

## ПОВЕДЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ ТЕТРАГИДРОФУРФУРОЛА В РАСТВОРАХ СУПЕРКИСЛОТ

Р. А. КАРАХАНОВ, М. Р. СКУРКО, О. М. РАМАЗАНОВ  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

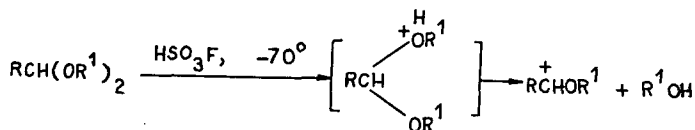
Е. А. КАНТОР  
Уфимский нефтяной институт, Уфа

М. БАРТОК, И. БУЧИ  
Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступил в редакцию 26 мая 1983 г.)

Методом ПМР спектроскопии показано, что при взаимодействии линейных ацеталей тетрагидрофурфуrolа с  $\text{HSO}_3\text{F}$  при  $-70^\circ\text{C}$  происходит отщепление спирта, образование и последующая изомеризация алкокси-(2-тетрагидрофурил) карбениевых ионов в 2-алкокси-метил-2-тетрагидрофурилкарбениевые. Циклические ацетали в этих условиях претерпевают расщепление диоксацикла с образованием 2-оксикал-2-тетрагидрофурилкарбениевых ионов.

Ранее было изучено превращение линейных [1—5] и циклических [6] ацеталей под действием суперкислот. Было установлено, что в 96—100% серной кислоте происходит протонирование ацеталей по одному из кислородных атомов и отщепление молекулы спирта с образованием алкоксикарбениевых ионов [2, 3].



Тот же процесс протекает при растворении ацеталей в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при  $-70^\circ$  [1, 4—7]. Образующиеся алкоксикарбениевые ионы, не имеющие заместителей при карбениевом атоме углерода, достаточно устойчивы в  $\text{HSO}_3\text{F}$  в интервале температур  $-70 \div 30^\circ\text{C}$ . В ряде случаев, доказана возможность 1,3-гидридного переноса с образованием изомерного иона [5, 7].

В настоящей работе методом ПМР исследовано поведение ацеталей тетрагидрофурфуrolа в среде  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

## Методика исследования

Спектры ПМР записывали на спектрометре «Tesla BS-497» (стабилизация по ГМДС в капилляре). Ацетали I—IV получены по известному методу [8]. Из охлажденных до  $-70^{\circ}\text{C}$  индивидуальных веществ готовили 20% растворы I—IV в  $\text{HSO}_3\text{F}$ , 2—3 минуты перемешивали в токе Ar, после чего записывали спектры. В качестве внутреннего стандарта использовали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5,33 м.д.). Для записи спектров чистых соединений I—IV готовили 10% раствор ацеталей в  $\text{CCl}_4$ .

## Результаты и обсуждение

На примере диметилацетали ТГФА (I) рассмотрены изменения, происходящие с ацеталами в  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Спектр индивидуального соединения I состоит из четырех групп сигналов: дублета ацетального протона (4,09 м.д.,  $J=5,0$  Гц), двух синглетов метильных групп  $\text{CH}_3$  с хим. сдвигами 3,35 и 3,32 м.д. (неэквивалентность метильных групп связана вероятно, с влиянием хирального 2C атома) мультиплета групп  $\alpha\text{CH}$  и  $\alpha\text{CH}_2$  с центром при 3,70 м.д. и мультиплета двух  $\beta\text{CH}_2$  групп (1,80 м.д.) тетрагидрофуранового кольца. В растворе  $\text{HSO}_3\text{F}$  происходит изменение спектра (Рис. I). Появление в спектре I двух наложив-

