

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.

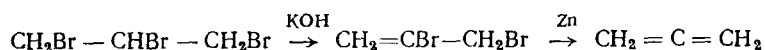
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

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.

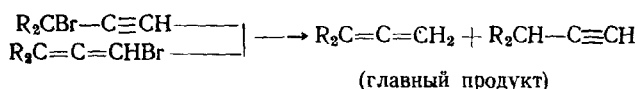
полигалогенидов подходящего строения (метод Густавсона¹⁰). В частности, аллен был получен по схеме:



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-дибромпропена-1 бутил- или изоамилацетата позволяет увеличить выход углеводорода до 95—98%, причем полученный таким образом аллен свободен от примеси летучего 2-бромпропена, удаление которого из аллена до настоящего времени не удавалось, даже при использовании ректификационного аппарата специальной конструкции¹².

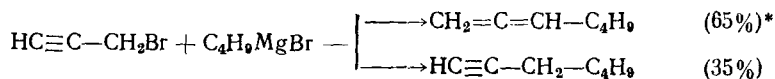
Отщеплением хлористого водорода от 1-хлорциклоалкенов или галогенов от дигалогенциклоалкенов были получены аллены с 9, 10 и 11 углеродными атомами в цикле^{12, 13}. 1-Хлорциклопентен и 1-хлорциклооктен при действии амида натрия в жидком аммиаке дают димеры соответствующих алленов¹³.

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 магнибромалкилами, которая также сопровождается ацетилен-алленовой перегруппировкой²¹. Алленовые углеводороды образуются с выходом свыше 60%, сопутствующие им ацетиленовые углеводороды удаляются в виде ацетиленида серебра:



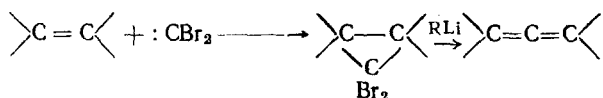
Ацетилен-алленовая перегруппировка происходит и при действии ацетиленидов лития или натрия на хлористый бензил²².

Трехзамещенные аллены получают с очень хорошими выходами при действии алкилмагниггалогенидов 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-дигалогенциклопропана из олефинов и дигалогенкарбена, вторая стадия — взаимодействие дигалогенида с натрием или магнием^{24, 25},

* Общий выход 95%.

литийалкилами ^{26,27}, алкил- или арилмагнийгалогенидами ²⁸:

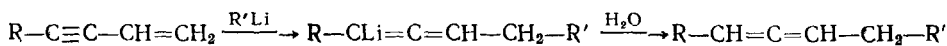


Лучшие результаты были получены при работе с дибромциклопропанами и литийалкилами в абсолютном эфире ²⁷. С замещенными 1,1-дихлорциклопропанами реакция протекает с образованием смеси алленов и алкилциклопропанов, причем выход первых не превышает 50% ^{26, 28}.

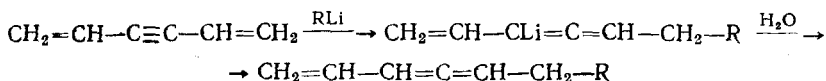
Рассматриваемый метод обладает определенной универсальностью, так как исходя из разнообразных олефинов можно получить аллены различного строения (алифатического, алициклического и ароматического рядов) с выходом порядка 70—80%. К недостаткам метода следует отнести то, что при синтезе в какой-то мере 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)циклопропилмочевину образуется дифенилаллен ²⁹.

Одним из наиболее удобных методов получения симметрично дзамещенных алленов является реакция присоединения литийалкилов к винилалкилацетиленам ³⁰:



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



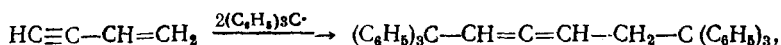
Ясно выраженная направленность присоединения литийалкилов, по-видимому, связана с образованием промежуточного комплекса с атомом лития у тройной связи ³².

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

Для получения арилалленов использовано взаимодействие пропаргилгалогенидов с арилмагнийбромидом ^{21, 35}, дегидратация некоторых непредельных спиртов ⁹, прототропная перегруппировка 1,3-арилпропинов над щелочным алюминиевым катализатором ³⁶.

