

УДК 547.31

АЛЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А. А. Петров и А. В. Федорова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Способы получения	3
III. Физические свойства	6
IV. Химические свойства	12
1. Реакции присоединения без удлинения углеродной цепи	12
2. Реакции присоединения с удлинением углеродной цепи	18
3. «Еновый» и диеновый синтез	20
4. Полимеризация алленов	22
5. Изомерные превращения алленов	23

I. ВВЕДЕНИЕ

Углеводороды ряда аллена — наименее изученный класс диолефинов, хотя аллен и некоторые его гомологи описаны еще в 60-х годах прошлого века¹*. В последние годы наметилось значительное расширение исследований в этой области органической химии. Разработаны новые и усовершенствованы ранее известные методы получения алленов. Более четко выявились основные особенности в физических и химических свойствах. Открыты новые перспективные пути превращения алленов в различные трех-, четырех-, пяти-, шести- и восьмичленные карбоциклические соединения. Соединения с кумулированными двойными связями найдены в природе^{2, 3}.

Аллены, по-видимому, играют существенную роль в ряде химических процессов, так как они связаны взаимными переходами с 1,3-диеновыми и ацетиленовыми соединениями⁴, отдельные представители которых уже давно широко используются не только в лабораторной практике, но и в технике.

Нет сомнения, что дальнейшее углубленное исследование превращений алленов даст не только новые исключительно интересные теоретические данные, но и ценные результаты для практики. Уже сейчас в ряде патентов сообщается о применении различных алленовых полимеров в производстве резины^{5, 6}, искусственного волокна⁷. Дициановые аддукты алленовых оксипроизводных рекомендуется использовать в качестве инсектицидов⁸.

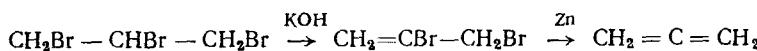
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В литературе имеется хороший обзор по методам получения алленов⁹, и поэтому мы ограничимся только самыми краткими данными и новейшей литературой.

В наиболее ранних исследованиях алленовые углеводороды получали преимущественно отщеплением галогенов и галогеноводородов от

* Аллен впервые получен в 1865 г.¹.

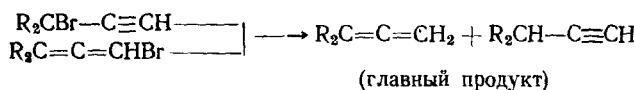
полигалогенидов подходящего строения (метод Густавсона¹⁰). В частности, аллен был получен по схеме:



Выходы углеводородов были невысокими. Слободин и Хитров¹¹ недавно подробно исследовали этот метод получения аллена и показали, что применение в качестве растворителя при отщеплении брома от 2,3-дигалогенпропена-1 бутил- или изоамилацетата позволяет увеличить выход углеводорода до 95—98 %, причем полученный таким образом аллен свободен от примеси легкого 2-бромпропена, удаление которого из аллена до настоящего времени не удавалось, даже при использовании ректификационного аппарата специальной конструкции¹².

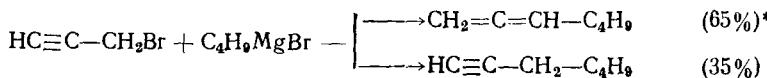
Отщеплением хлористого водорода от 1-хлорциклоалканов или галогенов от дигалогенциклоалканов были получены аллены с 9, 10 и 11 углеродными атомами в цикле^{12, 13}. 1-Хлорциклогептен и 1-хлорциклооктен при действии амида натрия в жидким аммиаке дают димеры соответствующих алленов¹³.

Наиболее широко используемым современным лабораторным методом получения алленовых углеводородов с конечной алленовой группировкой (1,2-диенов) является восстановление ацетиленовых и алленовых галогенидов при помощи цинк-медной пары в спирте (метод Гинзбурга^{14, 15}) или при помощи литийалюминийгидрида¹⁶:



При восстановлении различных пропаргилгалогенидов в результате ацетилен-алленовой перегруппировки образуются преимущественно алленовые углеводороды с выходом до 90 %^{4, 17-19}. При восстановлении винилацетиленовых или диацетиленовых галогенидов того же типа образуются соответственно винил- или этинилаллены²⁰.

Особенно прост синтез однозамещенных алленов реакцией пропаргилбромида с магнийбромалкилами, которая также сопровождается ацетилен-алленовой перегруппировкой²¹. Алленовые углеводороды образуются с выходом выше 60 %, сопутствующие им ацетиленовые углеводороды удаляются в виде ацетиленида серебра:



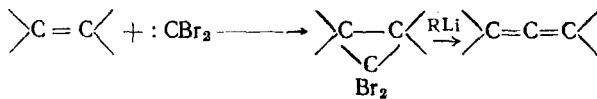
Ацетилен-алленовая перегруппировка происходит и при действии ацетиленидов лития или натрия на хлористый бензил²².

Трехзамещенные аллены получаются с очень хорошими выходами при действии алкилмагнийгалогенидов на третичные галогениды пропаргильного типа. Реакционный комплекс следует разлагать водой, не содержащей следов кислоты²³.

Весьма перспективен новый двухстадийный метод получения алленов из олефинов. Первая стадия включает приготовление производных гем.-дигалогенциклогептана из олефинов и дигалогенкарбена, вторая стадия — взаимодействие дигалогенида с натрием или магнием^{24, 25},

* Общий выход 95 %.

литийалкилами^{26,27}, алкил- или арилмагнийгалогенидами²⁸:

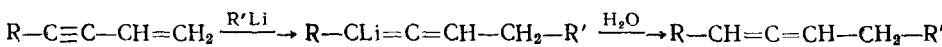


Лучшие результаты были получены при работе с дигалогенциклогептапирами и литийалкилами в абсолютном эфире²⁷. С замещенными 1,1-дихлорциклогептапирами реакция протекает с образованием смеси алленов и алкилциклогептапирамов, причем выход первых не превышает 50%^{26,28}.

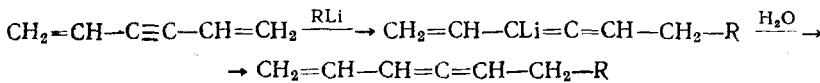
Рассматриваемый метод обладает определенной универсальностью, так как исходя из разнообразных олефинов можно получить аллены различного строения (алифатического, алициклического и ароматического рядов) с выходом порядка 70—80%. К недостаткам метода следует отнести то, что при синтезе в какой-то мере происходит аллен-ацетиленовая перегруппировка, и полученные аллены необходимо очищать от ацетиленов.

Следует заметить, что образование алленов при раскрытии трехчленного кольца происходит и в некоторых других случаях, например, при действии алкоголята лития на N-нитрозо-N-(2,2-дифенил)циклогептапирамочевину образуется дифенилаллен²⁹.

Одним из наиболее удобных методов получения симметрично двузамещенных алленов является реакция присоединения литийалкилов к винилалкилацетиленам³⁰:



Использование дивинилацетиленов и его гомологов в этой реакции приводит к получению винилалленов^{30,31}. Выход углеводородов порядка 80%:



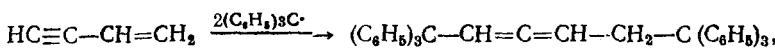
Ясно выраженная направленность присоединения литийалкилов, по-видимому, связана с образованием промежуточного комплекса с атомом лития у тройной связи³².

Перегруппировка ацетиленов на различных катализаторах, особенно подробно изученная Слободиным (на фторидине), имеет равновесный характер и, кроме алленов, дает также 1,3-диены^{33,34}.

Для получения арилалленов использовано взаимодействие пропаргилгалогенидов с арилмагнийбромидами^{21,35}, дегидратация некоторых непредельных спиртов⁹, прототропная перегруппировка 1,3-арилпропинов над щелочным алюминиевым катализатором³⁶.

Арилзамещенные аллены в смеси с арилацетиленами образуются при хлорарилировании ениновых углеводородов³⁷.

Аллены с трифенилметильными радикалами были получены присоединением свободных трифенилметильных радикалов к различным ениновым углеводородам, например^{38,39}:



а также классическим методом — галогенированием и дегалогенированием тетраарилэтиленов⁴⁰.

Материал по получению производных алленовых углеводородов, содержащих атомы галогена, кислорода и азота, можно найти в имеющемся обзоре⁴¹.

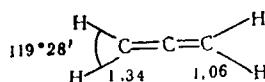
Аллены, как и другие углеводороды, хорошо очищаются хроматографическим способом^{42, 43}. Чистоту препаратов рекомендуется проверять по кривым плавления^{44, 45}.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

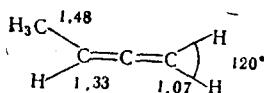
Углеводороды ряда аллена, благодаря кумуляции двух двойных связей, проявляют некоторое своеобразие в физических свойствах.

Строение молекулы. Стереохимическая модель молекулы аллена была построена еще Вант-Гоффом⁴⁶. Три атома углерода молекулы аллена расположены линейно и внешние валентности конечных атомов находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Такое строение предполагает существование у алленов с двумя различными заместителями оптической изомерии. Действительно, через 60 лет после исследования Вант-Гоффа были получены оптически активные формы дифенил-ди- α -нафтилаллена⁴⁷. В настоящее время известно много примеров оптической деятельности в ряду алленов⁴⁸⁻⁵¹. Исследования по стереохимии алленов сыграли важную роль в установлении строения природных алленов: микромицина и изомикромицина^{2, 3}.

Электронографические измерения привели к следующим параметрам молекулы аллена^{52, 53}:



Для метилаллена предполагаются следующие параметры⁵⁴:



Средний атом в алленовой системе находится в sp^2 -состоянии, крайние — имеют sp^2 -гибридизацию орбит⁵⁵.

Имеется ряд работ, посвященных квантовой механике и термодинамике молекулы аллена и его ближайших гомологов, в которых рассматриваются конфигурации, симметрия, энергия молекулы и приводятся термодинамические константы, многие из которых вошли в обычные справочники⁵⁶⁻⁶⁴.

