Г.Мелентьева, Л.А.Павлова, Э.Д.Венус-Данилова. *Журн. общ. химии*, **34**, 2267 (1964)
- Т.Г.Мелентьева, И.П.Соловейчик, Л.А.Павлова. *Журн. орг. химии*, **5**, 555 (1969)
- Т.Г.Мелентьева, С.А.Андреев, Л.А.Павлова. *Журн. орг. химии*, **6**, 853 (1970)
- М.Н.Щукина, И.А.Рубцов. *Журн. общ. химии*, **18**, 1645 (1948)

59. M.H.Tankard, J.S.Whitehurst. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 615 (1973)
60. M.H.Tankard, J.S.Whitehurst. *Tetrahedron*, **30**, 451 (1974)
61. W.Jasiobedzki, J.Wozniak-Kornacka, T.Mizerski. *Pol. J. Chem.*, **56**, 1245 (1982); *Chem. Abstr.*, **101**, 6745 (1984)
62. Э.Д.Венус-Данилова, А.Фабрицы. *Журн. общ. химии*, **26**, 884 (1956)
63. А.Фабрицы. *Журн. общ. химии*, **31**, 1548 (1961)
64. J.Pornet, D.Damour. *J. Organomet. Chem.*, **319**, 333 (1987)
65. K.Eichinger. *Osterr. Chem.-Z.*, **84**, 234 (1983); *РЖХим.*, 10 Ж 189 (1984)
66. K.Eichinger, E.Machat, J.Wimmer. *J. Chem. Res. (S)*, 167 (1983); *РЖХим.*, 4 Ж 182 (1984)
67. A.M.Caporusso, L.Lardicci. *Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. Natur.*, **68**, 539 (1980); *РЖХим.*, 7 Ж 100 (1982)
68. В.Р.Денисов, З.А.Шевченко, Г.Н.Хлебцова, Э.М.Алексеева, И.А.Фаворская. *Журн. орг. химии*, **20**, 2530 (1984)
69. В.Р.Денисов, Г.Н.Химич, З.А.Шевченко, И.А.Фаворская. *Журн. орг. химии*, **22**, 2533 (1986)
70. В.Р.Денисов, С.Ю.Сковородина, С.А.Смирнова, Г.Н.Химич. *Журн. орг. химии*, **25**, 1896 (1989)
71. В.Р.Денисов, А.Д.Ромась, В.П.Клиндухов, С.Е.Шустикца, Э.М.Алексеева. *Журн. орг. химии*, **28**, 1057 (1992)
72. С.Е.Березина. Дис. канд. хим. наук. СПбГУ, С.-Петербург, 1994
73. G.A.Olah, A.P.Fung. *Synthesis*, 473 (1981)
74. H.O.House, W.V.Phillips, T.S.B.Sayer, C.-C.Yau. *J. Org. Chem.*, **43**, 700 (1978)
75. Н.С.Простаков, М.Макули, Н.М.Михайлова, А.Хусейн, Н.Д.Сергеева, А.А.Обыночный. *Химия гетероцикл. соединений*, 539 (1985)
76. M.Yoshimatsu, M.Naito, M.Kawahigashi, H.Shimizu, T.Kataoka. *J. Org. Chem.*, **60**, 4798 (1995)
77. T.Leapheart, P.Magnus. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1391 (1982)
78. L.Gomez, P.Calas, A.Commeyras. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1493 (1985)
79. K.Suzuki, T.Ohkuma, M.Miyazawa, G.Tsuchihashi. *Tetrahedron*, **27**, 373 (1986)
80. J.K.Crandall, G.L.Tindell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1411 (1970)
81. В.В.Межерикский, Е.П.Олехнович, С.М.Лукиянов, Г.Н.Дорофеев. *Ортоэферы в органическом синтезе*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1976
82. C.A.Henrick, W.E.Willy, D.R.McKean, E.Baggiolini, J.B.Siddall. *J. Org. Chem.*, **40**, 8 (1975)
83. P.J.Kocienski, G.Cernigliaro, G.Feldstein. *J. Org. Chem.*, **42**, 353 (1977)
84. E.J.Corey, N.W.Boaz. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3055 (1984)
85. М.Б.Эрман, И.С.Аульченко, Л.А.Хейфиц. *Журн. орг. химии*, **16**, 23 (1980)
86. С.Е.Гулый, М.Б.Эрман, Н.А.Новиков, И.С.Аульченко, М.Е.Вольпин. *Журн. орг. химии*, **19**, 808 (1983)
87. R.Weiss, H.Wolf. *Chem. Ber.*, **113**, 1746 (1980)
88. Naser-Ud-Din, L.Skattebøl. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37**, 247 (1983)
89. И.В.Суворова, М.Д.Стадничук. *Журн. общ. химии*, **54**, 346 (1984)
90. Н.М.Либман, О.Н.Шандыбина. *Журн. орг. химии*, **20**, 2517 (1984)
91. Д.Н.Курсанов, З.Н.Парнес, М.И.Калинкин, Н.М.Лойм. *Ионное гидрирование*. Химия, Москва, 1979
92. M.D.Schiavelli, T.C.Germroth, J.W.Stubbs. *J. Org. Chem.*, **41**, 681 (1976)
93. D.Mirejovsky, W.Drenth, F.B.van Duijneveldt. *J. Org. Chem.*, **43**, 763 (1978)
94. C.V.Lee, R.J.Hargrove, T.E.Dueber, P.J.Stang. *Tetrahedron Lett.*, 2519 (1971)
95. H.G.Richey, J.C.Philips, L.E.Rennick. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1381 (1965)
96. H.G.Richey, L.E.Rennick, A.S.Kushner, J.G.Richey, J.C.Philips. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4017 (1965)
97. Г.Дж.Ричи. В кн. *Карбоновые ионы*. (Под ред. Ю.Г.Бунделя). Мир, Москва, 1976. С.268
98. C.U.Pittman, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5632 (1965)
99. G.A.Olah, E.B.Baker, J.C.Evans, W.S.Tolgyesi, J.S.McIntyre, I.J.Bastien. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1360 (1964)
100. G.A.Olah, R.J.Spear, P.W.Westerman, J.M.Denis. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5855 (1974)
101. C.K.Tseng, K.G.Migliorese, S.I.Miller. *Tetrahedron*, **30**, 377 (1974)
102. G.A.Olah, R.J.Spear. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1845 (1975)
103. D.A.Forsyth, R.J.Spear, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2512 (1976)
104. G.A.Olah, J.L.Grant, R.J.Spear, J.M.Bollinger, A.Serianz, G.Sipos. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2501 (1976)
105. S.Nakatsuji, N.Okamoto, K.Nakashima, S.Akiyama. *Chem. Lett.*, 329 (1986)
106. M.-L.Roumestant, J.Gore. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 591 (1972)
107. J.Andres, E.Silla, O.Tapia. *THEOCHEM*, **31**, 171 (1986)
108. M.Dorado, O.Mo, M.Yänes. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 947 (1980)
109. H.Mayr, R.Schneider. *Chem. Ber.*, **115**, 3470 (1982)
110. H.Mayr, B.Grubmüller. *Angew. Chem.*, **90**, 129 (1978)
111. H.Mayr, I.K.Halberstadt. *Angew. Chem.*, **92**, 840 (1980)
112. H.Mayr, E.Wilhelm, C.Kaliba. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 683 (1981)
113. H.Mayr, I.K.Halberstadt-Kausch. *Chem. Ber.*, **115**, 3479 (1982)
114. H.Mayr, E.Bäuml. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 357 (1983)
115. E.Bäuml, H.Mayr. *Chem. Ber.*, **118**, 683 (1985)
116. E.Bäuml, H.Mayr. *Chem. Ber.*, **118**, 694 (1985)
117. H.Mayr, F.Schutz. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 925 (1981)
118. H.Mayr, F.Schutz, I.K.Halberstadt-Kausch. *Chem. Ber.*, **115**, 3516 (1982)
119. H.Mayr, H.Klein. *J. Org. Chem.*, **46**, 4097 (1981)
120. H.Mayr, H.Klein. *Chem. Ber.*, **115**, 3528 (1982)
121. C.J.Collins, B.M.Benjamin, M.Hanack, H.Stutz. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1669 (1977)
122. H.Mayr, B.Seitz, I.K.Halberstadt-Kausch. *J. Org. Chem.*, **46**, 1041 (1981)
123. H.Mayr, E.Bäuml. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1127 (1984)
124. H.Perst. *Oxonium Ions in Organic Chemistry*. Academic Press, New York, 1971
125. Заявка 34029993 ФПГ; *РЖХим.*, 17 Н 87П (1986)
126. P.G.Gassman, D.A.Singleton. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5969 (1987)
127. П.А.Красуцкий, А.А.Фокин, А.Г.Юрченко. *Журн. орг. химии*, **22**, 459 (1986)
128. T.Kitamura, H.Kawasato, C.Hatano, S.Kobayashi, H.Taniguchi. *Heterocycles*, **24**, 225 (1986)
129. A.Gorgues, A.Simon, A.Le Coq, F.Corre. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 625 (1981)
130. A.Gorgues, A.Simon, A.Le Coq, A.Hercouet, F.Corre. *Tetrahedron*, **42**, 351 (1986)
131. Р.Фьюзон. *Реакции органических соединений*. Мир, Москва, 1966
132. А.Гордон, Р.Форд. *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976
133. B.B.Snider, D.J.Rodini, R.S.E.Conn, S.Sealfon. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5283 (1979)
134. B.B.Snider, D.M.Roush, D.J.Rodini, D.Gonzalez, D.Spindell. *J. Org. Chem.*, **45**, 2773 (1980)
135. P.G.Gassman, S.P.Chavan. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3407 (1988)
136. M.Yoshimatsu, H.Shimizu, T.Kataoka. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 149 (1995)
137. Ж.А.Красная, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1070 (1965)
138. С.С.Юфит, Ж.А.Красная, Т.С.Левченко, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 132 (1967)
139. Ж.А.Красная, С.С.Юфит, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1104 (1967)
140. Ж.А.Красная, С.Л.Портнова, В.Ф.Кучеров. *Химия гетероцикл. соединений*, 585 (1967)
141. H.G.Viehe, J.S.Baum. *Chimia*, **29**, 300 (1975)
142. G.Maas, B.Singer, P.Wald, M.Gimmy. *Chem. Ber.*, **121**, 1847 (1988)
143. P.C.Unangst, P.L.Southwick. *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 399 (1973)
144. B.Caillaux, P.George, F.Tataruch, Z.Janousek, H.G.Viehe. *Chimia*, **30**, 387 (1976)
145. S.Kobayashi, T.Nishi, I.Koyama, H.Taniguchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 103 (1980)
146. J.R.Hassdenteufel, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 503 (1980)

147. М.Ф.Шостаковский, А.Б.Богданова. *Химия диацетилена*. Наука, Москва, 1971.
148. P.J.Stang, T.E.Fisk. *Synthesis*, 438 (1979)
149. M.Hanack, J.R.Hassdenteufel. *Chem. Ber.*, **115**, 764 (1982)
150. G.Stammann, Z.Rehman, K.Griesbaum. *Chem. Ber.*, **113**, 3103 (1980)
151. Г.Ш.Глонти, Л.И.Бедукадзе. *Сообщ. АН ГССР*, **118**, 109 (1985); *РЖХим.*, 24 Ж 258 (1985)
152. T.Kitamura, S.Mijake, S.Kobayashi, H.Taniguchi. *Chem. Lett.*, 929 (1985)
153. E.-W.Koch, H.-U.Siehl, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1493 (1985)
154. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. орг. химии*, **21**, 636 (1985)
155. J.C.Smart, B.L.Pinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1009 (1980)
156. А.И.Киприанов, Г.Г.Дядюша. *Журн. общ. химии*, **29**, 1708 (1959)
157. А.И.Киприанов, Г.Г.Дядюша. *Журн. общ. химии*, **30**, 3647 (1960)
158. А.И.Киприанов, Г.Г.Дядюша. *Журн. общ. химии*, **30**, 3654 (1960)
159. J.D.Mee. *J. Org. Chem.*, **42**, 1035 (1977)
160. J.D.Mee, D.M.Sturmer. *J. Org. Chem.*, **42**, 1041 (1977)
161. М.С.Любич, Ш.Г.Исаев, М.А.Альперович, И.С.Шпилева. *Процессы и материалы хим.-фот. промышленности*. Москва, 1986. С.50; *РЖХим.*, 8 Ж 267 (1987)
162. Е.А.Чайка, В.И.Троицкая, Г.И.Матюшечева, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **21**, 846 (1985)
163. Z.H.Khalil, A.Ibrahim. *Rev. Roum. Chim.*, **28**, 725 (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 69846 (1984)
164. H.Sashida, M.Hasebe, M.Kato, J.Kurita, T.Tsuchiya. *Heterocycles*, **21**, 651 (1984)
165. T.Tsuchiya, H.Sashida, A.Konoshita. *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 4568 (1983)
166. T.Tsuchiya, M.Kato, H.Sashida. *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 4666 (1984)
167. С.Ф.Караев, Ш.В.Гараева, А.М.Сладков. *Успехи химии*, **53**, 853 (1984)
168. I.N.Houpis, A.Molina, A.W.Douglas, L.Xavier, J.Lynch, R.P.Volante, P.J.Reider. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 6811 (1994)
169. M.Brunner, G.Maas. *Synthesis*, 957 (1995)
170. Г.Н.Дорофеев, А.В.Коблик, Т.И.Полякова, Б.А.Тертов. *Журн. орг. химии*, **10**, 1998 (1974)
171. А.В.Коблик, Г.Н.Дорофеев, Б.А.Тертов, Т.И.Полякова, Л.А.Мурадян. *Журн. орг. химии*, **16**, 1741 (1980)
172. J.J.Doney, C.H.Chen, H.R.Luss. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1747 (1982)
173. J.J.Doney, C.H.Chen. *Synthesis*, 491 (1983)
174. S.Nakatsuji, K.Nakashima, K.Yamamura, S.Akijama. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5143 (1984)
175. А.Т.Балабан, W.Schroth, G.W.Fischer. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **10**, 241 (1969)
176. А.Т.Балабан, A.Dinculescu, G.N.Dorofeenko, G.W.Fischer, A.V.Koblik, V.V.Mezheritskii, W.Schroth. In *Advances in Heterocyclic Chemistry. Suppl. 2. Pyrylium Salts: Synthesis, Reactions, and Physical Properties*. Academic Press, New York, 1982
177. M.Siemiatycki. *Ann. Chim. (Paris)*, **2**, 189 (1957)
178. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян, Е.С.Лукиянов, С.М.Лукиянов. *Журн. орг. химии*, **32**, 919 (1996)
179. О.Н.Чупахин, V.N.Charushin, H.C.van der Plas. *Tetrahedron*, **44**, 1 (1988)
180. Л.А.Мурадян. *Дис. канд. хим. наук*. РГУ, Ростов-на-Дону, 1989
181. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян. *Журн. орг. химии*, **31**, 276 (1995)
182. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян. *Журн. орг. химии*, **31**, 285 (1995)
183. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян, О.Е.Компан, Д.С.Юфит, Ю.Т.Стручков, Ю.А.Жданов, Л.П.Олехнович, Г.П.Золотовская. *Химия гетероцикл. соединений*, 885 (1988)
184. Л.А.Мурадян, Г.П.Золотовская, А.В.Коблик. *Химия гетероцикл. соединений*, 299 (1990)
185. Р.М.Ачесон. *Химия гетероцикл. соединений*, 1011 (1976)
186. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян, Г.В.Гридунова, Д.С.Юфит, Ю.Т.Стручков, Г.П.Золотовская. *Химия гетероцикл. соединений*, 1316 (1992)
187. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян, А.Д.Дубонос, Г.П.Золотовская. *Химия гетероцикл. соединений*, 307 (1990)
188. Е.В.Кузнецов. В кн. *Химическая энциклопедия. Т.1.* (Под ред. И.Л.Кнунянца). Изд-во Сов. Энциклопедия, Москва, 1988. С.273
189. Л.А.Мурадян, А.В.Коблик, Д.С.Юфит, Ю.Т.Стручков, В.Г.Арсеньев, С.М.Лукиянов. *Журн. орг. химии*, **32**, 925 (1996)
190. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян, С.М.Лукиянов. *Журн. орг. химии*, **32**, 954 (1996)
191. А.В.Коблик, Л.А.Мурадян. *Журн. орг. химии*, **31**, 1258 (1995)
192. K.Nakatsuji, K.Takato, M.Nakatsuka, I.Murata. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 717 (1981)
193. A.Fabrycy, Z.Wichert. *Tetrahedron Lett.*, 1307(1977)
194. Z.Wichert, A.Fabrycy. *Pol. J. Chem.*, **56**, 1379 (1982)
195. Ш.О.Баданян, Г.Г.Меликян, Г.Р.Мхитарян, К.А.Атанесян. *Арм. хим. журн.*, **34**, 926 (1981)
196. W.A.Smit. *Sov. Sci. Rev. B, Chem.*, **7**, 155 (1985)
197. А.А.Щеголев, В.А.Смит, Ю.Б.Кальян, М.З.Кример, Р.Кэпл. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1668 (1982)
198. А.А.Щеголев, W.A.Smit, Y.B.Kalyan, M.Z.Krimer, R.Caple. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4419 (1982)
199. Г.С.Микаэлян, А.С.Гыбин, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2277 (1985)
200. W.A.Smit, A.S.Gybin, A.S.Shashkov, Y.T.Struchkov, L.G.Kuz'mina, G.S.Mikaelian, R.Caple, E.D.Swanson. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1241 (1986)
201. Г.С.Микаэлян, А.А.Щеголев, В.А.Смит. *Арм. хим. журн.*, **36**, 194 (1983)
202. А.А.Щеголев, В.А.Смит, Г.С.Микаэлян, А.С.Гыбин, Ю.Б.Кальян, М.З.Кример, Р.Кэпл. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2571 (1984)
203. W.A.Smit, A.A.Shchegolev, A.S.Gybin, G.S.Mikaelian, R.Caple. *Synthesis*, 887 (1984)
204. В.А.Смит, А.С.Гыбин, С.О.Симонян, А.Л.Веретенев, А.С.Шашков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 232 (1987)
205. Г.С.Микаэлян, А.С.Гыбин, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 468 (1984)
206. Г.С.Микаэлян, В.А.Смит, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2105 (1984)
207. Г.С.Микаэлян, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2652 (1984)
208. В.Р.Денисов, С.Е.Шустицкая, М.Г.Карпов. *Журн. орг. химии*, **29**, 297 (1993)
209. M.Hanack, J.Haffner, J.Herterich. *Tetrahedron Lett.*, 875 (1965)
210. M.Hanack, C.J.Collins, H.Stutz, B.M.Benjamin. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2356 (1981)
211. M.Hanack, G.Auchter. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5238 (1985)
212. M.Hanack, W.Schumacher, E.Kunzmann. *Tetrahedron Lett.*, 239 (1979)
213. M.Hanack, W.Schumacher, E.Kunzmann. *Chem. Ber.*, **115**, 1467 (1982)
214. G.Auchter, E.Kunzmann, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 577 (1983)
215. M.Hanack, A.E.Wachter. *Chem. Ber.*, **120**, 727 (1987)
216. M.Hanack, E.J.Carnahan, A.Krowczynski, W.Schoberth, L.R.Subramanian, K.Subramanian. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 100 (1979)
217. С.А.Осадчий, В.А.Дробыш, М.М.Шакиров, В.И.Маматюк, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **24**, 1417 (1988)
218. С.А.Осадчий, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **29**, 930 (1993)
219. V.G.Shubin, M.M.Shakirov, S.M.Nagy, S.A.Osadchii. *Mendeleev Commun.*, 110 (1992)
220. J.Lukac, H.Helmgartner. *Helv. Chim. Acta*, **68**, 355 (1985)
221. B.E.McCarry, R.L.Markezich, W.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4416 (1973)
222. D.R.Morton, M.B.Gravestock, R.J.Parry, W.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4417 (1973)
223. D.R.Morton, W.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4419 (1973)
224. W.S.Johnson, C.E.Ward, S.G.Boots, M.B.Gravestock, R.L.Markezich, B.E.McCarry, D.A.Okorie, R.J.Parry. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 88 (1981)
225. M.B.Gravestock, D.R.Morton, S.G.Boots, W.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 800 (1980)
226. W.S.Johnson. *Angew. Chem.*, **88**, 33 (1976)
227. W.S.Johnson. *Bioorg. Chem.*, **5**, 51 (1976)
228. M.J.Chandy, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, 4515 (1975)

229. W.Holweger, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **117**, 3004 (1984)
230. M.Hanack, W.Spang. *Chem. Ber.*, **113**, 2015 (1980)
231. M.J.Chandy, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, 4377 (1977)
232. M.Hanack, U.Michel. *Angew. Chem.*, **91**, 928 (1979)
233. M.Hanack, R.Rieth. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1487 (1985)
234. W.Bleckmann, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **117**, 3021 (1984)
235. G.Angelini, M.Hanack, J.Vermehren, M.Speranza. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1298 (1988)
236. S.J.Huang, V.Panecasio, F.Di Battista, D.Picker, G.Wilson. *J. Org. Chem.*, **40**, 124 (1975)
237. В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова, М.А.Торопова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 35 (1980)
238. R.M.Alvarez, M.Hanack, T.Schmid, L.R.Subramanian. *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, 191 (1995)
239. M.G.Moloney, J.T.Pinhey, E.G.Roche. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5025 (1986)
240. Д.А.Тихомиров, Ю.В.Шубина, А.В.Еремеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1492 (1984)
241. А.Н.Мирскова, С.Г.Середкина, И.Д.Калихман, О.Б.Банникова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 657 (1984)
242. R.Tanaka, S.I.Miller. *J. Org. Chem.*, **36**, 3856 (1971)
243. J.I.Dickstein, S.I.Miller. *J. Org. Chem.*, **37**, 2175 (1972)
244. О.М.Усов, М.И.Бардамова, И.Л.Котляревский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1163 (1986)
245. A.R.Katritzky, W.H.Ramer. *J. Org. Chem.*, **50**, 852 (1985)
246. R.Helwig, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **118**, 1008 (1985)
247. H.G.Viehe, E.Franchimont. *Chem. Ber.*, **95**, 319 (1962)
248. S.I.Miller, C.E.Orzsch, C.A.Welch, G.R.Ziegler, J.I.Dickstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2020 (1962)
249. J.I.Dickstein, S.I.Miller. *J. Org. Chem.*, **37**, 2168 (1972)
250. Y.Tanaka, S.I.Miller. *J. Org. Chem.*, **38**, 2708 (1973)
251. H.J.Bestmann, W.Kloeters. *Angew. Chem.*, **89**, 55 (1977)
252. H.J.Bestmann, L.Kisielowski. *Chem. Ber.*, **116**, 1320 (1983)
253. H.Hoffmann, H.Förster. *Tetrahedron Lett.*, 983 (1964)
254. K.K.Laari, M.Regitz, M.Birkel, P.J.Stang, C.M.Crittell. *J. Org. Chem.*, **58**, 4105 (1993)
255. N.Morita, S.I.Miller. *J. Org. Chem.*, **42**, 4245 (1977)
256. E.E.Schweizer, C.S.Kim, C.S.Labaw, W.P.Murray. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1973)
257. E.E.Schweizer, S.V.DeVoe. *J. Org. Chem.*, **40**, 144 (1975)
258. E.E.Schweizer, S.V.DeVoe Goff, W.P.Murray. *J. Org. Chem.*, **42**, 200 (1977)
259. E.Zbiral. *Synthesis*, 775 (1974)
260. A.Varvoglis. *Synthesis*, 709 (1984)
261. F.M.Beringer, S.A.Galton. *J. Org. Chem.*, **30**, 1930 (1965)
262. Е.Б.Меркушев, Л.Г.Карпицкая, Г.И.Новосельцева. *Докл. АН СССР*, **245**, 607 (1979)
263. Y.Tamura, T.Yakura, J.Haruta, Y.Kita. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3837 (1985)
264. G.F.Koser, L.Rebrovic, R.H.Wettach. *J. Org. Chem.*, **46**, 4324 (1981)
265. L.Rebrovic, G.F.Koser. *J. Org. Chem.*, **49**, 4700 (1984)
266. A.J.Margida, G.F.Koser. *J. Org. Chem.*, **49**, 4703 (1984)
267. T.Kitamura, C.H.Lee, H.Taniguchi, M.Matsumoto, Y.Sano. *J. Org. Chem.*, **59**, 8053 (1994)
268. P.J.Stang, B.W.Surber, Z.-C.Chen, K.A.Roberts, A.G.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 228 (1987)
269. T.Kitamura, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **53**, 4105 (1988)
270. V.V.Zhdankin, R.Tykwinski, R.Caple, B.Berglund, A.S.Kozmin, N.S.Zefirov. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3717 (1988)
271. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6437 (1990)
272. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4571 (1991)
273. P.J.Stang, B.L.Williamson, V.V.Zhdankin. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5870 (1991)
274. P.J.Stang, B.W.Surber. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1452 (1985)
275. P.J.Stang. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 304 (1991)
276. R.M.Moriarty, R.K.Vaid. *Synthesis*, 431 (1990)
277. P.J.Stang. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 274 (1992)
278. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *Chem. Rev.*, **96**, 1123 (1996)
279. M.Al-Talib, J.C.Jochims, L.Zsolnai, G.Huttner. *Chem. Ber.*, **118**, 1887 (1985)
280. E.Müller, J.C.Jochims. *Synthesis*, 465 (1986)
281. A.Hamed, E.Müller, J.C.Jochims. *Tetrahedron*, **42**, 6645 (1986)
282. A.Hamed, E.Müller, J.C.Jochims, L.Zsolnai, G.Huttner. *Tetrahedron*, **45**, 5825 (1989)
283. A.Hamed, J.C.Jochims, M.Przybylski. *Synthesis*, 400 (1989)

ALKYNYLCARBENIUM AND RELATED UNSATURATED CATIONS

S.M.Lukyanov, A.V.Koblik, L.A.Muradyan

Institute of Physical and Organic Chemistry of Rostov State University

194/2, Prosp. Stachki, 344104 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)228-5667

The data on carbenium ions containing triple carbon-carbon bonds attached to the carbenium centre directly or through a carbon chain are generalised and surveyed systematically. The ammonium, diazonium, iminium, phosphonium, and iodonium cations are also discussed as the heteroanalogues of alkynylcarbenium ions.

Bibliography — 283 references.

Received 12th January 1998