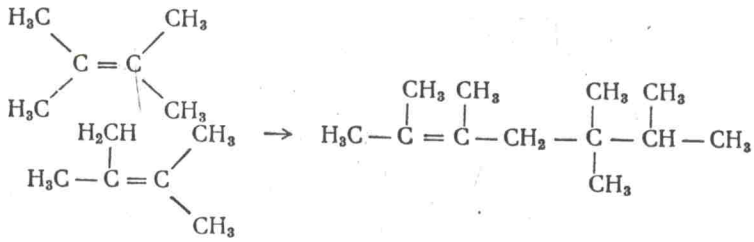
([7])). Выгруженный прозрачный продукт характеризовался повышенным коэффициентом преломления (n_D^{20} 1,4205). При отгонке исходного мономера (80% от загрузки) на колонке эффективностью 20 теоретических тарелок было обнаружено весьма небольшое количество (несколько капель) низко кипящих продуктов (фракция 57,0—71,5°; n_D^{20} первой капли 1,3890). Затем вакуум-разгонкой остатка был выделен ненасыщенный димер: т. кип. 71,5—73,0° (15 мм); мол. вес 176; d_4^{20} 0,7962; n_D^{20} 1,4487; С 85,74%, Н 14,32%, бромное число 97,7. Вычислено для $C_{12}H_{24}$: мол. вес 168; С 85,62%; Н 14,38%; бромное число 95,3. После отгонки димера осталась вязкая жидкость со средним мол. весом 248, n_D^{20} 1,4650, бромное число 68,8; вычисленное бромное число 64,5.

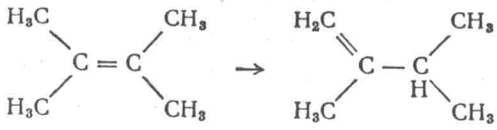
Таким образом, было показано, что при изученных условиях из тетраметилэтилена образуется ненасыщенный димер $C_{12}H_{24}$ и более высокомолекулярные ненасыщенные полимеры.

Рассмотрим возможные пути термической димеризации тетраметилэтилена. Первый из них — взаимодействие двух молекул олефина с образованием октаметилциклобутана. Этот путь связан с необходимостью преодоления весьма значительных стерических препятствий. Полученный нами димер не является циклическим; следовательно, полимеризация не шла по этому пути. Второй путь — насыщение двойной связи одной молекулы тетраметилена за счет метильной группы другой молекулы. При этом наиболее вероятным является образование 2,3,5,5,6-пентаметилгептена-2:



(1)

Этот путь является гораздо более легким с точки зрения стереохимии*. Однако в принципе возможен и третий путь — изомеризация тетраметилэтилена, в частности, в метилизопропилэтилен (2,3-диметилбутен-1)



(2)

и последующая полимеризация последнего, протекающая, повидимому, без пространственных затруднений (судя по результатам работы ([1])).

Нами были проведены опыты для выяснения того, происходит ли при термической полимеризации накопление изомера в исходном тетраметилэтилене. Учитывая большое различие коэффициентов рефракции изомеров (Δn_D^{20} 0,0218), следовало ожидать, что в начальной стадии нагревания тетраметилэтилена коэффициент преломления будет несколько снижаться, свидетельствуя об образовании метилизопропилэтилена. Это предположение не подтвердилось.

Опыты по полимеризации метилизопропилэтилена в тех же условиях показали, что это вещество полимеризуется значительно быстрее тетра-

* Повидимому, реакция по схеме (1) идет по радикальному механизму. В принципе возможна и последующая циклизация этого димера (см. ниже).