Важнейшие константы. Важнейшие физические константы аллена, его гомологов и аналогов с непредельными заместителями (аллил, пропаргил, фенил, нафтил) даны в таблице. Из таблицы можно сделать следующие выводы.

Алленовые углеводороды кипят обычно выше, чем парафины с тем же числом углеродных атомов и строением цепи.

Как и в других гомологических рядах, алленовые углеводороды с нормальным строением имеют более высокие температуры кипения, чем углеводороды с разветвленной цепью. Показатель преломления у них, обычно, выше, чем у соответствующих ацетиленов. Для подавляющего большинства известных алленов наблюдается экзальтация молекулярной рефракции порядка 0,5—1,0 единицы. Имеющиеся значительные отклонения, возможно, свидетельствуют о недостаточной чистоте

Важнейшие константы алленовых углеводородов

Соединение	Т. пн., °C	Т. кип., °C	P, мм	d_4^t	t, °C	n_D^t	t, °C	MR_D		Метод *	Ссылки на литературу
								найд.	выч.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

1. Аллен и его гомологи

Аллен	—136	—34,5	760	0,6575 0,7064	—30 —70	1,4137 1,444	—30	15,30	15,12	I	65,66
Бутадиен-1,2	—136,19	10,85	760	0,676 0,652	0 20	1,4205	1,3	20,27	19,74	I	65
Пентадиен-1,2	—137,26	44,85	760	0,6926 0,6876	20 25	1,4209 1,4177	20 25	24,93	24,36	II	65
Пентадиен-2,3	—125,66	48,26	760	0,6950 0,6900	20 25	1,4284 1,4251	20 25	25,23	24,36	IV	65
3-Метилбутадиен-1,2	—	40	760	0,6800 0,6759	20 25	1,4100 1,4070	20 25	24,81	24,36	II	65
Гексадиен-1,2	—	76	760	0,7140 0,7102	20 25	1,4282 1,4252	20 25	29,51	28,97	II	65
3-Метилпентадиен-1,2	—	70	760	0,715 0,710	20 25	1,4250 1,4220	20 25	29,32	28,97	II	65
4-Метилпентадиен-1,2	—	70	760	0,708 0,703	20 25	1,4240 1,4210	20 25	29,55	28,97	II	65
Гексадиен-2,3	—	68	760	0,6800 0,6950	20 25	1,3950 1,3920	20 25	28,94	28,97	I	65
2-Метилпентадиен-2,3	—	72	760	0,711 0,706	20 25	1,4250 1,4220	20 25	29,54	28,97	V	65
Гептадиен-1,2	—	106	760	0,7374	21	1,4321	21	35,51	33,59	III	21
5-Метилгексадиен-1,2	—	96	760	0,7225	19	1,4282	19	34,22	33,59	II	67
3,4-Диметилпентадиен-1,2	—	—	—	0,751	20	1,4560	20	34,69	33,59	II	19
4,4-Диметилпентадиен-1,2	—	80—83	760	0,7184	20	—	—	33,05	33,59	I	33
3-Этилпентадиен-1,2	—	97—98	760	0,7423	20	1,4468	20	34,59	33,59	II	14
Гептадиен-2,3	—	52—53	150	0,7274	20	1,4360	20	34,57	33,59	VI	29
2-Метилгексадиен-2,3	—	97—100	748	0,7331	20	1,4351	20	34,20	33,59	I	68
2,4-Диметилпентадиен-2,3	—	82—84	760	0,7060	20	1,4004	20	33,05	33,59	I	33
Октадиен-1,2	—	131—132	760	0,7680	15	1,4440	15	38,15	38,24	III	21
3,5-Диметилгексадиен-1,2	—	70—71,5	760	0,7435	20	1,4410	20	39,06	38,21	II	19
6-Метилгептадиен-2,3	—	63—64	100	0,7399	20	1,4380	20	39,03	38,21	VI	29

П р о д о л ж е н и е

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,5-Диметилгексадиен-2,3	—	119—123	760	0,7637	20	1,4505	20	38,82	38,21	IV	16
Октадиен-3,4	—	77,5—78	150	0,7443	20	1,4432	20	39,26	38,21	VI	30
3-Метилгептадиен-3,4	—	30,5	24	—	—	1,4485	18	—	—	III	23
2,2-Диметилгексадиен-3,4	—	107,4—108	760	0,7375	25	1,4425	25	39,58	38,21	IV	69
Нонадиен-1,2	—	—	—	0,7581	20	1,4433	20	43,39	42,83	II	19
3-Этилгептадиен-1,2	—	145	760	—	—	1,4347	25	—	—	III	70
Нонадиен-2,3	—	64—65	40	0,7555	20	1,4454	20	43,79	42,83	VI	30
2-Метилоктадиен-2,3	—	140—145	744	0,7570	20	1,4370	20	42,91	42,83	I	68
7-Метилоктадиен-2,3	—	62—63	40	0,7525	20	1,4450	20	43,93	42,83	VI	30
6,6-Диметилгептадиен-2,3	—	52—53	40	0,7452	20	1,4418	20	44,08	42,83	III	30
Нонадиен-3,4	—	67—68	40	0,7542	20	1,4458	20	43,90	42,83	VI	30
7-Метилоктадиен-3,4	—	60—60,5	40	0,7488	20	1,4430	20	43,98	42,83	VI	30
Декадиен-3,4	—	82,5—83,5	40	0,7655	20	1,4498	20	48,51	47,45	VI	30
7,7-Диметилоктадиен-3,4	—	70—70,5	40	0,7555	20	1,4458	20	48,78	47,45	VI	30
2,2-Диметилдекадиен-3,4	—	86—87	20	0,7643	20	1,4435	20	57,74	56,68	VI	71
2,2,7,7-Тетраметилоктадиен-3,4	—	74—75	20	0,7645	20	1,4430	20	57,67	56,68	VI	71

2. Аллены жирного ряда с непредельными заместителями

Пентатриен-1,2,4	—	46,5—47,5	760	—	—	1,4710	19	—	—	II	20
Гексатриен-1,2,5	—	73—73,5	760	0,7450	0	1,4480	20	28,74	28,50	III	72
Гептатриен-1,2,6	—	102	760	—	—	1,4551	24	—	—	V	27
Октатриен-1,3,4	—	37—38	20	0,7685	20	1,4742	20	39,57	37,74	VI	30
Нонатриен-2,4,5	—	62	20	0,7826	20	1,4856	20	44,80	42,36	VI	73
8-Метилнонатриен-1,3,4	—	70—70,5	20	0,7787	20	1,4690	20	48,72	46,98	VI	30
Декатриен-1,3,4	—	75—76	20	0,7815	20	1,4742	20	49,01	46,98	VI	30
Ундекатриен-1,3,4	—	91—92	20	0,7841	20	1,4738	20	53,83	51,60	VI	30
Ундекатриен-2,4,5	—	95—96	20	0,7912	20	1,4818	20	54,12	51,60	VI	73
2-Трет. бутилоктатриен-1,3,4	—	77—78	10	0,7950	20	1,4690	20	57,45	56,63	VI	74
2-Трет. бутилдекатриен-1,3,4	—	104,5—106	10	0,8032	20	1,4690	20	66,57	65,45	VI	74
Пентадиен-1,2-ин-4	—	57	760	—	—	1,4850	16	—	—	II	20
Гександиен-1,2-ин-5	—	89—90	760	0,798	20	1,4703	20	27,27	26,97	III	72

П р о д о л ж е н и е

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3. Алициклические аллены **											
1,1-Пентаметиленаллен	—	52—53	35	0,8503	20	1,4910	20	36,79	36,03	II	19,20
Циклононадиен-1,2	—	62	16	0,8914	25	1,5039	25	—	—	V	13,26,27
Циклодекадиен-1,2	—	74	10	0,8918	25	1,5071	25	—	—	V	26
Циклогексадекатетраен-1,2,9,10	80	—	—	—	—	—	—	—	—	V	27
4. Аллены с ароматическими радикалами											
Фенилаллен	—	68	16	0,9370	17	1,5830	17	41,42	39,23	III	21
Бензилаллен	—	72—73	17	0,9220	20	1,5460	20	44,64	43,85	III	75
1-Фенилбутадиен-1,2	—	44—47	0,5—1	0,9240	26,5	1,5754	20	46,33	43,85	I	76
5-Фенилпентадиен-1,2	—	76—77	10	0,9169	20	1,5400	20	49,28	48,45	III	75
2-Метил-4-фенилпентадиен-2,3	—	106—108	20	0,9302	20	1,5470	20	53,89	53,08	III	35
3-Метил-5-фенилгексадиен-3,4	—	94—95	7	0,9238	20	1,5436	20	58,74	57,70	III	35
1,1-Дифенилаллен	—	80	0,1	—	—	1,6301	20	—	—	V	27
1,3-Дифенилаллен	49—51	—	—	—	—	—	—	—	—	VII	36
2,2,3-Триметил-5-фенилгексадиен-3,4	—	118—119	10	0,9101	20	1,5335	20	68,25	66,93	III	35
3,4-Дифенилбутадиен-1,2	—	135—143	760	—	—	—	—	—	—	V	77
3-Метил-1,1-дифенилбутадиен-2,3	—	140—150	18	—	—	—	—	—	—	I	122
Трифенилаллен	135	—	—	—	—	—	—	—	—	I	78
1-(<i>p</i> -Бифенил)-3-фенилаллен	94,6—95,5	—	—	—	—	—	—	—	—	VII	36
Тетрафенилаллен	165	—	—	—	—	—	—	—	—	I	40,79
2,2,6,6-Тетраметил-3-фенилгептадиен-3,4	—	78—80	1	0,8808	20	1,5039	20	76,63	76,17	II	80
4,4-Диметил-1,1-дифенилпентадиен-1,2	25—26	115—118	0,55	0,9661	20	1,5690	20	84,09	81,81	II	81

* Методы получения: I — дегидрогалогенирование галогенолефинов, II — восстановление ацетиленовых и алленовых галогенидов, III — синтезы с помощью Mg-органических соединений, IV — дегидратация непредельных спиртов, V — через геми-дигалогенциклогептапропаны, VI — действием литийалкилов на винилалкилацетилены, VII — изомеризация алкинов.

