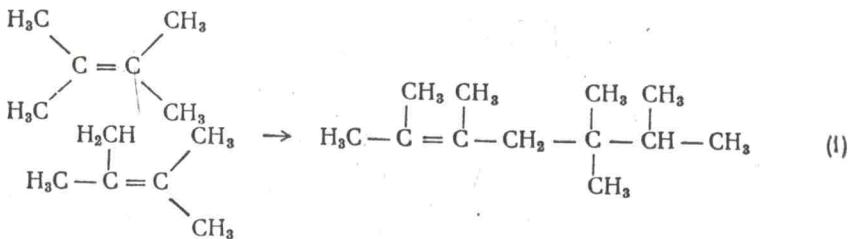


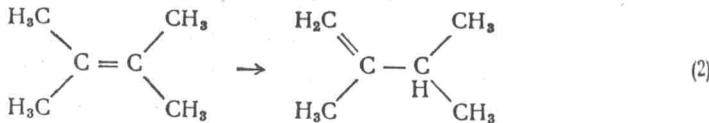
(<sup>7</sup>)). Выгруженный прозрачный продукт характеризовался повышенным коэффициентом преломления ( $n_D^{20}$  1,4205). При отгонке исходного мономера (80% от загрузки) на колонке эффективностью 20 теоретических тарелок было обнаружено весьма небольшое количество (несколько капель) низко кипящих продуктов (фракция 57,0—71,5°;  $n_D^{20}$  первой капли 1,3890). Затем вакуум-разгонкой остатка был выделен ненасыщенный димер: т.<sup>b</sup> (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 октаметилциклогексана. 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:



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)



и последующая полимеризация последнего, протекающая, повидимому, без пространственных затруднений (судя по результатам работы (<sup>1</sup>)).

Нами были проведены опыты для выяснения того, происходит ли при термической полимеризации накопление изомера в исходном тетраметилэтилене. Учитывая большое различие коэффициентов рефракции изомеров ( $\Delta n_D^{20}$  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).

метилэтильных, однажды совершился

Результат о том, что тельную из

Следует более высокими константами

Таким 300° и давлением продуктов,

Б. Опыт в мультиплексе. Принцип работы и давление помешалось в верхнюю термопару. Использование манометра,

Опыт тельность. Мол. вес 29,57% ненасыщенных обнаружено

Опыт продолжите жидкого пр соответствуя дородов.

Опыт продолжите. Бромное число 64,5% ненасыщенных углеводородов.

Рассмотрим вывода тетраметилэт

1. Скорость 50 час. заполнения 23000 атм. з

2. Увеличение предста булярный ве ий молекул: 400, хотя пред 200 атм.

3. Получаются низкие 33—38% ненасыщенные при соответствующем числе и в на

Это обстоятельствах, п циклического является как