

Fortschritte in der Chemie des Allens

VON DR. K. GRIESBAUM

CENTRAL BASIC RESEARCH LABORATORY, ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, LINDEN, NEW JERSEY (USA)

In den letzten zehn Jahren sind in der Herstellung und in der Chemie des Allens beträchtliche Fortschritte gemacht worden. Es wird ein kritischer Bericht über diese Fortschritte gegeben, der zeigt, daß die Chemie des Allens infolge der besonderen Struktur dieser Verbindung (zwei in senkrecht zueinander stehenden Ebenen angeordnete Doppelbindungen) in mancher Hinsicht einzigartig ist.

I. Einleitung

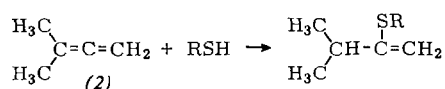
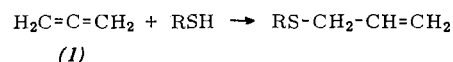
Die Chemie des Acetylens und des Butadiens, d.h. der kleinsten Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung bzw. zwei konjugierten Doppelbindungen, ist seit Jahren bekannt, und beide Verbindungen dienen als Rohstoffe für große Industriezweige [1]. Im Gegensatz dazu hat das Allen, d.h. die Grundverbindung der Kumulene, kaum industrielle Verwendung gefunden, und seine Chemie blieb – anders als die des Acetylens und Butadiens – lange Zeit „unterentwickelt“. So wußte man noch vor einigen Jahren nur wenig über so grundlegende Dinge wie das Verhalten des Allens in Radikalreaktionen, den Verlauf ionischer Additionsreaktionen oder die Chemie metallorganischer Verbindungen des Allens. Dieser Mangel findet eine Erklärung in der Tatsache, daß lange Zeit keine praktisch brauchbare Synthese des Allens bekannt war und die Verbindung als eine Laboratoriumskuriosität galt. Die moderne Petrochemie hat jedoch auch zu wirtschaftlichen Verfahren für die Synthese des Allens aus Erdölfractionen geführt [2]. Dadurch wiederum scheint das Interesse an der Chemie des Allens zugenommen zu haben.

[1] Siehe z.B. W. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds. Springer, Heidelberg 1949; Y. Mayor, Ind. Petrole 32, 62 (1964); I. Kirshenbaum u. R. P. Cahn in: Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience, New York 1964, Bd. III, S. 784.

[2] Stabilisierte Gasgemische, die bis zu 60% aus Allen und Methylacetylen bestehen (MAPP-Gas®), werden in den USA von der Dow Chemical Co. als Schneid- und Schweißgas zum Preis von 25¢/lb vertrieben. Siehe: J. D. Hembree, R. W. Belfit, H. A. Reeves u. J. P. Baughman, Welding Journal 42, 395 (1963); Iron Steel Engr. 41 (5), 153 (1964).

Es galt lange als sicher, daß die beiden Doppelbindungen des Allens infolge ihrer Anordnung in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen unabhängig voneinander reagieren, d.h. daß man das Allen als ein Dien mit isolierten Doppelbindungen zu betrachten hat. Die heute verfügbaren Daten zeigen jedoch, daß dieses Bild zu stark vereinfacht ist. Das Allen, das aus zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen und einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom besteht, vereinigt in sich vielmehr olefinischen und acetylenischen Charakter. So erinnern einige Reaktionen des Allens, z.B. seine leichte Hydratisierung oder die elektrophil induzierte Cyclo-dimerisierung, an das Verhalten von Acetylenen.

Das Allen unterscheidet sich aber auch von seinen höheren Homologen. Ein typisches Beispiel ist die radikalische Addition von Thiolen, die beim Allen (1) überwiegend unter Angriff an einem der endständigen Kohlenstoffatome verläuft, während sie beim 1,1-Dimethylallen (2) vorzugsweise am mittleren Kohlenstoffatom des Allensystems eintritt [3,4].



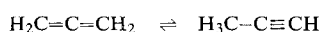
[3] T. L. Jacobs u. G. E. Illingworth jr., J. org. Chemistry 28, 2692 (1963).

[4] Eine ähnliche Umkehrung der Orientierung ist bei der ionischen Anlagerung von HCl an Allen und 1,1-Dimethylallen (siehe [81]) sowie bei der Hydroborierung von Allen [125, 126] und 2,3-Nonadien [129] beobachtet worden.

Daraus folgt, daß sich am Allen gefundene Reaktionen nicht beliebig auf seine höheren Homologen übertragen lassen und daß deshalb die Gültigkeit derartiger Verallgemeinerungen stets experimentell geprüft werden muß. Die vorliegende Übersicht beschränkt sich daher auf die Chemie des Allens selbst, im Gegensatz zu früheren Berichten über Allen-Kohlenwasserstoffe, in denen zwischen der Grundverbindung und ihren höheren Homologen oft nicht sorgfältig genug unterschieden wurde [5].

II. Synthese und Vorkommen des Allens

Die meisten der im folgenden beschriebenen Syntheseverfahren führen zu Gemischen des Allens mit seinem Isomer, dem Methylacetylen. Diese Verbindungen stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei 300 °C in der Gasphase setzt sich das Gleichgewichtsgemisch aus etwa 20 % Allen und aus etwa 80 % Methylacetylen zusammen [6].



Diese Isomerisierung tritt aber nur in Gegenwart von Katalysatoren ein. Ist kein Katalysator zugegen, so ist Allen bis 400 °C stabil [6]. Aktivkohle ist der wirksamste und selektivste Katalysator [7], während andere Stoffe, z.B. Al_2O_3 oder SiO_2 , zu unerwünschten Nebenreaktionen führen [6]. Die Verwendung von Aktivkohle zusammen mit einer Destillation bei niedriger Temperatur oder bei Überdruck eignet sich zur quantitativen Umwandlung von Allen in Methylacetylen und umgekehrt [7].

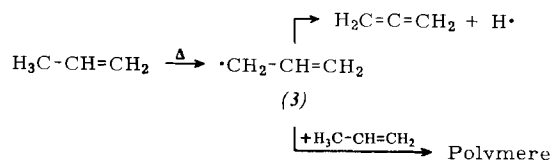
A. Bildung von Allen bei Crack-Prozessen

Allen und Methylacetylen bilden sich bei einigen Crack-Prozessen, besonders bei der Dampf-Crackung, und sind zu 1 bis 1,5 % im Propylen enthalten, das beim Cracken von Kohlenwasserstoffen entsteht [8]. Bei einem großen Propylenverbrauch läge darin also eine Möglichkeit zur Produktion beträchtlicher Mengen von Allen. Gegenwärtig werden die beiden Isomeren jedoch gewöhnlich durch Hydrierung aus dem Propylen entfernt [8], und es ist nicht ganz klar, ob der Grund dafür mangelndes Interesse am Allen oder das Fehlen eines Verfahrens zur Abtrennung der beiden Produkte ist. Wesentlich bessere Ausbeuten an Allen erhält man beim Cracken reiner Kohlenwasserstoffe, z.B. von Propylen oder Isobutylen.

1. Cracken von Propylen

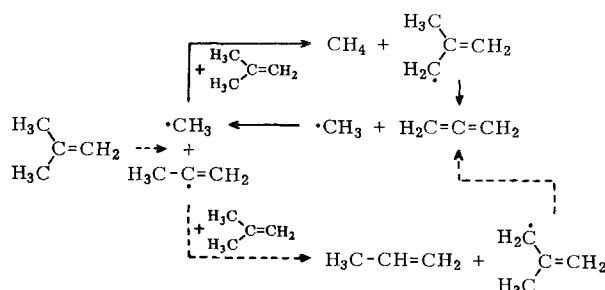
Der Verlauf der Pyrolyse des Propylens hängt stark von der Temperatur und vom Druck ab. Bei hohen Temperaturen (oberhalb 750 °C) und vermindertem Druck

erhält man überwiegend Allen und Methylacetylen, während bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drucken vor allem polymere Produkte entstehen [9]. Diese und ähnliche frühere Beobachtungen [10–13] wurden kürzlich durch die intermediäre Bildung von Allyl-Radikalen (3) erklärt, die unter Verlust von Wasserstoff zum Allen oder unter Anlagerung an die Doppelbindung des Propylens zu Oligomeren und Polymeren reagieren können [9].



2. Cracken von Isobutylen

Die Pyrolyse des Isobutylens als Verfahren zur Herstellung von Allen ist seit einigen Jahren bekannt [14], und mehrere Variationen, z.B. die Dampf-Crackung [15], das Cracken in Gegenwart inerte Verdünnungsgase [16] oder das katalytische Cracken [17], sind in der Patentliteratur beschrieben worden. Auch hier hängt der Verlauf der Reaktion vom Druck, von der Temperatur und von der Verweilzeit ab. Sie kann jedoch so gelenkt werden, daß man bis zu 60 % eines Allen-Methylacetylen-Gemisches erhält [18]. Die wichtigsten Nebenprodukte sind Methan und Propylen, was sich verstehen läßt, wenn man für die Pyrolyse die im Schema 1 zusammengestellten Teilreaktionen annimmt [18].



Schema 1. Teilreaktionen bei der Pyrolyse des Isobutylens.

Unter Bedingungen, die lange Radikalketten zulassen (ausgezogene Pfeile), verläuft die Reaktion über Methyl- und Methylallyl-Radikale und liefert Methan als wichtigstes Nebenprodukt. Sind die Radikalketten kürzer,

[9] A. Amano u. M. Uchiyama, J. phys. Chem. 68, 1133 (1964).

[10] M. Szwarc, J. chem. Physics 17, 284 (1949).

[11] J. Happel u. C. J. Marsel, Belg. Pat. 612415 (1961); Chem. Abstr. 57, 14933 (1962).

[12] Y. Sakakibara, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1262 (1964).

[13] K. J. Laidler u. B. W. Wojcickowski, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 259, 257 (1960).

[14] F. O. Rice u. L. A. Wall, J. Amer. chem. Soc. 72, 3967 (1950) und dort zitierte Literatur; F. O. Rice, U.S.-Pat. 2429566 (1947); Chem. Abstr. 42, 749 (1948).

[15] J. Happel u. C. J. Marsel, U.S.-Pat. 2763703 (1956); Chem. Abstr. 51, 8775 (1957).

[16] H. G. Peer u. O. E. Van Lohuizen, Brit. Pat. 875195 (1959); Chem. Abstr. 56, 8559 (1962).