** О получении алленов с 7- и 8-членными циклами см. 12, 27, 184.

описанных образцов. У сопряженных винилалленов экзальтация достигает двух единиц.

Зависимость упругости пара от температуры для аллена выражается формулой^{82, 83}:

$$\log P = \frac{0,05233}{T} \times 20,852 + 7,455$$

Имеется определенная зависимость между точкой кипения (t_s), удельным весом вблизи точки кипения (d_s), молекулярным весом (M) и числом атомов в молекуле (n)⁸⁴

$$\frac{t_s}{d_s} \sqrt{\frac{M}{n}} \approx 1000$$

Дипольные моменты. Определены только моменты аллена и метилаллена ($0,4 D$)^{54, 85}.

Полярографические данные. Аллен восстанавливается на капельном ртутном электроде. Потенциал полуволны — $2,29 V$ ⁸⁶.

Ультрафиолетовые спектры. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области мало используются при изучении углеводородов, так как поглощение обычно имеет место в вакуумной области. Монозамещенные аллены имеют интенсивную полосу при 1780 \AA ($\Sigma 8000$), а также полосу при 1880 \AA . В спектрах двузамещенных алленов эти полосы смешены на $30-40 \text{ \AA}$ в длинноволновую область и появляется еще третья полоса в области 2000 \AA ⁸⁷. Для электронного и электронно-вibrationного спектров алленов выведены правила отбора⁸⁸.

Инфракрасные спектры. В настоящее время проблема идентификации различных алленов решается преимущественно с помощью ИК-спектроскопии. Аллен, его гомологи и производные характеризуются интенсивной полосой асимметричных валентных колебаний группировки $C=C=C$ в области 1950 cm^{-1} с некоторыми отклонениями в зависимости от положения и характера заместителей. Эта полоса может быть использована для обнаружения алленов в присутствии других типов диенов и ацетиленов⁸⁹⁻⁹⁶.

При наличии в молекуле электроноакцепторных групп рассматриваемая полоса расщепляется на две (1930 и 1950 cm^{-1}). При увеличении замещения в аллене электроноподобными группами интенсивность этой полосы уменьшается. Например, в спектре тетрафенилаллена она отсутствует; наличие алленовой группировки в этом случае доказывается спектрами ядерного магнитного резонанса. Если заместители различны по характеру, то они почти не влияют на интенсивность этой полосы.

Деформационным CH -колебаниям конечной алленовой группировки в ИК-спектрах отвечает интенсивная полоса в области 850 cm^{-1} . Аналогичная по происхождению полоса в спектрах симметричнодвузамещенных алленов появляется в области 870 cm^{-1} . Эти полосы деформационных колебаний позволяют легко отличать различные типы алленов.

Спектры комбинационного рассеяния. В спектрах комбинационного рассеяния алленовых углеводородов появляются две интенсивные линии в области 1100 и 1130 cm^{-1} , которые предлагается использовать для аналитических целей^{89, 97-99}.

Спектры ядерного магнитного резонанса. Химический сдвиг группировки $CH_2=$ в спектре аллена находится в области более высокого

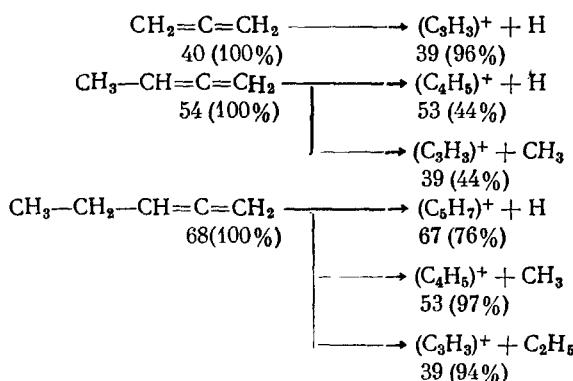
поля, чем в спектрах алкенов¹⁰⁰. Весьма характерно для алленовых соединений существование 1,4-спин-спинового взаимодействия через алленовую систему со значением констант до 7 Гц^{101, 102}. Это подтверждает *sp*-гибридизацию орбит центрального атома алленовой системы.

Масс-спектры. В последние годы были изучены масс-спектры ряда алленов и установлены интересные закономерности в распаде этих углеводородов под влиянием электронного удара^{55, 103-109}.

В масс-спектре аллена наиболее интенсивным является пик молекулярных ионов $(C_3H_4)^+$. Почти такой же интенсивностью обладает и пик ионов $(C_3H_3)^+$, стабилизирующихся либо благодаря сопряжению, либо в результате перехода в циклический трехуглеродный ион. Потенциал ионизации аллена $12,02 \pm 0,03$ В^{55, 103}.

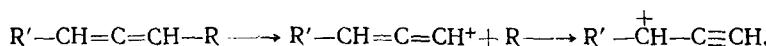
В масс-спектре метил- и этилалленов максимальный пик также отвечает молекулярным ионам и пик ионов $(C_3H_3)^+$ имеет высокую интенсивность. В случае метилаллена распад с отщеплением водорода или метила и образованием ионов $(C_4H_5)^+$ и $(C_3H_3)^+$ происходит со значительно меньшей и примерно равной вероятностью.

В случае этилаллена процессы отщепления метила и этила имеют высокую и примерно равную вероятность, причем большую, чем процессы ионизации с отщеплением водорода^{55, 108}.



По мере увеличения числа углеродных атомов в цепи устойчивость молекулярных ионов снижается и в спектрах высших алленов уже преобладают ионы, возникающие с разрывом С—С-связей. Образование многих достаточно интенсивных ионов не может быть объяснено простой диссоциацией по одной связи и сопровождается либо миграцией водорода, либо одновременным разрывом по двум связям^{108, 109}.

Масс-спектры 2,3- и 3,4-диенов характеризуются некоторыми специфическими особенностями, зависящими от их структуры. Распад с образованием наиболее интенсивных ионов в случае 2,3-диенов идет преимущественно по β -связи по отношению к алленовой системе и сопровождается миграцией водорода. В случае же 3,4-диенов диссоциирует преимущественно α -связь без миграции водорода. Это различие в направлении диссоциативной ионизации алленов может быть объяснено тем, что при диссоциации 3,4-диенов образующийся ион принимает устойчивую пропаргильную структуру без перемещения водорода



тогда как в случае 2,3-диенов при разрыве β -связи стабилизация возможна только с перемещением водорода.

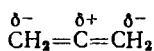
Если у алленовой системы находится третичный бутильный радикал, то основным направлением диссоциативной ионизации становится распад с образованием ионов $(C_4H_9)^+$ и $(M-C_4H_9)^+$.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Алленовые углеводороды, благодаря особенностям строения, обладают по отношению к ряду реагентов специфическими свойствами и занимают в этом отношении особое место среди непредельных соединений.

1. Реакции присоединения без удлинения углеродной цепи

Особенности в реакциях присоединения проявляют уже незамещенный аллен. Благодаря симметрии молекула аллена неполярна, однако центральный атом должен быть поляризован положительно относительно крайних атомов, благодаря сопряжению к индуктивному эффекту связей $C-H$.



Действительно, в реакциях аллена с галогеноводородами водой, спиртами, свободными радикалами, в реакциях диенового синтеза, при 1,3-диполярном присоединении наблюдается ориентация присоединяющихся молекул, соответствующая вышеприведенной формуле. Однако порядок присоединения смешанных галогенов, гипогалоидных кислот и их производных не отвечает предполагаемой поляризации.

Резкое несоответствие между порядком присоединения галогенов и галогеноводородов характерно только для алленов и не наблюдается в рядах олефинов, ацетиленов и 1,3-диенов. Причину этого следует искать в геометрии молекулы аллена и в специфике механизма присоединения.

Еще труднее объяснить закономерности в реакциях присоединения гомологов аллена. По-видимому, они идут в направлении образования промежуточного состояния, наиболее стабилизированного гиперконъюгацией.

Гидрирование. Из имеющихся данных по гидрированию алленовых углеводородов в присутствии различных катализаторов невозможно сделать окончательных выводов о направлении присоединения первых двух атомов водорода. В большинстве случаев гидрирование было исчерпывающим и имело целью установление строения углеводорода. Так, при гидрировании аллена над палладием¹¹⁰, 2,4-диметилпентадиена-2,3 в присутствии платины¹¹¹, тетрафенилаллена при кипячении с иодистоводородной кислотой и фосфором в растворе ледяной уксусной кислоты или при действии натрия в спирте¹¹², а также при восстановлении 1-*p*-бифенил-3-фенилпропадиена в тех же условиях³⁶ наблюдалось образование соответствующих предельных соединений.

При неполном гидрировании аллена¹¹⁰ и тетрафенилаллена¹¹² были получены пропилен и тетрафенилпропен.

При неполном гидрировании гексадиена-1,2 на никеле было получена смесь гексена-1 и -2, с преобладанием последнего¹⁷. Аналогично при гидрировании 4-фенил-2-метилпентадиена-2,3 при помощи натрия в спирте получена смесь олефинов¹¹³.

При исчерпывающем гидрировании симметрично двузамещенных алленов на коллоидальном палладии процесс идет с нарастающей

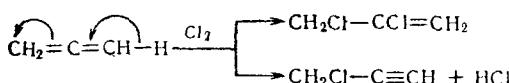
скоростью до поглощения половины теоретического количества водорода, после чего присоединение водорода происходит очень медленно¹¹⁴. Конечные продукты восстановления — предельные углеводороды. Скорость гидрирования зависит от строения углеводородов: для углеводородов с изостроением характерно более быстрое ее нарастание. Если процесс прекратить после поглощения первого моля водорода в момент замедления реакции, то выделяется смесь олефинов, не содержащая исходного алленового углеводорода*.

Циклические аллены легко гидрируются на отравленном пиридином палладии до циклоолефинов²⁶.

Теплота гидрирования аллена при 355° К до пропилена 41,265 кал/моль, до пропана 71,280 кал/моль⁵⁷.

Галогенирование. Имеющиеся в литературе данные по галогенированию алленов относятся в основном к аллену и некоторым простейшим его гомологам.

При хлорировании аллена в хлорсодержащих растворителях образуется в эквимолекулярных количествах 2-хлорпропен и хлористый пропаргил. Последний является первичным продуктом реакции и не образуется путем отщепления в условиях реакции хлористого водорода от 2,3-дихлорпропена¹¹⁵.



При бромировании аллена в уксусной кислоте в присутствии КBr с большой скоростью присоединяется несколько более одного моля брома, после чего реакция идет очень медленно. Аналогично действуют на аллен растворы хлорида в уксусной кислоте и CCl_4 ¹¹⁵. Полное бромирование аллена осуществлено бромид-броматным методом¹¹⁶, а также бромом в хлороформе¹⁰.

При действии на аллен хлорброма образуется 3-хлор-2-бромпропен-1, т. е. центральный атом алленовой системы обнаруживает отрицательную поляризацию¹¹⁵.

В результате присоединения брома к метилаллену был получен 2,3-диглобутен-1, легко изомеризующийся уже при комнатной температуре в 1,2-диглобутен-2¹¹⁷. При полном бромировании был получен 1,2,2,3-тетрабромбутан³³.

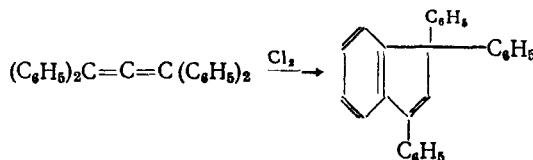
Бромирование этил- и пропилалленов также идет по замещенной двойной связи с образованием соответственно 2,3-диглобентена-1 и 2,3-диглобексена-1, а затем тетрабромидов^{67, 117, 118}. Несимметричный диметилаллен при бромировании дает 3,4-диглоб-2-метилбутен-1, способный к аллильной перегруппировке в 1,2-диглоб-3-метилбутен-2¹¹⁸. В более ранних работах был получен именно этот последний диглобид, так как, очевидно, не учитывалась возможность перегруппировки^{119, 120}. 1-Фенилбутадиен-1,2 дает при бромировании 1-фенил-2,3-диглобутен-1⁷⁶.

Присоединение галогенов преимущественно по более замещенной двойной связи, возможно, объясняется ее большей поляризацией под влиянием $+I$ -эффекта радикалов.

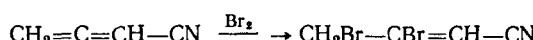
Симметрично двузамещенные аллены присоединяют бром преимущественно по более удаленной от конца молекулы связи. При бромировании симметричного диметилаллена получен 3,4-диглобентен-2⁷⁶.

* При гидрировании двузамещенных алленов действием Li или Na в жидком NH_3 образуются преимущественно алкены-2¹⁸⁵.

Введение в молекулу фенильных радикалов приводит к значительному снижению скорости бромирования. Однако из фенилаллена, trimethylfenylаллена, метилдифенилаллена были получены тетрабромиды^{113, 121, 122}. Трифенилаллен с трудом присоединяет бром⁷⁸, а при действии галогенов на тетрафенилаллены происходит образование инденоидов¹¹²:



Алленовые соединения, содержащие электроотрицательные группировки, присоединяют галогены (Cl_2 , Br_2) по незамещенной двойной связи, например¹²³:



Присоединение галогеноводородов. Если при галогенировании алленов оба возможных моноаддукта связаны между собой аллильной перегруппировкой и различия в данных отдельных авторов можно объяснить небольшими изменениями в условиях получения или обработки продуктов реакции, то при гидрогалогенировании только два из четырех возможных аддуктов могут переходить один в другой, благодаря аллильной перегруппировке. Литературные данные здесь уже с достоверностью свидетельствуют о коренных различиях в порядке присоединения в зависимости от строения алленовых углеводородов.

Аллен образует с фтористым водородом 2,2-дифторпропан, с хлористым водородом — 2-хлорпропен-1 и 2,2-дихлорпропан^{124, 125}. Таким образом, присоединение происходит по правилу Марковникова.

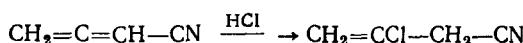
Аналогично присоединяет хлористый водород метилаллен (с образованием 2-хлорбутена-2 и 2,2-дихлорбутена)¹²⁵ и пропилаллен (с образованием 2-хлоргексена-2 и 2,2-дихлоргексана) в присутствии $BiCl_3$ ¹⁷.

Несимметричный диметилаллен присоединяет хлористый водород в ином порядке, а именно с образованием преимущественно 3-хлор-3-метилбутена-1. Соотношение между аллильными изомерами 64 : 36¹²⁵.

Следует заметить, что при гидрохлорировании гомологов аллена имеет место частичная изомеризация их в 1,3-диены.

В более ранних работах указывалось на образование при гидрохлорировании диметилаллена 1-хлор-3-метилбутена-2¹²⁶. Очевидно, в условиях реакции происходила аллильная перегруппировка.

К алленовым соединениям с электроотрицательными заместителями хлористый водород присоединяется по замещенной двойной связи¹²³:



Присоединение бромистого водорода к алленам происходит в том же направлении: пероксидный эффект не наблюдался. Этилаллен дает 2-бромпентен-2, а также 2-бромпентен-1 и 2,2-дигидробромпентан^{67, 127}, пропилаллен — 2-бромгексен-2 и соответствующий дигидробромид¹¹⁸, несимметричные диметил-, диэтил- и trimетилаллены дают в зависимости от условий один или оба гидробромида, связанные между собою аллильной перегруппировкой



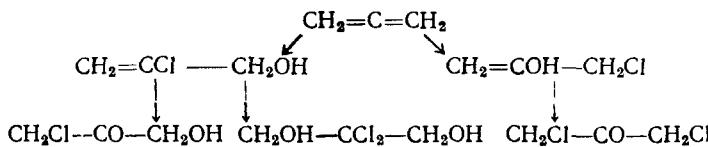
и далее дигидробромиды с атомами брома в 1,3-положении^{118, 128, 129}. Последние часто используются для синтеза циклопропановых углеводородов¹³⁰.

При электрофильном присоединении галогеноводородов протон атакует в случае алкилалленов крайний, а в случае несим. диалкилалленов — средний углеродные атомы. По-видимому, в обоих случаях возникает тот промежуточный ион, который в большей степени стабилизирован гиперконъюгацией.

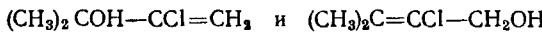
Симметрично двузамещенные аллены присоединяют HCl и HBr с образованием смеси гидробромидов с фиксацией водорода как у крайних, так и у среднего атомов углерода алленовой системы¹¹⁸.

Тетрафенилаллен дает с галогеноводородами темноокрашенные неустойчивые продукты¹¹².

Присоединение гипогалоидных кислот и их эфиров. Действие хлорноватистой кислоты на аллены изучалось давно и лишь на двух примерах. Из аллена был получен преимущественно хлоркетоспирт (3-хлор-1-оксипропанон-2) и дихлорацетон (15%), а также хлораллиловый спирт (10%)¹³¹



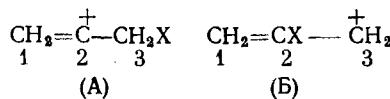
Присоединение хлорноватистой кислоты к несимметричному диметилаллену проходило еще более сложно с образованием смеси продуктов, из которой был выделен в наибольшем количестве хлоркетоспирт (1-хлор-3-метилбутанол-3-он-2), дихлоркетон (1,3-дихлор-4-метилбутанон-2) и дихлоргликоль (2,2-дихлор-3-метилбутандиол-1,3)¹³¹. Первый и последний продукты предполагают образование в качестве промежуточных продуктов присоединения одной молекулы HOCl веществ следующего строения:



Таким образом, в обоих случаях присоединение HOCl происходило по отношению к алленовой системе против правила Марковникова, т. е. в ином направлении, чем присоединение других электрофильных реагентов.

Сопряженное гипобромирование при действии на аллены брома в метаноле также идет преимущественно не по правилу Марковникова⁷⁶.

При соединение к аллену электрофильных реагентов может сопровождаться образованием в переходном состоянии двух типов ионов:



В ионе Б в момент его образования в переходном комплексе сопряжение не имеет места, так как положительный заряд и электронная пара находятся в разных плоскостях. Для того чтобы осуществилось сопряжение, необходимо повернуть атомом C_3 вокруг оси C_2-C_3 , что требует затраты энергии. Ион А стабилизируется за счет гиперконъюгации. Следовательно, ион Б не всегда является более устойчивым, чем ион А, и в

принципе возможно образование и того и другого ионов. Сравнение описанных выше реакций наводит на мысль, что через образование иона Б проходят обычно реакции, сопровождающиеся значительными тепловыми эффектами. Возможно, что в реакционных комплексах, более богатых энергией, имеются условия для осуществления сопряжения и более выгоден ион Б.

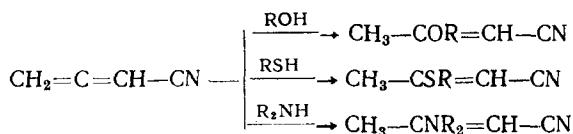
Присоединение воды, спиртов, кислот и их сернистых аналогов. Гидратация аллена и его гомологов с одним и двумя радикалами у кумулированной системы связей легко проходит при действии 80%-ной серной кислоты или в условиях реакции Кучерова, причем образуются только кетоны^{10, 17, 28, 67, 132, 133}.

Таким образом, независимо от строения аллена присоединяют воду в строгом соответствии с правилом Марковникова. Легкость гидратации отличает аллены от других диенов и сближает их с ацетиленами.