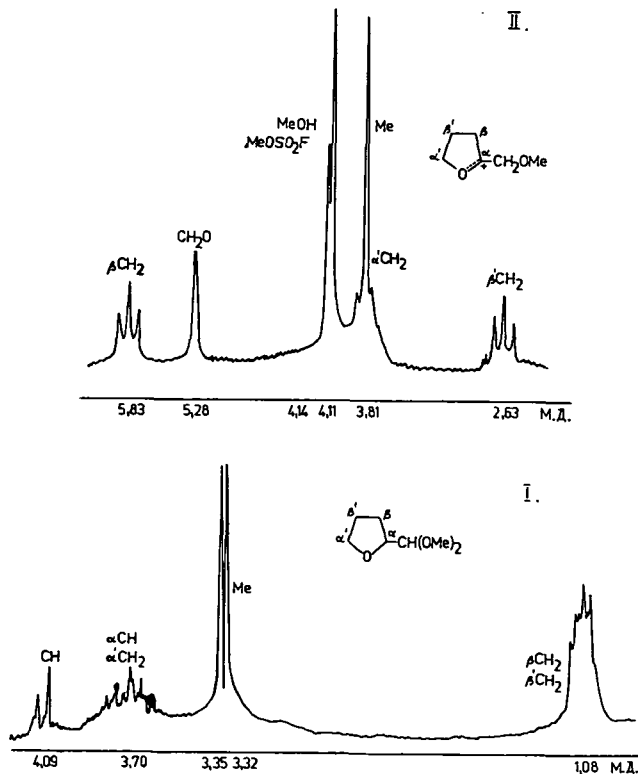
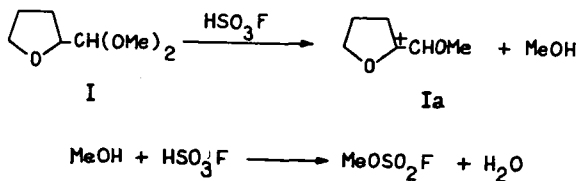
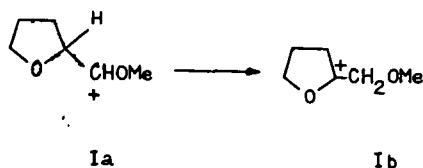


Рис. 1.

шихся синглетов при 4,14 и 4,11 м.д. указывает на присутствие в растворе  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$  [5], образование которых может происходить по следующей схеме:



Структура остальных сигналов не соответствует иону Ia, для которого следовало ожидать синглет протонов метильной группы при 5,00—5,20 м.д. и дублет метинового протона при 9,00—10,00 м.д. Структура сигналов протонов тетрагидрофуранового цикла в Ia должна была остаться такой же, как и в исходном соединении I, но сместиться в более слабое поле на 0,30—1,00 м.д. Анализ спектров I—IV и образующихся из них ионов (табл., рис.) указывает на существование ионов Ib—IVb, изомерных ожидаемым Ia—IVa, образовавшихся, очевидно, за счет 1,2-гидридного перемещения:



Этот факт согласуется с установленной ранее способностью алкилкатионов к изомеризации с 1,2-миграцией анионов водорода [8, 9].

Так, триплет с химическим сдвигом 5,83 м.д. соответствует  $3\text{CH}_2$  группе, триплет при 3,81 м.д. —  $5\text{CH}_2$  группе, а квинтет при 2,64 м.д. —  $4\text{CH}_2$  группе тетрагидрофуранового кольца; синглет с хим. сдвигом 5,28 м.д. указывает на  $\text{CH}_2$  группу, связанную с метоксильной группой, в то время как метильная группа проявляется в виде синглета при 3,81 м.д. Изучение спектра Ib в интервале температур  $-70 \div 20^\circ\text{C}$  показало, что его характер не изменяется. Это указывает на то, что под действием  $\text{HSO}_3\text{F}$  переход I → Ia → Ib происходит уже при  $-70^\circ$ , т.е. на стадии приготовления раствора. Аналогичная изомеризация имеет место и при растворении в  $\text{HSO}_3\text{F}$  других исследованных ацеталей (I—III) с образованием соответствующих спиртов, алкулфторсульфатов и алкокси-(2-тетрагидрофурил) карбениевых ионов.

При выдерживании раствора II в  $\text{HSO}_3\text{F}$  на воздухе в спектре наблюдается появление дополнительного синглетного сигнала при 5,76 м.д., что, очевидно, связано с частичным гидролизом Pв до иона Pс:

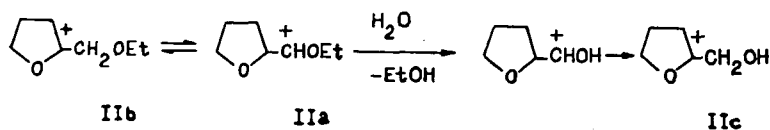
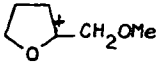
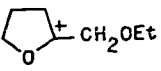
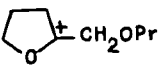
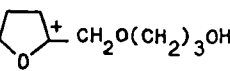
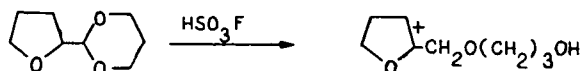


Таблица I

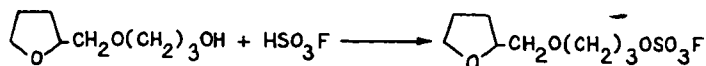
Параметры ЯМР  $^1\text{H}$  спектров ацеталей тетрагидрофурурола во фторсульфоновой кислоте

№ соединения	Алксоикарбенные ионы ацеталей	Т °С	Хим. сдвиги, $\delta$ м.д. и КССВ (Г Гц)							
			тетрагидрофурановый цикл			Ацетальная часть				
			$\beta\text{CH}_2$	$\beta\text{CH}_2$	$\alpha\text{CH}_2$	2CH <sub>2</sub>	3CH <sub>2</sub>	4CH <sub>2</sub>	5CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I		-70	5.83	2.63	3.84	5.37	—	—	—	3.84
		20	5.83 (8.0)	2.63 (8.0)	3.81	5.28	—	—	—	3.81
II		-70	5.84	2.64	3.81	5.48	4.28	—	—	1.54
			(8.0)	(8.0)	(7.8)	5.36	4.11 (7.0)	—	—	1.41 (7.0)
III		-70	5.85 (8.0)	2.64 (8.0)	3.80 (8.0)	5.46	4.10 (6.0)	1.88	—	1.00 (6.0)
IV		-70	5.83	2.63	3.81	5.35	4.20	2.33	4.73	—
		20	(8.0)	2.64 (8.0)	3.84 (8.0)	5.19	3.97 (6,5)	2.29 (6,5)	4.64 (6,5)	—

Подтверждением может служить увеличение интенсивности синглета при 5,76 м.д. и уменьшение синглета при 5,28 м.д. Кроме того, в спектре наблюдается дополнительное расщепление сигнала 3,4 и 5CH<sub>2</sub> групп тетрагидрофуранового кольца, поскольку их сигналы в Пс отличаются от таковых в Пв на 0,03—0,06 м.д. Наблюдаемые в спектре Пв квадруплеты при 4,65 и 4,57 м.д. принадлежат протонам метиленовой группы, а триплет с 1,46 м.д. и J=7,0 Гц — метильной группе этилового спирта и этилфторсульфата соответственно. В спектре Шв сигналы с параметрами 4,51 м.д. (J=6,0 Гц), 1,88 м.д., 1,04 м.д. (J=6,0 Гц) принадлежат протонам пропилового спирта. Изучение спектра 2-(2-тетрагидрофурил)-1,3-диоксана (IV) при -70 °С позволило установить возможность протекания изомеризации, сопровождающейся раскрытием гетероцикла:



Увеличение температуры раствора IV в HSO<sub>3</sub>F приводит к некоторому смещению сигнала протонов метиленовой группы, связанной с гидроксилом, очевидно, за счет взаимодействия с кислотой:



## Литература

- [1] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, Я. Б. Ясман, Д. Л. Рахманкулов, Р. А. Караханов: ДАН СССР 252, 622 (1980).
- [2] Mc Clelland, R. A., M. Ahmad: J. Amer. Chem. Soc. 100, 7027 (1978).
- [3] Ramsay, B. S., R. W. Taft: J. Amer. Chem. Soc. 88, 3058 (1966).
- [4] White, A. M., A. Olah: J. Amer. Chem. Soc. 91, 2943 (1969).
- [5] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, Я. Б. Ясман, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Химии 17, 718 (1981).
- [6] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов: В сб. «Основной органический синтез и нефтехимия». Л., вып. 12, 99 (1979).
- [7] Ахматдинов, Р. Т., Е. А. Кантор, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Химии 17, 478 (1981).
- [8] Реутов, О. А., Т. Н. Шаткина: ДАН СССР. 133, 606 (1960).
- [9] Бундель, Ю. Г., И. Ю. Левина, И. Р. Прохоренко, О. А. Реутов: ДАН СССР 188, 348 (1969).

## TRANSFORMATION OF TETRAHYDROFURFUROL ACETALS WITH SUPERACIDS

R. A. Karakhanov, M. R. Skurko, O. M. Ramazanov, E. A. Kantor, M. Bartók and I. Bucsí

It was demonstrated by means of  $^1\text{H}$ -NMR that the reaction of the open-chain acetals of tetrahydrofurfurol with  $\text{HSO}_3\text{F}$  at  $-70^\circ\text{C}$  involves alcohol elimination, the formation of alkoxy-(2-tetrahydrofuryl) carbene ions, and the subsequent isomerization of these to 2-alkoxymethyl-2-tetrahydrofuryl carbene ions. In the case of the corresponding cyclic acetals under similar conditions, the dioxacycloalkane skeleton undergoes splitting and 2-oxoalkyl-2-tetrahydrofuryl carbene ions are formed.