[17] J. Happel, H. Hudson u. C. J. Marsel, U.S.-Pat. 3198848 (1965); Chem. Abstr. 63, 13073 (1965).

[18] F. O. Rice u. W. S. Haynes, J. Amer. chem. Soc. 70, 964 (1948).

[5] Neuerdings z.B. A. A. Petrov u. A. V. Fedorova, Usp. Chim. 33, 3 (1964).

[6] J. F. Cordes u. H. Günzler, Chem. Ber. 92, 1055 (1959).

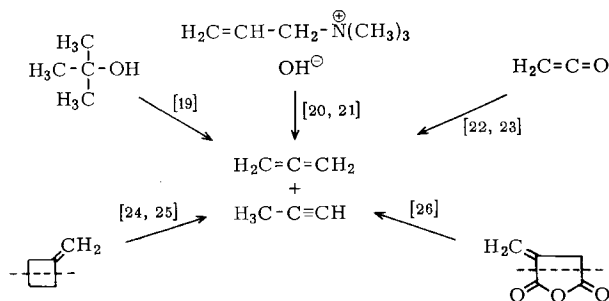
[7] J. F. Cordes u. H. Günzler, Z. Naturforsch. 15b, 682 (1960).

[8] W. Krönig, Erdöl und Kohle 15, 176 (1962).

zer (gestrichelte Pfeile), so tritt die Reaktion über das 2-Propenyl-Radikal in den Vordergrund. Da hierbei die Hälfte des Isobutylens in Propylen verwandelt wird, müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß dieser zweite Reaktionsweg unterdrückt wird.

3. Weitere Crack-Reaktionen

Allen und Methylacetylen bilden sich auch bei anderen Crack-Reaktionen. Einige typische Beispiele zeigt das Schema 2.



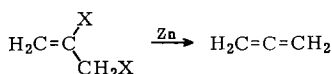
Schema 2. Bildung von Allen und Methylacetylen bei einigen Crack-Prozessen.

In den meisten Fällen enthält das Ausgangsmaterial bereits das C₃-Gerüst des Allens, und die Reaktionen verstehen sich von selbst. Eine Ausnahme macht die Bildung von Allen bei der Pyrolyse des aus nur zwei Kohlenstoffatomen bestehenden Ketens.

B. Bildung von Allen aus C₃-Halogeniden

1. Enthalo-genierung vicinaler C₃-Dihalogenide

Allen wurde erstmalig durch Abspaltung von Brom aus 2,3-Dibrompropen^[27] und später auch durch Abspaltung von Chlor aus 2,3-Dichlorpropen^[28] mit Zinkstaub in Alkohol dargestellt:



Beide Methoden haben den Nachteil, daß gleichzeitig die entsprechenden 2-Halogenpropene entstehen, die sich nicht vollständig entfernen lassen. Diese Schwierig-

[19] J. Happel u. C. J. Marsel, U.S.-Pat. 2752405 (1956); Chem. Abstr. 51, 2015 (1957); U.S.-Pat. 2719872 (1955); Chem. Abstr. 50, 7841 (1956).

[20] R. Lukes u. J. Trojanek, Collect. czechoslov. chem. Commun. 14, 688 (1949).

[21] D. R. Howton, J. org. Chemistry 14, 1 (1949).

[22] J. T. Fitzpatrick, J. Amer. chem. Soc. 69, 2236 (1947).

[23] W. G. Guenther u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 81, 1310 (1959).

[24] J. P. Chesick, J. phys. Chem. 65, 2170 (1961).

[25] R. L. Brandauer, B. Short u. M. E. Kellner, J. phys. Chem. 65, 2269 (1961).

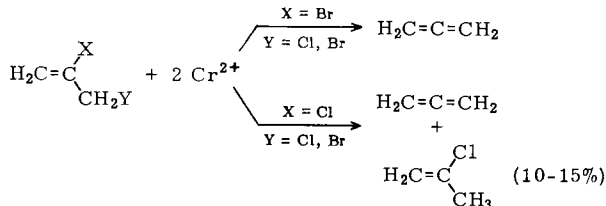
[26] F. O. Rice u. M. T. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 64, 896 (1942).

[27] G. G. Gustavson, J. russ. physik.-chem. Ges. 20, 615 (1888).

[28] Organic Syntheses 42, 12.

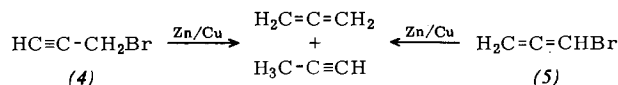
keit tritt nicht auf, wenn man die Reaktion in Butyl- oder Isoamylacetat ausführt^[29].

Neuerdings wurde berichtet, daß Chrom(II)-sulfat ein Reagens für die Bildung von Allen aus 1,2-Dihalogenpropenen ist^[30]. Um optimale Ausbeuten zu erhalten, muß man von einer Verbindung ausgehen, die in der Vinyl-Stellung ein Bromatom enthält (nicht Chlor), und man muß dafür sorgen, daß gebildetes Allen nicht durch überschüssiges Chrom(II)-sulfat zu Propylen reduziert wird.



2. Reduktion von Monohalogeniden

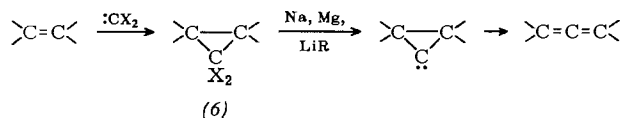
Die Reduktion von Propargyl- (4) oder Allenyl-bromid (5) mit Zink/Kupfer führt zu einer 2:1-Mischung aus Allen und Methylacetylen^[31].



Auch die Reduktion von Propargylbromid (4) mit Magnesium über eine intermediäre Grignard-Verbindung ist eine im Laboratorium brauchbare Synthese von Allen^[32].

C. Bildung von Allen über Zwischenstufen mit zweiwertigem Kohlenstoff (Cyclopropylen)

Nachdem man entdeckt hatte, daß sich Halogen-carbene unter Bildung von geminalen Dihalogen-cyclopropanen (6) an Olefine addieren lassen^[33], wurden mehrere substituierte Allene mit Hilfe dieser Reaktion dargestellt^[34-37].



Während dieses Verfahren offenbar nie benutzt worden ist, um Allen selbst zu synthetisieren, hat man von dem ihm zugrundeliegenden Prinzip der Einlagerung von

[29] Ya. M. Slobodin u. A. P. Khitrov, Ž. obšč. Chim. 31, 3945 (1961).

[30] W. C. Kray u. C. E. Castro, J. Amer. chem. Soc. 86, 4603 (1964).

[31] T. L. Jacobs, E. G. Teach u. D. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 77, 6254 (1955).

[32] M. Gaudemar, Ann. Chimie (13) 1, 161 (1956).

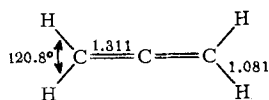
[33] W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

[34] W. v. E. Doering u. P. M. LaFlamme, Tetrahedron 2, 75 (1958).

[35] W. R. Moore u. H. R. Ward, J. org. Chemistry 27, 4179 (1962).

[36] L. Skattebøl, Acta chem. scand. 17, 1683 (1963).

[37] T. J. Logan, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 5, S. 173.



Die Schmelzkurve des Allens zwischen 0 und 9 kbar wurde kürzlich zum ersten Mal aufgenommen [61].

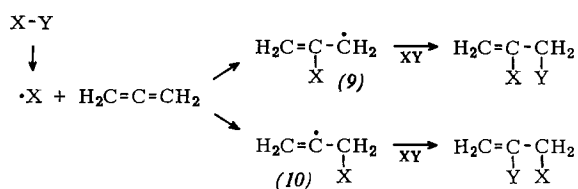
IV. Reaktionen des Allens

A. Additionen an Allen

Über Anlagerungsreaktionen des Allens wurde schon zur Zeit seiner ersten Darstellung [62] und bald danach [63] berichtet, doch wurden solche Umsetzungen systematisch erst neuerdings erforscht. Erst 1954 findet sich die Beschreibung einer mit Sicherheit radikalisch verlaufenden Additionsreaktion [64], und erst vor zwei Jahren sind einige vollkommen neue Aspekte elektrophiler Additionsreaktionen entdeckt worden [65].

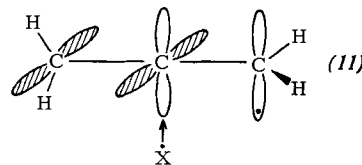
1. Radikalische Anlagerungsreaktionen

Gemäß der klassischen Vorstellung von radikalischen Additionsreaktionen sollte der Verlauf einer solchen Umsetzung am Allen davon abhängen, an welcher Stelle das kettenstartende Radikal angreift. Bei unsymmetrisch substituierten Olefinen überwiegt im allgemeinen derjenige Reaktionsweg, an dem die stabilere der möglichen Radikalzwischenstufen beteiligt ist [66]. Von daher wäre zu erwarten, daß der Radikalangriff am mittleren Kohlenstoffatom des Allenmoleküls begünstigt ist, denn hier läßt sich ein resonanzstabilisiertes Allylradikal (9) als Zwischenstufe formulieren, während der Angriff an einem der endständigen Kohlenstoffatome zu einem Vinylradikal (10) führt.



In Anbetracht der besonderen Geometrie des Allenmoleküls sind diese Überlegungen aber sicher zu stark vereinfacht. Das beim Angriff am mittleren Kohlenstoffatom entstehende Radikal (11) gleicht nämlich eher einem Radikal an einem primären Kohlenstoffatom als einem Allylradikal, denn das Orbital des einsamen Elektrons überlappt sich nicht mit den π -Orbitalen der im Molekül verbleibenden Doppelbindung. Dieser Um-

stand könnte die Aktivierungsenergie für einen Angriff am mittleren Kohlenstoffatom erhöhen und damit indirekt den Angriff an einem der endständigen Kohlenstoffatome begünstigen. Mit anderen Worten: Der Verlauf solcher Reaktionen läßt sich a priori nicht voraussagen.



In den letzten zehn Jahren sind mehrere radikalisch verlaufende Additionsreaktionen am Allen untersucht worden. Die dabei gefundenen Selektivitäten liegen zwischen einem hundertprozentigen Angriff an einem der endständigen Kohlenstoffatome und einem hundertprozentigen Angriff am mittleren Kohlenstoffatom, je nach Art der angelagerten Verbindung (Tabelle 1) und den Reaktionsbedingungen.

Tabelle 1. Selektivitäten radikalisch verlaufender Anlagerungsreaktionen am Allen.

Reagens	Angreifendes Radikal	Angriff am		Lit.
		endständigen C-Atom [%]	mittleren C-Atom [%]	
CF ₃ J	CF ₃ •	100	0	[64]
H ₂ S	HS•	> 95	< 5	[67]
RSH	RS•	80–95 [a]	5–20 [a]	[3, 68]
(CH ₃) ₃ SnH	(CH ₃) ₃ Sn•	55	45	[69]
HBr	Br•	0–48 [b]	52–100 [b]	[70–72]

[a] Hängt von der Natur des Restes R ab.

[b] Hängt von der Reaktionstemperatur ab; niedrige Temperaturen begünstigen den Angriff am endständigen C-Atom.

Es ist wiederholt versucht worden, das unterschiedliche Verhalten der angreifenden Reagentien zu erklären. Man hat vermutet, daß der Angriffspunkt von der Polarität des angreifenden Radikals abhängt [73]. Elektrophile Radikale, wie •CF₃, sollten bevorzugt an einem der endständigen Kohlenstoffatome angreifen, während nucleophile Radikale, wie •CH₃, das mittlere Kohlenstoffatom bevorzugen sollten. Man erkennt jedoch aus Tabelle 1, daß dies kein allgemeingültiges Prinzip ist, denn mit dem nucleophilen Trimethylzinnradikal erhält man nur einen 45-proz. Angriff am mittleren Kohlenstoffatom, während das stark elektrophile Bromatom hundertprozentig unter Angriff am mittleren Kohlenstoffatom reagiert. Es scheint daher, daß mehrere Faktoren eine Rolle spielen, z. B. die Reversibilität

[61] M. D. Boren, G. J. Scott u. S. E. Babb jr., J. chem. Physics 43, 1830 (1965).

[62] G. Gustavson u. N. Demjanoff, J. prakt. Chem. [2] 38, 202 (1888).

[63] F. W. Smirnov, J. russ. physik.-chem. Ges. 35, 854 (1903); Chem. Zbl. 1904, 576.

[64] R. N. Haszeldine, K. Leedham u. B. R. Steele, J. chem. Soc. (London) 1954, 2040.

[65] K. Griesbaum, J. Amer. chem. Soc. 86, 2301 (1964).

[66] C. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 314.

[67] K. Griesbaum, A. A. Oswald, E. R. Quiram u. P. E. Butler, J. org. Chemistry 30, 261 (1965).

[68] K. Griesbaum, A. A. Oswald, E. R. Quiram u. W. Naegle, J. org. Chemistry 28, 1952 (1963).

[69] H. G. Kuivila, W. Rahman u. R. H. Fish, J. Amer. chem. Soc. 87, 2835 (1965).

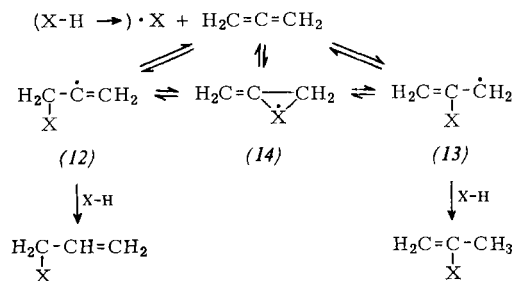
[70] D. Kovacic u. L. C. Leitch, Canad. J. Chem. 39, 3636 (1961).

[71] K. Griesbaum, A. A. Oswald u. D. N. Hall, J. org. Chemistry 29, 2404 (1964).

[72] P. I. Abell u. R. S. Anderson, Tetrahedron Letters 1964, 3727.

[73] A. P. Stefani, L. Herk u. M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 83, 4732 (1961).

des ersten Angriffs, die Geschwindigkeit der Kettenübertragung, die Wanderungsfähigkeit und die sterischen Erfordernisse des angreifenden Radikals. Es könnte sogar sein ^[71] – und neuere Ergebnisse scheinen dies zu bestätigen ^[72] –, daß sich aus dem Endprodukt keineswegs immer der Punkt des ersten Angriffs ablesen läßt, denn das zunächst gebildete Radikal könnte sich auch umlagern [z.B. (12) → (13) oder umgekehrt], bevor die Kettenübertragung eintritt, oder es könnte ein verbrücktes Radikal (14) sein, womit Diskussionen über den Punkt des ersten Angriffs überhaupt gegenstandslos wären.

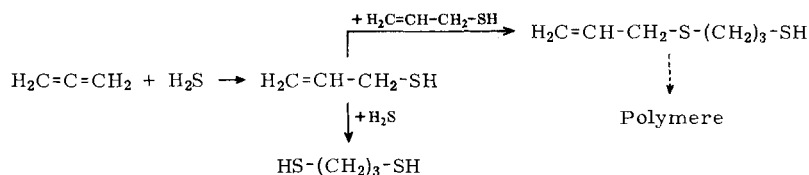


Während also die Orientierung – und möglicherweise auch der Grund für diese – bei radikalischen Additionsreaktionen am Allen von Reagens zu Reagens verschieden sein kann, gibt es doch einige Eigenschaften, die all diesen Reaktionen gemeinsam zu sein scheinen. So ist wiederholt berichtet worden, daß Allen unter den Bedingungen radikalischer Reaktionen beständig ist und nicht zum Methylacetylen isomerisiert. Auch läßt sich die Reaktion meist auf der Stufe des Monoadduktes stoppen, vorausgesetzt, daß das Anlagerungsprodukt unter den Reaktionsbedingungen beständig ist und Allen im Überschuß verwendet wird. Mit abnehmender Reaktionstemperatur beobachtet man meist eine Zunahme des Angriffs am endständigen Kohlenstoffatom und eine Verringerung der Ausbeute des Monoaddukts zugunsten der Bildung des Diaddukts ^[68, 71].

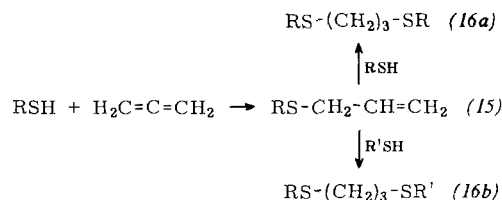
Am eingehendsten untersucht und verwendet wurde die radikalische Anlagerung von Thiol-Verbindungen (im weitesten Sinne des Wortes) an Allen ^[3, 67, 68, 74, 75]. Bei

[74] H. J. Van der Ploeg, J. Knotnerus u. A. F. Bickel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 775 (1962).

[75] A. A. Oswald, K. Griesbaum, D. N. Hall u. W. Naegle, Preprints of Papers presented before the Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society Meeting, Chicago 1964, S. 29.



mäßiger Wärme (bis 30 °C) verlaufen diese Reaktionen mit hoher Selektivität (mindestens 80 %) unter Angriff an einem der endständigen Kohlenstoffatome und lassen sich – mit Ausnahme der Anlagerung von H₂S ^[76] – so lenken, daß entweder die Monoaddukte (15) oder die Diaddukte (16) entstehen.



Die Bildung von Diaddukten diente zur Synthese zahlreicher symmetrischer ^[75] (Tabelle 2) und einiger unsymmetrischer Derivate des Propan-1,3-dithiols ^[77], die auf anderem Wege nicht so leicht zugänglich sind.

Tabelle 2. Symmetrische Thiol-Allen-Diaddukte.

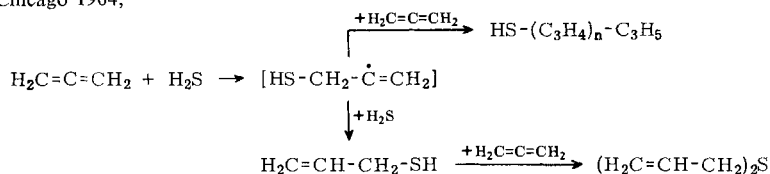
Thiol	Diaddukt	Selektivität [%]
H ₂ S	HS-(CH ₂) ₃ -SH	73
C ₂ H ₅ SH	C ₂ H ₅ S-(CH ₂) ₃ -SC ₂ H ₅	77
(CH ₃) ₃ CSH	(CH ₃) ₃ CS-(CH ₂) ₃ -SC(CH ₃) ₃	80
C ₆ H ₅ CH ₂ SH	C ₆ H ₅ CH ₂ S-(CH ₂) ₃ -SCH ₂ C ₆ H ₅	90
C ₆ H ₅ SH	C ₆ H ₅ S-(CH ₂) ₃ -SC ₆ H ₅	57
CH ₃ COSH	CH ₃ COS-(CH ₂) ₃ -SCOCH ₃	90
(CH ₃ O) ₂ P(S)SH	(CH ₃ O) ₂ P(S)S-(CH ₂) ₃ -S(S)P(OCH ₃) ₂	76
CH ₃ OCOCH ₂ SH	CH ₃ OCOCH ₂ S-(CH ₂) ₃ -SCH ₂ OCOCH ₃	95
HOCH ₂ CH ₂ SH	HOCH ₂ CH ₂ S-(CH ₂) ₃ -SCH ₂ CH ₂ OH	84

Während aber die Bildung symmetrischer Diadditionsprodukte (16a) normalerweise ohne Schwierigkeiten verläuft, wird die zweistufige Addition von zwei verschiedenen Thiolen in einigen Fällen durch eine Umkehrung des zweiten Anlagerungsschrittes, bei der sich das zuerst angelagerte Thiol abspaltet ^[77], kompliziert, denn auf diese Weise entstehen drei Diadditionsprodukte (16a)–(16c) statt des erwünschten einen (16b).

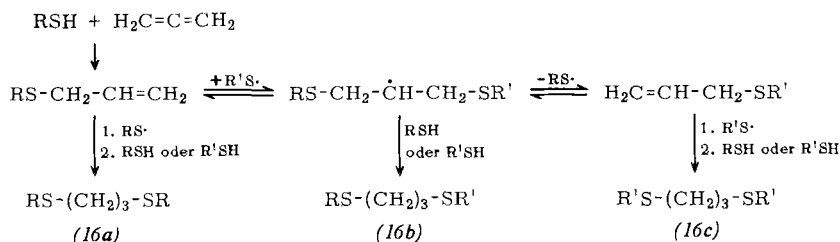
[76] Bei der Anlagerung von H₂S treten im wesentlichen zwei Komplikationen auf:

a) Verwendet man H₂S und Allen in äquimolaren Mengen, so sind eine Dimerisierung des zunächst gebildeten Allylthiols und die weitere Anlagerung von H₂S die beherrschenden Nebenreaktionen:

b) Verwendet man Allen im zehnfachen Überschuß, so oligomerisiert dieses, und außerdem erhält man Diallylsulfid:



[77] D. N. Hall, A. A. Oswald u. K. Griesbaum, J. org. Chemistry 30, 3829 (1965).