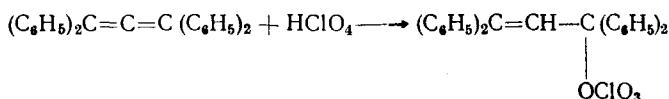
Исследование реакций алленовых углеводородов со спиртами в присутствии щелочей вошло в науку как часть большой и важной работы, проделанной Фаворским и его учениками в области изучения изомерных превращений углеводородов ряда C_nH_{2n-2} ¹³⁴. В отличие от олефинов и диолефинов с сопряженными или изолированными двойными связями, аллены, подобно ацетиленам, способны присоединять спирты в присутствии щелочей. В этом сказывается особый «ацетиленовый» характер (*sp*-тибридизация) центрального атома алленовой системы. Реакцию обычно проводят при нагревании до 150—170°. Аллен дает этилизопропениловый эфир. Метилаллен, симметричный и несимметричный диметилаллена изомеризуются в этих условиях в двузамещенные ацетилены. Трет. бутилаллен при этом не изменяется^{120, 135—137}.

Присоединение к алленам спиртов в присутствии $BF_3 + HgO$, изученное на примере пропилаллена, проходит в том же направлении с образованием ацеталей¹⁷.

Аллены, содержащие электроотрицательные заместители, присоединяют спирты, меркаптаны и амины по незамещенной двойной связи¹²³:



Другое направление присоединения имеет место при действии хлорной кислоты на тетрафенилаллен¹³⁸:



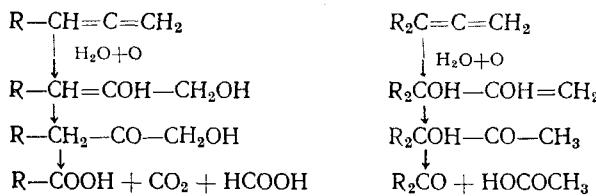
Эта реакция требует дальнейшего изучения.

Кристаллические аддукты 2,4-динитробензольсульфенилхлорида к циклическим алленам были использованы для идентификации последних²⁶.

Присоединение перекисных соединений и окислительное расщепление
а. Действие растворов перманганата калия. Многие алленовые углеводороды окисляли при помощи перманганата калия с целью установления их строения. Хотя образующиеся первоначально гликоли (точнее кетоспирты) не выделялись, все же по продуктам реакции можно

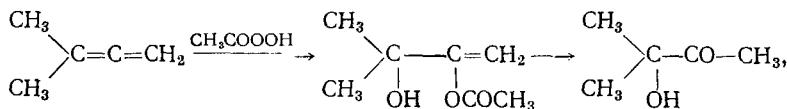
судить, по какой из двойных связей происходило в первую очередь присоединение элементов перекиси водорода.

При окислении однозамещенных алленов (трет. бутил- и фенилалленов) была получена муравьиная, но не уксусная кислота, что указывает на первоначальное действие окислителя на крайнюю двойную связь^{113, 121, 139}. При окислении несимметрично двузамещенных алленов (диметилаллен) окислению подвергается двойная связь при наиболее замещенном С-атоме, так как в качестве продукта реакции образуется уксусная кислота^{14, 140}. В случае триметилаллена продукты окисления отвечают обоим возможным способам окисления¹⁴⁰

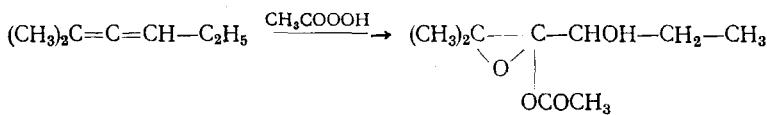


б. *Действие озона.* Озонирование алленов также исследовали только с целью доказательства их строения. Образованиеmonoозонидов ни в одном случае не отмечалось и, следовательно, сделать выводы о направлении присоединения озона к алленам — невозможно^{33, 121, 140}.

в. *Действие гидроперекисей.* Гидроперекиси либо присоединяются по месту более замещенной двойной связи, как это, например, имело место в реакции несимм. диметилаллена с гидроперекисью ацетила:



либо действуют на обе связи с образованием окисей эфиров гликолей¹⁴¹:



Эту реакцию подробно исследовал Пансевич-Каледа⁶⁸. Ему же принадлежит подробный обзор⁴¹.

г. *Действие тетраацетата свинца.* Реакцию изучали на примере нескольких углеводородов, однако направление присоединения ацетоксилов строго не доказано¹⁴².

д. *Присоединение элементов перекиси водорода к этилаллену* при действии на него водного раствора перхлората серебра в присутствии четырехокиси осмия прошло по более замещенной двойной связи¹⁴³.

Присоединение алкилдихлорсиланов. Исследовано направление присоединения метилдихлорсилана к пропил-, бутил-, метилпропил-, метиламил- и этилпропилалленам и этилдихлорсилана к пропил- и бутилалленам в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Полученные кремнийсодержащие хлориды без выделения алкилировали магнийбромметилом или этилом¹⁴⁴.

В результате присоединения метил- и этилдихлорсиланов к однозамещенным алленам были получены кремнийолефины типа

$R-CH=CH-CH_2-SiR_3$. Дизамещенные аллены дали преимущественно аддукты с кремниевой группировкой у меньшего радикала.

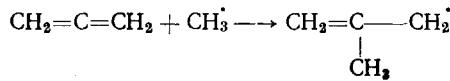
Таким образом, направление присоединения алкилдихлорсиланов к алленам оказалось противоположным направлению присоединения к ним воды и галогеноводородов. Полученные результаты лучше всего объясняются радикальным механизмом этой реакции.

Присоединение азотистого ангидрида. С азотистым ангидридом аллен дает псевдонитрозит¹⁴⁵.

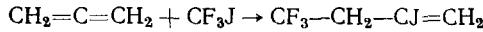
2. Реакции присоединения с удлинением углеродной цепи

Присоединение свободных радикалов. Наиболее реакционноспособны по отношению к свободным радикалам углеводороды ряда дивинила. Это обусловлено высокой устойчивостью образующихся аллильных радикалов.

Присоединение к алленам метильного радикала, обладающего нуклеофильным характером, протекает медленнее, чем к диенам и даже олефинам. Замещение водородных атомов аллена на алкильные или фенильные радикалы мало влияет на реакционную способность алленовой системы. В этом отношении аллены сильно отличаются от сопряженных диенов и олефинов, реакционная способность которых по отношению к метильным радикалам сильно зависит от положения и характера заместителей. Независимость скорости взаимодействия от характера замещения указывает на то, что атаке подвергается только центральный атом алленовой системы¹⁴⁶.



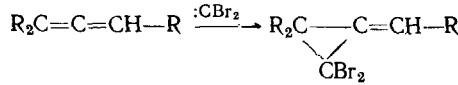
Трифторметильный радикал, обладающий электофильным характером, присоединяется к аллену только к крайним углеродным атомам. Так, из аллена и CF_3J по радикальной реакции был получен 1,1,1-трифторметил-3-иодпропен¹⁴⁷:



Таким образом, радикалы ведут себя по отношению к алленовой системе так же, как галогеноводороды. В реакциях с радикалами и галогеноводородами повышенная электронная плотность оказывается на крайних углеродных атомах кумулированной системы.

Метиленовые радикалы, образующиеся при фотолизе кетена и диазометана, образуют с алленом метиленциклопропан и метилаллен¹⁴⁸.

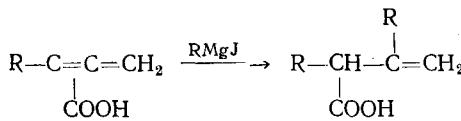
Недавно было показано, что дибромкарбен присоединяется к алленовым углеводородам по наиболее замещенной двойной связи^{149, 150}



Эта реакция открыла новый путь синтеза производных метиленцикло-пропана, которые с трудом получаются другими методами.

Присоединение металлоорганических соединений. В литературе нет данных по направлению присоединения к алленовым углеводородам металлоорганических соединений. Присоединение магнийгалогеналкилов к

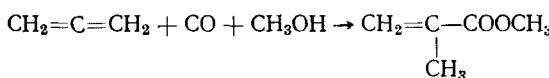
алленовым кислотам происходит по замещенной карбоксилом двойной связи^{151, 152}:



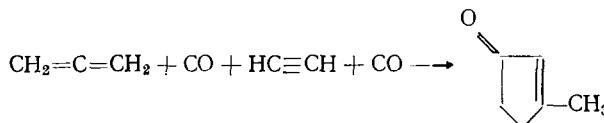
Как диенофилы эти кислоты не реагируют: происходит полимеризация¹⁵³.

Карбонилирование. Аллен, подобно ацетилену, присоединяет окись углерода в присутствии металлов, способных образовывать карбонили (рутений). В качестве второго компонента можно использовать воду, спирты, аммиак и амины, ацетилен¹⁵⁴.

Из аллена, окиси углерода и метилового спирта был получен метиловый эфир метакриловой кислоты



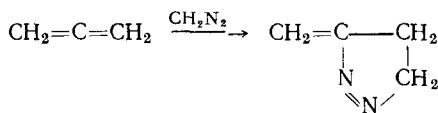
Из ацетиlena, окиси углерода и аллена был получен 3-метилцикlopентен-2-он:



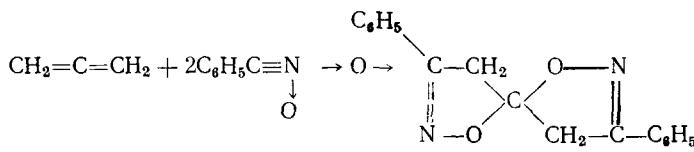
Алленовые углеводороды, имеющие водородный атом в α -положении к кумулированным связям (аллен, бутилаллен и др.), способны реагировать при комнатной температуре с карбонилом кобальта с выделением окиси углерода и образованием металлоорганических комплексов, вызывающих полимеризацию исходного углеводорода¹⁵⁵.

Реакция с тетранитрометаном. Аллены, подобно другим непредельным соединениям, дают с тетранитрометаном окрашенные продукты желтого цвета. Введение в молекулу фенильного радикала усиливает, трет. бутильного — ослабляет окраску. Природа образующихся продуктов не установлена¹⁵⁶.

1,3-Диполярное присоединение. К реакциям присоединения с удлинением углеродной цепи следует также отнести 1,3-диполярное присоединение. Аллен образует с диазометаном метиленпиразолин, однако положение заместителя точно не установлено¹⁵⁷:



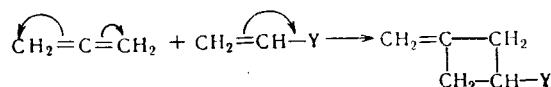
Окись бензонитрила присоединяется по обоим двойным связям молекулы аллена с образованием 3,3'-дифенил-5,5'-спиро-2,2'-дизоксалидина¹⁵⁸:



3. «Еновый» и диеновый синтез

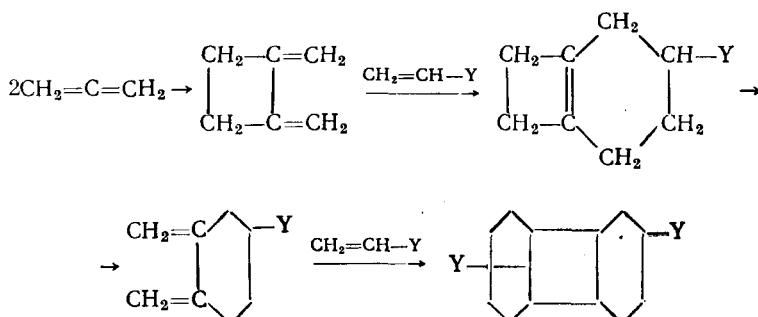
Алленовые углеводороды вступают в реакцию диенового синтеза как диены и диенофилы.

Из аллена и ряда его гомологов получены продукты конденсации циклобутанового ряда со многими типичными диенофилами (малеиновый ангидрид, акрило- и метакрилонитрилы, метилакрилат и метилметакрилат, метакриловый альдегид, эфир итаконовой кислоты, α -метилстирол и др. по следующей общей схеме (для аллена))¹⁵⁹⁻¹⁶¹:

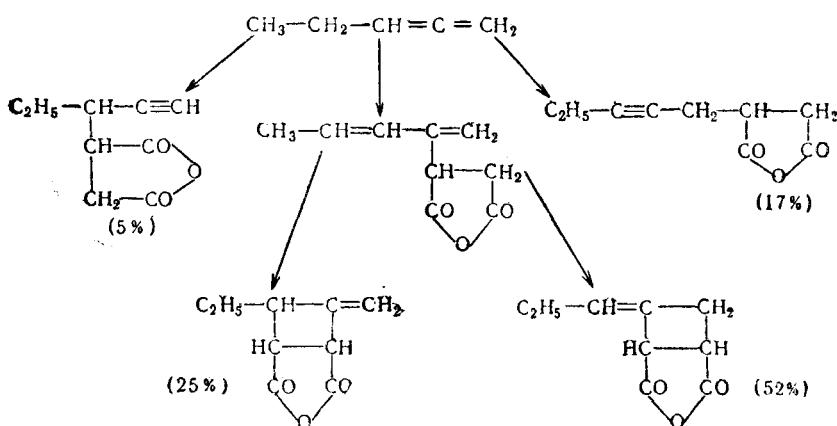


В качестве побочных продуктов при этом образуются производные окталина и ацетиленовые соединения.

Образование производных окталина объясняется частичной димеризацией алленов в условиях реакции. Димеры вступают затем в реакцию диенового синтеза по обычной схеме:



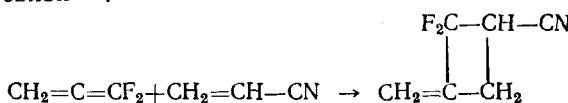
Образование ацетиленовых соединений указывает на своеобразный механизм конденсации алленов с диенофилами. По-видимому, реакция проходит по схеме не «диенового», а «енового» синтеза. Так, например, при конденсации этилаллена с малеиновым ангидридом получены продукты, отвечающие всем трем возможным направлениям реакции «енового» синтеза.



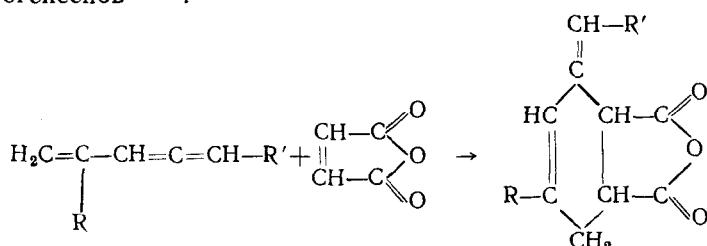
Присоединение малеинового ангидрида происходит по обеим двойным связям, однако крайняя двойная связь более чем в два раза активнее средней.

С тетрафторэтиленом аллен дает метилентетрафторциклобутан и спиротетрафторциклобутан¹⁶².

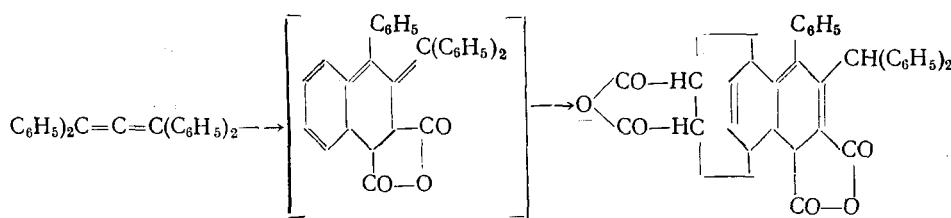
Дифтораллен конденсируется с диенофилами по замещенной фотором двойной связи¹⁶³:



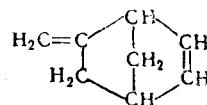
Винилаллен и его гомологи конденсируются с малеиновым ангидридом по 1,3-сопряженной системе с образованием замещенных метиленциклогексенов^{20, 74}.



Фенилзамещенные аллены присоединяют две молекулы малеинового ангидрида с образованием производных фенилнафталина, т. е. ведут себя иначе, чем алифатические аллены¹⁶⁴

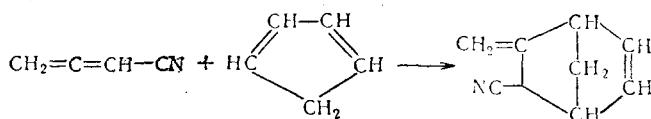


В качестве «диенофилов» аллены реагируют с 1,3-диеновыми углеводородами, образуя, например, с циклопентадиеном аддукт¹⁶⁵:



наряду с продуктами дальнейшего присоединения циклопентадиена к изображенном выше веществу и производными нафтилина и антрацена.

Алленовые нитрилы конденсируются с циклопентадиеном по замещенной двойной связи¹²³:



4. Полимеризация алленов

Способность полимеризоваться при нагревании характерна для алленов не в меньшей мере, чем для диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями.

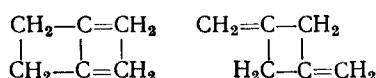
Основные закономерности термической полимеризации алленов были установлены Лебедевым на примере аллена, симм. и несимм. диметилалленов и триметилаллена¹⁶⁶.

В отличие от 1,3-диенов, аллены полимеризуются при нагревании почти с одинаковой скоростью, независимо от строения. Константы скорости полимеризации трех вышеупомянутых алленов, по данным Лебедева, были рассчитаны Гапоном¹⁶⁷. Эта особенность говорит о том, что соединение двух молекул углеводорода происходит в начале процесса полимеризации за счет двух центральных углеродных атомов.

Характерной отличительной особенностью полимеризации алленового типа является также образование непрерывного ряда соединений с циклобутановыми кольцами от ди- до гексамиера и далее.

Процесс полимеризации осложняется переходами к типу полимеризации, характерному для 1,3-диеновых углеводородов, благодаря частичной изомеризации алленов при нагревании в 1,3-диены.

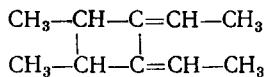
Для аллена выделены ди-, три-, тетра-, пента- и гексамиеры. Димеры представляют собой смесь двух веществ с преобладанием первого^{168, 169}:



Тетрамер также получен в двух формах, одна из которых образуется в результате уплотнения с переходом к типу дивинила.

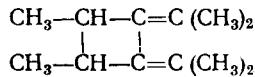
Метилаллен при 500—550° дает преимущественно смесь димеров, наряду с газообразными углеводородами (метан, этан, этилен, пропилен, аллен, метилацетилен)¹⁷⁰.

Для симметричного диметилаллена получен лишь один димер и один тример:



Из несимм. диметилаллена получены два возможных димера. Из смеси тримеров выделен лишь один тример с определенной структурой¹⁷¹.

Для триметилаллена получен один димер, составляющий 90% сырого полимера:

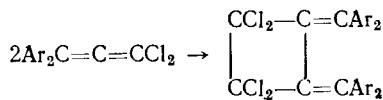


Аллены с семи- и восьмичленными циклами способны полимеризоваться с образованием димеров под влиянием щелочи²⁶.

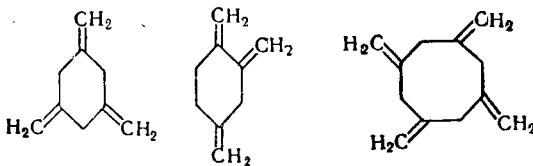
Фторированные аллены дают димеры также с циклобутановым кольцом. Из тетрафтораллена получен 1,2-дифторметилентетрафторциклогобутан¹⁷², а из 1,1-дифтораллена — 1-метилен-2-дифторметилендифторметилобутан¹⁶³:



Дигалогендиарилаллены образуют четырехчленные кольца за счет галогензамещенных связей¹⁷³

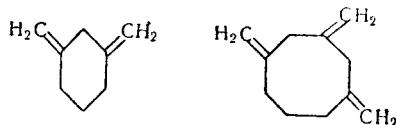


Недавно был открыт новый тип циклополимеризации аллена в присутствии комплексных соединений никеля с образованием полимеров с шестичленным и восьмичленным циклами¹⁷⁴:



Этот вид тримеризации указывает на сходство в строении между алленом и ацетиленом.

Интересно, что в присутствии никелевых катализаторов аллен вступает в совместную циклополимеризацию с ацетиленовыми углеводородами (ацетиленом, метил-, фенил-, винилацетиленами) в соотношении 2:1 и 3:1, причем образуются шестичленные и восьмичленные циклы, в случае аллена¹⁷⁴:



Исследована также фотополимеризация аллена¹⁷⁵ и при воздействии радона¹⁷⁶.

5. Изомерные превращения аллена

Со времени открытия аллен-ацетилен-1,3-диеновой перегруппировки взаимные превращения ацетиленов и диенов являются предметом многочисленных исследований. Алленовые углеводороды способны изомеризоваться в трех направлениях: в однозамещенные ацетилены, в двузамещенные ацетилены, в сопряженные диены.

Переход алленовых углеводородов в однозамещенные ацетилены легко осуществляется при нагревании с металлическим натрием или амидом натрия^{10, 67, 111, 135, 137, 139}. Процесс изомеризации в этом случае необратим, так как однозамещенный ацетилен выводится из сферы реакции в виде натриевого производного.

Применение других катализаторов (флоридин, окиси металлов) позволяет провести эту реакцию как обратимый процесс, что было доказано на примере аллена, метилаллена и несимметричного диметилаллена^{33, 34}. Константа равновесия аллен: метилацетилен зависит только от температуры³⁴.

Превращение алленов в двузамещенные ацетилены происходит при нагревании их со спиртовым раствором щелочи^{25, 120, 135–137}. Изомеризация алленов в сопряженные диены происходит при воздействии различных катализаторов и повышенной температуры^{33, 34, 98, 177–182}. Тепло-

та изомеризации бутадиена-1,2 в дивинил составляет $12,78 \pm 0,16$ кал/моль¹⁷⁷. В качестве катализаторов применялись флоридин, окислы металлов, галогеноводородные соли хинолина.

Циклические аллены способны изомеризоваться в 1,3-диены под влиянием щелочи²⁶.

Изомерные превращения алленов, по всей вероятности, связаны с удалением протона основанием и присоединением его в другом месте молекулы¹⁸³.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Arland, J. prakt. Chem., (2), **6**, 260 (1873).
2. W. D. Celman, Y. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1870, 2245, 3838 (1952).
3. J. D. Bullock, E. R. H. Jones, P. R. Leeming, J. M. Thompson, J. Chem. Soc., **1955**, 4270; **1956**, 3767.
4. Я. М. Слободин, ЖОХ, **22**, 1958 (1952).
5. K. Ziegler, Kunststoffe, **39**, 45 (1949).
6. W. W. Cough, Am. pat. 2559947; C. A., **45**, 9300 (1951).
7. F. D. March, Am. pat. 2628221; C. A., **47**, 5726 (1953).
8. D. D. Coffman, J. T. Maupage, Am. pat. 2502507; C. A., **44**, 6431 (1950).
9. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Усп. химии, **27**, 162 (1958).
10. Г. Г. Густавсон, Н. Демьянов, ЖРХО, **20**, 615 (1888).
11. Я. М. Слободин, А. П. Хитров, ЖОХ, **31**, 3945 (1961).
12. A. T. Blomquist, R. E. Burge, A. C. Sucsy, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3636 (1952).
13. W. Ball, S. R. Landor, J. Chem. Soc., **1962**, 2298; Proc. Chem. Soc., **1961**, 143.
14. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, **10**, 513 (1940); **15**, 442 (1945).
15. Ким Чэ Гир и др., Химия и хим. пром. (Корея), **1**, 337 (1957).
16. W. J. Bailey, Ch. R. Pfeifer, J. Org. Chem., **20**, 95 (1955).
17. G. F. Nappion, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1964 (1949).
18. T. L. Jacobs, E. G. Teach, D. Weiss, Там же, **77**, 6254 (1955).
19. M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. France, **1956**, 461.
20. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., **1960**, 341.
21. M. Gaudemar, С. г., **132**, 1945 (1951); **243**, 1216 (1956); Ann. chim., **1**, 161 (1956).
22. T. Ando, N. Tosuga, Bull. Chem. Res. Inst. Non-Aqueous Solut., Tohoku Univ., **6**, 41 (1956).
23. J. Pasternack, С. г., **255**, 3429 (1962).
24. W. E. Doering, P. M. Laflamme, Tetrahedron, **2**, 75 (1958).
25. W. E. Doering, A. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6162 (1954).
26. W. R. Moore и др., J. Org. Chem., **25**, 2073 (1960); **27**, 4179, 4182 (1962).
27. L. Skatteböö, Tetrahedron Letters, **5**, 167 (1961); Acta Chem. Scand., **17**, 1683 (1963).
28. T. J. Logan, Там же, **5**, 173 (1961).
29. W. M. Jones, M. H. Grasley, Там же, **20**, 927 (1962).
30. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, **125**, 1041 (1959); ЖОХ, **30**, 216 (1960); Изв. Вышш. школы, **3**, 112 (1960).
31. А. А. Петров, В. А. Кормер, Т. В. Яковлева, ЖОХ, **30**, 2238 (1960).
32. А. А. Петров, В. А. Кормер, И. Г. Савич, Т. В. Подпорина, ЖОХ, **32**, 318 (1962).
33. Я. М. Слободин, ЖОХ, **4**, 778 (1934); **5**, 48 (1935); **6**, 1806 (1936); **7**, 1664, 2380 (1937); **8**, 1220 (1938).
34. J. F. Cordes, H. Günzler, Ber., **92**, 1055 (1959); Naturforsch., **15b**, 682 (1960).
35. А. И. Захарова, ЖОХ, **17**, 1277 (1947); **19**, 1297 (1949); **22**, 1804 (1952).
36. T. L. Jacobs, D. Danker, J. Org. Chem., **22**, 1424 (1957).
37. Ю. И. Херузе, А. А. Петров и др., ЖОХ, **29**, 2101 (1959); **30**, 2526 (1960); **31**, 426, 1731 (1961); **33**, 1111 (1963).
38. A. F. Thompson, D. M. Surgeon, J. Am. Chem. Soc., **65**, 486 (1943).
39. Ю. И. Херузе, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 2559 (1961).
40. W. Tadros, A. B. Sckla, A. A. Helm, J. Chem. Soc., **1961**, 2687.
41. В. И. Пансевич-Коледа, Сб. научных трудов, Белорусский политехнический институт, Минск, 1959 г., вып. 87.
42. H. Bua, P. Malaressi, L. Motta, Anal. Chem., **31**, 1910 (1959).
43. R. A. Hively, J. Chem. Eng. Data, **5**, 237 (1960).
44. A. J. Streiff, E. I. Murphy, J. C. Zimmerman, L. F. Soule, V. A. Sedlak, Ch. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., **39**, 321 (1947).
45. J. G. Aston, M. R. Cines, H. L. Fink, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1533 (1947).

46. Вант-Гофф, Расположение атомов в пространстве, Москва, 1911 г.
47. P. Maitland, W. H. Mills, *Nature*, **135**, 994 (1935); *J. Chem. Soc.*, **1936**, 987.
48. E. P. Kohler, J. T. Walker, M. Tishler, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1743 (1935).
49. E. P. Kohler, W. J. Witcher, Там же, **62**, 1489 (1940).
50. S. R. Landor, R. Taylor-Smith, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 154.
51. E. R. H. Jones, J. D. Loder, M. C. Whiting, Там же, **1960**, 180.
52. L. Pauling, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1229 (1937).
53. R. Wierl, *Ann. Phys.*, (5), **13**, 460 (1932).
54. D. R. Lide, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **27**, 874 (1957).
55. J. Collin, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Cos.*, **79**, 5848 (1957).
56. F. D. Rossini, *Chem. Rev.*, **27**, 9 (1940).
57. G. B. Kistiakovsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 146 (1936).
58. J. G. Aston, G. J. Szasz, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3108 (1947).
59. B. Pullman, G. Berthier, *Bull. Soc. Chim. France*, **1949**, 145.
60. J. E. Kilpatrick, Ch. W. Beckett, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **42**, 225 (1949).
61. E. H. Eyster, *J. Chem. Phys.*, **6**, 580 (1938).
62. L. Singh, *Naturwiss.*, **44**, 536 (1957).
63. Г. Быков, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 249.
64. П. Г. Маслов, Ю. Р. Маслов, *ЖПХ*, **33**, 134 (1960).
65. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Pittsburgh, 1953, стр. 62.
66. A. V. Grosse, C. B. Linn, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 751 (1939).
67. M. M. Bouis, *Ann. Chim.*, (10), **9**, 402 (1928).
68. В. И. Паневич-Коледа, З. Б. Идельчик, *ЖОХ*, **24**, 1617 (1954).
69. S. P. Mulliken, R. L. Wakeman, H. T. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1607 (1935).
70. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, R. E. Dassy, Там же, **78**, 1221 (1956).
71. А. А. Петров, В. А. Кормер, И. А. Мартина, *ЖОХ*, **33**, 413 (1963).
72. G. Peiffer, *Bull. Soc. Chim.*, **1962**, 776.
73. А. А. Петров, В. А. Кормер, Ю. И. Порфириева, *ЖОХ*, **31**, 1518 (1961).
74. А. В. Федорова, А. А. Петров, *ЖОХ*, **32**, 3537 (1962).
75. W. H. Cagrother, G. J. Berchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2813 (1933).
76. F. Acree, F. B. Laforge, *J. Org. Chem.*, **4**, 569 (1939); **5**, 48, 430, 1621 (1940).
77. T. Ando, N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 259 (1957).
78. K. H. Meuer, K. Schuster, *Ber.*, **55**, 815 (1922).
79. С. А. Варданян, А. Г. Варданян, Изв. АН Арм. ССР, Хим. н., **15**, 169 (1962).
80. J. H. Ford, C. D. Thompson, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2619 (1935).
81. J. G. Stampfli, C. S. Marvel, Там же, **53**, 4057 (1931).
82. R. Livingston, G. B. Heisig, Там же, **52**, 2409 (1930).
83. A. B. Lamb, E. E. Roper, Там же, **62**, 806 (1940).
84. J. Венко, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **21**, 351 (1959).
85. H. E. Watson, K. L. Ramaswamy, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A156**, 142 (1936).
86. M. Stackelberg, W. Stracke, *Ztschr. Elektrochem. und ang. Chem.*, **33**, 121 (1949).
87. L. C. Jones, L. W. Taylor, *Anal. Chem.*, **27**, 228 (1955).
88. М. А. Kovner, Ж. экспер. и теорет. физики, **17**, 351 (1947).
89. R. C. Herman, W. H. Shaffer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 30 (1949).
90. H. W. Thompson, G. P. Harris, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 295 (1944).
91. R. S. Rasmussen, R. R. Brattain, *J. Chem. Phys.*, **8**, 612 (1947).
92. N. Sheppard, D. M. Simpson, *Quart. Rev.*, **6**, 1 (1952).
93. J. H. Wotiz, D. E. Mancuso, *J. Org. Chem.*, **22**, 207 (1957).
94. Л. М. Свердлов, М. Г. Борисов, Н. В. Тарасова, *Оптика и спектроск.*, **5**, 354 (1958).
95. А. А. Петров, В. А. Кормер, Т. В. Яковлева, Там же, **7**, 267 (1959).
96. J. Blanc, Ch. Brecher, R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2654 (1962).
97. G. Szasz, J. S. McCutney, D. H. Rank, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3150 (1947).
98. Я. М. Слободин, Сб. статей по общей химии II, 841 (1953).
99. L. Riau, M. Gaudemag и др. С. г., **240**, 2328 (1955); *Bull. Soc. Chem. France*, **1956**, 794.
100. E. B. Whipple, J. H. Goldstein и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4761 (1959); *J. Chem. Phys.*, **30**, 1109 (1959).
101. S. L. Manatt, D. D. Elleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1579 (1962).
102. E. J. Snyder, J. D. Roberts, Там же, **84**, 1582 (1962).
103. J. Defloose, W. Bleakney, *Phys. Rev.* (2), **56**, 257 (1937).
104. Amer. Petrol. Inst. Research, Project 44, *Mass Spectral Data*, N. Y., 1952.

105. E. G. Bloom, F. L. Mohler, J. H. Lendel, C. E. Wise, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **40**, 440 (1948).
106. C. E. Berry, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1164 (1949).
107. E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1248 (1959).
108. А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, *ЖХХ*, **30**, 2977 (1960).
109. А. А. Полякова, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, *ЖХХ*, **33**, 2518 (1963).
110. G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 658 (1952).
111. Б. К. Мережковский, *ЖРХХ*, **45**, 1954 (1913).
112. D. Vorlander и др., *Бер.*, **39**, 1030 (1906); **56**, 1124 (1923).
113. A. Klages, *Бер.*, **37**, 2304 (1904).
114. Х. В. Бальян, А. А. Петров, В. А. Кормер, Н. А. Боровикова, *ЖХХ*, **30**, 3247 (1960).
115. G. H. Peeg, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **81**, 113 (1962).
116. H. S. Davis G. S. Grandall, W. E. Higbee, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 108 (1931).
117. M. Leprieau, *Wiemapp, Bull. Soc. Chim. France* (4), **45**, 632 (1929).
118. А. В. Федорова, А. А. Петров, *ЖХХ*, **31**, 3510 (1961); **33**, 3575 (1963).
119. В. И. Паневич-Коледа, *ЖХХ*, **21**, 498 (1951).
120. А. Е. Фаворский, К. И. Дебу, *ЖРХХ*, **31**, 672 (1899).
121. Я. И. Гинзбург, *ЖХХ*, **8**, 1029 (1938).
122. M. J. Bergvian, *C. 1913*, II, 766.
123. P. Kurtz, H. Gold, H. Diselkötter, *Lieb. Ann.*, **624**, 1 (1959).
124. P. R. Austin, *Am. Pat.* 2585529; *C. A.*, **46**, 3799 (1952).
125. T. L. Jacobs, R. N. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6397 (1960).
126. И. Л. Кондаков, *ЖРХХ*, **21**, 36 (1889).
127. M. Bouis, *Ch. Moigne*, *C. r.*, **184**, 1563 (1927).
128. В. Н. Ильин, *ЖРХХ*, **27**, 387 (1895); **28**, 314 (1896).
129. В. А. Мокиевский, *ЖРХХ*, **32**, 211 (1900).
130. Ким Чэ Гир и др., *Хим. и хим. пром. (Корея)*, **2**, 298 (1958); *Вестник унив. им. Ким Ир Сена*, **1959**, № 2, 40.
131. Ф. В. Смирнов, *ЖРХХ*, **35**, 854 (1903); **36**, 1184 (1904).
132. А. А. Альбицкий, *ЖРХХ*, **19**, 364 (1887).
133. А. В. Федорова, А. А. Петров, *ЖХХ*, **32**, 1755 (1962).
134. А. Е. Фаворский, *Избранные труды*, Изд. АН СССР, 1961.
135. А. Е. Фаворский, Ж. И. Иоцич, *ЖРФХО*, **29**, 90 (1897).
136. К. Кукуричкин, *ЖРФХО*, **35**, 873 (1903).
137. А. Е. Фаворский, *ЖРХХ*, **19**, 553 (1887).
138. K. Ziegler, *Lieb. Ann.*, **434**, 41 (1923).
139. А. Е. Фаворский, Е. К. Опель, *ЖРФХО*, **50**, 72 (1918).
140. А. Е. Фаворский, М. Д. Бонь, *ДАН*, **14**, 499 (1937).
141. J. Böeseken, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **54**, 662 (1935).
142. F. B. LaForge, F. Acree, *J. Org. Chem.*, **6**, 208 (1941).
143. M. Bouis, *Bull. Soc. Chim. France*, **51**, 1177 (1932).
144. А. В. Федорова, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, *ДАН*, **145**, 837 (1961).
145. Н. Я. Демьянин, А. А. Иванов, *ДАН*, **1**, 318 (1934).
146. A. Rajenbach, M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 394 (1959).
147. R. H. Haszeldine, K. Leedman, B. R. Steele, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2040.
148. H. M. Frey, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 951 (1961).
149. W. J. Ball, S. R. Landor, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 246.
150. A. Bézaquet, *C. r.*, **254**, 3371 (1962).
151. J. H. Wotiz, H. E. Meggill, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 866 (1958).
152. J. H. Wotiz, J. S. Matthews, *Там же*, **74**, 2559 (1952).
153. J. H. Wotiz, N. C. Bletso, *J. Org. Chem.*, **19**, 403 (1954).
154. T. J. Kealy, R. E. Benson, *Там же*, **26**, 3126 (1961).
155. H. Greenfield, J. Wender, J. H. Wotiz, *Там же*, **21**, 875 (1956).
156. Я. М. Слободин, *ЖХХ*, **16**, 1699 (1946).
157. И. А. Дьяконов, *ЖХХ*, **15**, 473 (1945).
158. G. Stagni, d'Alcontres, G. LoVechio, *Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 1241 (1960).
159. K. Alder, O. Ackermann, *Бер.*, **87**, 1567 (1954); **90**, 1697 (1957).
160. H. N. Cripps, J. K. Williams, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 751 (1958); **81**, 2723, 4269 (1959).
161. H. N. Cripps, J. K. Williams, V. Tullio, W. H. Sharkey, *Там же*, **81**, 4904 (1959).
162. D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer, M. S. Raasch, *Там же*, **71**, 490 (1949).
163. W. H. Knoth, D. D. Coffman, *Там же*, **82**, 3873 (1960).
164. K. Alder, U. Dölling, W. Schröder, W. Spanke, *Бер.*, **92**, 99 (1959).

165. H. Pledger, J. Org. Chem., **25**, 278 (1960).
166. С. В. Лебедев. Избр. работы по орг. химии, Изд. АН СССР, 1958.
167. Е. Н. Галон, ЖОХ, **1**, 770, 779 (1931).
168. Я. М. Слободин, А. П. Хитров, ЖОХ, **33**, 153, 2819, 2822 (1963).
169. A. T. Blomquist, J. A. Verdol, J. Am. Chem. Soc., **78**, 109 (1956).
170. Ch. D. Hurd, R. N. Meiners, Там же, **53**, 289 (1931).
171. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 259.
172. Th. L. Jacobs, R. S. Baege, J. Am. Chem. Soc., **81**, 606 (1959).
173. A. Roeding, H. Niedenbrück, Berg, **90**, 673 (1957).
174. R. E. Benson, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4247, 4250 (1959).
175. S. C. Lind, R. Livingston, Там же, **55**, 1036 (1933).
176. G. B. Heising, Там же, **53**, 3245 (1931).
177. E. J. Prosen, E. W. Maron, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur., Stand., **42**, 269 (1949).
178. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **29**, 75 (1897).
179. Л. М. Кучеров, ЖРХО, **45**, 1635 (1913).
180. С. В. Лебедев, Б. К. Мережковский. ЖРХО, **45**, 1971 (1913).
181. Ch. D. Hurd, R. E. Christ, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2161 (1937).
182. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, ЖОХ, **19**, 305 (1949); **20**, 677 (1950).
183. T. L. Jacobs, R. Akawie, R. G. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1273 (1951).
184. Н. А. Домнин, Р. Ч. Колинский, ЖОХ, **31**, 1799 (1961).
185. D. Devaiahbavaka, R. D. Gardner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 648 (1963).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета