

УДК 547.315.1 + 547.315.2

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ЕНАЛЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*И. З. Эгенбург*

Обобщены методы синтеза сопряженных еналленовых углеводородов, рассмотрены их физические и химические свойства.  
Библиография — 90 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	900
II. Методы синтеза . . . . .	904
III. Физические свойства . . . . .	914
IV. Химические свойства . . . . .	920

### I. ВВЕДЕНИЕ

Впервые еналленовые углеводороды, содержащие сопряженную с двойной связью алленовую группировку, получены (со строгим доказательством их строения) в 1958 г. В настоящее время информация, касающаяся способов получения и химического поведения этих соединений, ограничена. Однако имеющиеся данные указывают на то, что сопряженные еналлены являются интереснейшими объектами исследования. Необычная стереохимия алленовой группировки, особенно ярко проявляющаяся в еналленах, определяет способность только одной двойной связи этой группировки участвовать в сопряжении с  $\alpha$ -этиленовой связью, что обусловливает своеобразие физических и химических свойств этих углеводородов. Перспективность использования сопряженных еналленовых углеводородов в экспериментальной органической химии доказана синтезом на их основе малодоступных ароматических и метиленциклогексеновых соединений, сопряженных циклопентенопов, метиленциклобутеновых производных, алленовых спиртов, эпоксидов и др. Установлено, что еналленовая сопряженная система связей входит в состав некоторых природных антибиотиков, аттрактантов, пигментов водорослей, морских ежей, цветов и листьев многих растений. Алленовые соединения с  $\alpha$ -этиленовой связью продуцируются также многими видами грибов. Поскольку некоторые из этих соединений обнаруживают ярко выраженное antimикробное и фунгицидное действие, изучение строения и биогенеза природных еналленовых производных является важной практической задачей.

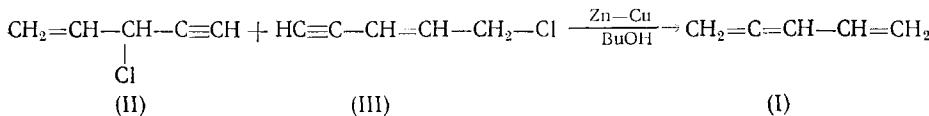
Развитие химии еналленовых углеводородов обязано главным образом разработке двух фундаментальных препаративных методов их синтеза: метода Петрова и Кормера и метода Бертрана. Следует ожидать, что дальнейшие исследования в области химии сопряженных еналленовых углеводородов приведут к разработке новых способов их получения и к широкому практическому применению этих углеводородов.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

### 1. Анионотропная перегруппировка ениновых и пропаргильных систем

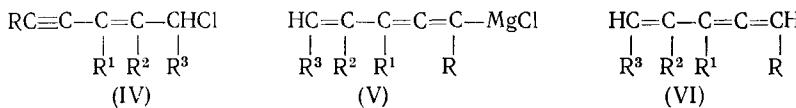
а) Восстановление ениновых галогенидов металлами.

Родоначальник класса сопряженных еналленовых углеводородов 1,2,4-пентатриен (I) впервые был получен по аналогии с<sup>1</sup> действием цинк-медной пары в бутаноле на смесь хлорпентенинов (II) и (III) — производных 1-пентен-4-ин-3-ола<sup>2</sup>; еналлен (I) 94%-ной степени чистоты был выделен с выходом 75%<sup>3</sup>.



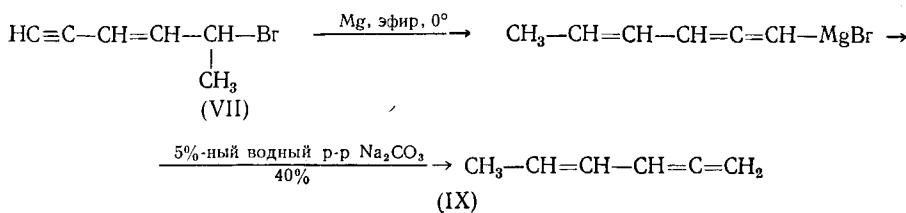
Использование в этих условиях *транс*-изомера хлорпентенина (III) дает возможность получить (I) со степенью чистоты 97% и выходом 70%.

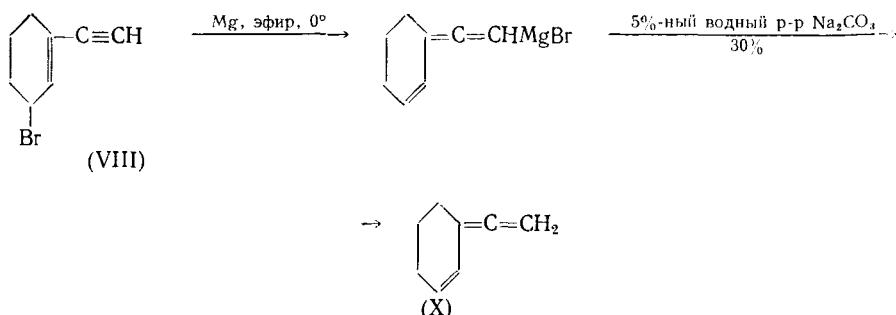
В процессе восстановления ениновых хлоридов цинк-медной парой, сопровождаемого анионотропной перегруппировкой, по-видимому, промежуточно образуется цинкорганическое соединение<sup>4</sup>. Это подтверждается экспериментально установленным фактом образования магний-органических соединений в реакции аналогов хлорпентенина (III) с магнием. Показано<sup>5, 6</sup>, что замещенные хлорпентенины (IV) в эфире при низкой температуре образуют с магнием производные (V), имеющие еналленовую структуру:



- а)  $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ; б)  $\text{R}=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ; в)  $\text{R}=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ ;  
г)  $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ ,  $\text{R}^3=\text{CH}_3$ ; д)  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ; е)  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{CH}_3$ ;  
ж)  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}^1+\text{R}^2=\text{тетраметилен}$ ,  $\text{R}^3=\text{CH}_3$ ; з)  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2+\text{R}^3=\text{тетраметилен}$ .

Установление этого факта открыло возможность использования указанной выше реакции для синтеза сопряженных еналленовых углеводородов. Так, первичные хлориды (IV, а—в, д) при обработке магнием и последующем гидролизе образующихся магнийорганических соединений (V) превращаются в соответствующие еналлены (VI, а—в, д) с удовлетворительным выходом (31—55%)<sup>5, 6</sup>. Вторичные хлоренины (IV, г, е—з) не реагируют с магнием ни в кипящем эфире, ни в ТГФ. Однако соответствующие бромиды легко образуют магний-органические соединения на холода в эфире, что показано синтезом из бромидов (VII) и (VIII) еналленовых углеводородов (IX) и (X).





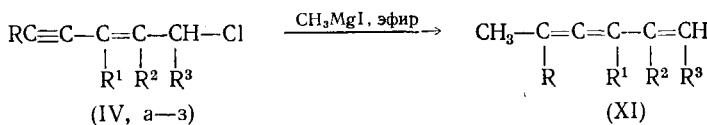
б) Взаимодействие пропаргильных галогенидов, ениновых галогенидов и эфиров с реактивами Гриньяра.

ТАБЛИЦА 1

Общий выход и состав углеводородной смеси, полученной при взаимодействии енинов (XII) с реактивами Гриньяра<sup>9</sup>

Ениновое производное (XII)			R <sup>2</sup> MgBr	Содержание в реакционной смеси, %			Общий выход (XIII) + (XIV) + (XV), %
R	R <sub>1</sub>	X	R <sup>2</sup>	(XIII)	(XIV)	(XV)	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61	35	4	57
CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57	48	5	77
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	38	6	77
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	54	36	10	46
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	14	0	62
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86	14	0	51
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81	19	0	49
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0	100	0	44
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0	100	0	40
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0	100	0	40
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77	23	0	66
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82	18	0	61
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66	34	0	49
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54	46	0	45
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30	70	0	38

Хлорпентенины (IV, а—з) превращаются в сопряженные еналлены (XI) с выходом 20—80% при обработке метилмагнийиодидом в кипящем \* эфире в течение 2—3 часов<sup>6, 7</sup>:



Еналлены (XI) выделены из реакционной смеси хроматографическими методами. Указанной обработкой хлоренина (IV, е) получен продукт

\* Некоторые хлориды реагируют при комнатной температуре.

прямого замещения в качестве основного продукта реакции. Установлено<sup>6</sup>, что сопряженные еналлены не могут быть получены из хлоренинов (IV, а-з) при использовании других реагентов Гриньяра.

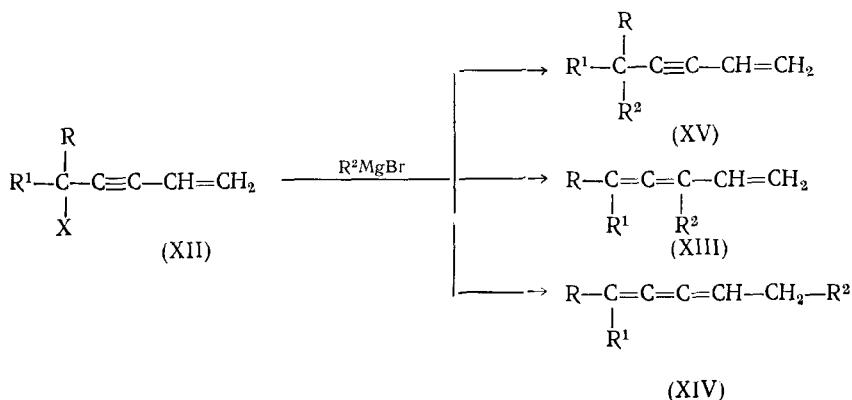
R	Содержание в реакционной смеси, %		Общий выход (XXI) + (XXII), %
	(XXI)	(XXII)	
CH <sub>3</sub>	94	6	42
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	20	60
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	90	10	52

Показано<sup>8</sup>, что третичные хлориды (XII)  $X=Cl$  с реагентом Гриня-яра образуют смесь еналленового (XIII) и кумулленового (XIV) углеводородов, получающихся из исходного соединения в результате реакции замещения и ацетилен-аллен-кумуленовой перегруппировки. Продукт реакции содержит некоторое количество епинового углеводорода (XV), являющегося результатом «нормального» замещения хлора в (XII):

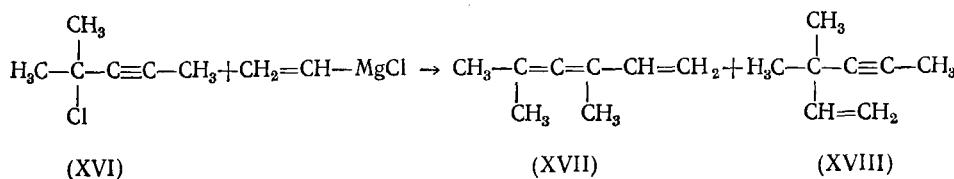
ТАБЛИЦА 2

Состав углеводородной смеси,  
полученной обработкой енинового  
ацетата (XX) диалкиллитийкупратами  
 $R_2CuLi^{14}$

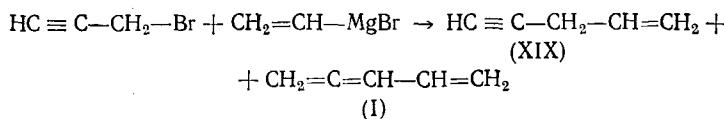
R	Содержание в реакционной смеси, %		Общий выход (XXI) + (XXII), %
	(XXI)	(XXII)	
CH <sub>3</sub>	94	6	42
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	20	60
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	90	10	52



Енин (XV) отсутствует в реакционной смеси, полученной аналогичной обработкой эфиров (XII),  $X=OAlk$ , и содержащей только (XIII) и (XIV)<sup>9</sup>. Общий выход и состав углеводородной смеси, образующейся в рассматриваемой реакции при различных  $X$ ,  $R$ ,  $R^1$  и  $R^2$ , представлены в табл. 1. При взаимодействии винилмагнийхлорида и 4-хлор-4-метил-2-пентина (XVI) получена смесь сопряженного еналлена (XVII) и енина (XVIII)<sup>10</sup>:



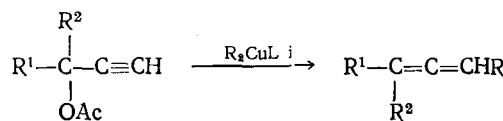
Винилмагнийбромид и пропаргилбромид образуют смесь (2 : 3) 1-пентен-4-ина (XIX) и 1,2,4-пентатриена (I) <sup>11</sup>:



Последующей изомеризацией смеси углеводородов (XIX) и (I) по Бертрану <sup>12</sup> действием NaOH в метаноле получен индивидуальный еналлен (I). Последний может быть выделен также удалением из реакционной смеси енина (XIX) действием спиртового раствора нитрата серебра.

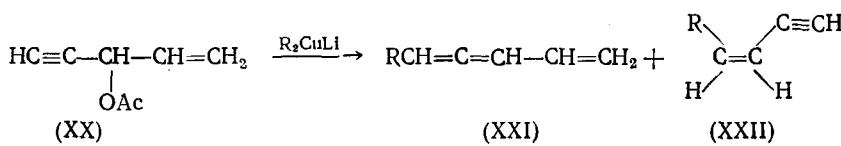
в) Восстановление ениновых ацетатов диалкиллитийкупратами.

Пропаргилацетаты при обработке диалкиллитийкупратами с хорошим выходом образуют алкилаллены <sup>13</sup>:

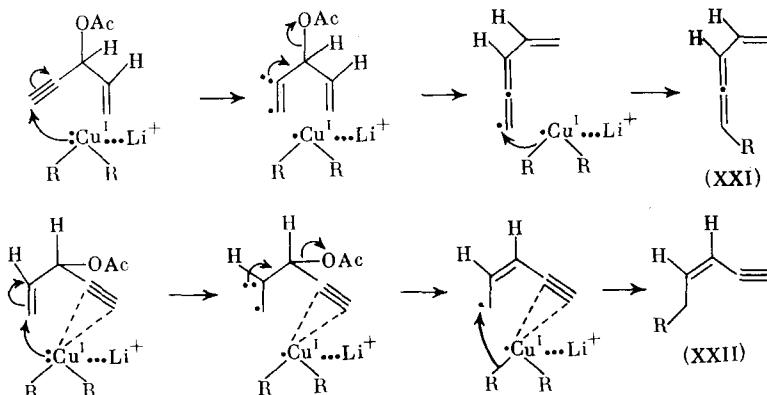


Установлено <sup>14</sup>, что эта реакция может быть распространена на синтез сопряженных еналленов, если в качестве исходных соединений использовать ацетаты ениновой структуры.

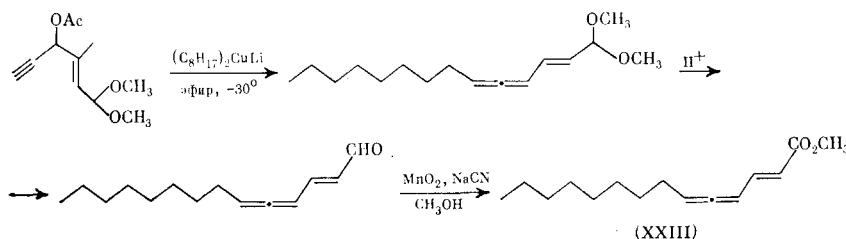
Так, 3-ацетил-1-пентен-4-ин (XX) с R<sub>2</sub>CuLi в эфире (−20°–−30°) образует сопряженный еналлен (XXI) наряду с сопряженным енином (XXII) (см. табл. 2):



Из данных табл. 2 следует, что основной продукт реакции — еналленовый углеводород (XXI), образование которого является, как полагают <sup>14</sup>, результатом присоединения диалкиллитийкупрата к тройной связи исходного ацетата (XX), в то время как образование енина (XXII) — результат присоединения реагента к двойной связи:



Этим методом синтезирован эфир (XXIII), являющийся аттрактантом для насекомых и представляющий в связи с этим значительный интерес<sup>14</sup>:

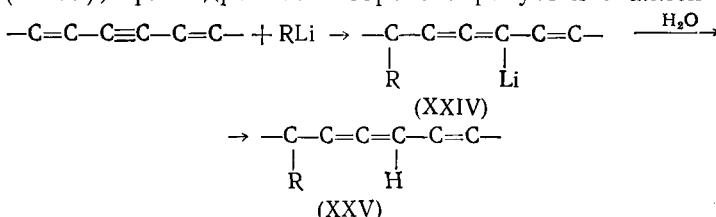


## 2. Реакции 1,4-присоединения к ениновым и диениновым системам

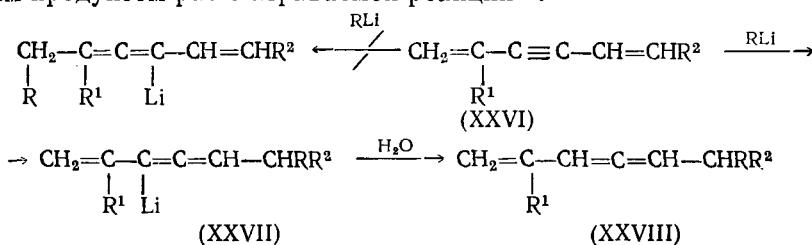
а) Присоединение литий-, кальций- и барийорганических соединений к сопряженным диениновым углеводородам.

Петровым и Кормером разработан широко используемый промышленный метод синтеза еналленов обработкой сопряженных диениновых углеводородов литийалкилом в эфире при низкой температуре<sup>15-19</sup>. При этом установлено следующее.

1) Реагент  $RLi$  присоединяется в 1,4-положение енинового фрагмента сопряженной диениновой системы с образованием литийсодержащего аддукта (XXIV), при гидролизе которого образуется еналлен (XXV):



2) 1,4-Присоединение литийалкила, приводящее к образованию алленовой системы, происходит только к ениновым фрагментам, содержащим незамещенную винильную группу. Так, диенин (XXVI),  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=H$  образует с литийалкилом исключительно литийпроизводное (XXVII) — продукт присоединения реагента по «винилацетиленовому», а не по «изопропенилацетиленовому» фрагменту диениновой системы, вследствие чего еналленовый углеводород (XXVIII) является единственным продуктом рассматриваемой реакции<sup>16</sup>:

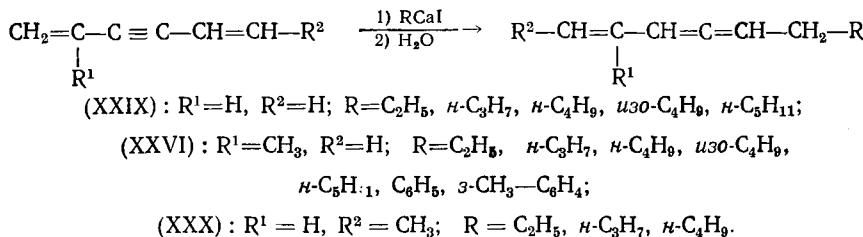


3) Алкильный радикал реагента всегда присоединяется к концевому атому незамещенной винильной группы.

Приведенные выше общие закономерности присоединения литий-органических реагентов к сопряженным диениновым углеводородам могут быть объяснены с позиций координационного механизма реакции<sup>19</sup>. Эти же закономерности соблюдаются<sup>20</sup> при взаимодействии арил- и нафтиллития с диениновым углеводородом (XXVI),  $R^1=CH_3$ ,

$R^2=H$ . Вследствие этого еналленовый углеводород (XXVIII),  $R=C_6H_5$ ,  $2-CH_3-C_6H_4$ ,  $3-CH_3-C_6H_4$ ,  $\alpha$ -нафтил является единственным продуктом указанного взаимодействия.

Сопряженные еналленовые углеводороды могут быть получены также в результате реакций диениновых углеводородов (XXIX)<sup>21</sup>, (XXVI)<sup>22</sup> и (XXX)<sup>23</sup> с алкил- и арилкальцийиодидами:



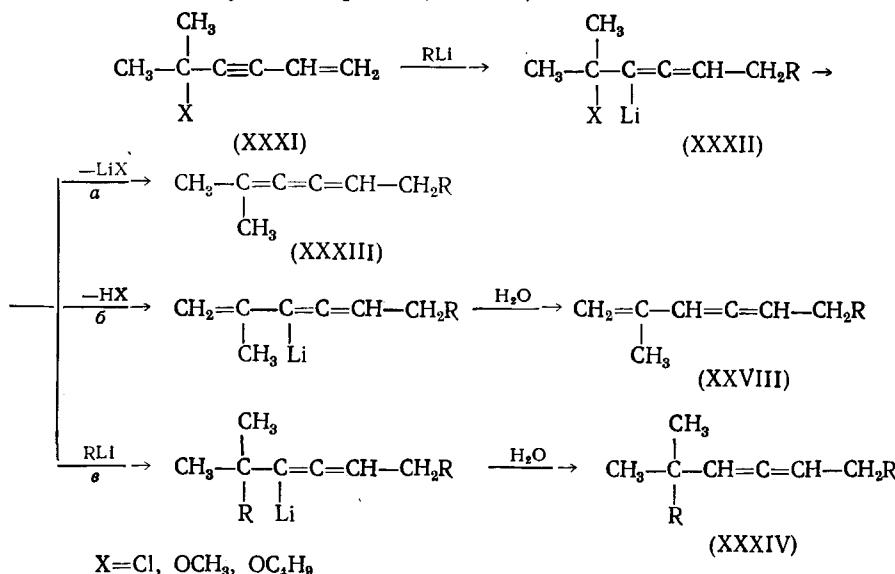
Рассматриваемый процесс, протекающий при комнатной температуре за несколько минут, осложняется однако конкурирующей реакцией типа реакции Вюрца. Выход еналленов в этом случае не превышает 30%.

Диэтилкальций<sup>24</sup> и диэтилбарий<sup>25</sup> присоединяются к указанным диенинам аналогично. Деметаллированием образующихся аддуктов получают сопряженные еналлены с выходом 25—30%. В то же время использование литийорганических реагентов в реакции с диенинами (метод Петрова и Кормера<sup>15-19</sup>) дает возможность получать сопряженные еналлены с выходом 70—80%.

Имеются однако некоторые ограничения, налагаемые самой сущностью этого метода, позволяющего синтезировать только дизамещенные еналленовые углеводороды с числом атомов углерода в цепи не менее восьми\*.

б) Взаимодействие литийорганических соединений с третичными ениновыми галогенидами и эфирами.

Третичные эфиры и хлориды общей формулы (XXXI) при обработке литийалкилами образуют наряду с кумуленами и алленами сопряженные еналленовые углеводороды (XXVIII)<sup>19, 26</sup>:



\* Метиллитий не присоединяется к сопряженным диенинам<sup>19</sup>.

Первая стадия процесса заключается в 1,4-присоединении литийалкила по сопряженной ениновой системе соединения (XXXI) с образованием литийаллена (XXXII). Дальнейшее превращение последнего приводит к образованию углеводородов (XXXIII) (путь а), (XXVIII) (путь б) или (XXXIV) (путь в).

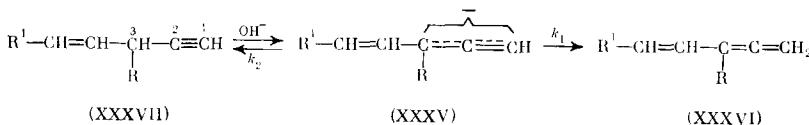
На примере взаимодействия енинового эфира (XXXI),  $X=OCH_3$ , с литийорганическими реагентами установлена зависимость выхода сопряженного еналлена (XXVIII) от различных факторов, важнейшими из которых являются: полярность растворителя, природа радикала литийалкила и температура проведения процесса. Показано, что высокая полярность среды приводит к преимущественному образованию еналлена (XXVIII), поскольку способствует более легкому разрыву связи  $C-O$  эфира. Так, указанный эфир с *n*-бутиллитием в ТГФ при  $-60^\circ$  образует еналленовый углеводород (XXVIII) с небольшой примесью кумуленов (XXXIII), а в изопентане — исключительно этот кумулен. Образование кумуленов (XXXIII) полностью подавляется при повышении температуры до  $0 \div +30^\circ$ . Продуктами реакции в этом случае являются еналлен (XXVIII) (выход 60%) и углеводород (XXXIV). Более высокие выходы углеводорода (XXVIII) при проведении реакции в эфире при  $-60^\circ$  достигаются путем использования литийалкилов, содержащих не первичные, а вторичные или третичные радикалы.

Влияние прочности связи  $C-O$  на выход еналлена (XXVIII) в реакции третичных ениновых эфиров с литийалкилами выявляется при сопоставлении продуктов взаимодействия *n*-бутиллития с метокси- и бутоксипроизводными гексенина (XXXI),  $X=OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ . Большая прочность связи  $C-O$  в последнем из указанных эфиров приводит к тому, что при внутримолекулярном превращении аддукта (XXXII) процесс отщепления бутилата лития преобладает над процессом отщепления бутилового спирта. При этом преимущественно образуется кумулен (XXXIII).

Хлорид (XXXI), ( $X=Cl$ ) в реакции с этиллитием и *n*-бутиллитием (эфир,  $-30 \div -40^\circ$ ), образует смесь еналлена ((XXVIII), выход 10—15%) и кумуленов (XXXIII (выход 20—30%).

### 3. Прототропная перегруппировка несопряженных ениновых углеводородов (1-ен-4-инов)

Берtran с сотр. разработали препаративный метод синтеза сопряженных еналленовых углеводородов прототропной перегруппировкой 1-ен-4-инов<sup>12, 27, 28</sup>. Перегруппировка катализируется основанием, атакующим активную метиленовую группу енина с образованием амбидентного карбаниона (XXXV). Стабилизация последнего присоединением протона к атомам C(1) или к C(3) приводит к еналлену (XXXVI) или исходному ению (XXXVII) соответственно:



а)  $R=R^1=H$ ; б)  $R=H$ ,  $R^1=CH_3$ ; в)  $R=H$ ,  $R^1=n-C_3H_7$ ;

г)  $R=CH_3$ ,  $R^1=H$ ; д)  $R=CH_3$ ,  $R^1=CH_3$ ; е)  $R=H$ ,  $R^1=C_2H_5$ ;

ж)  $R=n-C_3H_7$ ,  $R^1=H$ .

Предложенный механизм перегруппировки<sup>28</sup> полностью подтвержден<sup>29-31</sup> при исследовании кинетики и установлении термодинамических параметров процесса с участием различно замещенных ениновых углеводородов (XXXVII, а—д). Установлено, что скорость превращения карбаниона (XXXV) в еналлен (XXXVI) во много раз превышает скорость превращения его в исходный енин (XXXVII), т. е. что  $k_1 \gg k_2$ . Применение метода УФ-спектроскопии в сочетании с ГЖХ позволило контролировать содержание в реакционной смеси как исходного енинового, так и образующегося еналленового углеводородов и установить, что скорость этой реакции может быть описана уравнением второго порядка:

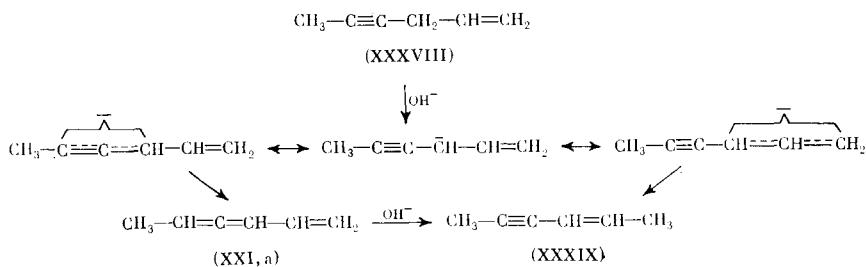
$$v = k [\text{OH}^-] \cdot [1\text{-ен-4-ин}]$$

В соответствии с предложенным механизмом значения энергии активации  $E^\ddagger$  и энタルпии активации  $\Delta H^\ddagger$  изомеризационного превращения енинов (XXXVII, г) и (XXXVII, д), содержащих алкильный заместитель при атоме С(3), значительно выше, чем у соединений (XXXVII, а—в).

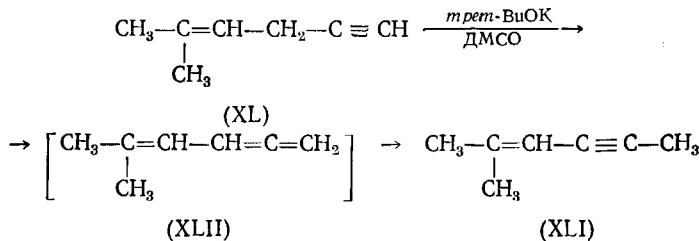
Во всех изученных случаях энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  отрицательна вследствие ограничения в переходном состоянии свободного вращения вокруг связи С(2)—С(3), вызванного изменением гибридизации атома С(3). Последнее способствует некоторому удалению заместителей при С(3) друг от друга за счет увеличения валентного угла, обусловливая более высокие значения  $\Delta S^\ddagger$  изомеризации енинов (XXXVII, г) и (XXXVII, д) по сравнению с незамещенными при С(3) углеводородами ( $\Delta S^\ddagger = -5,1$  э. е. для процесса (XXXVII, г)  $\rightarrow$  (XXXVI, г) и  $-45,6$  э. е. для (XXXVII, а)  $\rightarrow$  (XXXVI, а)). Переход атома С(3) из  $sp^3$ - в  $sp^2$ -состояние при образовании карбаниона (XXXV) значительно уменьшает стерическое взаимодействие метильной и этинильной групп *цис*-изомера енина (XXXVII, б), вследствие чего скорость изомеризации последнего в еналленовый углеводород втрое превышает скорость изомеризации *транс*-изомера ( $\Delta S^\ddagger_{\text{цис}} > \Delta S^\ddagger_{\text{транс}}$ ).

Промежуточное образование карбаниона (XXXV) объясняет стереоспецифичность прототропной перегруппировки 1-ен-4-инов, в ходе которой конфигурация двойной связи сохраняется. На большом числе объектов установлено, что указанная перегруппировка гладко протекает при кипячении 1-ен-4-инов в течение 3—4 часов с 5%-ным метанольным раствором NaOH, в результате чего образуются еналлены высокой степени чистоты<sup>27, 30</sup>.

В противоположность этому, прототропная перегруппировка 1-гексен-4-ина (XXXVIII), проведенная в тех же условиях, приводит к образованию смеси еналленового (XXI, а) и сопряженного енинового (XXXIX) углеводородов, причем последний является основным продуктом реакции<sup>32</sup>. При 112° углеводород (XXXVIII) количественно превращается в енин (XXXIX). Изучение хода процесса во времени показало, что и в этом случае реакция протекает с участием еналлена (XXI, а), быстро изомеризующегося при данной температуре в енин (XXXIX). Доказано, что еналлен не является необходимым предшественником последнего и что непосредственная изомеризация исходного гексенина в енин (XXXIX) также имеет место. Таким образом, рассматриваемая реакция протекает как параллельно-последовательный процесс в соответствии со схемой:

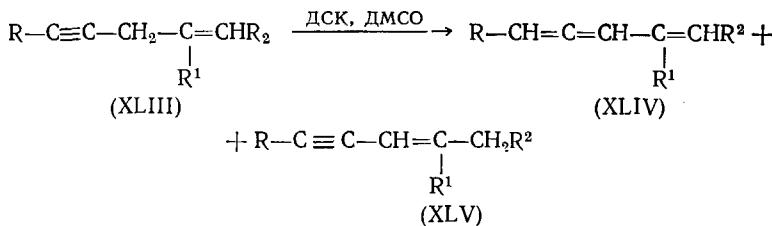


При обработке 2-метил-2-гексен-5-ина (XL) *трет*-ВиОК в ДМСО сопряженный енин (XLI) является единственным продуктом реакции<sup>33</sup>. Полагают<sup>33</sup>, что промежуточно образуется еналлен (XLII), превращающийся в условиях эксперимента в енин (XLI) по классической схеме аллен-ацетиленовой перегруппировки Фаворского:



Неустойчивый еналлен (XLII) может быть получен<sup>33</sup> при проведении реакции в условиях, предложенных Бертраном.

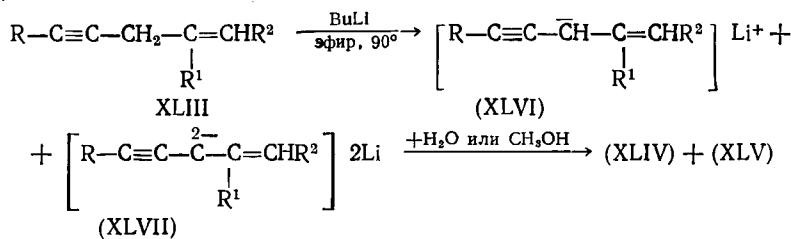
Изучена<sup>34</sup> протекающая мгновенно изомеризация 1-ен-4-инов (XLIII) в ДМСО, катализируемая диметилсульфинилкарбанионом (ДСК). Установлено, что сопряженные еналлены (XLIV) могут быть получены только при использовании 1-ен-4-инов, содержащих симметрично замещенную двойную связь (XLIII, в, г). Изомеризацией енинов с концевой C=C-связью (XLIII, а, б, д, е, ж) в тех же условиях получают сопряженные енины (XLV) в результате последующего протропного превращения образующихся еналленов:



a)  $R=C_6H_5$ ,  $R^1=R^2=H$ ; 6)  $R=C_6H_5$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=H$ ; в)  $R=C_6H_5$ ,  $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ; г)  $R=R^2=C_6H_5$ ,  $R^1=H$ ; д)  $R=mpem-C_4H_9$ ,  $R^1=R^2=H$ ; е)  $R=mpem-C_4H_9$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=H$ ; ж)  $R=\kappa-C_6H_{13}$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=H$

Клейн и Бреннер описали<sup>34-36</sup> металлизацию 1-ен-4-инов (XLIII) бутиллитием в эфире при  $-90^{\circ}$ , приводящее к промежуточному образованию моно- и дилитийпроизводных (XLVI и XLVII). Протонированием последних получают смесь сопряженных еналленов (XLIV), енинов

(XLV) и исходных соединений<sup>34, 35</sup>:

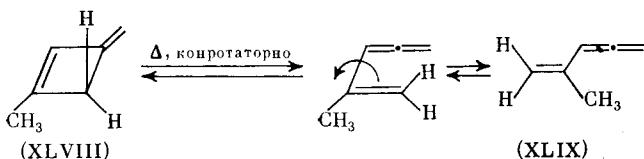


Состав реакционной смеси зависит от условий проведения процесса, а также от того, какое литийпроизводное — (XLVI) или (XLVII) — пропонируется<sup>35</sup>.

#### 4. Перициклические реакции

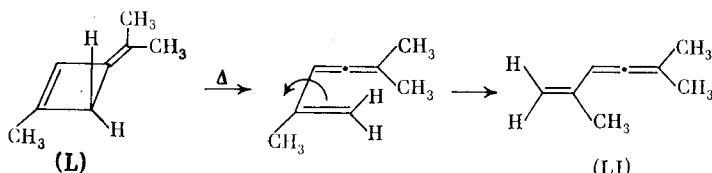
а) Электроциклическое превращение метиленциклобутенов.

Термическое превращение метиленциклобутенов в еналлены аналогично электроциклическому превращению циклобутенов в бутадиены<sup>37</sup>. Раскрытие цикла метиленциклобутенов, являющихся 4π-электронной системой, при термическом контроле происходит конротаторно<sup>38</sup> и приводит к образованию еналленовых углеводородов. Например, пиролизом (при 350—400°) 1-метил-3-метиленциклобутена (XLVIII) получен 2-метил-1,3,4-пентатриен (XLIX)<sup>39</sup>:



Процесс обратим; равновесная реакционная смесь содержит  $\sim 51\%$  еналлена (XLIX) и  $\sim 49\%$  метиленциклогубтена (XLVIII). Отмечено<sup>39</sup>, что последний термически более устойчив, чем алкилциклогубтены, за счет стабилизирующего влияния экзоциклической  $C=C$ -связи.

Аналогично 1-метил-3-изопропилендиенциклобутен (L) превращается в 2,5-диметил-1,3,4-гексатриен (LI) <sup>40</sup>:

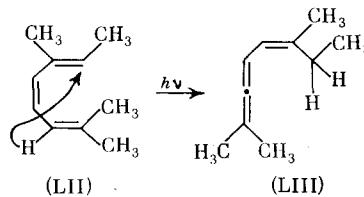


Данные, свидетельствующие об обратимости этого процесса, отсутствуют; процесс осуществлялся введением соединения (L) в испаритель хроматографа (при 340°) и улавливанием продукта реакции (выход 45—55%) в охлаждаемую ловушку. Так как метиленцикlobутены малодоступны, этот метод синтеза сопряженных еналленовых углеводородов не может рассматриваться как препаративный.

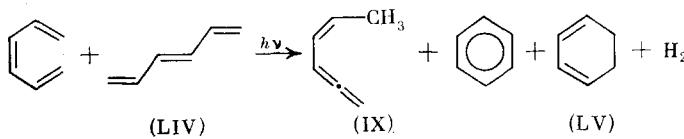
б) Сигматропная перегруппировка сопряженных триенов.

Сопряженные еналлены образуются в результате фотохимической симгатропной перегруппировки сопряженных триенов. Это превращение включает в себя [1,5]-сдвиг водорода, разрешенный по симметрии как антарафактическое смещение<sup>41</sup>. По данным Кроули<sup>42, 43</sup>, при фотолизе

аллооцимена (LII) с выходом 37% образуется неустойчивый еналлен (LIII):



Фотолизом в паровой фазе смеси геометрических изомеров 1,3,5-гексатриена (LIV) получены еналлен (IX), 1,3-циклогексадиен (LV), бензол и водород в качестве основных продуктов реакции<sup>44</sup>:

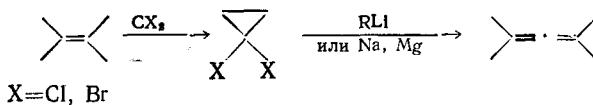


Аналогичные продукты образуются при фотолизе 1,3-циклогексадиена (LV)<sup>45, 46</sup>. Получаемый в этом случае еналлен (IX) является результатом электроциклического превращения циклогексадиена (LV) в сопряженный триен (LIV)<sup>47</sup> и [1,5]-сигматропной перегруппировки последнего.

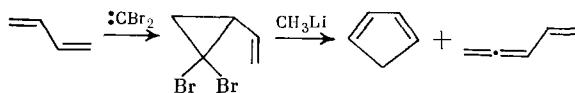
Изомеризация сопряженных триенов в сопряженные еналлены представляет значительный интерес, так как, возможно, она ответственна за биогенетический путь синтеза природных еналленов<sup>42</sup>.

### 5. Дегалогенирование *гем*-дигалогенциклогептанов

Дегалогенирование литийорганическими реагентами<sup>48-52</sup> или активными металлами<sup>53, 54</sup> *гем*-дигалогенциклогептанов, полученных при соединении дигалогенкарбенов к олефинам, — один из лучших способов синтеза алленов:



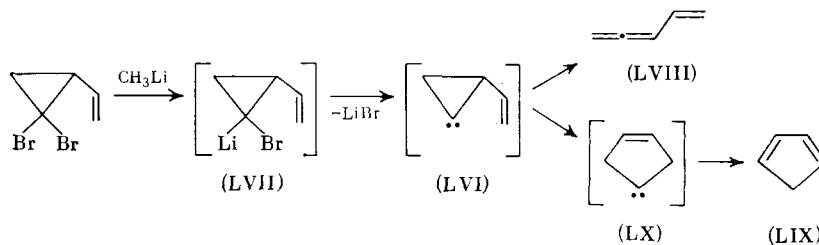
Можно было полагать, что, исходя из сопряженных диенов, по указанной схеме удастся получить и сопряженные еналленовые углеводороды. Однако Скаттебол показал<sup>55, 56</sup>, что при обработке метиллитием *гем*-дигромовинилциклогептана с выходом 70—90% образуются циклопентадиеновые углеводороды и лишь небольшие количества еналленовых соединений:



Предположительно<sup>55</sup> такое аномальное течение реакции является результатом превращений циклопропилидена (карбена\* (LVI)), возникающего при элиминировании бромида лития из промежуточного

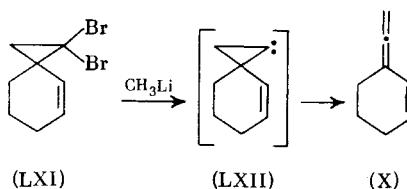
\* Полагают<sup>57, 58</sup>, что циклопропилиден, полученный в этих условиях, не является свободным карбеном, а входит в состав карбенлитийгалогенидного комплекса.

соединения (LVII). Два продукта рассматриваемой реакции — еналлен (LVIII) и циклопентадиен (LIX) — соответствуют двум различным путям превращения указанного карбена. С одной стороны, как это твердо установлено<sup>48, 51, 59</sup>, циклопропилиден может непосредственно превращаться в аллен путем раскрытия кольца; с другой стороны, возможно внутримолекулярное взаимодействие карбена с двойной связью, приводящее к новому карбену (LX). Последний стабилизируется, образуя циклопентадиеновый углеводород (LIX):

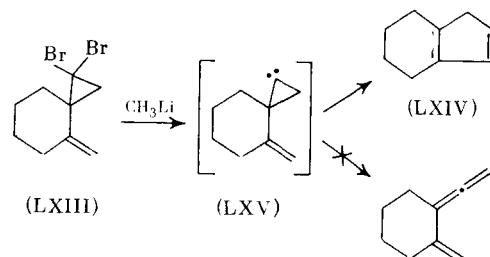


Показано<sup>60</sup>, что преимущественное образование еналленового или циклопентадиенового углеводорода в рассматриваемой реакции зависит от величины энергии напряжения образующейся системы и стереохимии промежуточного циклопропилидена. *s*-*цис*-Конформация последнего способствует его внутримолекулярному взаимодействию с двойной связью и, следовательно, образованию циклопентадиенового производного. *s*-*транс*-Конформация циклопропилидена (LVI) благоприятствует непосредственному раскрытию трехчленного цикла с образованием еналленового углеводорода.

Изложенное выше подтверждено синтезом еналлена (X) без примеси циклопентадиенового производного из дигромида (LXI), являющегося жестко фиксированным *s*-*транс*-изомером и образующего промежуточный циклопропилиден (LXII) той же конформации:

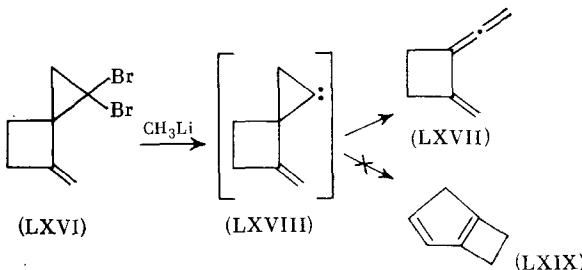


Установлено также, что дигромид (LXIII) в указанных условиях образует исключительно циклопентадиеновый углеводород (LXIV), чему способствует *s*-*цис*-конформация промежуточного циклопропилидена (LXV):



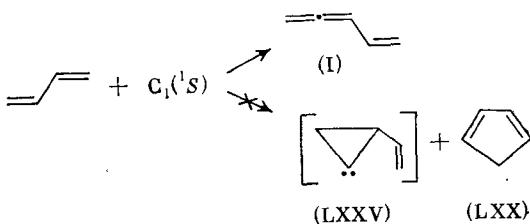
С этой точки зрения получение смеси еналленовых и циклопентадиеновых углеводородов в работе<sup>55</sup> логично объясняется тем, что исходные *гем*-дигромвинилциклопропаны являлись смесью *s*-*цик*- и *s*-*транс*-конформеров.

Аддукт карбена СBr<sub>2</sub> и 1,2-диметиленциклобутана (LXVI) образует с CH<sub>3</sub>Li исключительно еналлен (LXVII), несмотря на то, что это соединение и циклопропилиден (LXVIII) являются *s*-*цик*-конформерами<sup>60</sup>:

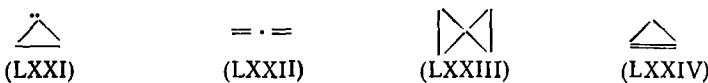


Образованию циклопентадиенового производного (LXIX) в данном случае препятствует высокая энергия напряжения системы.

В связи с проблемой промежуточного образования циклопропилидена как предшественника еналлена теоретический интерес представляют данные работы<sup>61</sup>. Установлено, что в реакции 1,3-бутадиена с углеродным атомом, находящимся в метастабильном энергетическом состоянии 'S, в неопентановой матрице образуется только 1,2,4-пента-триен (I). Циклопентадиен (LXX) отсутствует в реакционной смеси:



Из расчетов<sup>62</sup>, выполненных методом MINDO/2, следует, что энергия активации раскрытия циклопропилидена (LXXI) в аллен (LXXII) значительно выше энергии активации образования таких напряженных систем, как спиропентан (LXXIII) и циклопропен (LXXIV):



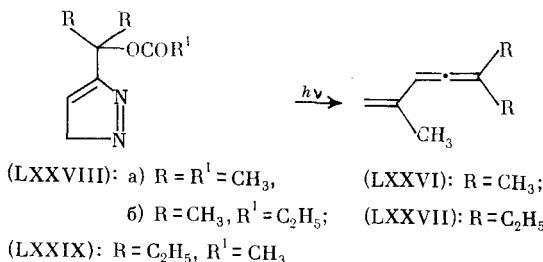
Энергия напряжения кольца циклопентадиена (LXX) меньше энергии напряжения указанных выше систем, вследствие чего для образования его из предполагаемого промежуточного циклопропилидена (LXXV) требуется, по-видимому, меньшая энергия активации, чем для образования еналлена (I).

Тот факт, что циклопентадиен (LXX) не образуется в рассматриваемой реакции, исключает, на наш взгляд, возможность образования еналлена (I) из циклопропилидена (LXXV) \*.

\* Имеется в виду «свободный» циклопропилиден, генерированный в отсутствие оснований Льюиса.

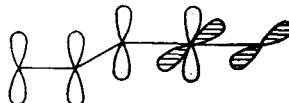
## 6. Частные методы синтеза

1,2,4-пентатриен образуется при дегидробромировании 1,4-дибром-2-пентена<sup>63</sup>. Последний является легкодоступным продуктом бромирования пиперилена. Образующаяся при дегидробромировании углеводородная смесь содержит 12,3% еналлена. 2,5-диметил-1,3,4-гексатриен получен протропной перегруппировкой 2,5-диметил-2,3,4-гексатриена под действием метоксида или гидрида натрия<sup>64</sup>. Установлено<sup>65</sup>, что образующаяся при сольволизе 1-хлорметилен-2,2-диметилцикlopропана реакционная смесь содержит 9% 2-метил-1,3,4-пентатриена. 2,5-Диметил-1,3,4-гексатриен (LXXVI) и 2-метил-5-этил-1,3,4-гептатриен (LXXVII) получают с 5%-ным выходом при фотолизе производных пиразоленина ((LXXVIII, а, б) и (LXXIX) соответственно)<sup>66</sup>:



## III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Особенности физических свойств сопряженных еналленовых углеводородов обусловлены двумя факторами: кумуляцией связей и сопряжением. В соответствии с теорией MO, плоскости двух кумулированных связей взаимно перпендикулярны, причем центральный атом углерода алленовой группировки, находящийся в  $sp$ -гибридизованном состоянии, лежит на одной прямой с крайними  $sp^2$ -атомами С этой группировки. Вследствие некoplanарности кумулированных связей только одна из них может участвовать в  $\pi$ — $\pi$ -сопряжении с  $\alpha$ -этиленовой связью еналлена:



Сопряжение\* двойных связей в еналленовых углеводородах наиболее ярко проявляется в значительном увеличении молекулярной рефракции; в возрастании магнито-оптического молекулярного вращения; в интенсивной абсорбции в УФ-области спектра, характерной для сопряженных диенов.

### 1. Молекулярная рефракция

Из всех алленовых соединений, не имеющих дополнительной двойной связи в молекуле, лишь дизамещенные аллены с сильно разветвленными радикалами обнаруживают существенную экзальтацию молекулярной рефракции ( $\Delta MR$ )<sup>68</sup>. Полагают<sup>67</sup>, что последняя вызывается  $\sigma$ — $\pi$ -сопряжением заместителей с копланарной двойной связью алленовой группировки и, как правило, не превышает единицы. Наличие  $\pi$ — $\pi$ -сопряжения в молекуле еналленов обусловливает более высокие значения  $\Delta MR$  этих соединений, достигающей в отдельных случаях 2,5 (см. табл. 5).

\* Специфическое влияние кумуляции связей на физические свойства алленов отражено в обширном обзоре<sup>67</sup>.

## 2. Магнито-оптическое молекулярное вращение

По данным Лабарре<sup>69, 70</sup>, экспериментально найденные величины магнито-оптического молекулярного вращения (МОМВ) сопряженных еналленовых соединений значительно превышают расчетные. К сожалению, 1,2,4-пентатриен оказался единственным еналленовым углеводородом, указанные свойства которого были изучены. Другие приведенные в этих

ТАБЛИЦА 3

### Магнито-оптические свойства еналленовых структур

Соединение	$A^*$ , мкрад	$B^*$ , мкрад	$E^* = A - B$ , мкрад
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	664	559	+105
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	965	854	+111
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	985	882	+103
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	935	816	+119

\*  $A$  — экспериментально найденное значение МОМВ,  $B$  — вычисленное значение МОМВ,  $E$  — экзальтация МОМВ.

ТАБЛИЦА 4

### Магнито-оптические свойства некоторых сопряженных систем

Сопряженная система	$E_{\text{ср}}$ , мкрад	Обозначение	Сопряженная система	$E_{\text{ср}}$ , мкрад	Обозначение
	+110	$E_1$		+63	$E_3$
	+119	$E_2$		+211	$E_4$

работах данные относятся к сопряженным еналленовым спиртам. Однако, поскольку OH-группа существенно не влияет на магнито-оптические свойства этих соединений, можно принять, что экзальтация МОМВ обусловлена конъюгированной еналленовой группировкой и составляет  $\sim 110$  мкрад, как это следует из приведенных в табл. 3 данных.

В работе Лабарра<sup>70</sup> приведены также значения экзальтации МОМВ для некоторых других сопряженных систем, что позволяет сопоставить их со значениями  $E$ , найденными для сопряженных еналленов (табл. 4). Из данных табл. 4 следует, что величина  $E_1$  близка к  $E_2$  и резко отличается от  $E_4$ . Это обстоятельство является дополнительным подтверждением того факта, что только одна связь  $\text{C}=\text{C}$  кумулированной системы еналлена участвует в сопряжении. Величина экзальтации МОМВ может служить также критерием, позволяющим отличить сопряженную еналленовую систему от сопряженной триеновой и ениновой систем.

## 3. УФ-, ИК-, ПМР-спектры

**Ультрафиолетовые спектры.** Спектры поглощения в УФ-области широко используются для изучения сопряженных еналленовых углеводородов. В соответствии с ожидаемым, сопряженная еналленовая группировка ведет себя как хромофор, аналогично сопряженной диеновой системе, обнаруживая интенсивное поглощение в области 215—230 нм

ТАБЛИЦА 5

## Сопряженные еналленовые углеводороды

Брутто-формула	Углеводород *	Т. кип., °C (мм рт. см)	$n_D$ ( $t$ , °C)	$d_4$ ( $t$ , °C)	$\Delta MR_D$	Поглощение в УФ-области		Метод синтеза **	Ссылки
						$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$		
$C_6H_8$	$CH_2=C=CH-CH=CH_2$	48,0—48,5 (760)	1,4685 (25)	0,7133 (25)	1,85	225	13 100	3	27, 12, 28
	То же	49	1,4719 (19)	0,7174 (19)	—	—	—	16	11
	»	47,5—48,0	1,4750 (18)	—	—	216,5	15 600	1a, 5, (6)***	3, 6, 55, (63)
$C_6H_8$	$CH_2=C=CH-CH=CH-CH_3$	80 (760)	1,4790 (25)	0,749 (25)	1,80	228	18 000	3, 1a, (46)	27, 12, 28, 5, (6, 44—46)
$C_6H_8$	$CH_3-CH=C=CH-CH=CH_2$	84—85 (775)	1,4861 (20)	0,7449 (20)	2,37	214	22 050	3, (1a, 6, e)	32, (6, 14)
$C_6H_8$	$CH_2=C=C-CH=CH_2$	71 (760)	1,4780 (20)	0,725 (20)	—	226	11 500	3, 1a, (5)	27, 5, (6, 55)
$C_6H_8$	$CH_2=C=CH-C=CH_2$	—	—	—	—	220	17 380	4a, (6)	39, (65)
$C_7H_{10}$	$CH_2=C=C-CH=CH-CH_3$	62 (260)	1,4925 (20)	0,768 (20)	—	228	17 500	3	27
$C_7H_{10}$	$CH_2=C=CH-CH=C-CH_3$	55 (60)	1,4997 (22)	—	—	230,5	25 700	3	33
$C_7H_{10}$	$CH_3-CH=C=CH-CH=CH-CH_3$	—	1,4922 (25)	—	—	219	25 400	5, (16)	55, (6, 7)
$C_7H_{10}$	$CH_2=C=CH-CH=CH-C_2H_5$	56,0—57,5 (98)	1,4800 (24)	0,764 (24)	1,85	227	20 000	3	27, 12, 28
$C_6H_{10}$		—	—	—	—	227	7 350	5, (1a)	60, (5, 6)
$C_8H_{12}$	$CH_2=C=CH-CH=CH-iso-C_3H_7$	—	1,4786 (20)	0,767 (20)	—	—	—	3	27
$C_8H_{12}$	$CH_2=C=C-CH=CH_2$ <i>n</i> - $C_3H_7$	56 (180)	1,4765 (20)	0,759 (20)	—	230	23 000	3	27
$C_8H_{12}$	$n-C_3H_7-CH=C=CH-CH=CH_2$	37—38 (20)	1,4742 (20)	0,7685 (20)	1,83	—	—	2a	15, 21, 24
	То же	37—38 (20)	1,4773 (20)	0,7688 (20)	—	—	—	2a	25
$C_8H_{12}$	$CH_3-C=C=C-CH=CH_2$	—	1,4857 (20)	0,773 (20)	2,22	—	—	16	10

И. З. Энебург

$C_8H_{12}$	$CH_3-C=C-CH-C=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad CH_3$	46 (45)	1,4808 (48)	—	—	249	11 700	6	66
To же	—	—	1,4617 (25)	—	—	248	22 000	4a	40
»	—	—	1,4765 (24)	—	—	220	24 000	5, (6)	55, (64)
$\eta\text{-}C_3H_7-CH=C=CH-C=CH_2$	54—55 (20)	1,4790 (20)	0,7775 (20)	2,21	—	—	—	2a, (26)	16, 22, 24, 25, (26)
$C_9H_{14}$	$\eta\text{-}C_3H_7-CH=C=CH-C=CH-CH=CH-C=CH_2$	62 (20)	1,4856 (20)	0,7826 (20)	2,44	—	—	—	17, 23—25
$C_9H_{14}$	$\eta\text{-}C_4H_9-CH=C=CH-C=CH-CH=CH_2$	56 (20)	1,4742 (20)	0,7755 (20)	—	—	—	2a, (16)	21, (14)
$C_9H_{14}$	$CH_3-C=C-C=CH=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad C_2H_5$	42—44 (20)	1,4825 (20)	0,8024 (20)	—	—	—	16	9, 8
$C_{10}H_{16}$	$\eta\text{-}C_5H_{11}-CH=C=CH-CH=CH=CH_2$	75—76 (20)	1,4742 (20)	0,7845 (20)	2,03	—	—	—	2a
$C_{10}H_{16}$	$\eta\text{-}C_4H_9-CH=C=CH-CH=CH=CH-C=CH_2$	79—80 (20)	1,4837 (20)	0,7869 (20)	—	—	—	2a	23
$C_{10}H_{16}$	$\eta\text{-}C_4H_9-CH_2-CH=C=CH-CH=CH=CH_2$	70,0—70,5 (20)	1,4690 (20)	0,7787 (20)	1,74	—	—	2a	15, 21
$C_{10}H_{16}$	$\eta\text{-}C_4H_9-CH=C=CH-C=CH_2$	71—72 (20)	1,4790 (20)	0,7334 (20)	2,33	—	—	2a	16, 22
$C_{10}H_{16}$	$C_2H_6-C=CH-CH=C=C-CH_3$ $ \quad  $ $CH_3\quad CH_3$	23,8—24,1 (0,45)	1,4989 (25)	—	—	225	24 600	46	42, 43
$C_{10}H_{16}$	$C_2H_6-C=C=CH-C=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad CH_3$	50—52 (14)	1,4819 (18)	—	—	220	15 900	6	66
$C_{10}H_{16}$	$\eta\text{-}C_3H_7-CH_2-CH=C=CH-C=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad CH_3$	67,5—68,5 (20)	1,4750 (20)	0,7733 (20)	2,24	—	—	—	2a
$C_{10}H_{16}$	$CH_3-C=C-C=CH=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad C_2H_6$	56—58 (20)	1,4790 (20)	0,7794 (20)	—	—	—	—	16
$C_{10}H_{16}$	$CH_3-C=C-C=CH=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad C_2H_6$	42—43 (10)	1,4830 (20)	0,7633 (20)	—	—	—	—	16
$C_{11}H_{18}$	$\eta\text{-}C_8H_{13}-CH=C=CH-CH=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad C_2H_6$	91—92 (20)	1,4738 (20)	0,7844 (20)	2,23	—	—	—	2a
$C_{11}H_{18}$	$\eta\text{-}C_9H_{11}-CH=C=CH-CH=CH_2$ $ \quad  $ $CH_3\quad C_2H_6$	95—96 (20)	1,4818 (20)	0,7912 (20)	2,52	—	—	—	2a

ТАБЛИЦА 5 (Продолжение)

Брутто-формула	Углеводород *	Т. кип., °C ( <i>ни рт. ст.</i> )	$n_D$ ( <i>t</i> , °C)	$d_4$ ( <i>t</i> , °C)	$\Delta MR_D$	Поглощение в УФ-области		Метод синтеза **	Ссылки
						$\lambda_{\max}$ , н.м	$\varepsilon_{\max}$		
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	89,5-90,5 (20)	1,4795 (20)	0,7898 (20)	2,40	-	-	2a <sub>1</sub> (26)	16,22, (26)
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	<i>m</i> рет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	76,5-77,5 (20)	1,4719 (20)	0,7852 (20)	2,52	-	-	2a	16
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	<i>изо</i> -С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	83,0-83,5 (20)	1,4762 (20)	0,7853 (20)	2,39	-	-	2a	16,22
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> -C=C=C-CH=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>   <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66-68 (12)	1,4770 (20)	0,8181 (20)	-	-	-	16	9
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> -C=C=C-CH=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>   C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>изо</i>	57-58 (10)	1,4870 (20)	0,7950 (20)	-	-	-	16	9
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   <i>m</i> рет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	77-78 (10)	1,4690 (20)	0,7950 (20)	0,82	-	-	2a	18
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	78 (5)	1,4798 (20)	0,7960 (20)	-	-	-	2a	22
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	50-51 (0,05)	1,5615 (20)	0,9401 (20)	1,47	-	-	2a	20,22
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	64-65 (0,06)	1,5530 (20)	0,9796 (20)	-	-	-	2a	20,22
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C=CH-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	63-64 (0,06)	1,5575 (20)	0,9894 (20)	-	-	-	2a	20

$C_{14}H_{24}$	$\kappa\text{-}C_6H_{11}-CH_2=C=CH-C=CH_2$	104,5—106,0 (10)	1,4690 (20)	0,8032 (20)	1,12	—	—	2a	18
$C_{17}H_{36}$	$\alpha\text{-нафтил}-CH_2=CH=C=CH-C=CH_2$	123—124	1,6150	1,0060	—	—	—	2a	20
	$CH_3$								

\* Следующие еналлены охарактеризованы только спектроскопически: 1-метилен-2-винилиденциклогексан<sup>6</sup>; 3,4-диметилпентатриен-1,2,4<sup>6, 6, 5b</sup>; 3-метилтексатриен-1,3,4<sup>6, 7</sup>; 5-метилтексатриен-1,3,4<sup>6</sup>; 2,3-диметилтексатриен-1,3<sup>4, 7</sup>; 6,6-диметилпентатриен-1,3,4<sup>8</sup>; 4,5-диметилпентатриен-2,3<sup>6, 7</sup>; 2,6,6-триметилпентатриен-1,3,4<sup>8</sup>; 1-фенилпентатриен-1,2,4<sup>8</sup>; 5-метил-3-этилонатриен-1,3,4<sup>8</sup>.

\*\* Обозначения методов синтеза соответствуют таковым в главе II.

\*\*\* В скобки заключены ссылки на работы (а также на использованные в них методы синтеза), в которых не приведены физические константы еналлена.

( $\varepsilon \sim 20\ 000$ ) в зависимости от природы и числа заместителей (см. табл. 5). Абсорбция обусловлена  $\pi-\pi^*$ -электронным переходом.

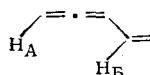
**Инфракрасные спектры.** Благодаря наличию характеристических интенсивных полос поглощения в ИК-области сопряженные еналленовые углеводороды могут быть надежно идентифицированы или обнаружены в смеси непредельных углеводородов с помощью ИК-спектроскопии. ИК-Спектры этих соединений содержат полосы поглощения, характеристические для алленовой группировки<sup>71—73</sup> и сопряженной двойной связи. К первым относятся: полоса поглощения в области 1930—1950  $\text{cm}^{-1}$ , вызванная асимметричными валентными колебаниями системы  $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ ; полоса в области 850  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная неплоскостными деформационными колебаниями С—Н-связей концевой  $\text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ -группировки (обер-

тон  $\sim 1700\ \text{cm}^{-1}$ ), и поглощение при 875  $\text{cm}^{-1}$  за счет аналогичных колебаний С—Н-связей симметрично дизамещенной алленовой группировки. Последняя полоса часто не дифференцируется или проявляется в виде выступа на значительно более интенсивной близлежащей полосе, относящейся к деформационным колебаниям С—Н-связи концевой  $\alpha$ -этиленовой группы. Полоса поглощения при 850  $\text{cm}^{-1}$ , напротив, представляет большую аналитическую ценность, и ее присутствие в спектре надежно подтверждает наличие в молекуле еналлена концевой алленовой группировки.

Частоты валентных и деформационных колебаний  $\alpha$ -этиленовой связи сопряженных еналленовых углеводородов совпадают с соответствующими частотами колебаний сопряженной С=С-связи диеновых углеводородов. В качестве примера можно привести характерное положение в спектре в области 1600—1640  $\text{cm}^{-1}$  полосы, обусловленной валентными колебаниями  $\alpha$ -этиленовой связи еналленов<sup>18, 19</sup>.

**Спектры протонного магнитного резонанса.** Спектры ПМР сопряженных еналленовых углеводородов сложны и их интерпретация часто оказывается затруднительной. Установлено<sup>74</sup>, что протоны алленовой группировки расположены в по-

ложительной части конуса анизотропии, испытывают положительный экранирующий эффект и вследствие этого их сигналы появляются в более сильном поле по сравнению с сигналами олефиновых протонов. Из всех протонов алленовой группировки в наиболее сильном поле поглощают протоны  $H_A$ , связанные с двойной связью этой группировки, которая некoplanарна  $\alpha$ -этиленовой связи еналлена ( $\delta_{H_A} = 4,8$  м. д.). Протону  $H_B$  соответствует сигнал в наиболее слабом поле ( $\delta_{H_B} = 5,9 - 6,3$  м. д.)<sup>27</sup>:



Для еналленовых углеводородов, так же как для всех алленовых соединений, характерно наличие сильного протон-протонного взаимодействия через алленовую систему, которое объясняется взаимодействием  $\sigma$ -электронов C—H-связи и  $\pi$ -электронов двойной связи, находящихся в одной плоскости<sup>67</sup>.

Физические свойства сопряженных еналленовых углеводородов суммированы в табл. 5.

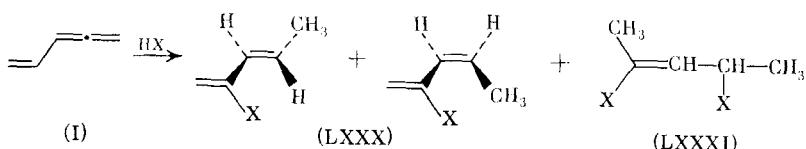
#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

##### 1. Электрофильное присоединение

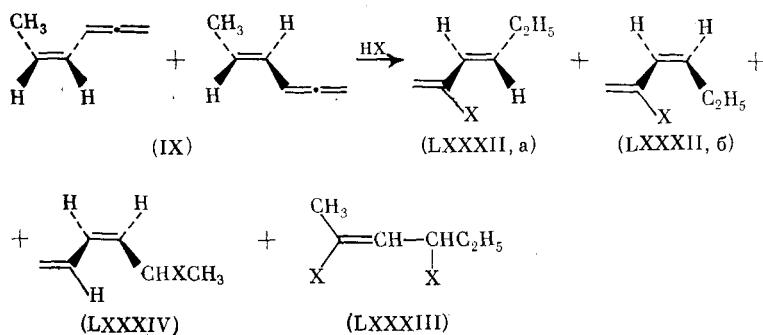
а) Присоединение галогенводородных кислот<sup>30, 75</sup>.

Обработкой еналлена (I) концентрированной HCl получена смесь моноаддукта и диаддукта в соотношении 3 : 2 (выход 60%). Моноаддукт является смесью *цис*- и *транс*-изомеров 2-хлор-1,3-пентадиена (LXXX), X=Cl, с трехкратным преобладанием последнего изомера. Оба геометрических изомера выделены препаративной ГЖХ и охарактеризованы ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопией. Диаддукт (LXXXI), X=Cl, идентифицирован как 2,4-дихлор-2-пентен.

Результат присоединения HBr к этому еналлену совершенно аналогичен по характеру продуктов и их количественному содержанию в реакционной смеси:

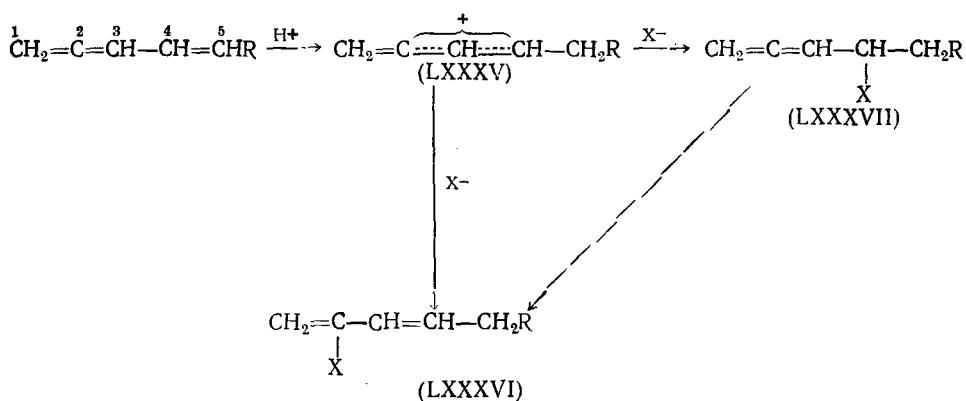


При действии концентрированной HCl на еналлен (IX) также образуется смесь моноаддукта и диаддукта, причем первый составляет 65% продукта и является почти чистым *транс*-изомером 2-хлор-1,3-гексадиена (LXXXII, a), X=Cl. *цис*-Изомер этого соединения не выделен ввиду его низкого содержания в реакционной смеси. Диаддукт имеет структуру 2,4-дихлор-2-гексена (LXXXIII), X=Cl:



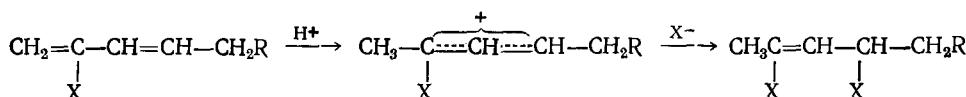
Более сложная смесь аддуктов (выход 50%) получена при действии на еналлен (IX) бромистоводородной кислоты. По данным ГЖХ, смесь состоит из пяти монобромидов и двух дигромидов. Три монобромида выделены препаративной ГЖХ и один из дигромидов — фракционной дистилляцией; 70% смеси монобромидов составляют *транс*- и *цис*-2-бром-1,3-гексадиены в соотношении (LXXXII, а) : (LXXXII, б) = 17 : 3; здесь  $X = Br$ . Третий монобромид, являющийся 5-бром-1,3-гексадиеном (LXXXIV),  $X = Br$ , выделен лишь в небольшом количестве. Диаддукту приписана структура 2,4-дигром-2-гексена (LXXXIII),  $X = Br$ .

Таким образом, галогенводородные кислоты присоединяются к еналленам (I) и (IX) в 1,4-положение сопряженной этилен-алленовой системы, причем имеет место и вторичное 1,4-присоединение с образованием диаддуктов. Механизм реакции<sup>75, 30</sup> заключается в протонизации атома C(5) еналлена с образованием карбокатиона (LXXXV). Последний атакуется реагентом в положение 2 или 4, что приводит к галогенпроизводному (LXXXVI) и (LXXXVII) соответственно



$R = H, CH_3; X = Cl, Br$ .

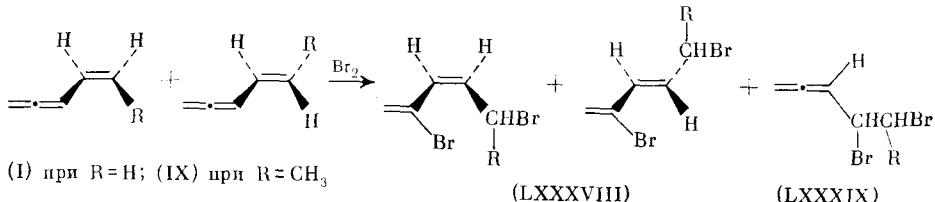
Алленовый галогенид (LXXXVII) не обнаружен в реакционной смеси, вероятно, из-за быстрой анионотропной перегруппировки в термодинамически более устойчивый галогенид (LXXXVI)<sup>75</sup>. При присоединении второй молекулы HX атака протона направляется галогеном:



Изучалось<sup>30</sup> также взаимодействие 3-метил-1,2,4-пентатриена и 3-метил-1,2,4-гексатриена с галогенводородными кислотами. Однако из-за быстрой полимеризации этих углеводородов и образующихся галогенпроизводных характер протекающих процессов не установлен.

б) Присоединение брома <sup>30</sup>.

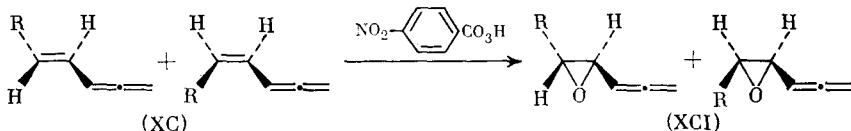
Исследование взаимодействия брома с сопряженными еналленовыми углеводородами осложнено трудностью разделения образующихся продуктов. Так, при бромировании 1,2,4-пентатриена (I) получена неразделимая дистилляцией смесь трех дибромидов (выход 40%), содержащая по данным спектроскопии *цис*- и *транс*-1,4-дибром-2,4-пентадиены (LXXXVIII),  $R=H$ , и 1,2-дибром-3,4-пентадиен (LXXXIX),  $R=H$ :



Бромирование 1,2,4-гексатриена (IX) также привело к неразделимой дистилляцией смеси двух дибромидов (выход 30%). В соответствии со спектральными данными, им приписана структура *цис*- и *транс*-изомеров 2,5-дибром-1,3-гексадиена (LXXXVIII),  $R=CH_3$ , причем последний является основным продуктом реакции; 1,2-аддукт в этом случае не образуется.

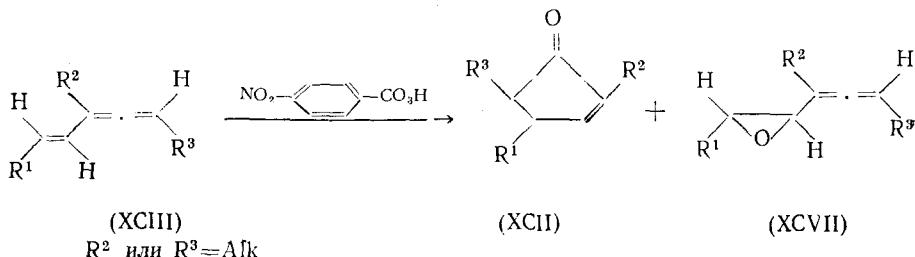
### в) Эпоксидирование надкислотами

Эта реакция с участием сопряженных еналленовых углеводородов впервые была изучена на примере эпоксидирования еналленов ( $\text{XC}$ ) *n*-нитронадбензойной кислотой<sup>76</sup>. Во всех случаях единственными продуктами реакции являются не описанные ранее  $\alpha$ -алленовые эпоксиды ( $\text{XCI}$ ):

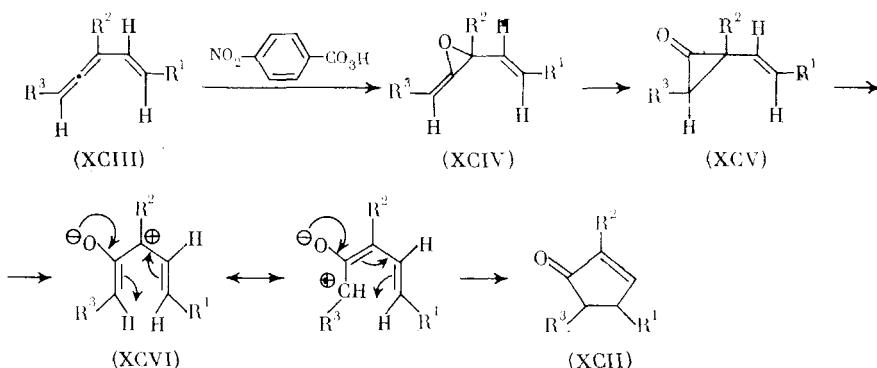


R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Их геометрические изомеры разделены препаративной ГЖХ. Показано, что соотношение этих изомеров определяется только соотношением *цикло* и *транс*-изомеров исходных енаалленов, что подтверждает стереоспецифичность данной реакции. Позже было установлено<sup>30, 77, 78</sup>, что алкилирование алленовой группировки изменяет ход рассматриваемой реакции и приводит к образованию сопряженного циклопентенона (ХСП) в качестве единственного или основного продукта:



Такое направление реакции объясняется авторами как результат ряда последовательно протекающих процессов: 1) эпоксидирования алкилированной и потому достаточно нуклеофильной алленовой группировки еналлена (ХСIII) с образованием эпоксида (ХСIV); 2) таутомерного превращения эпоксида (ХСIV) в циклопропанон (ХСV); 3) электроциклического превращения последнего в 1,3-диполь (ХСVI) и последующего внутримолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения, приводящего к образованию сопряженного циклопентенона (ХСII):



В табл. 6 представлены результаты проведенного исследования описанной реакции.

Следует отметить, что если в еналленовом углеводороде алкилирована и алленовая группировка, и  $\alpha$ -этиленовая связь, то обе они, конкурируя, подвергаются действию электрофильного реагента, в результате чего образуется смесь циклопентенона (ХСII) и алленового эпоксида

ТАБЛИЦА 6

### Эпоксидирование сопряженных еналленов (ХСIII) $n$ -нитронадбензойной кислотой<sup>30</sup>

Еналлен (ХСII)	Содержание в реакционной смеси, %		Общий выход (ХСII)+(ХСVII) %
	(ХСVII)	(ХСII)	
a) $R^1=R^3=H, R^2=CH_3$	0	100	60
б) $R^1=R^3=H, R^2=\text{---}C_3H_7$	0	100	60
в) $R^1=R^2=CH_3, R^3=H$ ( <i>транс</i> )	35	65	60
г) $R^1=R^2=H, R^3=\text{---}C_3H_7$	5	95	55

(ХСVII). Примером может служить реакция эпоксидирования еналлена (ХСIII, в). Показано<sup>30, 79</sup>, что алленовые эпоксиды являются ценным исходным материалом для синтеза ряда неизвестных ранее или труднодоступных соединений, таких, как  $\alpha$ - и  $\beta$ -алленовые спирты, алленовые винильные диолы, ениновые спирты и др. Кроме того, эпоксидирование еналленовых углеводородов надкислотами может служить методом синтеза соединений гидриндановой структуры.

## 2. Периодические реакции

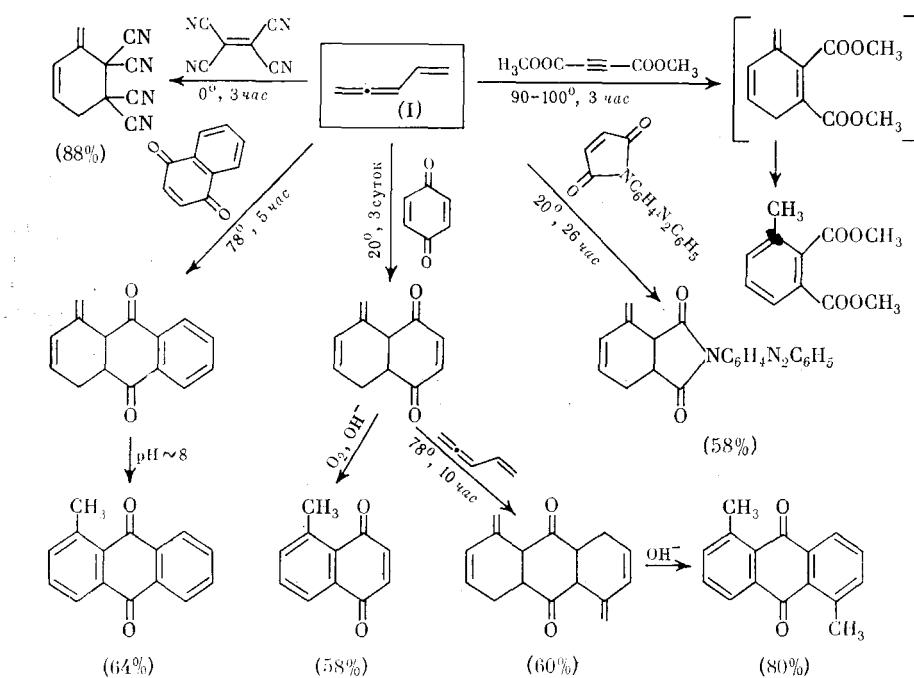
а) Термическое циклоприсоединение

Формально сопряженные еналленовые углеводороды способны участвовать в термических реакциях циклоприсоединения двух типов:

10\*

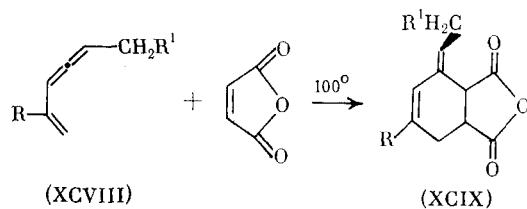
$[\pi 2 + \pi 2]$  и  $[\pi 4 + \pi 2]$ . Как известно, для соединений с кумулированной системой двойных связей характерно первое из указанных превращений, в результате которого образуются циклобутановые производные<sup>80</sup>, в то время как диены с сопряженной системой связей участвуют предпочтительно в реакции  $[\pi 4 + \pi 2]$ -циклогенерации, приводящей к образованию циклогексеновых производных. Одновременное присутствие в молекуле сопряженного еналлена кумулированной и конъюгированной диеновых систем ставит интересную проблему их конкуренции в реакции циклоприсоединения.

Впервые возможность участия сопряженных еналленов в реакции Дильса — Альдера, относящейся к типу  $[\pi 2 + \pi 2]$ -циклогенерации, показана<sup>3</sup> на примере реакции 1,2,4-пентатриена (I) с различными диенофилами. Этот углеводород в мягких условиях реагирует с тетрацианэтапеном, приводя к циклобутановому производному (88%), и с тетраациан-диеном, приводя к циклогексеновому производному (58%). Ниже приведена схема осуществленных реакций и полученные продукты:



Многие из указанных на схеме аддуктов являются трудно доступными другим путем метиленциклогексеновыми производными. Легкая ароматизация последних делает еналлен (I) ценным сырьем для синтеза мало-доступных ароматических соединений.

Федорова и Петров изучили<sup>18</sup> реакцию еналленов (ХCVIII) и малеинового ангидрида при 100°. Во всех случаях получены гомологи ангидрида 3-алкилиден-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (ХCIX):

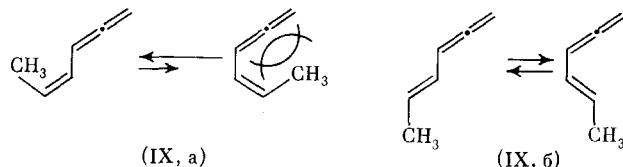


- a)  $R = CH_3$ ,  $R' = C_2H_5$ ; b)  $R = CH_3$ ,  $R' = n-C_6H_9$ ;  
 b)  $R = m-pem-C_6H_9$ ,  $R' = C_2H_5$ ;  
 r)  $R = m-pem-C_6H_9$ ,  $R' = n-C_4H_9$

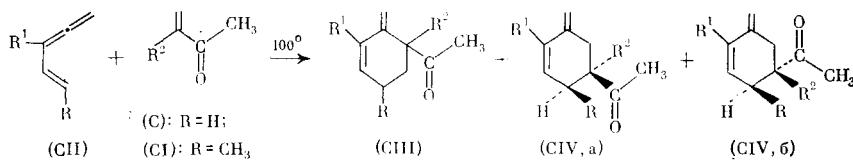
Дальнейшая конденсация не идет, несмотря на присутствие в аддукте (ХСIX) конъюгированной диселовой группировки, что обусловлено, как полагают<sup>18</sup>, стерическими причинами.

Механизм термического  $[4+2]$ -циклоприсоединения сопряженных еналленовых углеводородов установлен при исследовании их реакции с 1-бутен-3-оном (С) и 2-метил-1-бутен-3-оном (СІ) <sup>30, 81, 82</sup>. Доказано, что реакция протекает по согласованному циклическому механизму, разрешенному по симметрии как  $[4_s+2_s]$ -процесс, в котором все  $\pi$ -орбитали участвуют супрафациально. Прямым следствием этого механизма является требование определенной, а именно, цисоидной конформации реагирующего еналлена, поэтому присоединению диенофилу должно предшествовать превращение энергетически более выгодной трансоидной конформации углеводорода в цисоидную.

В случае *цикло*-изомера 1,2,4-гексатриена (IX, а) такое превращение затруднено по стерическим причинам, и вследствие этого он не реагирует с указанными кетонами. В тех же условиях *транс*-изомер еналлена (IX, б) активно взаимодействует с ними:



Сопряженные еналлены (СII) вступают в реакцию с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными кетонами в качестве диеновой компоненты в соответствии со схемой:



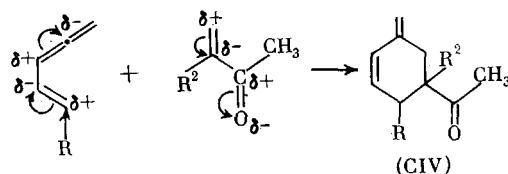
Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 7. Структуры полученных продуктов надежно доказаны методами спектроскопии (ИК, ПМР, УФ), масс-спектрометрии, а также превращением их в соответствующие ароматические соединения с тем, чтобы определить положение ацетильной группы в аддукте, указывающее на взаимную ориентацию

ТАБЛИЦА 7

Состав реакционной смеси, полученной при взаимодействии еналленов (СII) с  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенными кетонами<sup>82</sup>

Радикалы в (СII) — (CIV)			Суммарный выход (СII)+(CIV), %	Доля аддукта (СII), %	Доля аддукта (CIV), %	Доля аддукта (CIV, а) в (CIV), %	Доля аддукта (CIV, б) в (CIV), %
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					
H	H	H	60	28	72	—	—
H	CH <sub>3</sub>	H	75	20	80	—	—
H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	70	15	85	—	—
H	H	CH <sub>3</sub>	40	21	79	—	—
CH <sub>3</sub>	H	H	50	0	100	75	25
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	65	0	100	82	18
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	75	0	100	80	20
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	35	0	100	100	0

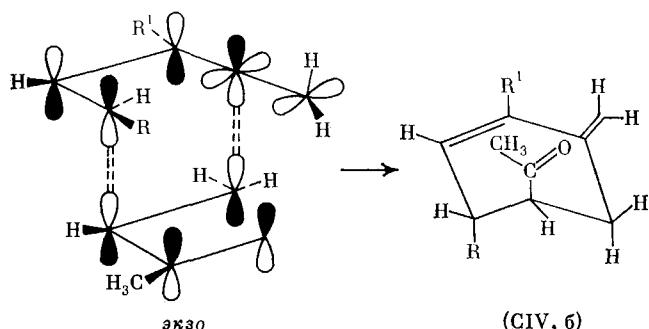
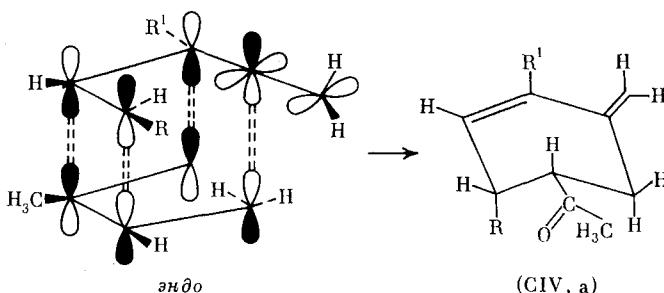
диенофилы и еналлена в переходном состоянии. Эта ориентация оказывается однозначной и приводящей к исключительному образованию аддукта (CIV) при условии, что концевой C(5)-атом  $\alpha$ -этиленовой связи еналлена (СII) имеет алкильный заместитель (т. е. R $\neq$ H):



В противном случае образуется смесь аддуктов (СIII) и (CIV) со значительным преобладанием последнего. Соотношение аддуктов мало зависит от того, имеется ли алкильный заместитель при атоме C(3) углеводорода и является ли связь C=C кетона алкилированной — факт, исключающий цвиттер-ионный механизм циклоприсоединения.

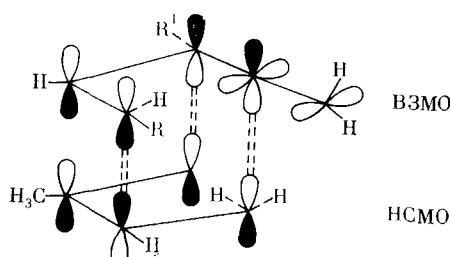
В реакции еналленов (СII), R $\neq$ H, с кетоном (С) аддукт (CIV) получен в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров (CIV, а) и (CIV, б) соответственно. Установлено, что первый из них является кинетически контролируемым, а второй — термодинамически контролируемым продуктом реакции. Тот факт, что кинетически контролируемый *цис*-аддукт значительно преобладает (см. табл. 7), свидетельствует в пользу согласованного механизма. В случае двухстадийного механизма реакции соотношение геометрических изомеров (CIV, а) и (CIV, б) определялось бы термодинамическим равновесием.

Кинетический контроль соотношения стереоизомерных аддуктов в рассматриваемой реакции может быть объяснен на основании правил Вудворда — Хоффмана<sup>38</sup>, учитывающих взаимодействие между фронтальными орбиталами реагирующих молекул. Взаимодействие между низшей свободной орбиталью (НСМО) конъюгированной диеновой системы еналлена и высшей занятой (ВЗМО) этиленовой системы  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенного кетона в переходном состоянии при эндо- и экзо-расположении реагирующих молекул представлено на схеме:



Более эффективное перекрывание  $\pi$ -орбиталей двух систем в случае *цис*-аддукта (эндо-присоединение) \* приводит к снижению энергии активации его образования по сравнению с *транс*-аддуктом (экзо-присоединение). Вследствие этого *цис*-аддукт (CIV, а) является кинетически контролируемым основным продуктом реакции.

Альтернативное рассмотрение взаимодействия НСМО этиленовой связи диенофил и ВЗМО диеновой системы еналлена приводит к заключению, что такое взаимодействие энергетически менее выгодно вследствие меньшего вторичного орбитального эффекта даже при наиболее благоприятном эндо-расположении реагирующих молекул:



Отсутствие в продукте реакции соединений с циклобутановой структурой указывает на то, что в условиях эксперимента отсутствует конкуренция между алленовой и конъюгированной группировками сопряженных еналленовых углеводородов, т. е. реакция протекает только по схеме  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -цикlopрисоединения.

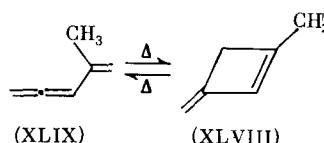
Следует отметить, что эта реакция представляет большой интерес в синтетическом плане. Термическое циклоприсоединение еналленов к ненасыщенным кетонам может найти широкое применение в синтезе моноциклических терпеноидов, в частности, производных  $\beta$ -фелландрена <sup>30, 31</sup>.

\*  $\alpha, \beta$ -Ненасыщенные диенофилы реагируют с диенами в цис-конформации <sup>32</sup>.

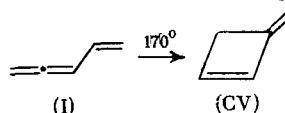
Кроме того, показано<sup>30</sup>, что катализируемая основаниями прототропная перегруппировка некоторых аддуктов структуры (СИП) легко приводит к циклическим сопряженным триенонам.

#### б) Электроциклические реакции.

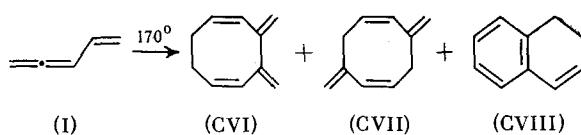
В настоящее время большой интерес проявляется к некатализируемым термическим превращениям триеновых углеводородов, содержащих алленовую группировку<sup>84</sup>. Электроциклическое превращение последних явилось препаративным способом синтеза некоторых экзотических циклических углеводородов. Однако имеется мало данных, касающихся термического поведения сопряженных еналленовых углеводородов. Установлено<sup>39</sup>, что пиролиз 2-метил-1,3,4-пентатриена (XLIX) в пентане при 350—450° приводит к образованию 1-метил-3-метиленциклобутена (XLVIII). С увеличением времени пиролиза доля углеводорода (XLVIII) в реакционной смеси оставалась постоянной, что указывало на достижение равновесия. Обратимость процесса доказана также пиролизом метиленциклобутена (XLVIII) и установлением в реакционной смеси того же соотношения углеводородов (XLIX) и (XLVIII).



1,2,4-Пентатриен (I) при 170° испытывает аналогичную циклизацию в метиленциклобутен (CV)<sup>85</sup>:

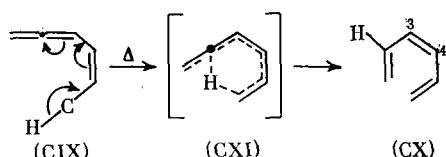


Однако содержание циклического углеводорода (CV) в реакционной смеси не превышает 10%. Основным направлением термического превращения еналлена (I) является его димеризация, приводящая к образованию не менее семи углеводородов состава  $C_{10}H_{12}$ . В качестве наиболее интересных указаны<sup>85</sup> только три — (CVI), (CVII) и (CVIII):



в) Сигматропные перегруппировки.

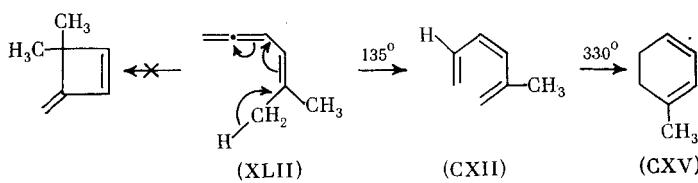
Кроме рассмотренной выше внутримолекулярной циклизации, термическое превращение еналленового углеводорода может состоять в сigmatропной перегруппировке в сопряженный триен, сопровождаемой [1,5]-Н-сдвигом:



Поскольку в этом процессе затрагиваются три электронные пары, синхронная миграция водорода протекает супрафациально<sup>86</sup>.

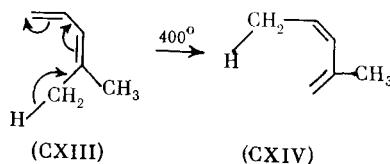
Сигматропная перегруппировка еналленовой системы (CIX) в сопряженную триеновую (CX) происходит, как полагают<sup>87</sup>, в результате перестройки орбиталей в шестицентровом переходном состоянии (CXI). Последняя возможна только при условии, что исходный еналлен имеет *цис*-конфигурацию  $\alpha$ -этиленовой связи. Экспериментально установленный факт, что 3,4-связь образующегося триена (CX) является *цис*-C=C-связью, подтверждает циклический механизм процесса.

Аналогично протекает сигматропная перегруппировка 5-метил-1,2,4-гексатриена (XLII)<sup>88</sup>, быстро превращающегося при 135° в *цис*-2-метил-1,3,5-гексатриен (CXII):



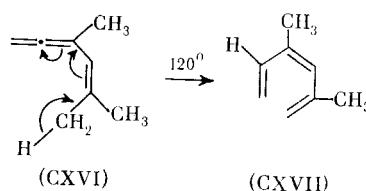
Метиленциклобутеновое производное в этих условиях не образуется. Указанный процесс имеет энергию активации, равную 24,6 ккал/моль, и протекает при аномально низкой температуре.

Аналогичные термические перегруппировки ациклических сопряженных диенов требуют значительно более жестких условий. Так, сигматропная перегруппировка 4-метил-1,3-пентадиена (CXIII) в *цис*-2-метил-1,3-пентадиен (CXIV) протекает при температуре не ниже 400° ( $E_a = 32,8$  ккал/моль)<sup>88</sup>:



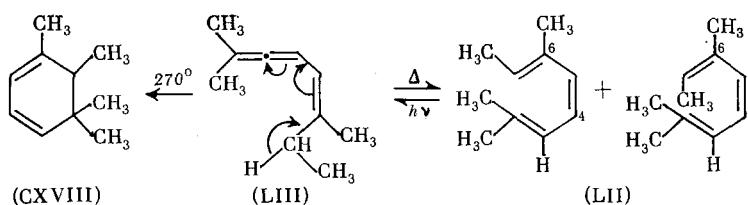
В результате термического превращения еналлена (XLII) при 330° образуется исключительно циклогексадиеновое производное (CXV), что является следствием внутримолекулярной циклизации гексатриена (CXII), обладающего благоприятствующей электроциклическому процессу *цис*-конфигурацией.

Сопряженный еналленовый углеводород (CXVI) уже в момент перегруппировки в сопряженный триен (CXVII) <sup>55, 88</sup>:



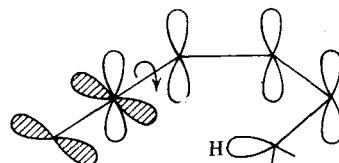
Термически контролируемое превращение сопряженных еналленов в сопряженные триены интересно сопоставить с фотохимически контролируемым противоположным процессом. Так, 2,6-диметил-2,3,5-октатриен (LIII), полученный фотохимической [1, 5]-сигматропной перегруппировкой 2,6-диметил-2,4,6-октатриена (LII), в результате термического [1,5]-Н-сдвига вновь был превращен в исходный триен (LIII) восьмиминутным нагреванием при 112—114° (степень конверсии 93%)<sup>42, 43</sup>. Триен (LII) образуется в виде смеси изомеров 4-*цис*-6-*цис*- и 4-*цис*-6-*транс*-, причем последний значительно преобладает вследствие благоприятных стерических факторов. Как уже отмечено выше, *цис*-конфигурация центральной двойной связи триена (LII) — следствие циклического механизма перегруппировки.

В соответствии с ожидаемым, при более высокой температуре (270°) еналлен (LIII) превращается в циклогексадиен (CXVIII):



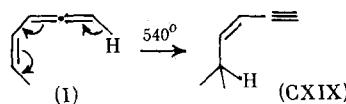
Установлено<sup>43</sup>, что 4-*транс*-, 6-*транс*- и 4-*транс*-, 6-*цис*-изомеры углеводорода (LII) образуются при хранении еналлена (LIII) в течение нескольких лет при комнатной температуре.

Предполагают<sup>33</sup>, что необычная легкость, с которой протекает термическая сигматропная перегруппировка сопряженных еналленов (по сравнению с сопряженными диенами), объясняется специфическим влиянием алленовой группировки. В случае [1,5]-Н-сдвига в еналлене водород мигрирует к атому С в *sp*-состоянии, обладающему большей электроотрицательностью, чем атом С в *sp<sup>2</sup>*-состоянии, к которому мигрирует атом Н в диене. Кроме того, в результате сигматропной перегруппировки еналлена происходит разрыв  $C_{sp}$  — Н-связи и образование более прочной  $C_{sp^2}$  — Н-связи. Эти эффекты приводят к значительному снижению энергии активации процесса. Стабилизация переходного состояния в процессе перегруппировки еналлена в сопряженный триен может происходить за счет частичного вовлечения в сопряжение  $\pi$ -орбиталей концевой С=С-связи алленовой группировки:



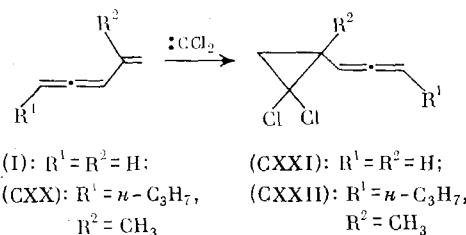
Недавно установлен<sup>85</sup> новый тип [1,5]-сигматропной перегруппировки 1,2,4-пентатриена (I), при которой водород мигрирует от концевого атома углерода алленовой группировки к концевому С-атому  $\alpha$ -этиленовой связи. В результате перегруппировки, протекающей при очень высокой

температуре ( $540^\circ$ ), образуется 2-пентен-4-ин (CIXI):



### г) Хелетропные реакции

Сопряженные еналленовые углеводороды реагируют с карбенами. Эта реакция, относящаяся к числу нелинейных хелетропных процессов<sup>38</sup>, изучена на примере взаимодействия дихлоркарбена с 1,2,4-пентатриеном (I)<sup>39</sup> и 2-метил-1,3,4-октатриеном (CXX)<sup>40</sup>. Реакция осуществлена при эквимолярном соотношении еналлен — дихлоркарбен, причем последний генерирован из *трет*-ВиOK и хлороформа. Доказано, что в обоих случаях атаке дихлоркарбена подвергается  $\alpha$ -этиленовая связь еналленов; это демонстрирует ее большую нуклеофильность по сравнению с C=C-связями алленовой группировки:



Результатом избирательного присоединения  $\text{CCl}_2$  к  $\alpha$ -этиленовой связи еналленов (I) и (CXX) явился синтез новых производных *гем*-дихлорциклогептана (CXXI) и (CXXII), содержащих алленовую группировку, сопряженную с циклопропановым кольцом.

Большая нуклеофильность  $\alpha$ -этиленовой связи еналлена (I), проявляющаяся в его реакции с дихлоркарбеном, подтверждается также результатом эпоксидирования этого углеводорода *n*-нитронадбензойной кислотой.

### 3. Каталитическое гидрирование

Избирательное ступенчатое гидрирование сопряженных еналленовых углеводородов не изучено. Исчерпывающее гидрирование этих соединений гладко протекает на палладиевом и платиновом катализаторах, что было использовано для доказательства строения многих сопряженных еналленов<sup>41, 42, 43</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Гинзбург, Ж. общ. химии, 10, 513 (1940).
2. J. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1957, 2597.
3. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, Там же, 1960, 341.
4. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Успехи химии, 27, 162 (1958).
5. J. P. Dulcere, M. L. Roumestant, J. Gore, Tetrahedron Letters, 1972, 4465.
6. J. P. Dulcere, J. Gore, M. L. Roumestant, Bull. soc. chim. France, 1974, 1119.
7. J. Gore, J. P. Dulcere, J. Chem. Soc., 1972, 866.
8. С. А. Варташян, Ш. О. Баданян, З. Т. Карапетян, Арм. хим. ж., 22, 77 (1969).
9. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Там же, 27, 651 (1974).
10. J. P. Bianchini, C. Arand, J. Sarrailh, Comp. rend., 267 (C), 1144 (1968).

11. *L. Miginiac*, Там же, 247, 2156 (1958).
12. *M. Bertrand, M. Delepine*, Там же, 247, 824 (1958).
13. *P. Rona, P. Crabbe*, J. Am. Chem. Soc., 40, 9733 (1968).
14. *C. Descouins, C. A. Henrick, J. B. Siddal*, Tetrahedron Letters, 1972, 3777.
15. *A. A. Петров, В. А. Кормер*, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 3, 112 (1960).
16. *A. A. Петров, В. А. Кормер, Т. В. Яковлева*, Ж. общ. химии, 30, 2238 (1960).
17. *A. A. Петров, Ю. И. Порфириева, В. А. Кормер*, Там же, 31, 1518 (1961).
18. *A. В. Федорова, А. А. Петров*, Там же, 32, 3537 (1962).
19. *В. А. Кормер*, Докт. диссерт., ЛТИ Л., 1971
20. *Л. Н. Черкасов, Х. В. Бальян*, Ж. орг. химии, 2, 1751 (1966).
21. *Л. Н. Черкасов*, ЖВХО им. Менделеева, 17, 111 (1972).
22. *Л. Н. Черкасов*, Ж. орг. химии, 7, 1319 (1971).
23. *Л. Н. Черкасов*, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 16, 980 (1973).
24. *Л. Н. Черкасов*, Ж. орг. химии, 10, 1546 (1974).
25. *Л. Н. Черкасов*, Там же, 9, 15 (1973).
26. *T. B. Стадничук, В. А. Кормер, А. А. Петров*, Ж. общ. химии, 34, 3279 (1964).
27. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, Bull. soc. chim. France, 1971, 947.
28. *M. Bertrand, Y. Pasternak, J. C. Traynard, J. Le Gras, A. Guillemonat*, Ann. Fac. Sci. Marseille, 35, 105 (1964).
29. *A. Cozzone, J. Grimaldi, M. Bertrand*, Bull. soc. chim. France, 1966, 1656.
30. *J. Grimaldi*, These doct. sci phys., Fac. Sci Univ. Aix Marseille, 1970, РЖХим., 1975, 17Ж51.
31. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, Bull. soc. chim. France, 1971, 4316.
32. *Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург*, Ж. орг. химии, 9, 1791 (1973).
33. *L. Skatteboel*, Tetrahedron, 25, 4933 (1969).
34. *J. Klein, S. Brenner*, Там же, 26, 5807 (1970).
35. *J. Klein, S. Brenner*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3094 (1969).
36. *J. Klein, S. Brenner*, J. Organometal. Chem., 18, 291 (1969).
37. *R. Criegee, K. Noll*, Liebigs Ann., 627, 1 (1959).
38. *P. Вудорд, Р. Хоффман*, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., (1971).
39. *E. Gil Av, J. Herling*, Tetrahedron Letters, 1967, 1.
40. *F. T. Bond*, J. Org. Chem., 31, 3057 (1966).
41. *П. Р. Костиков*, сб. Современные проблемы органической химии, вып. 3, Изд. ЛГУ, 1974.
42. *K. J. Crowley*, Proc. Chem. Soc., 1964, 17.
43. *K. J. Crowley*, J. Org. Chem., 33, 3679 (1968).
44. *R. Srinivasan*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2806 (1961).
45. *R. Srinivasan*, J. Chem. Phys., 38, 1039 (1963).
46. *R. Srinivasan*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3982 (1962).
47. *D. H. R. Barton*, Helv. Chim. Acta, 42, 2604 (1959).
48. *W. Moor, H. Ward*, J. Org. Chem., 25, 2073 (1960).
49. *L. Skatteboel*, Tetrahedron Letters, 1961, 167.
50. *W. R. Moor, H. R. Ward*, J. Org. Chem., 27, 4179 (1962).
51. *L. Skatteboel*, Acta Chem. Scand., 17, 1683 (1963).
52. *L. Skatteboel*, J. Org. Chem., 31, 2789 (1966).
53. *E. Doering, P. M. La Flamme*, Tetrahedron, 2, 75 (1958).
54. *T. J. Logan*, Tetrahedron Letters, 1961, 173.
55. *L. Skatteboel*, Tetrahedron, 23, 1107 (1967).
56. *L. Skatteboel*, Chem. Ind., 1962, 2146.
57. *H. Nozaki, T. Aratani, R. Naylor*, Tetrahedron Letters, 1968, 2087.
58. *H. R. Ward, R. Lawler, H. Y. Loken*, J. Am. Chem. Soc., 90, 7359 (1968).
59. *W. M. Jones, D. L. Krause*, Там же, 93, 551 (1971).
60. *R. B. Reinarz, G. J. Fonken*, Tetrahedron Letters, 1973, 4591.
61. *P. S. Skell, R. R. Engel*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2912 (1967).
62. *N. Bodor, M. J. S. Dewar, Z. B. Maksic*, Там же, 95, 5245 (1973).
63. *Я. М. Слободин, А. П. Хитров*, Ж. орг. химии, 10, 1123 (1974).
64. *F. T. Bond, D. E. Bradway*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4977 (1965).
65. *A. Ghenciulescu, M. Hanack*, Tetrahedron Letters, 1970, 2827.
66. *A. C. Day, M. C. Whiting*, J. Chem. Soc. (B), 1967, 991.
67. *D. R. Taylor*, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
68. *B. А. Кормер, А. А. Петров*, Ж. общ. химии, 30, 216 (1960).
69. *J. F. Labarre, F. Gallais*, Compt. rend., 253, 1935 (1961).
70. *J. F. Labarre*, Ann. chim., 8, 45 (1963).
71. *J. H. Wotiz, W. D. Clemer*, J. Am. Chem. Soc., 74, 1860 (1952).
72. *J. H. Wotiz, D. E. Mancuso*, J. Org. Chem., 22, 207 (1957).
73. *А. А. Петров, Т. В. Яковлева, В. А. Кормер*, Опт. и спектр., 7, 267 (1959).
74. *E. Vincent, L. Pujol, J. Metzger*, Ann. Fac. Sci. Marseille, 35, 3 (1964).
75. *J. Grimaldi, A. Cozzone, M. Bertrand*, Bull. soc. chim. France, 1967, 2723.
76. *M. Bertrand, J. Grimaldi*, Compt. rend., 265 (C), 196 (1967).

77. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, Tetrahedron Letters, 1969, 3269.
78. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, Bull. soc. chim. France, 1971, 957.
79. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, Там же, 1971, 973.
80. *E. C. Ashby, J. Prather*, J. Am. Chem. Soc., 88, 729 (1966).
81. *M. Bertrand, J. Grimaldi, B. Waegell*, Chem. Communns, 1968, 1141.
82. *M. Bertrand, J. Grimaldi, B. Waegell*, Bull. soc. chim. France, 1971, 962.
83. *C. G. Cardenas*, Chem. Communns, 1970, 134.
84. *L. Skatteboel, S. Solomon*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4506 (1965).
85. *H. Hopf*, Angew. Chem., 87, 235 (1975).
86. *Ж. Матве, Р. Панико*, Курс теоретических основ органической химии, «Мир», М., 1975, стр. 410.
87. *K. L. Mikolajczak, M. O. Bagby, R. B. Bates, E. A. Wolff*, J. Org. Chem., 30, 2983 (1965).
88. *J. Wolinsky, B. Chollar, M. D. Baird*, J. Am. Chem. Soc., 84, 2775 (1962).
89. *Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург*, Ж. орг. химии, 6, 2629 (1970).
90. *Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург*, Там же, 6, 188 (1970).

Северо-западный заочный политехнический институт,  
кафедра общей химии, Ленинград