Diese Schwierigkeit kann durch Maßnahmen umgangen werden, welche die Umkehrung des zweiten Additionsschrittes unterdrücken (Verwendung des besser Wasserstoff abgebenden Thiols im zweiten statt im ersten Schritt oder Verwendung überschüssigen Thiols oder beides^[77]). Tabelle 3 zeigt den Erfolg solcher Maßnahmen.

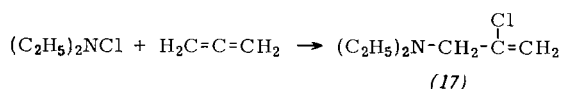
Tabelle 3. Unsymmetrische Thiol-Allen-Diaddukte.

Ausgangsstoffe		Selektivität der Bildung von RS-(CH ₂) ₃ -SR' [mol-%]
RS-CH ₂ -CH=CH ₂	R'SH	
R =	R' =	
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	6
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	93
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ [a]	100

[a] Fünffacher Überschuß.

Die radikalische Anlagerung von Bromwasserstoff an Allen wurde in drei neueren Arbeiten untersucht^[70-72]. In allen Fällen fand man, daß bei Raumtemperatur oder in der Wärme das Produkt des Angriffs am mittleren Kohlenstoffatom, nämlich 2-Brompropen, mit hoher Selektivität entsteht. Bei niedrigeren Temperaturen ändert sich die Orientierung der Anlagerungsreaktion, und bei -80 °C beträgt das Verhältnis von Produkten des Angriffs am mittleren und am endständigen Kohlenstoffatom nahezu 1:1^[71].

Bei der radikalischen Anlagerung von *N*-Chlordiäthylamin an Allen soll das Produkt (17) des Angriffs am endständigen C-Atom entstehen^[78]. Die Ausbeuten waren bei dieser Reaktion jedoch ziemlich gering, und die



Veröffentlichung enthält keine Angabe darüber, ob sichergestellt wurde, daß sich das Produkt des Angriffs am mittleren Kohlenstoffatom nicht bildet. Ebenso blieb ungeklärt, welchen Verlauf die radikalische Anlagerung von CCl₄, CCl₃Br^[74] und PH₃^[79] bevorzugt nimmt, denn auch hier waren die Ausbeuten zu gering. In allen drei Fällen wurden zwar nur Produkte des endständigen Angriffs nachgewiesen, aber offenbar waren sie nicht die einzigen Verbindungen, die sich gebildet hatten.

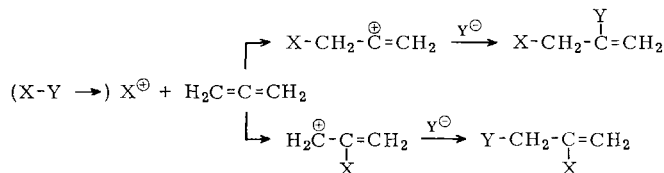
2. Elektrophile Additionsreaktionen

Elektrophile Additionsreaktionen am Allen können auf zwei Weisen verlaufen (Schema 3).

[78] R. S. Neale, J. Amer. chem. Soc. 86, 5340 (1964).

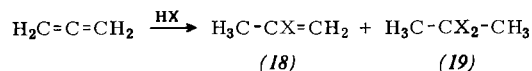
[79] H. Goldwhite, J. chem. Soc. (London) 1965, 3901.

Über beide Reaktionsweisen ist berichtet worden, und wie bei den radikalischen Additionsreaktionen scheint der eingeschlagene Weg vor allem von der Art der sich addierenden Verbindung abzuhängen.

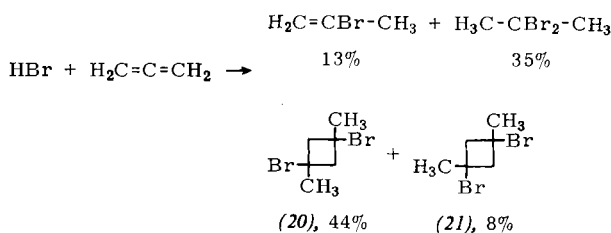


Schema 3. Elektrophile Additionsreaktionen am Allen.

Verbindungen der Form HX addieren sich im Sinne der Regel von *Markownikoff*. Eine zeitlang galt es als sicher, daß 2-substituierte Propene (18) und/oder 2,2-disubstituierte Propane (19) die einzigen Reaktionsprodukte sind^[80,81].



Neuerdings erkannte man jedoch, daß solche Reaktionen komplizierter sein können. So beobachtete man bei der elektrophilen Addition von Bromwasserstoff an Allen, daß sich neben Produkten vom Typ (18) und (19) beträchtliche Mengen an 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan [2 Isomere, (20) und (21)] bilden^[65].

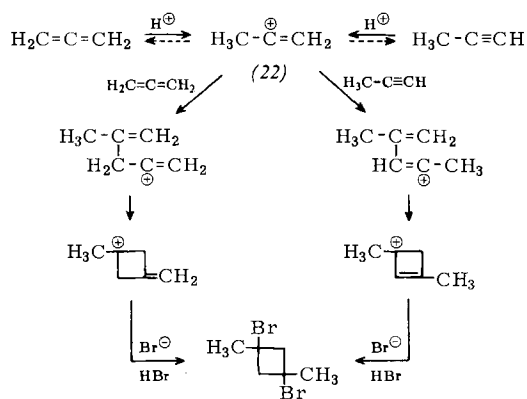


Modellversuche zeigten, daß diese cyclischen Produkte nicht einfach durch eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung des 2-Brompropens entstehen. Daher wurde für diese neuartige, elektrophil induzierte Cyclodimerisierung ein Mechanismus vorgeschlagen^[82], in dessen Mittelpunkt ein Vinyl-Carboniumion (22) steht, das die Cyclisierung verursacht. Da jedoch Methylacetylen mit HBr ebenfalls unter Cyclodimerisierung reagiert^[82] und da eine Umlagerung von Allen in Methylacetylen in Gegenwart von HBr nicht auszuschließen ist, läßt sich zwischen den

[80] P. R. Austin, U.S.-Pat. 2585529 (1952); Chem. Abstr. 46, 3799 (1952).

[81] T. L. Jacobs u. R. N. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 82, 6397 (1960).

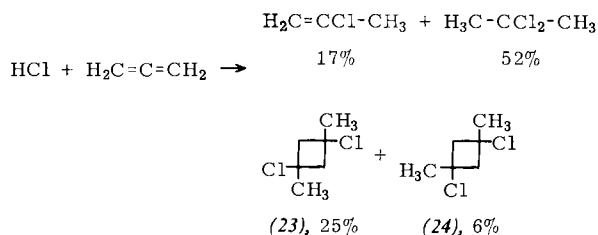
[82] K. Griesbaum, Angew. Chem. 76, 782 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 697 (1964).



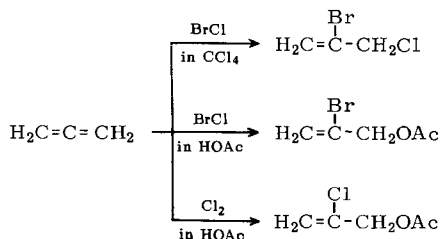
Schema 4. Cyclodimerisierung von Allen und Methylacetylen bei der Anlagerung von HBr.

beiden im Schema 4 angegebenen Reaktionswegen nicht ohne weiteres unterscheiden.

Erste Untersuchungen über den Anwendungsbereich dieser Cyclodimerisierung haben gezeigt, daß man – im Gegensatz zu einer früheren Veröffentlichung [81] – auch bei der Hydrochlorierung des Allens beträchtliche Mengen der Cyclodimerisierungsprodukte (23) und (24) erhält [83].



Bei der ionischen Addition von Fluorwasserstoff [80], Jodwasserstoff [83], Phenol [84] und Wasser [62] an Allen sind solche Cyclodimerisierungen nicht beobachtet worden. Vielmehr wird berichtet, daß alle diese Reaktionen zu den konventionellen Markownikoff-Addukten führen. Mit Ausnahme der Addition von Jodwasserstoff sind diese Reaktionen jedoch untersucht worden, bevor das Auftreten von Cyclodimerisierungen bekannt war, so daß erneute Studien notwendig sein dürften, bevor ein endgültiges Urteil möglich ist. Unabhängig davon aber, ob bei der ionischen Addition von HX an Allen cyclische oder lineare Produkte entstehen, beginnen alle diese Reaktionen offenbar mit der Protonierung eines der endständigen Kohlenstoffatome.



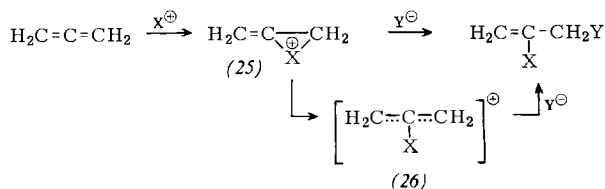
Schema 5. Anlagerung von Halogenen und gemischten Halogenen an Allen.

[83] K. Griesbaum, W. Naegle u. G. C. Wanless, J. Amer. chem. Soc. 87, 3151 (1965).

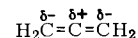
[84] H. G. Peer, Niederl. Pat. 101448 (1962); Chem. Abstr. 58, 1404 (1963).

Dagegen wurde bei der Addition von Halogenen und gemischten Halogenen [85] die entgegengesetzte Orientierung beobachtet (Schema 5).

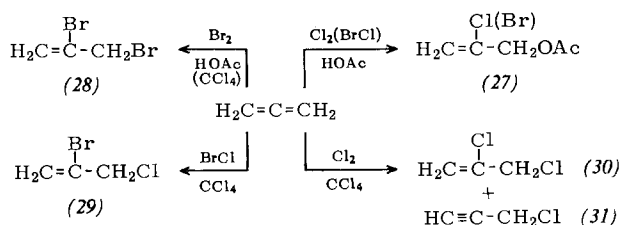
In Analogie zum Bromonium-Komplex bei der Anlagerung von Brom an Olefine [86] könnte bei diesen Reaktionen die erste Zwischenstufe ein π -Komplex (25) sein, der sich zum resonanzstabilisierten Allyl-Carboniumion (26) umlagert.



Allerdings ließe sich die beobachtete Orientierung auch durch einen direkten Angriff des Nucleophils Y^- auf (25) erklären, wobei die Reaktion am endständigen sp^3 -Kohlenstoffatom gegenüber der am zentralen sp^2 -Kohlenstoffatom bevorzugt sein sollte. Damit würde die Annahme des Allyl-Carboniumions (26) überflüssig. Auf jeden Fall aber lassen sich die Unterschiede in der Orientierung bei der Addition von HX-Verbindungen einerseits und von X_2 - und XY-Verbindungen andererseits erklären, wenn man berücksichtigt, daß Protonen nicht in der Lage sind, mit Olefinen verbrückte π -Komplexe zu bilden [86]. Wahrscheinlich werden die Anlagerungen von HX-Verbindungen durch die Polarisierung des Allen-Moleküls [5] beeinflusst:



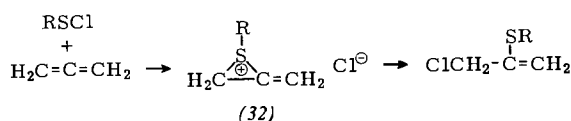
Alle Anlagerungen von Verbindungen des Typs X_2 und XY, über die bisher berichtet wurde, lassen sich selektiv so lenken, daß das Monoaddukt entsteht. In einigen Fällen hängt die Natur des Adduktes jedoch stark vom Lösungsmittel ab. Verwendet man beispielsweise das Chlorid-Ion als Nucleophil, d.h. addiert man Cl_2 oder BrCl , und arbeitet in Essigsäure, so erhält man überwiegend die Halogenacetate (27), d.h. das Acetat-Ion konkurriert erfolgreich mit dem Chlorid-Ion. Diese Komplikation tritt nicht auf, wenn das Bromid-Ion als Nucleophil dient. So erhält man bei der Anlagerung von Brom an Allen das 2,3-Dibrompropen (28), einerlei, ob man die Reaktion in Essigsäure oder in einem inerten Lösungsmittel wie CCl_4 oder CH_2Cl_2 ausführt. Die Anlagerung von BrCl in einem inerten Lösungsmittel führt zum erwarteten Addukt (29), während die Anlagerung von Chlor, gleichfalls im inerten Lösungsmittel, nicht nur das Addukt (30), sondern daneben eine äquimolare Menge des Adduktes (31) liefert.



[85] H. G. Peer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 113 (1962).

[86] N. C. Deno in: Progress in Physical Organic Chemistry. Interscience, New York 1964, S. 145.

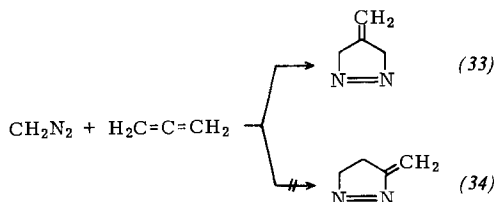
Eine überwiegende Anti-Markownikoff-Orientierung wurde auch bei der Anlagerung von 2,4-Dinitrophenylsulfenyl-chlorid^[81] und bei der Umsetzung von Dimethyl-^[87] und Diäthylphosphorylsulfenyl-chlorid^[88]



mit Allen beobachtet. Da diese Reaktionen ebenfalls über ein verbrücktes Ion (32) verlaufen, dürften für die Orientierung dieselben Gründe maßgebend sein, die am Beispiel der Halogen-Additionen erläutert wurden^[89].

3. 1,3-Dipolare Additionen

Das einzige bisher bekannte Beispiel dieser Reaktionsart beim Allen ist die Anlagerung von Diazomethan^[90–92], die von den beiden möglichen Produkten (33) und (34) nur das Isomer (33) liefert, d.h. die Orientierung ist hier die gleiche wie bei der Anlagerung von Verbindungen vom Typ HX.



4. Selektive Reduktion von Allen

Der Ausdruck „selektive Reduktion“ oder „selektive Hydrierung“ von Allen wird in der Literatur sowohl für die Reduktion des Allens zum Propylen als auch für die reduktive Entfernung des Allens aus Olefingemischen (ohne Hydrierung der Doppelbindungen dieser Olefine) verwendet^[8,93]. Die selektive Reduktion von Allen zum Propylen gelingt entweder mit Chrom(III)-sulfat^[30] oder durch katalytische Hydrierung^[94]. Als Katalysatoren sind Metalle der achten Gruppe sowie Edelmetalle bei verhältnismäßig niedrigen Wasserstoffdrücken und bei Temperaturen zwischen 20 und 120 °C verwendet worden. Einige dieser Reaktionen haben eine Selektivität von 100 %^[94].

[87] W. H. Mueller, R. M. Rubin u. P. E. Butler, J. org. Chemistry, im Druck.

[88] Y. G. Gololobov, V. V. Semidetko u. L. Z. Soborovskii, Russ. Pat. 166692 (1964); Chem. Abstr. 62, 10461 (1965).

[89] Das Auftreten von Episulfonium-Zwischenstufen bei derartigen Reaktionen ist kürzlich in zwei Arbeiten sicher nachgewiesen worden: (a) G. H. Schmid u. V. M. Csizmadia, Canad. J. Chem. 44, 1338 (1966); (b) W. H. Mueller u. P. E. Butler, J. Amer. chem. Soc. 88, 2866 (1966).

[90] A. D'yakonov, Ž. obšč. Chim. 1945, 473; Chem. Abstr. 40, 4718 (1946).

[91] P. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 88, 2587 (1966).

[92] R. J. Crawford u. D. M. Cameron, J. Amer. chem. Soc. 88, 2589 (1966).

[93] Siehe z.B. M. Likins, J. F. Strotman u. D. O. McCarthy, U.S.-Pat. 2946829 (1960); Chem. Abstr. 55, 377 (1961).

[94] G. C. Bond, G. Webb, P. E. Wells u. J. M. Winterbottom, J. Catalysis 1, 74 (1962).

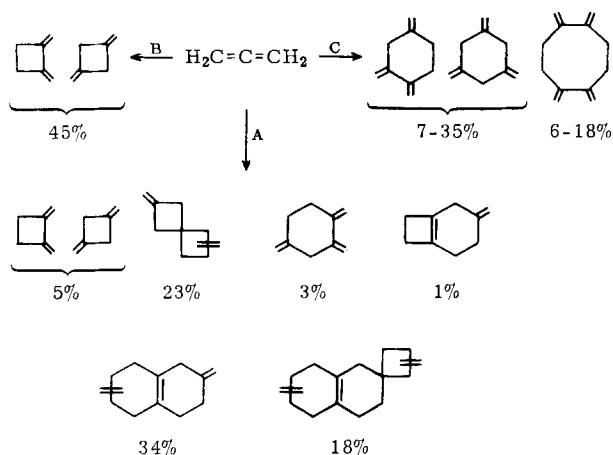
B. Cyclisierung und Kondensationsreaktionen von Allen

1. Homocyclisierung des Allens

Für die Homocyclisierung oder Oligomerisierung des Allens gibt es drei Methoden: längeres Erhitzen von flüssigem Allen im zugeschmolzenen Rohr auf 110 bis 160 °C, kurzes Erhitzen gasförmigen Allens auf 400 bis 600 °C in einer Strömungsapparatur und Cyclisierungsreaktionen in Gegenwart spezieller Katalysatoren.

Die Oligomerisierung flüssigen Allens ist seit mehr als 50 Jahren bekannt^[95]. Obwohl im Laufe der Zeit der Eindruck entstand, daß diese Reaktion ein günstiges Verfahren zur Synthese des Allen-Dimers 1,2-Dimethylcyclobutan sei, haben neuere Untersuchungen^[96–99] die ursprüngliche Beobachtung^[95] bestätigt, nach der sich mehrere Verbindungen bilden und das genannte Dimer nur einen kleinen Teil (ca. 5 %) des Produktgemisches ausmacht. Weitere Produkte zeigt das Schema 6^[97–99]. Die Pyrolyse gasförmigen Allens bei 400 bis 600 °C in einer Strömungsapparatur liefert weniger höhere Oligomere^[96–100] und mit bis zu 45 % Ausbeute ein Gemisch aus 1,2- und 1,3-Dimethylencyclobutan im Verhältnis 3:1 bis 4:1^[101,102].

Die katalytische Oligomerisierung mit Nickelcarbonyl-Katalysatoren, die mit Phosphor modifiziert sind, liefert dagegen zwei Trimere und ein Tetramer, während ein Dimer überhaupt nicht auftritt (Schema 6)^[103–105].



Schema 6. Produkte der Allen-Oligomerisierung.

A: Flüssige Phase, 110 bis 160 °C; B: Gasphase 400 bis 600 °C; C: in Tetrahydrofuran bei 110 °C mit Katalysator.

[95] S. V. Lebedev, J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 1357 (1913).

[96] A. T. Blomquist u. J. A. Verdol, J. Amer. chem. Soc. 78, 109 (1956).

[97] B. Weinstein u. A. H. Fenselau, Tetrahedron Letters 1963, 1463; Abstracts of papers presented at the 148th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., 1964, S. 72-S.

[98] A. H. Fenselau, Dissertation, Stanford University, 1964.

[99] Ya. M. Slobodin u. A. P. Khitrov, Ž. obšč. Chim. 33, 2822 (1963).

[100] R. N. Meinert u. C. D. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 52, 4540 (1930).

[101] Ya. M. Slobodin u. A. P. Khitrov, Ž. obšč. Chim. 33, 153 (1963).

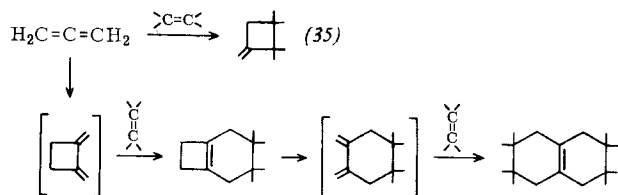
[102] Siehe auch J. K. Williams u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 81, 4269 (1959).

[103] R. E. Benson u. R. V. Lindsey jr., J. Amer. chem. Soc. 81, 4247 (1959).

2. Cocyclisierung und Kondensation des Allens mit anderen ungesättigten Verbindungen

Allen läßt sich mit Monoolefinen, die eine aktivierte Doppelbindung haben, mit konjugierten Diolefinen und mit Acetylenen cocyclisieren.

Die thermische Kondensation des Allens mit aktivierten Monoolefinen kann auf einem der beiden im Schema 7 dargestellten Wegen verlaufen. Welches Produkt entsteht, hängt weitgehend von der Art des Olefins und in einigen Fällen auch von den Reaktionsbedingungen, besonders vom Verhältnis der Reaktionspartner, ab.



Schema 7. Reaktionen des Allens mit Olefinen, die eine aktivierte Doppelbindung haben.

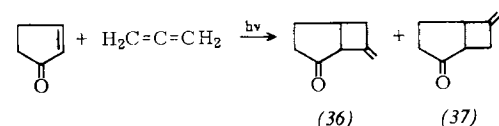
Tetrafluoräthylen^[106] und einige mono- und unsymmetrisch disubstituierte Äthylene^[107] reagieren bevorzugt unter Bildung von Derivaten des Methylencyclobutans (35) (Tabelle 4), und dieses Verfahren gilt als eine besonders elegante, einstufige Synthese 3-substituierter Methylencyclobutane^[108].

Tabelle 4. Beispiele für die einstufige Synthese 3-substituierter Methylencyclobutane^[107].

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})=\text{Y} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{X})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Y})$$

X	Y	Ausb. [%]
-H	-CN	60
-CH ₃	-CN	62
-H	-COOH	21
-H	-COOCH ₃	25
-CH ₃	-COOCH ₃	25
-CH ₃	-CH=O	6,7
-H	-C ₆ H ₅	22
-CH ₃	-C ₆ H ₅	20

Die photochemische Reaktion von Cyclopentenon mit Allen liefert mit guter Ausbeute die beiden isomeren Methylencyclobutan-Addukte (36) und (37), wobei die Verbindung (36) überwiegt^[109].



[104] R. E. Benson, U.S.-Pat. 2839 510 (1958); Chem. Abstr. 52, 18267 (1958); siehe auch: Brit. Pat. 812902 (1959); Chem. Abstr. 54, 7591 (1960).

[105] Dieses Verhältnis kann durch die Wahl des Katalysators verändert werden.

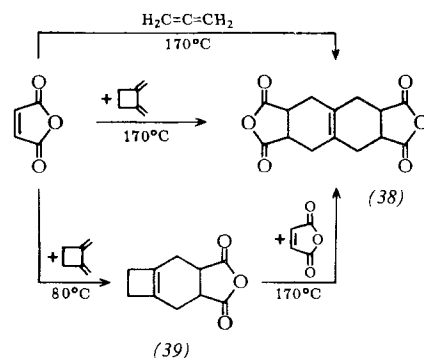
[106] D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer u. M. S. Raasch, J. Amer. chem. Soc. 71, 490 (1949).

[107] H. N. Cripps, J. K. Williams u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 80, 751 (1958); siehe auch U.S.-Pat. 2914541 (1959); Chem. Abstr. 54, 7588 (1960).

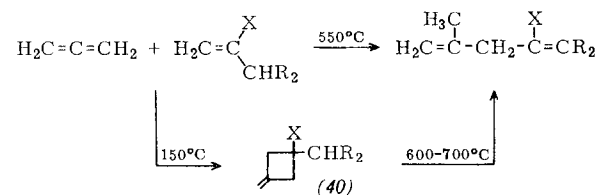
[108] F. F. Caserio jr., S. H. Parker, R. Piccolini u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5507 (1958).

[109] P. E. Eaton, Tetrahedron Letters 1964, 3695.

Dagegen erhält man beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid bevorzugt, jedoch nicht ausschließlich^[110], das $\Delta^{4a,8a}$ -Octahydronaphthalin-Derivat (38)^[96,110,111]. Nach Modellversuchen mit 1,2-Dimethylcyclobutan und Maleinsäureanhydrid bei verschiedenen Temperaturen ist es wahrscheinlich, daß diese Reaktion über 1,2-Dimethylcyclobutan und dessen Diels-Alder-Addukt (39) verläuft^[96].



Eine Reaktion, die sich auf den ersten Blick in keine dieser beiden Kategorien einfügt, ist die Kondensation des Allens mit einigen 2-substituierten α -Olefinen unter Bildung offenkettiger 1,4-Diene^[112]. Die schrittweise Ausführung dieser Reaktion bei niedrigen Temperaturen zeigte jedoch, daß sie über ein Methylencyclobutan (40) als Zwischenprodukt verläuft.

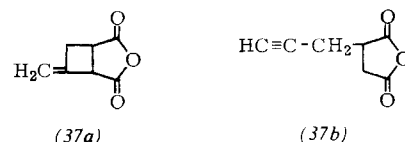


X: -CN, -CO₂CH₃, -CH₃, -C₆H₅

Die Cocyclisierung des Allens mit konjugierten Diolefinen (Diels-Alder-Reaktion) wurde wiederholt beschrieben. Sichere Angaben gibt es für die Reaktion des Allens mit Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien^[113-115]. In beiden Fällen bilden sich die erwarteten Diels-Alder-Addukte (41) mit der Struktur eines Methylennorbornens.

Die durch Nickelsalze katalysierte Reaktion von Allen mit Acetylen führt zu einem Gemisch der 2:1- und 3:1-

[110] Außerdem entstanden kleine Mengen der Verbindungen (37a) und (37b): K. Alder u. O. Ackermann, Chem. Ber. 90, 1697 (1957).



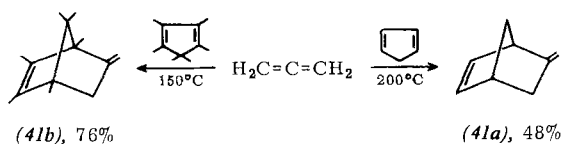
[111] K. Alder u. O. Ackermann, Chem. Ber. 87, 1567 (1954).

[112] J. J. Drysdale, U.S.-Pat. 2964 505 (1960); Chem. Abstr. 55, 10977 (1961).

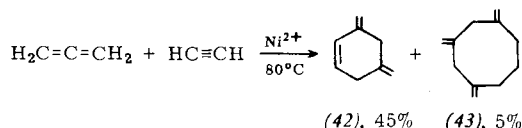
[113] E. U. Elam u. R. H. Hasek, U.S.-Pat. 2960 541 (1960); Chem. Abstr. 55, 7321 (1961).

[114] H. Pledger jr., J. org. Chemistry 25, 278 (1960).

[115] H. N. Cripps, U.S.-Pat. 3214483 (1965); Chem. Abstr. 64, 3380 (1966).

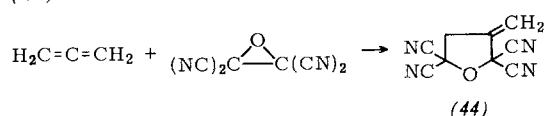


Addukte (42) und (43), aber nicht zum Tetrameren des Acetylens, d.h. zum Cyclooctatetraen, sofern Allen relativ zum Acetylen im Überschuß verwendet wird [116]. Ähnliche Ergebnisse wurden mit substituierten Acetylenen erhalten [116].



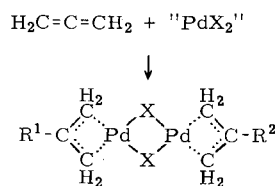
3. Addition von Allen an ein gesättigtes System

Die Reaktion von Allen mit Tetracyanäthylenoxid [117] gibt mit mehr als 70 % Ausbeute das kristalline Addukt (44).



C. Metallorganische Chemie des Allens [118]

Abgesehen von der Beschreibung eines HgCl_2 - und eines Na-Adduktes [62] zweifelhafter Struktur gab es bis vor etwa 10 Jahren so gut wie keine metallorganische Chemie des Allens. Definierte Metallverbindungen des Allens, nämlich Palladium- π -allyl-Komplexe, sind erst kürzlich dargestellt worden [119, 120]. Leitet man gasförmiges Allen in eine benzolische Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ oder in eine methanolische Lösung von Na_2PdCl_4 oder K_2PdBr_4 , so entstehen mit guter Ausbeute die Komplexe vom Typ (45). Gibt man dagegen festes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ zu einer Lösung von Allen in Benzol, so entsteht der Komplex (46) als



- (45), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$
 (46), $\text{R}^1 = \text{X} = \text{Cl}; \text{R}^2 = -\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{CH}_2\text{Cl}$
 (47), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{CH}_2\text{Cl}; \text{X} = \text{Cl}$
 (48), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{CH}_2\text{OCH}_3; \text{X} = \text{Cl}$

[116] R. E. Benson u. R. V. Lindsey jr., J. Amer. chem. Soc. 81 4250 (1959).

[117] W. J. Linn u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 87, 3657 (1965).

[118] In diesem Abschnitt werden Reaktionen behandelt, die ebenso gut unter der Überschrift „Additionsreaktionen“ hätten stehen können.

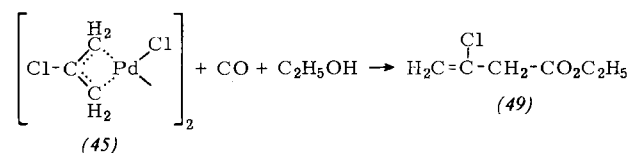
[119] R. G. Schultz, Tetrahedron Letters 1964, 301; Tetrahedron 20, 2809 (1964).

[120] H. S. Lupin u. B. L. Shaw, Tetrahedron Letters 1964, 883.

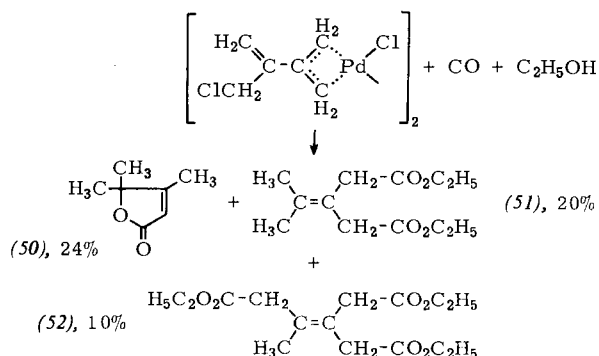
Hauptprodukt. Die Umsetzung von Allen mit dem gleichen Palladium-Reagens in Benzonitril liefert den Komplex (47), und in Methanol schließlich entstehen nebeneinander die Komplexe (47) und (48) nahezu im Verhältnis 1:1.

In vorläufigen Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich die brückenbildenden Chloratome in diesen Verbindungen durch Brom, Jod oder Thiocyanat ersetzen lassen, daß sich die Brücken mit Aminen spalten lassen und daß bei der Reaktion mit Acetylaceton monomolekulare Komplexe entstehen [120].

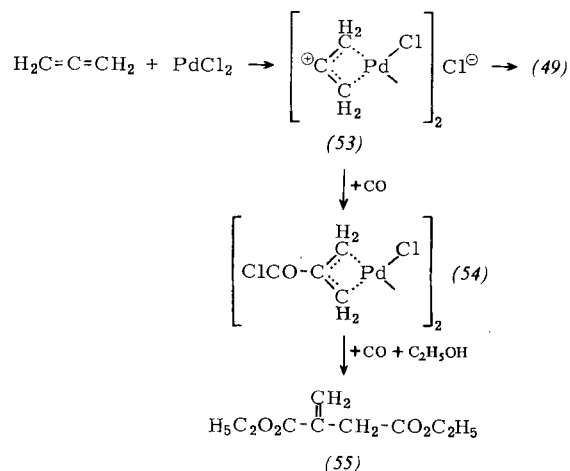
Die Carbonylierung des PdCl_2 -Komplexes (45) in Äthanol führt in Analogie zur Carbonylierung anderer Pd-Allyl-Komplexe [121] zum Ester (49) [122].



Dagegen verläuft die Carbonylierung des PdCl_2 -Komplexes (47) komplizierter. Mit mäßigen Ausbeuten bilden sich mindestens drei Produkte (50)–(52) [122].



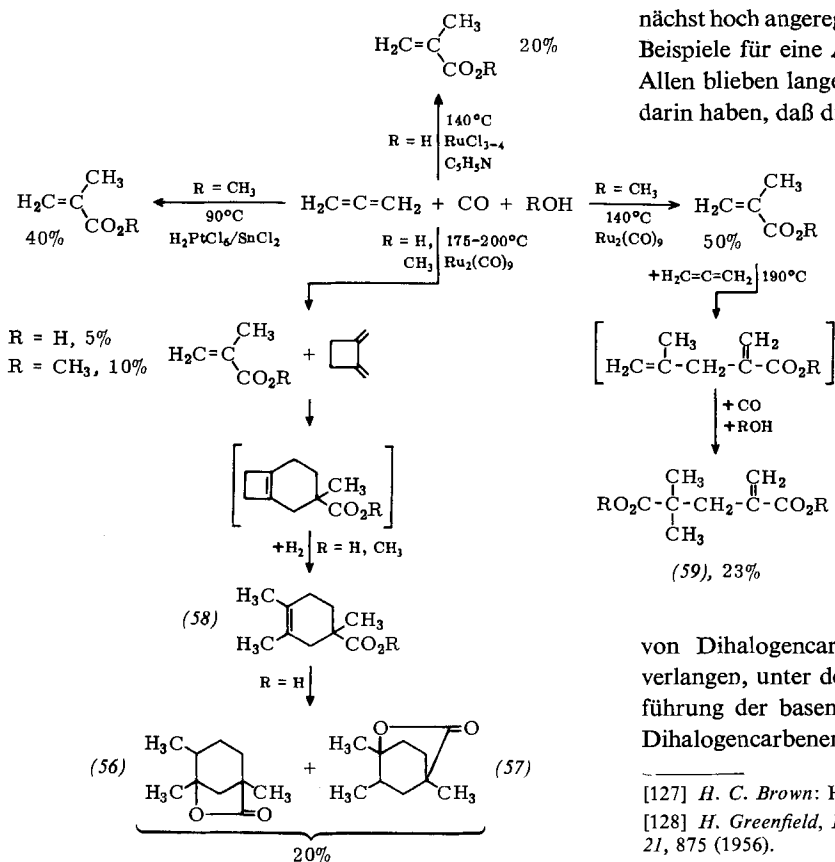
Wieder anders verläuft die direkte Carbonylierung von Allen in Gegenwart von PdCl_2 [122]. Statt einer Chlorierung des zentralen Kohlenstoffatoms, wie sie bei der Carbonylierung des PdCl_2 -Komplexes (45) eintritt, bildet sich unter Chlorformylierung des π -Komplexes (53)



[121] T. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura u. M. Morikawa, J. Amer. chem. Soc. 86, 4350 (1964).

[122] J. Tsuji u. T. Susuki, Tetrahedron Letters 1965, 3027.

intermediär der Komplex (54), aus dem dann in einer normalen Carbonylierungsreaktion der Ester (55) entsteht. Interessante Ergebnisse brachte auch die Carbonylierung von Allen mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SnCl}_2$ und besonders mit $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ als Katalysator [123, 124]. Führt man die Reaktion mit $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ zwischen 90 und 140 °C aus, so erhält man in Wasser als Lösungsmittel Methacrylsäure und in Methanol das Methyl-methacrylat. Dagegen entstehen bei 175 bis 200 °C nur Spuren dieser Verbindungen, und man isoliert als Hauptprodukte die Lactone (56) und (57) oder den cyclischen Methylester (58), je nachdem ob Wasser oder Methanol als Lösungsmittel diente. Läßt man die Reaktion schließlich stufenweise zunächst bei 140 °C und dann bei 190 °C in Methanol ablaufen, so entsteht neben Methyl-methacrylat der α, α -Dimethyl- α' -methylenglutaräure-dimethylester (59). Diese auf den ersten Blick merkwürdig erscheinenden Ergebnisse erklärt das Schema 8 [124], aus dem man erkennt, daß einige der Reaktionen den Umsetzungen ähneln, die im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurden.



Schema 8. Reaktionen bei der Carbonylierung des Allens.

Bei der Hydroborierung des Allens soll ein wachsartiges Organoborin-Polymer entstehen, aus dem man bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Base das 1,3-Propanediol erhält [125, 126]. Daraus wurde geschlos-

[123] E. L. Jenner u. R. V. Lindsey jr., U.S.-Pat. 2875254 (1959); Chem. Abstr. 53, 14000 (1959).

[124] T. J. Kealy u. R. E. Benson, J. org. Chemistry 26, 3126 (1961); U.S.-Pat. 2871262 (1959); Chem. Abstr. 53, 14008 (1959).

[125] K. A. Saegebarth u. C. Hundred, U.S.-Pat. 3014075 (1961); Chem. Abstr. 56, 13095 (1962).

[126] S. Corsano, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche mat. natur 34, 430 (1963).

sen, daß im Organoborin-Polymer eine 1,3-Struktur vorliegt, d.h. daß sich das elektrophile Diboran [127] an die endständigen Kohlenstoffatome des Allens addiert.

Die Reaktion von Allen mit Dikobalt-octacarbonyl liefert eine nicht definierte Organokobalt-Verbindung, welche die Polymerisation des Allens zu hochmolekularen Produkten katalysieren kann [128]. Auch ein Quecksilber(II)-chlorid-Addukt [129] und ein Silbernitrat-Komplex [130] des Allens sind neuerdings beschrieben worden, doch wurden keine Einzelheiten mitgeteilt.

D. Carben-Chemie des Allens

1. Addition von Carbenen an Allen

Die Photolyse von Keten und von Diazomethan in Gegenwart von Allen liefert mit guten Ausbeuten das erwartete Methylencyclopropan (60), sofern man die Bedingungen dieser Reaktion so wählt, daß sich das zunächst hoch angeregte Addukt stabilisieren kann [131, 132]. Beispiele für eine Addition von Dihalogencarbenen an Allen blieben lange unbekannt. Das mag seinen Grund darin haben, daß die meisten Methoden zur Darstellung

von Dihalogencarbenen stark basische Bedingungen verlangen, unter denen Allen isomerisiert. Mit der Einführung der basenfreien, thermischen Darstellung von Dihalogencarbenen aus Phenyl-trihalogenmethyl-queck-

[127] H. C. Brown: Hydroboration. Benjamin, New York 1962.

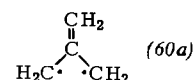
[128] H. Greenfield, I. Wender u. J. H. Wotiz, J. org. Chemistry 21, 875 (1956).

[129] D. Devaprabhakara u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 85, 1458 (1963).

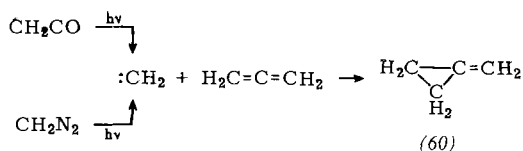
[130] M. A. Muhs u. F. T. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 84, 4697 (1962).

[131] H. M. Frey, Trans. Faraday Soc. 57, 951 (1961).

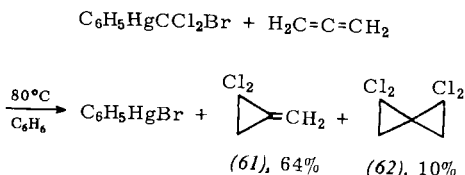
[132] Die Pyrolyse des Diazomethan-Adduktes (33) ergibt gleichfalls Methylencyclopropan (60), jedoch nicht über ein Carben, sondern über das Trimethylenmethan (60a) [92]. Da



auch die Photolyse von (33) bei tiefer Temperatur zu diesem Trimethylenmethan führt [91], ist die Formulierung der oben angeführten Photolyse-Reaktion als eine Carben-Reaktion [131] zweifelhaft geworden.

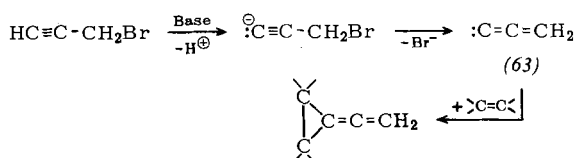


silber-Verbindungen gelang kürzlich auch die Anlagerung von Dichlorcarben an Allen^[133]. Sie führt zu einem Gemisch der Addukte (61) und (62).

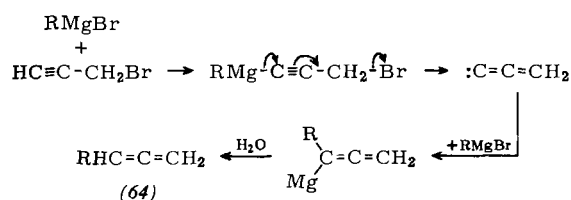


2. Allenyl-mono- und -dicarbene

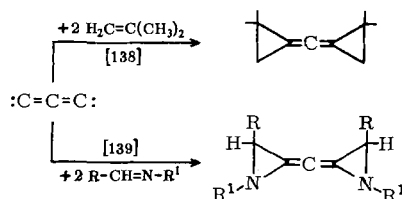
Während die Existenz substituierter Alkenylidene sicher nachgewiesen worden ist^[134], waren die Beweise für das Auftreten eines Allenylidens (63) lange Zeit verhältnismäßig mager. Die Reaktion von Propargylbromid mit



Kalium-tert.-butoxid in Gegenwart von *cis*-2-Buten liefert ein Kohlenwasserstoffgemisch, das im IR-Spektrum die Anwesenheit sowohl von Allen- als auch von Acetylen-Mehrfachbindungen zeigt. Daraus wurde geschlossen, daß diese Reaktion wenigstens zum Teil über intermediär gebildetes Allenyliden verläuft^[135].



Überzeugender ist ein neuerdings gefundener Beweis: Die Umsetzung von Propargylbromid mit Alkylmagnesiumbromid in Äther unterhalb 0°C liefert als Haupt-



[133] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minas, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons jr., A. J. H. Treiber u. S. R. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 87, 4259 (1965).

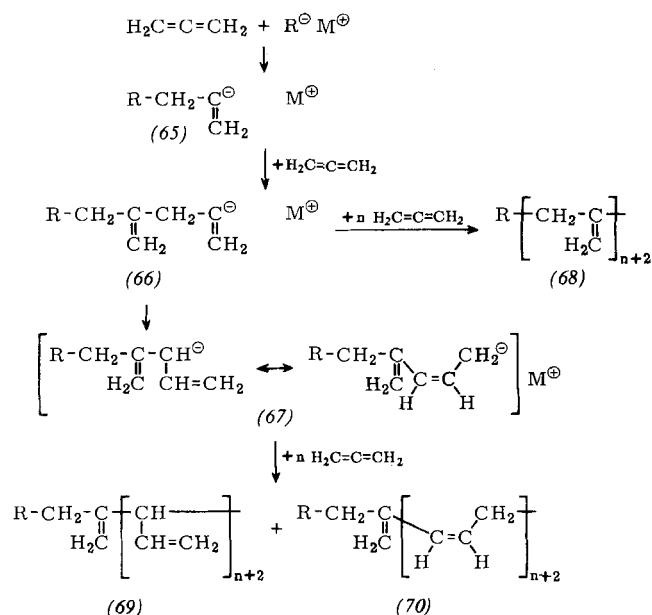
[134] J. Hine: Divalent Carbon. Ronald Press, New York 1964, S. 86.

[135] H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 83, 4990 (1961).

produkt ein substituiertes Allen (64). Obenstehender Verlauf wurde für diese Reaktion vorgeschlagen^[136]. Die Existenz eines Allen-dicarbens, das zuerst in der Atmosphäre eines Kometen entdeckt worden war^[137], konnte kürzlich auch auf der Erde bewiesen werden. Das Dicarben tritt in Kohlenstoffdampf auf, der im Vakuum aus elementarem Kohlenstoff erzeugt wird.

E. Polymerisation des Allens

Eine durch Radon initiierte^[140] und eine photochemische^[141] Polymerisation des Allens waren schon früher beschrieben worden, jedoch gab es bis 1963 kein authentisches hochmolekulares Polymer des Allens. Die Polymerisation von Allen mit verschiedenen Übergangsmetallsalzen, die mit Triisobutylaluminium reduziert wurden (Ziegler-Katalysatoren), liefert ein hochmolekulares lineares Polyallen, das je nach Reaktionsbedingungen in amorpher oder kristalliner Form ($T_f = 122 \pm 3^\circ\text{C}$) vorliegt^[142,143]. Dieses Polymer hat jedoch keine einheitliche Struktur, sondern ist aus Blöcken von Vinyliden- (68), Vinyl- (69) und *cis*-Olefin-Strukturen (70) zusammengesetzt. Als Erklärung für diese Uneinheitlichkeit wurde die im Schema 9 skizzierte anionische Reaktionsfolge angenommen^[142], die über einen selektiven Angriff am endständigen Kohlenstoffatom des Allens zu den Zwischenprodukten (65)–(67)



Schema 9. Polymerisation des Allens.
 $\text{R}^\ominus\text{M}^\oplus$ z.B. = $\text{VOCl}_3/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$.

[136] F. Serratosa, Tetrahedron Letters 1964, 895.

[137] G. Herzberg, Astrophysic. J. 96, 314 (1942).

[138] P. S. Skell u. L. D. Wescott, J. Amer. chem. Soc. 85, 1023 (1963).

[139] I. E. Den Besten u. C. R. Wenger, J. Amer. chem. Soc. 87, 5500 (1965).

[140] G. B. Heisig, J. Amer. chem. Soc. 53, 3245 (1931).

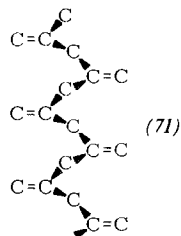
[141] S. C. Lind u. R. Livingston, J. Amer. chem. Soc. 55, 1036 (1933).

[142] W. P. Baker jr., J. Polymer Sci. A, 1, 655 (1963).

[143] I. M. Robinson, U.S.-Pat. 3151104 (1964); Chem. Abstr. 62, 1760 (1965).

führt, von denen sich schließlich die beobachteten Strukturen (68)–(70) ableiten.

Ein weitgehend einheitliches, hochmolekulares Polyallen (\bar{M}_n ca. 10^5 , $F_p = 60$ bis 61°C) mit Vinyliden-Struktur erhält man, wenn man π -Komplexe des Nickels als Katalysatoren verwendet. Auf Grund einer Röntgenanalyse und wegen des Auftretens von Dichroismus im IR-Spektrum wurde diesem Polymer die Helix-Struktur (71) zugesprochen [144,145].



Versuche mit anderen Katalysatoren hatten bisher nur wenig Erfolg. So lieferte z.B. die Polymerisation von Allen mit Dikobalt-octacarbonyl [124,144], mit Tris-(π -allyl)-kobalt oder mit Nickel(II)-acetonacetat, das mit Triäthylaluminium reduziert worden war, nur unlösliche Polymere, während Nickel(II)-Komplexe, Eisen-pentacarbonyl sowie andere Eisenkomplexe gar kein Polymer ergaben [144].

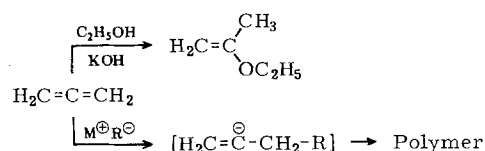
Die Copolymerisation des Allens mit anderen Olefinen wurde vor allem in der Patenliteratur wiederholt beschrieben, ohne daß nähere Angaben über die Strukturen der Copolymeren gemacht wurden [146,147]. Die Copolymerisation von Allen mit Äthylen in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen, die mit Alkylaluminium-Verbindungen reduziert worden sind, soll ein Copolymer liefern, welches das Allen in Form von Vinyl-, Vinyliden- und *cis*-Olefin-Strukturen enthält [148], ähnlich wie es beim Produkt der Homopolymerisation des Allens mit Ziegler-Katalysatoren der Fall ist [142].

V. Schluß

Dieser knappe Bericht hat gezeigt, daß in den letzten 10 Jahren [149] beträchtliche Fortschritte in der Herstellung und in der Chemie des Allens gemacht worden sind. Dies darf jedoch nicht zu der Annahme verleiten, daß die Chemie des Allens bereits in allen Einzelheiten

bekannt und verstanden sei. Im Gegenteil: Es ist sogar wahrscheinlich, daß das Allen in den kommenden Jahren noch mehr Interesse finden wird als in der Vergangenheit. Dafür gibt es mehrere Gründe:

Zunächst sind das die vielen, in diesem Bericht erwähnten offenen Fragen. So gibt es keine einheitliche Vorstellung, mit deren Hilfe sich die Abhängigkeit des Verlaufs ionischer oder radikalischer Additionsreaktionen von der Art des Addenden adäquat beschreiben ließe. Die bisher vorgeschlagenen Erklärungen sind bestenfalls Arbeitshypothesen. Darüber hinaus gibt es einige typische Olefin-Reaktionen, die für das Allen nie systematisch untersucht worden sind. Beispielsweise gibt es nur eine Arbeit, in der über eine echte anionische Anlagerungsreaktion an das Allen berichtet wird [150], und diese Reaktion nimmt einen Verlauf, der demjenigen der Allen-Polymerisation entgegengesetzt ist, obwohl letztere gleichfalls als anionische Reaktion beschrieben worden ist [142].



Zweitens könnten Fortschritte in der Abtrennung, d.h. in Richtung auf eine wirtschaftlichere Synthese, des Allens dazu führen, daß die Chemie dieser Verbindung auch industrielles Interesse gewinnt, z.B. in der Anwendung einiger selektiv verlaufender radikalischer Additionsreaktionen, die 1,3-difunktionelle Produkte ergeben, oder in der Anwendung metallorganischer Reaktionen des Allens. Andererseits wäre die Entdeckung von Reaktionen, die das Allen selektiv verbrauchen, oder die aus einem Gemisch von Allen und Methylacetylen [151] die gleichen Produkte liefern, ebenfalls von Interesse.

Drittens können die Ergebnisse von Untersuchungen über die Chemie des Allens andere Gebiete der Chemie befruchten. So hat das Studium der radikalischen Additionsreaktionen Licht auf die relative Verfügbarkeit von Vinylradikalen im Vergleich zu primären, sekundären und tertiären Alkylradikalen geworfen, und die bevorzugte Addition von HX-Verbindungen an Allen über ein Vinyl-Carboniumion (Propenylum-Ion) läßt an der angeblichen Unbeständigkeit von Vinyl-Carboniumionen Zweifel aufkommen.

Eingegangen am 31. Mai 1965, ergänzt am 24. Juni 1966 [A 542]

[144] S. Otsuka, K. Mori u. F. Imaizumi, J. Amer. chem. Soc. 87, 3017 (1965).

[145] H. Tadokoro, Y. Takahashi, S. Otsuka, K. Mori u. F. Imaizumi, Polymer Letters 3, 697 (1965).

[146] S. Tocker, U.S.-Pat. 3043818 (1962); Chem. Abstr. 57, 12738 (1962); DBP. 1132334 (1962); Chem. Abstr. 59, 4142 (1963).

[147] C. Longiave, R. Castelli u. M. Ferraris, Chim. e Ind. 44, 725 (1962).

[148] Y. Masuda, Asashi Garasu Kenkyu Hokoku 15, 73 (1965); Chem. Abstr. 63, 14986 (1965).

[149] Etwa 80% der hier zitierten Arbeiten sind nach 1956 erschienen.

[150] A. J. Faworski, J. prakt. Chem. [4] 44, 215 (1891).

[151] Beispiele für solche Reaktionen sind die elektrophil induzierten Cyclodimerisierungen, die in [83] beschrieben worden sind.