Арилзамещенные аллены в смеси с арилацетиленами образуются при хлорарилровании ениновых углеводородов ³⁷.

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



а также классическим методом — галогенированием и дегалогенированием тетраарилэтиленов ⁴⁰.

Материал по получению производных алленовых углеводородов, содержащих атомы галогена, кислорода и азота, можно найти в имеющемся обзоре ⁴¹.

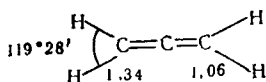
Аллены, как и другие углеводороды, хорошо очищаются хроматографическим способом ^{42, 43}. Чистоту препаратов рекомендуется проверять по кривым плавления ^{44, 45}.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

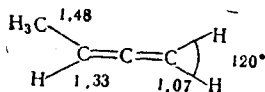
Углеводороды ряда аллена, благодаря кумуляции двух двойных связей, проявляют некоторое своеобразие в физических свойствах.

Строение молекулы. Стереохимическая модель молекулы аллена была построена еще Вант-Гоффом ⁴⁶. 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 -нафтилаллена ⁴⁷. В настоящее время известно много примеров оптической деятельности в ряду алленов ^{48–51}. Исследования по стереохимии алленов сыграли важную роль в установлении строения природных алленов: микромицина и изомикромицина ^{2, 3}.

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



Для метилаллена предполагаются следующие параметры ⁵⁴:



Средний атом в алленовой системе находится в sp -состоянии, крайние — имеют sp^2 -гибридизацию орбит ⁵⁵.

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 справочники ^{56–64}.

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. пл., °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 —70	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	38,21	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

Продолжение

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 неопределенными 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	42,86	VI	73
8-Метилнонатриен-1,3,4	—	70—70,5	20	0,7787	20	1,4690	20	48,72	46,98	VI	30
Декастриен-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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>3. Алициклические аллены **</i>											
1,1-Пентаметилаллен	—	52—53	35	0,8503	20	1,4910	20	36,79	36,03	II	19,20
Циклоноадиен-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
<i>4. Аллены с ароматическими радикалами</i>											
Фенилаллен	—	68	16	0,9370	17	1,5830	17	41,42	39,23	III	21
Бензилаллен	—	72—73	17	0,9220	20	1,5630	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	1,5698	30	49,28	48,45	III	75
2-Метил-4-фенилпентадиен-2,3	—	76—77	7	0,9302	20	1,5400	20	53,89	53,08	III	35
3-Метил-5-фенилгексадиен-3,4	—	106—108	20	0,9238	20	1,5470	20	58,74	57,70	III	35
1,1-Дифенилаллен	—	94—95	7	—	—	1,5436	20	—	—	V	27
1,3-Дифенилаллен	49—51	80	0,1	—	—	1,6301	20	—	—	VII	36
2,2,3-Триметил-5-фенилгексадиен-3,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,4-Дифенилбутадиен-1,2	—	118—119	10	0,9101	20	1,5335	20	68,25	66,93	III	35
3-Метил-1,1-дифенилбутадиен-2,3	—	135—143	760	—	—	—	—	—	—	V	77
Трифенилаллен	135	140—150	18	—	—	—	—	—	—	I	122
1-(<i>p</i> -бифенил)-3-фенилаллен	94,6—95,5	—	—	—	—	—	—	—	—	I	78
Тетрафенилаллен	165	—	—	—	—	—	—	—	—	VII	36
2,2,6,6-Тетраметил-3-фенилгептадиен-3,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I	40,79
4,4-Диметил-1,1-дифенилпентадиен-1,2	25—26	78—80	1	0,8808	20	1,5039	20	76,63	76,17	II	80
		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-дигалогенциклопропаны, 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 смещены на $30\text{--}40 \text{ \AA}$ в длинноволновую область и появляется еще третья полоса в области 2000 \AA ⁸⁷. Для электронного и электронно-вибрационного спектров алленов выведены правила отбора ⁸⁸.

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 см^{-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 ацетиленов ^{89–96}.

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

Деформационным $C-H$ -колебаниям конечной алленовой группировки в ИК-спектрах отвечает интенсивная полоса в области 850 см^{-1} . Аналогичная по происхождению полоса в спектрах симметричнодвузамещенных алленов появляется в области 870 см^{-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 см^{-1} , которые предлагается использовать для аналитических целей ^{89, 97–99}.

Спектры ядерного магнитного резонанса. Химический сдвиг группировки $CN_2=$ в спектре аллена находится в области более высокого

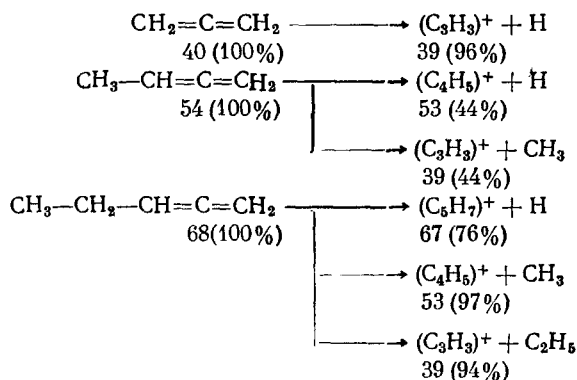
поля, чем в спектрах алкенов¹⁰⁰. Весьма характерно для алленовых соединений существование 1,4-спин-спинового взаимодействия через алленовую систему со значением констант до 7 гц^{101, 102}. Это подтверждает *sp*-гибридизацию орбит центрального атома алленовой системы.

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}.

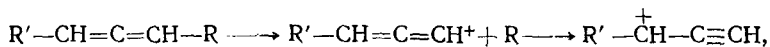
В масс-спектре метил- и этилалленов максимальный пик также отвечает молекулярным ионам и пик ионов $(C_3H_3)^+$ имеет высокую интенсивность. В случае метилаллена распад с отщеплением водорода или метила и образованием ионов $(C_4H_5)^+$ и $(C_3H_3)^+$ происходит со значительно меньшей и примерно равной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

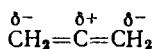
Если у алленовой системы находится третичный бутильный радикал, то основным направлением диссоциативной ионизации становится распад с образованием ионов $(C_4H_9)^+$ и $(M-C_4H_9)^+$.

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 проявляет 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 подистоводородной 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 была 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

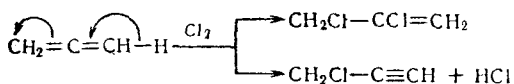
скоростью до поглощения половины теоретического количества водорода, после чего присоединение водорода происходит очень медленно¹¹⁴. Конечные продукты восстановления — предельные углеводороды. Скорость гидрирования зависит от строения углеводородов: для углеводородов с изостроением характерно более быстрое 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 KBr 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-дибромбутен-1, легко изомеризующийся уже при комнатной температуре в 1,2-дибромбутен-2¹¹⁷. При полном бромировании был получен 1,2,2,3-тетрабромбутан³³.

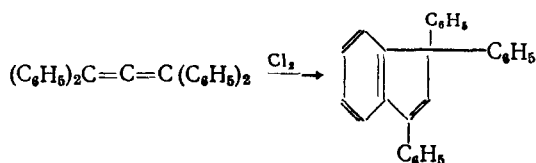
Бромирование этил- и пропиалленов также идет по замещенной двойной связи с образованием соответственно 2,3-дибромпентена-1 и 2,3-дибромгексена-1, а затем тетрабромидов^{67, 117, 118}. Несимметричный диметилаллен при бромировании дает 3,4-дибром-2-метилбутен-1, способный к аллильной перегруппировке в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

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

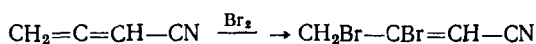
Симметрично двузамещенные аллены присоединяют бром преимущественно по более удаленной от конца молекулы связи. При бромировании симметричного диметилаллена получен 3,4-дибромпентен-2⁷⁶.

* 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, триметилфенилаллена, метилдифенилаллена были получены тетрабромиды^{113, 121, 122}. Трифенилаллен с трудом присоединяет бром⁷⁸, а при действии галогенов на тетрафенилаллены происходит образование инденов¹¹²:



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.

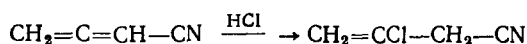
Аналогично присоединяет хлористый водород метилаллен (с образованием 2-хлорбутена-2 и 2,2-дихлорбутена)¹²⁵ и пропиаллен (с образованием 2-хлоргексена-2 и 2,2-дихлоргексана) в присутствии $BiCl_3$ ¹⁷.

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-дибромпентан^{67, 127}, пропиаллен — 2-бромгексен-2 и соответствующий дигидробромид¹¹⁸, несимметричные диметил-, диэтил- и триметилаллены дают в зависимости от условий один или оба гидробромиды, связанные между собою аллильной перегруппировкой



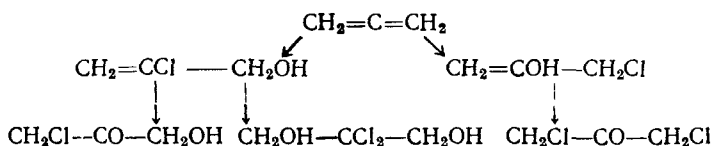
и далее дигидробромиды с атомами брома в 1,3-положении^{118, 128, 129}. Последние часто используются для синтеза циклопропановых углеводородов¹³⁰.

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.

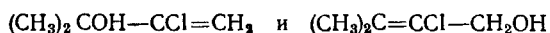
Симметрично двузамещенные аллены присоединяют HCl и HBr с образованием смеси гидробромидов с фиксацией водорода как у крайних, так и у среднего атомов углерода алленовой системы¹¹⁸.

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



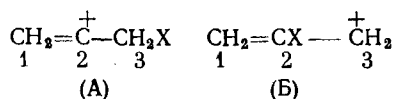
Присоединение хлорноватистой кислоты к несимметричному диметилаллену проходило еще более сложно с образованием смеси продуктов, из которой был выделен в наибольшем количестве хлоркетоспирт (1-хлор-3-метилбутанол-3-он-2), дихлоркетон (1,3-дихлор-4-метилбутанон-2) и дихлоргликоль (2,2-дихлор-3-метилбутандиол-1,3)¹³¹. 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.

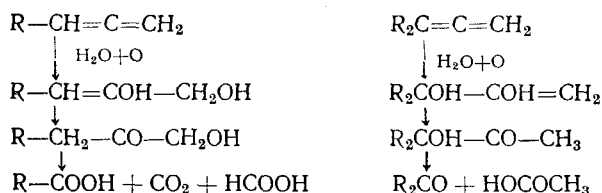
Присоединение к аллену электрофильных реагентов может сопровождаться образованием в переходном состоянии двух типов ионов:



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 C₃ вокруг оси C₂—C₃, что требует затраты энергии. Ион А стабилизируется за счет гиперконъюгации. Следовательно, ион Б не всегда является более устойчивым, чем ион А, и в

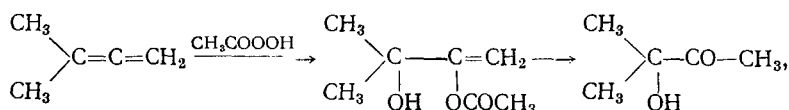
судить, по какой из двойных связей происходило в первую очередь присоединение элементов перекиси водорода.

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 (диметиаллен) окислению подвергается двойная связь при наиболее замещенном С-атоме, так как в качестве продукта реакции образуется уксусная кислота^{14, 140}. В случае триметиаллена продукты окисления отвечают обоим возможным способам окисления¹⁴⁰

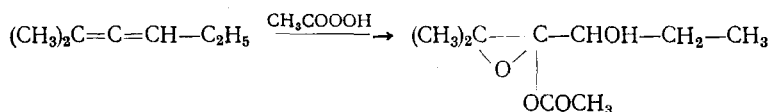


б. *Действие озона.* Озонирование алленов также исследовали только с целью доказательства их строения. Образование моноозонидов ни в одном случае не отмечалось и, следовательно, сделать выводы о направлении присоединения озона к алленам — невозможно^{33, 121, 140}.

в. *Действие гидроперекисей.* Гидроперекиси либо присоединяются по месту более замещенной двойной связи, как это, например, имело место в реакции несимм. диметиаллена 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 ацетоксидов строго не доказано¹⁴².

д. *Присоединение элементов перекиси водорода к этилаллену* при действии на него водного раствора перхлората серебра в присутствии четырехокси 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 магнием бромметилом 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.

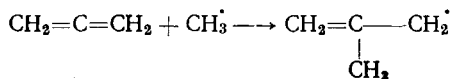
Таким образом, направление присоединения алкилдихлорсиланов к алленам оказалось противоположным направлению присоединения к ним воды и галогеноводородов. Полученные результаты лучше всего объясняются радикальным механизмом этой реакции.

Присоединение азотистого ангидрида. С азотистым ангидридом аллен дает псевдонитрозит¹⁴⁵.

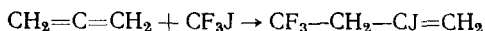
2. Реакции присоединения с удлинением углеродной цепи

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.



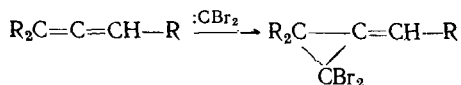
Трифторметильный радикал, обладающий электрофильным характером, присоединяется к аллену только к крайним углеродным атомам. Так, из аллена и CF_3J по радикальной реакции был получен 1,1,1-трифторметил-3-иодпропен¹⁴⁷:



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 метиленициклопропан и метилаллен¹⁴⁸.

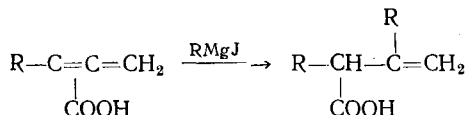
Недавно было показано, что дибромкарбен присоединяется к алленовым углеводородам по наиболее замещенной двойной связи^{149, 150}



Эта реакция открыла новый путь синтеза производных метиленициклопропана, которые с трудом получают другими методами.

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

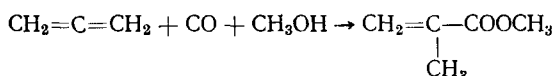
алленовым кислотам происходит по замещенной карбоксилем двойной связи^{151, 152}:



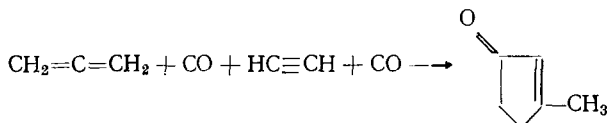
Как диенофилы эти кислоты не реагируют: происходит полимеризация¹⁵³.

Карбонилирование. Аллен, подобно ацетилену, присоединяет окись углерода в присутствии металлов, способных образовывать карбонилы (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



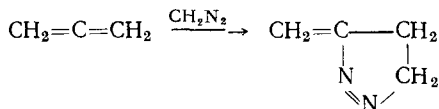
Из ацетилена, окиси углерода и аллена был получен 3-метилциклопентен-2-он:



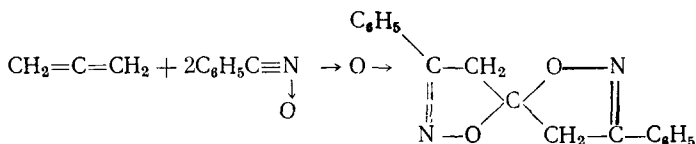
Алленовые углеводороды, имеющие водородный атом в α -положении к кумулированным связям (аллен, бутилаллен и др.), способны реагировать при комнатной температуре с карбонилем кобальта с выделением окиси углерода и образованием металлоорганических комплексов, вызывающих полимеризацию исходного углеводорода¹⁵⁵.

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 метиленапиразолин, однако положение заместителя точно не установлено¹⁵⁷:



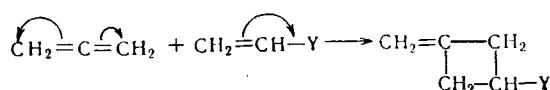
Окись бензонитрила присоединяется по обоим двойным связям молекулы аллена с образованием 3,3'-дифенил-5,5'-спиро-2,2'-диизоксалидина¹⁵⁸:



3. «Еновый» и диеновый синтез

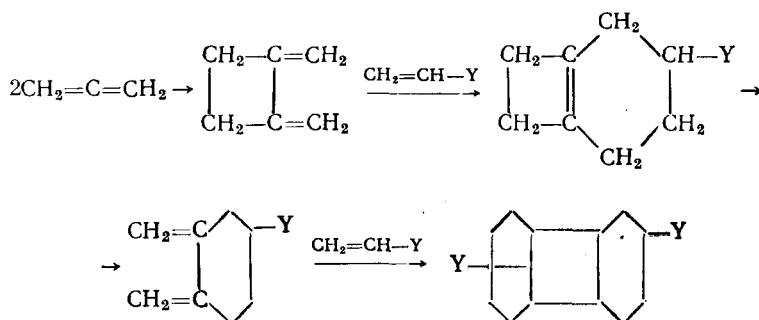
Алленовые углеводороды вступают в реакцию диенового синтеза как диены и диенофилы.

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:

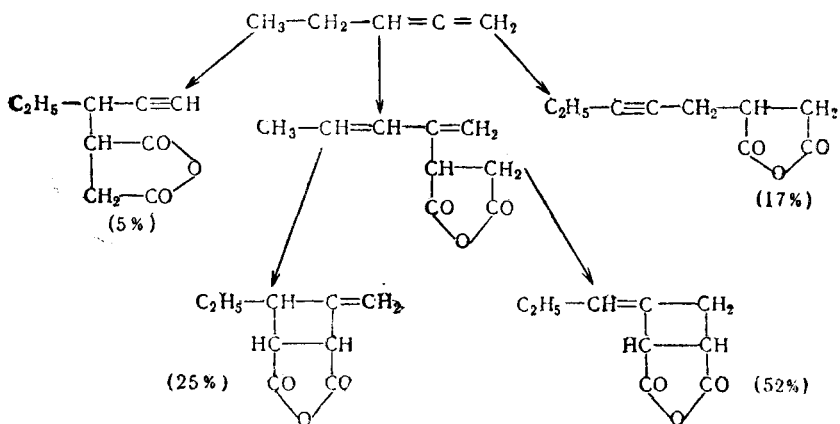


В качестве побочных продуктов при этом образуются производные окталина и ацетиленовые соединения.

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



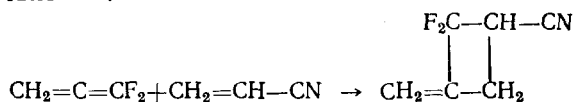
Образование ацетиленовых соединений указывает на своеобразный механизм конденсации алленов с диенофилами. По-видимому, реакция проходит по схеме не «диенового», а «енового» синтеза. Так, например, при конденсации этилаллена с малеиновым ангидридом получены продукты, отвечающие всем трем возможным направлениям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



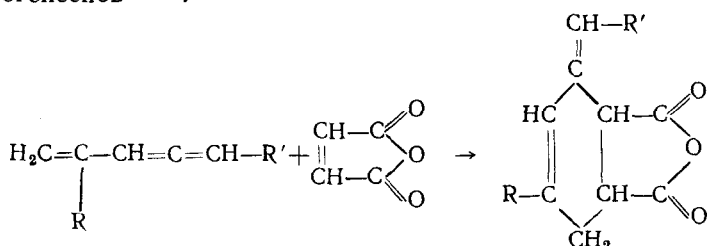
Присоединение малеинового ангидрида происходит по обеим двойным связям, однако крайняя двойная связь более чем в два раза активнее средней.

С тетрафторэтиленом аллен дает метилентетрафторциклобутан и спиротетрафторциклобутан¹⁶².

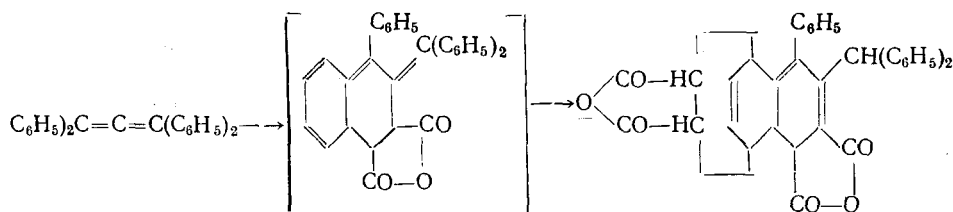
Дифтораллен конденсируется с диенофилами по замещенной фтором двойной связи¹⁶³:



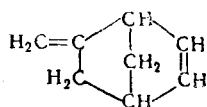
Винилаллен и его гомологи конденсируются с малеиновым ангидридом по 1,3-сопряженной системе с образованием замещенных метиленициклогексенов^{20, 74}:



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

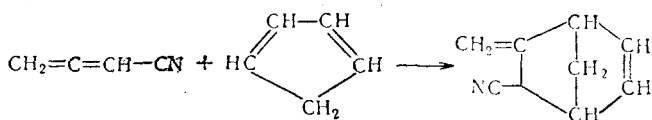


В качестве «диенофилов» аллены реагируют с 1,3-диеновыми углеводородами, образуя, например, с цикlopentadiеном аддукт¹⁶⁵:



наряду с продуктами дальнейшего присоединения цикlopentadiена к изображенному выше веществу и производными нафталина и антрацена.

Алленовые нитрилы конденсируются с цикlopentadiеном 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.

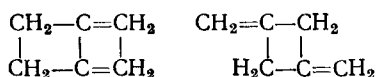
Основные закономерности термической полимеризации алленов были установлены Лебедевым на примере аллена, симм. и несимм. диметилалленов и триметилаллена¹⁶⁶.

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 гексамера 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.

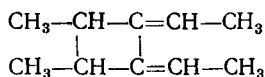
Для аллена выделены ди-, три-, тетра-, пента- и гексамеры. Димеры представляют собой смесь двух веществ с преобладанием первого^{168, 169}:



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

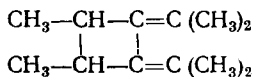
Метилаллен при 500—550° дает преимущественно смесь димеров, наряду с газообразными углеводородами (метан, этан, этилен, пропилен, аллен, метилацетилен)¹⁷⁰.

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:

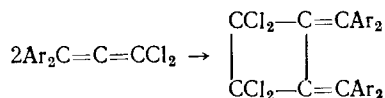


Аллены с семи- и восьмичленными циклами способны полимеризоваться с образованием димеров под влиянием щелочи²⁶.

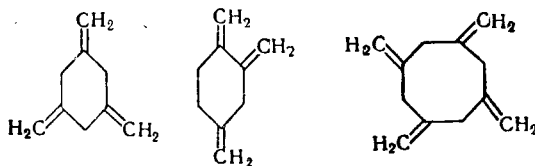
Фторированные аллены дают димеры также с циклобутановым кольцом. Из тетрафтораллена получен 1,2-дифторметилентетрафторциклобутан¹⁷², а из 1,1-дифтораллена — 1-метилен-2-дифторметиленидифторциклобутан¹⁶³:



Дигалогендиариаллены образуют четырехчленные кольца за счет галогензамещенных связей ¹⁷³

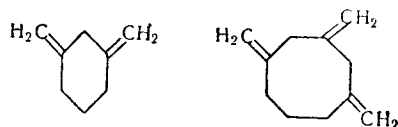


Недавно был открыт новый тип циклополимеризации аллена в присутствии комплексных соединений никеля с образованием полимеров с шестичленным и восьмичленным циклами ¹⁷⁴:



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 аллена ¹⁷⁴:



Исследована также фотополимеризация аллена ¹⁷⁵ и при воздействии радона ¹⁷⁶.

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 двухзамещенные 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 (фторидин, 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 температуры ³⁴.

Превращение алленов в двухзамещенные 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. Celmer, 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. Crouch, Am. пат. 2559947; C. A., **45**, 9300 (1951).
7. F. D. March, Am. пат. 2628221; C. A., **47**, 5726 (1953).
8. D. D. Coffman, J. T. Maupard, Am. пат. 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 Гири др., Химия и хим. пром. (Корея), **1**, 337 (1957).
16. W. J. Bailey, Ch. R. Pfeiffer, J. Org. Chem., **20**, 95 (1955).
17. G. F. Hennion, 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. Jones, H. H. Lee, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., **1960**, 341.
21. M. Gaudemar, C. r., **132**, 1945 (1951); **243**, 1216 (1956); Ann. chim., **1**, 161 (1956).
22. T. Ando, N. Tociura, Bull. Chem. Res. Inst. Non-Aqueous Solut., Tohoku Univ., **6**, 41 (1956).
23. J. Pasternack, C. r., **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. Skatteböl, 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. Высш. 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. Подлорина, 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. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., **65**, 486 (1943).
39. Ю. И. Херузе, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 2559 (1961).
40. W. Tadros, A. B. Sekla, A. A. Helmy, 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. Manaresi, 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, *Naturwis.*, **44**, 536 (1957).
63. Г. В. 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. Пансевич-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. Dessy, Там же, **78**, 1221 (1956).
71. А. А. Петров, В. А. Кормер, И. А. Маретина, ЖОХ, **33**, 413 (1963).
72. G. Peiffer, *Bull. Soc. Chim.*, **1962**, 776.
73. А. А. Петров, В. А. Кормер, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, **31**, 1518 (1961).
74. А. В. Федорова, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 3537 (1962).
75. W. H. Carother, 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. Meyer, 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. Benko, *Acta Chim. Acad. Sci. Hyng.*, **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. Ковнер, Ж. эксперим. 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. Свєрдлов, 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. McCartney, D. H. Rank, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3150 (1947).
98. Я. М. Слободин, Сб. статей по общей химии II, 841 (1953).
99. L. Piaux, M. Gaudemard др. С. г., **240**, 2328 (1955); *Bull. Soc. Chem. France*, **1956**, 794.
100. E. B. Whiple, 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. Defloze, 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, ЖОХ, **30**, 2977 (1960).
109. А. А. Полякова, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, ЖОХ, **33**, 2518 (1963).
110. G. C. Bond, J. Sheridan, Trans. Faraday Soc., **48**, 658 (1952).
111. Б. К. Мережковский, ЖРХО, **45**, 1954 (1913).
112. D. Vorlander и др., Ber., **39**, 1030 (1906); **56**, 1124 (1923).
113. A. Klages, Ber., **37**, 2304 (1904).
114. X. В. Бальян, А. А. Петров, В. А. Кормер, Н. А. Боровикова, ЖОХ, **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. Lespieau, Wiemann, Bull. Soc. Chim. France (4), **45**, 632 (1929).
118. А. В. Федорова, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 3510 (1961); **33**, 3575 (1963).
119. В. И. Пансевич-Коледа, ЖОХ, **21**, 498 (1951).
120. А. Е. Фаворский, К. И. Дебу, ЖРХО, **31**, 672 (1899).
121. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, **8**, 1029 (1938).
122. M. J. Verberianu, C. **1913**, II, 766.
123. P. Kurtz, H. Gold, H. Diselnkötter, Lieb. Ann., **624**, 1 (1959).
124. P. R. Austin, Ам. пат. 2585529; С. А., **46**, 3799 (1952).
125. T. L. Jacobs, R. N. Jonson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6397 (1960).
126. И. Л. Кондаков, ЖРХО, **21**, 36 (1889).
127. M. Bouis, Ch. Mougeu, С. г., **184**, 1563 (1927).
128. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **27**, 387 (1895); **28**, 314 (1896).
129. В. А. Мокиевский, ЖРХО, **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, ЖРХО, **35**, 854 (1903); **36**, 1184 (1904).
132. А. А. Альбицкий, ЖРХО, **19**, 364 (1887).
133. А. В. Федорова, А. А. Петров, ЖОХ, **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, ЖРХО, **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. La Forge, 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. Демьянов, А. А. Иванов, ДАН, **1**, 318 (1934).
146. A. Rajbenbach, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., **A251**, 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, С. г., **254**, 3371 (1962).
151. J. H. Wotiz, H. E. Merrill, J. Am. Chem. Soc., **80**, 866 (1958).
152. J. H. Wotiz, J. S. Mattheys, 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, ЖОХ, **16**, 1699 (1946).
157. И. А. Дьяконов, ЖОХ, **15**, 473 (1945).
158. G. Stagno, d'Alcontres, G. LoVechio, Gazz. Chim. Ital., **90**, 1241 (1960).
159. K. Alder, O. Ackermann, Ber., **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, Ber., **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. Гапон, *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. Meinert, Там же, **53**, 289 (1931).
171. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 259.
172. Th. L. Jacobs, R. S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 606 (1959).
173. A. Roeding, H. Niedenbrück, *Ber.*, **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. Devaprabhakara, P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 648 (1963).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета