

А-285
АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

П. К. КОГЕРМАН

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ
ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

ЭСТОНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

10516

1 А-285
АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

П. К. КОГЕРМАН

SUNDSEMPLAR

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ С ИЗОЛИРОВАННОЙ
СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ



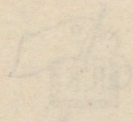
ЭСТОНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИН 1950 ТАРТУ

ТРЕВОЖНОЕ СОЗНАНИЕ
ПРОТЯЖАЮЩИЙ

Л. В. КОТЯВАН

О ПОДПИСАНИИ ДНЕВНИКОВ
ТРЕВОЖНОЕ СОЗНАНИЕ
СОВЕТОВ ДВОИЧНЫХ ОБРАЗ

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
42546



ТАРТУ 1980
ТАРТУ

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Весной 1917 года, в старой лаборатории Тартуского (Юрьевского) университета автор приступил к первым самостоятельным работам по исследованию химического состава местных горючих сланцев под руководством профессора А. В. Богоявленского, в то же время занимаясь и вопросами полимеризации непредельных соединений в лаборатории профессора И. Л. Кондакова, одного из пионеров в области изучения полимеризации непредельных соединений.

Однако оккупация германскими войсками Эстонии в феврале 1918 года на время прервала начатую работу. Только в 1926 году автору удалось вернуться к разработке любимой темы, предложенной ему его учителем, т. е. к исследованию реакции присоединения и полимеризации диолефинов. Сводка первого цикла этих работ была опубликована в Докладах Общества естествоиспытателей при Тартуском университете в 1934 г. Впоследствии, с небольшими перерывами, автор, по мере возможности, уделял внимание и вопросам химии непредельных соединений, наряду с исследованием химического состава горючих сланцев, продукты термического разложения которых сильно ненасыщены и нестабильны. Исследование химической природы сланцевых смол требует основательного знакомства с вопросами окисления и полимеризации непредельных соединений, а также и процессов деструкции (крекинга) высокомолекулярных веществ.

Установление советской власти в Эстонии и основание Института химии Академии Наук Эстонской ССР дало автору возможность успешно продолжать свои работы и посвятить себя всецело научно-исследовательской работе.

Настоящая работа освещает мало изученную область органической химии, именно реакции полимеризации диеновых углеводородов с изолированной системой двойных связей. Она охватывает, главным образом, исследование строения низкомолекулярных продуктов полимеризации, тогда как общий процесс полимеризации затронут лишь с кинетической точки зрения. Анализ структуры димеров упомянутых диоле-

финов существен для выяснения проблемы изомеризации, предшествующей самой полимеризации этих углеводов.

Опыты по полимеризации 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена автор и его сотрудники начали ещё до Великой Отечественной войны, но исследовательская работа была снова прервана в наиболее интересной стадии вторжением фашистских захватчиков в Советскую Эстонию. Экспериментальная часть работы отчасти выполнена сотрудниками автора: доцентом Х. Раудсеп, А. Вески, О. Кийск, А. Аарна и Э. Рямет.

Почти все опыты проведены параллельно двумя научными работниками для выяснения воспроизводимости реакций и сравнения количественных показателей, ввиду того, что литература по кинетике и механизму полимеризации непредельных соединений пестрит противоречиями, а экспериментальное обоснование структуры продуктов полимеризации во многих случаях не удовлетворяет современного химика-органика.

Август 1949 г.

Автор.

1. ВВЕДЕНИЕ.

В послевоенном периоде развития химии, биологии и техники наблюдается всё возрастающий интерес к исследованию и использованию высокомолекулярных соединений. Наряду с естественными, биологически важными высокомолекулярными веществами, как-то белками, целлюлозой и др., в течение последних двадцати лет не менее важное значение приобрели искусственные высокополимеры, например, синтетический каучук, смолы и волокна.

Несмотря на обширный экспериментальный материал, накопленный в течение последних лет в этой области, многие основные проблемы, связанные с синтезом высокополимеров или макромолекул, в особенности вопросы химизма процесса полимеризации и поликонденсации в целом, далеко ещё не выяснены.

Классические труды А. М. Бутлерова об изомеризации и полимеризации изобутилена (1), а также о поликонденсации формальдегида (2) послужили краеугольным камнем воздвигнутого его школой (Фаворский, Кондаков, Лебедев и др.) нового «флигеля полимеров» во дворце органической химии.

Мы должны оценивать достижения этой великой русской и советской школы в историческом аспекте, и если современный химик-органик не всегда бывает полностью удовлетворён опытными данными и выводами его замечательных предшественников, то это можно считать лишь одним из проявлений общего закона развития.

Химия высокомолекулярных соединений является областью, в которой успех может быть достигнут в настоящее время только коллективным трудом, общими усилиями химиков-органиков, физико-химиков, а также физиков и технологов.

Цель большинства исследователей, изучающих процесс полимеризации низкомолекулярных, неопределённых соединений, — изготовление высокомолекулярных веществ, как-то синтетического каучука, смол, волокон и других высокополимеров.

Образующиеся при этой реакции низкомолекулярные продукты — димеры, тримеры и пр. — являются для них лишь нежелательными, побочными продуктами, хотя, при известных условиях опыта, количество низших полимеров даже превышает количество высокополимеров. Поэтому неудивительно, что математическая трактовка кинетики полимеризации, как правило, не включает ни кинетики образования низших полимеров, ни процессов изомеризации мономеров и не отражает процесса полимеризации в целом, на что автор уже неоднократно (3) обращал внимание.

Ввиду исключительно важного промышленного значения бутадиена и его гомологов, а также и его галоидо-производных для производства синтетического каучука, исследованию полимеризации диеновых углеводородов с сопряжёнными двойными связями посвящено большинство работ по полимеризации.

Вопросам полимеризации диенов типа аллена и диаллила до сих пор уделялось мало внимания. В особенности скудны литературные данные о полимеризации диенов с изолированной системой двойных связей.

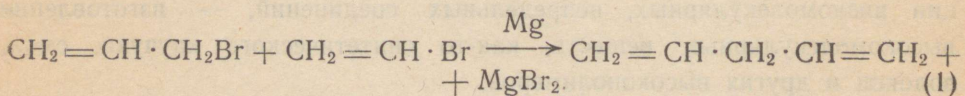
Однако исследование кинетики и химизма полимеризации этих углеводородов и их производных, кроме непосредственного интереса с точки зрения получения высокополимеров, содействовало бы выяснению сложного процесса самоокисления и полимеризации высыхающих растительных масел, содержащих 1,4-непредельные кислоты, типа линоленовой кислоты, а также и изучению свойств 1,4-полиеновых кислот, встречающихся в виде глицеридов в рыбьем жире (4).

Из диолефинов с изолированной системой двойных связей наиболее доступны для исследования 1,4-пентадиен и 1,5-гексадиен (диаллил).

Первые попытки синтезировать 1,4-пентадиен были сделаны уже в конце прошлого столетия. Так, Н. Я. Демьянов в 1894 г. (5), а затем Н. Я. Демьянов и М. Н. Дояренко в 1908 г. (6), нагревая пентаметиленадиамин-нитрит, а также при действии спиртовой щёлочи на 1,5-диiodпентан, получили незначительные количества диена, который при бромировании давал 1,2,4,5-тетрабромпентан.

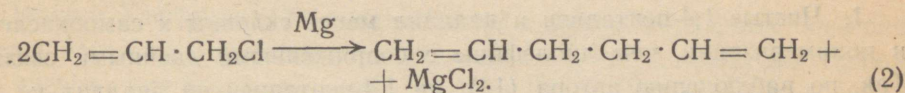
Позднее М. Н. Дояренко (7) получил тетрабромид 1,4-пентадиена при бромировании продуктов, образующихся при каталитической дегидратации циклопентанола или метил-циклопропил-карбинола.

Автору удалось впервые получить 1,4-пентадиен в чистом виде при действии Mg в абсолютном эфире на смесь аллил- и винилбромидов (8):



Однако выход чистого пентадиена не превышает 15%. С высоким выходом можно получить 1,4-пентадиен при действии цинка в пропиловом или бутиловом спирте на α -аллил- β -бромэтил-этиловый эфир (9), как и при пиролизе (при 560°) ацетата пентен-(4)-ол(1) над стеклянной ватой.

Из многочисленных синтезов диаллила имеют практическое значение те, которые исходят из действия металлов, как-то Na, Zn, Mg и Al на аллилгалогиды. Ф. Кортез (10) выработал удобный лабораторный метод получения диаллила, основанный на аномальной реакции Гриньяра:



Диаллил образуется также совместно с 1,4-пентадиеном при упомянутой выше реакции (1).

Литературные данные о кинетике и химизме полимеризации упомянутых диолефинов носят сугубо ориентировочный характер. Однако С. В. Лебедеву и его сотрудникам удалось установить интересный факт изомеризации диаллила в 2,4-гексадиен в присутствии катализаторов (11), а также при термической полимеризации диаллила (12). Фармер и его сотрудники (13) при исследовании структуры димера 1,4-пентадиена также пришли к заключению, что полимеризации диолефинов с изолированной системой двойных связей предшествует изомеризация исходного мономера в изомер с сопряжёнными двойными связями.

Таким образом, механизм реакции полимеризации 1,4- и 1,5-диеновых углеводородов значительно отличается от механизма полимеризации 1,3-диенов.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

1. Чистые 1,4-пентадиен и диаллил менее склонны к самоокислению и полимеризации, чем диолефины с сопряжёнными двойными связями. Так, по наблюдению автора (14), ни 1,4-пентадиен ни диаллил не присоединяли кислорода при комнатной температуре (20—22°) в течение трёх месяцев.

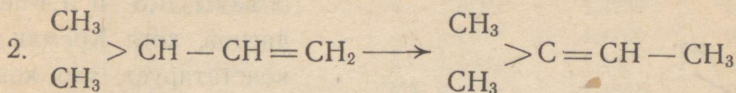
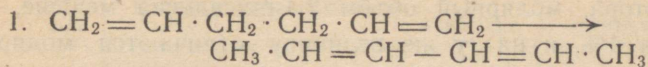
Брэдлей и Ричардсон (15), изучавшие процесс самоокисления и полимеризации высыхающих масел методом ультрафиолетовой абсорбции, пришли к выводу, что в случае полимеризации масел, содержащих 1,4-полиеновые эфиры, изомеризация 1,4-эфиров в 1,3-эфиры предшествует реакции полимеризации.

Тепловой эффект реакции смешения раствора диаллила в бензоле (1 : 5) с раствором SnCl_4 в бензоле (1 : 1) незначителен и при наших опытах соответствовал + 0,55°, между тем как при аналогичной реакции смешения 10%-го раствора 2,3-диметилбутадиена-1,3 в бензоле с раствором четырёх-хлористого олова в бензоле (1 : 1) температура смеси повысилась на 13,10°.

При выпаривании чистых бензольных растворов диаллила и 2,3-диметилбутадиена, 50 мл (без катализатора) в стеклянной чашке за 90 минут образовалось соответственно 1,2 г и 3,0 г смол (16). Следовательно, смолообразованию в крекинг-бензине содействуют главным образом диолефины с сопряжёнными двойными связями (кроме, конечно, олефинов, кислородсодержащих и др. соединений).

С точки зрения термодинамической устойчивости диолефины с изолированными двойными связями напоминают до известной степени парафиновые и полиметиленовые углеводороды, т. е. они более устойчивы при низких температурах (ниже 500°K), в то время как диолефины с сопряжёнными двойными связями напоминают олефины и более устойчивы при высоких температурах. Так, по данным наших опытов, при 225° C (498° K), в зависимости от скорости реакции и катализатора, диаллил от 14 до 48% изомеризуется в дипропенил, между тем как при тех же условиях опыта дипропенил не изменяется.

Известную аналогию с изомеризацией 1,5-гексадиена в 2,4-гексадиен при температурах выше 500° К можно проследить в превращении изопропилэтилена в триметилэтилен:



Паркс и Хаффман (17) полагают, что в группе изомерных олефинов термодинамическая устойчивость увеличивается (т. е. молярная свободная энергия уменьшается), когда двойная связь перемещается к центру молекулы.

К тому же заключению пришли Тодд и Паркс (18), которые определили теплоту образования и свободную энергию бутен-1, цис-бутен-2, транс-бутен-2 и изобутилена (в кал/моль):

| | ΔH_{298}^0 | ΔF_{298}^0 |
|---------------|--------------------|--------------------|
| Бутен-1 | — 480 | 16780 |
| Цис-бутен-2 | — 2250 | 14860 |
| Транс-бутен-2 | — 3200 | 14450 |

Склонность к детонации в моторах также уменьшается по мере передвижения двойной связи к центру молекулы. Так, по Ловелю и Кэмпбеллу (19) „критическая степень сжатия” для 1,5-гексадиена равна 4,8, а для 2,4-гексадиена 6,6. Октановые числа (в моторе CFR) для бутен-1 и бутен-2, соответственно, 80 и 83.

Теплота гидрирования 1,3-пентадиена на 6,6 ккал меньше теплоты гидрирования 1,4-пентадиена (20). Приблизительно на такую же величину отличаются теплоты сгорания $\Delta^{1,4}$ - и $\Delta^{1,5}$ -диенов и изомерных им $\Delta^{1,3}$ -диенов.

По данным Жарковой и Молдавского (21), бутен-1 над катализаторами легко изомеризуется в бутен-2: при 200° равновесная смесь содержит 9,8% бутен-1 и 90,2% бутен-2, при 380° — 19,4% бутен-1 и 80,6% бутен-2.

Замечается также перемещение двойной связи к центру молекулы при изомеризации амиленов над силикагелем при 200 и 380°. Так, те же авторы нашли, что при 200° равновесная смесь содержит: 3,3 (вес.)% 3-метил-бутен-1, 77,7% смеси 2-метил-бутен-1 + 2-метил-бутен-2 и 19,0% смеси пентен-1 + пентен-2.

Однако Норрис и Реутер (22) при пропускании над другими катализаторами (сернистый алюминий и фосфорная кислота на пемзе) 2-метил-бутен-2 не получили обратно 3-метил-бутен-1.

По расчётам автора, молярный объём 2,4-гексадиена меньше, чем у 1,5-гексадиена, на 4%, и на ту же величину отличаются молярные

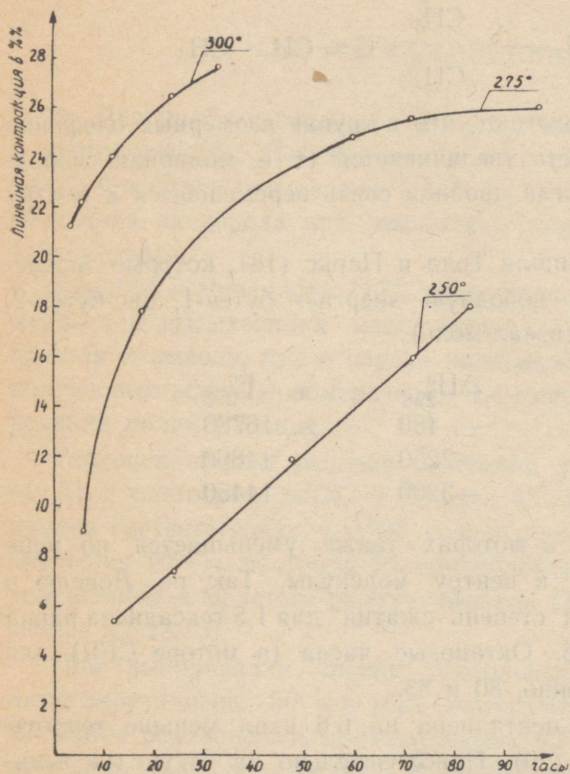


Рис. 1. Линейная контракция 1,4-пентадиена при полимеризации.

объёмы 1,3- и 1,4-пентадиенов, хотя Креман (23) констатирует, что конъюгация не влияет на величину молярного объёма.

Молярный объём 2-метил-бутен-2 также меньше молярного объёма его изомера 3-метил-бутен-1.

Полимеризация диолефинов сопровождается значительным уменьшением объёма исходного мономера. Так, в случае 2,3-диметилбутадиена контракция (сжатие) объёма составляет в среднем 0,18% на 1% образовавшегося полимеризата (24), между тем как в случае 1,5-гексадиена она составляет в среднем 0,24%, а в случае 1,4-пентадиена даже 0,31% на 1% полимеризата (рис. 1).

Повышение давления содействует процессу полимеризации.

Изменение показателей преломления при димеризации диолефинов с изолированными двойными связями значительно больше изменения n_D^{20} для соответствующих диолефинов с сопряжёнными двойными связями, как видно из таблицы 1.

В обоих приведённых случаях изменения численного значения показателей преломления приблизительно в 2,5 раза больше для диолефинов с изолированными двойными связями, чем для 1,3-диолефи-

Таблица 1.

Показатели преломления (n_D^{20}) для диолефинов и их димеров.

| № № п/п | Название диолефина | n_D^{20} мономера | n_D^{20} димера | Разница |
|------------|-----------------------|------------------------|----------------------|---------|
| 1 | 1,4-пентадиен | 1,3883 | 1,4730 | 0,0847 |
| 2 | 1,3 " | 1,4343 | 1,4700 | 0,0354 |
| 3 | 1,5-тексадиен | 1,4035 | 1,4697 | 0,0662 |
| 4 | 2,4- " | 1,4418 | 1,4685 | 0,0267 |

нов, но разница в n_D^{20} для всех димеров очень незначительна. Так же незначительно отличаются друг от друга показатели преломления для полимеров, например, для поли-метил-изопрена 1,5226 (24), для

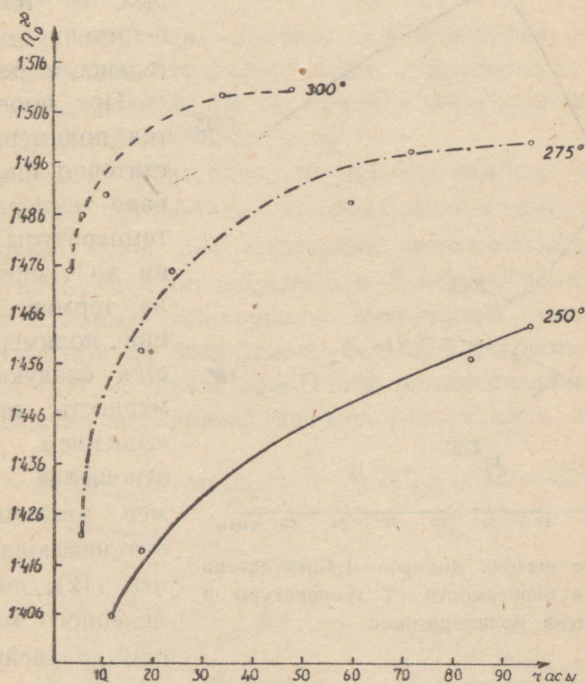


Рис. 2. Изменение показателя преломления 1,4-пентадиена при полимеризации.

чистого каучука 1,519, для мягкого каучука (с 2% S) 1,5264, для гуттаперчи 1,523 (25).

Изменение показателя преломления при полимеризации 1,4-пентадиена показано графически на рис. 2.

Энергию, которая выделяется при переходе $\Delta^{1,4}$ - или $\Delta^{1,5}$ -диенов в соответствующие $\Delta^{1,3}$ -диены, термодинамически можно считать эквивалентной работе, затрачиваемой на «уплотнение» молекулы.

2. Рассматривая процесс полимеризации диеновых углеводородов в целом, с точки зрения теории цепных реакций, следует считать образование низкомолекулярных соединений, как-то димеров, тримеров и пр., частными случаями обрыва цепей. Отношение димер/полимер

зависит от многих факторов: во-первых, от присутствия катализаторов, как-то перекисей (26), солей органических кислот (27) и пр., во-вторых, от температуры и, в-третьих, от продолжительности реакции.

При проведении опытов полимеризации в достаточно широком интервале температур, т. е. от температуры водяной бани до температуры начала термической деструкции полимера, наблюдается следующая закономерность: вначале, с повышением температуры, отношение димер/полимер увеличивается, как это наблюдал уже Лебедев (12), достигая определённого максимума, но при дальнейшем повышении температуры отношение димер/полимер уменьшается, как видно на рис. 3.

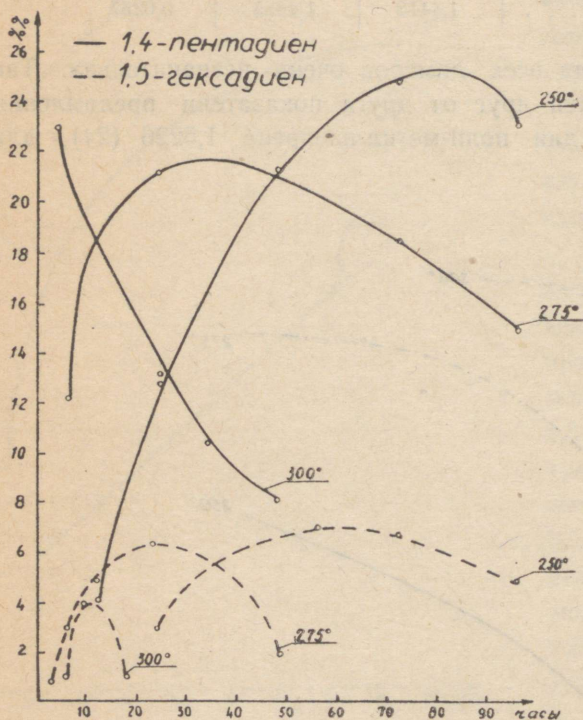


Рис. 3. Изменение выхода димеров 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена в зависимости от температуры и времени полимеризации.

При дальнейшем повышении температуры отношение димер/полимер уменьшается, как видно на рис. 3.

Упомянутое отношение не является константным при постоянной температуре реакции при всех температурах, как можно было бы заключить из опытов Лебедева, но при более высоких температурах зависит и от времени реакции: в общем, при продолжительных опытах, к концу опыта наблюдается уменьшение отношения димер/полимер.

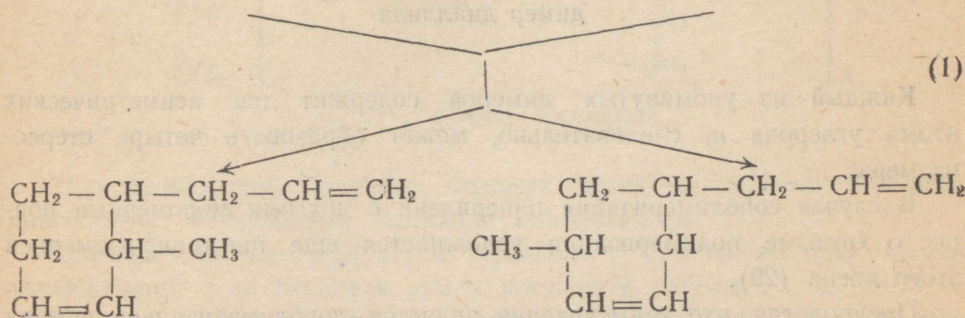
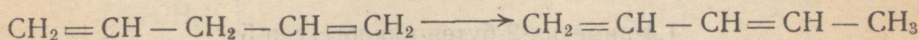
Уменьшение отношения димер/полимер можно объяснить или совместной полимеризацией димера с мономером или же полимеризацией димера, хотя последняя реакция играет подчинённую роль.

Для производных 1,3-бутадиена димеризация является 1,2—1,4-присоединением двух молекул мономера, а образование тримера, при совместной полимеризации мономера и димера, является также 1,4-присоединением мономера к двойной связи в боковой цепи димера, т. е. присоединение происходит в положении 1,2. Образование сополимера из мономера и димера можно интерпретировать как 1,2—1,4-присоединения.

Правило Лебедева можно формулировать в более общей форме: при постоянной температуре полимеризации отношение $\frac{1,2-}{1,4-}$ присоединений остаётся постоянным.

3. Выяснение структуры димеров 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена несомненно доказывает, что димеризации, а вероятно, и полимеризации, предшествует изомеризация части молекул мономера в их изомеры с сопряжённой системой двойных связей.

При димеризации пентадиена из активированных молекул 1,3-пентадиена и молекул 1,4-пентадиена образуются в результате циклизации, т. е. обрыва цепи, два изомерных метил-аллил-циклогексена, а именно, 1-метил-2-аллил-циклогексен-5 и 1-метил-3-аллил-циклогексен-5. Из них Амад и Фармер обнаружили присутствие только первого изомера (13). Несмотря на значительно большую скорость полимеризации 1,3-пентадиена (27), в случае совместной полимеризации 1,3- и 1,4-пентадиенов, молекула пиперилена присоединяется не к другой молекуле

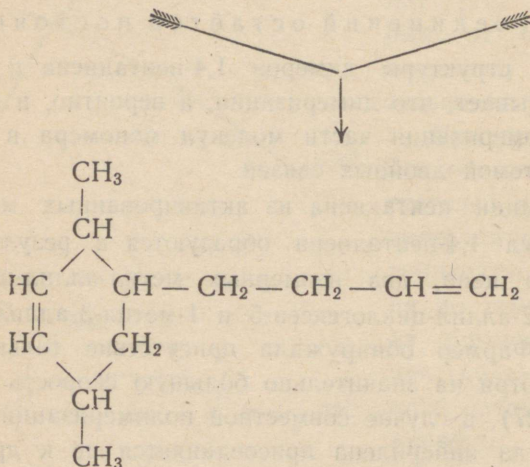


1-метил-2-аллил-циклогексен 1-метил-3-аллил-циклогексен
димеры 1,4-пентадиена

пиперилена, а к молекуле 1,4-пентадиена, что можно объяснить ничтожным количеством активных молекул пиперилена по отношению к громадному числу молекул 1,4-пентадиена в период иницирования реакции.

Образование димеров 1,4-пентадиена можно объяснить химизмом реакции Дильс-Альдера, а также и на основании теории присоединения радикалов (28).

Диаллил даёт при термополимеризации только один димер, а именно: 1,4-диметил-2-бутен-циклогексен-5.

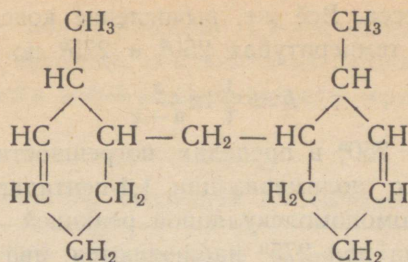


1,4-диметил-2-бутен-циклогексен-5
димер диаллила

Каждый из упомянутых димеров содержит два асимметрических атома углерода и, следовательно, может образовать четыре стереоизомера.

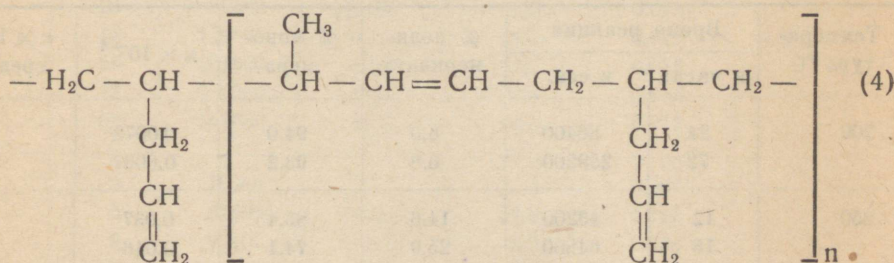
В случае сополимеризации пиперилена с другими мономерами вопрос о химизме полимеризации усложняется еще цис-транс-изомерией этого диена (29).

Предполагая, что тримеризация является сополимеризацией димера с активированным мономером, получаем следующую вероятную структуру для тримеров 1,4-пентадиена.

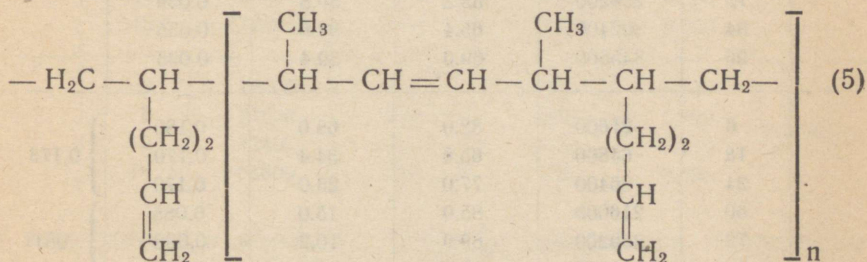


тример 1,4-пентадиена

Распространяя тот же механизм 1,2—1,4-присоединения на процесс сополимеризации $\Delta^{1,4}$ - и $\Delta^{1,5}$ -диенов с $\Delta^{1,3}$ -диенами, можно схематически изобразить вероятные структуры полимеров в следующем виде:



полимер 1,4-пентадиена



полимер диаллила

Присутствие ненасыщенных боковых цепей в линейном полимере способствует образованию «сшитых» макромолекул.

Изучение свойств полимеров составляет отдельную тему наших исследований и не входит в рамки настоящей работы.

Из вышесказанного ясно, что химизм полимеризации 1,4- и 1,5-диеновых углеводородов значительно отличается от химизма полимеризации 1,3-диенов. Эти отличия, несомненно, отражаются и на кинетике

отдельных фаз процесса. Всё же, вычисление констант скоростей суммарной реакции при температурах 250° и 275° по формуле

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

показывает, что при 250° в пределах погрешности опыта k является постоянной, и процесс полимеризации 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена можно считать псевдомономолекулярной реакцией.

Для 1,4-пентадиена при 275° наблюдаются два значения k в зависимости от времени реакции, а именно до 24 часов среднее значение $k \times 10^{-4} = 0,173$, а для более продолжительного периода реакции $k \times 10^{-4} = 0,81$ (табл. 2).

Таблица 2.

Константы скорости полимеризации 1,4-пентадиена: $k \times 10^{-4}$.

| Температура °C | Время реакции | | % полимеризата | % мономера | $k \times 10^{-4}$ | $k \times 10^{-4}$ среднее |
|----------------|---------------|--------|----------------|------------|--------------------|----------------------------|
| | в часах | в сек. | | | | |
| 200 | 24 | 86400 | 6.0 | 94.0 | 0.0072 | |
| | 72 | 259200 | 6.8 | 93.2 | 0.0027 | |
| 250 | 12 | 43200 | 14.6 | 85.4 | 0.037 | 0.039 |
| | 18 | 64800 | 25.9 | 74.1 | 0.046 | |
| | 24 | 86400 | 29.2 | 70.8 | 0.049 | |
| | 48 | 172800 | 48.5 | 51.5 | 0.038 | |
| | 72 | 259200 | 63.2 | 36.8 | 0.039 | |
| | 84 | 302400 | 65.4 | 34.6 | 0.035 | |
| | 96 | 345600 | 69.6 | 30.4 | 0.035 | |
| 275 | 6 | 21600 | 32.0 | 68.0 | 0.180 | 0,173 |
| | 18 | 64800 | 65.6 | 34.4 | 0.170 | |
| | 24 | 86400 | 77.0 | 23.0 | 0.170 | |
| | 60 | 216000 | 85.0 | 15.0 | 0.088 | 0,81 |
| | 72 | 259200 | 89.9 | 10.2 | 0.088 | |
| | 96 | 345600 | 90.0 | 10.0 | 0.067 | |
| | | | | | | |
| 300 | 3,5 | 12600 | 78.4 | 21.6 | 1.22 | |
| | 6 | 21600 | 80.0 | 20.0 | 0.75 | |
| | 12 | 43200 | 85.7 | 14.3 | 0.45 | |
| | 24 | 86400 | 92.6 | 7.4 | 0.30 | |
| | 34 | 122400 | 93.7 | 6.3 | 0.23 | |
| | 48 | 172800 | 93.9 | 6.1 | 0.16 | |
| 325 | 1,5 | 5400 | 82.6 | 17.4 | 3.24 | |
| | 3 | 10800 | 88.0 | 12.0 | 1.96 | |

При 300° процесс полимеризации 1,4-пентадиена усложняется, и значение k падает по времени, как видно из данных таблицы 2. Для диаллила не наблюдается такой закономерности (сравни табл. 3).

Таблица 3.

Константы скорости полимеризации 1,5-гексадиена: $\kappa \times 10^{-4}$.

| Температура °C | Время реакции | | % полимеризата | % мономера | $\kappa \times 10^{-4}$ | $\kappa \times 10^{-4}$ среднее |
|----------------|---------------|--------|----------------|------------|-------------------------|---------------------------------|
| | в часах | в сек. | | | | |
| 225 | 9 | 32400 | 1.0 | 99.0 | 0.0031 | |
| 250 | 6 | 21600 | 4.1 | 95.9 | 0.019 | 0.017 |
| | 9 | 32400 | 6.1 | 93.9 | 0.019 | |
| | 24 | 86400 | 14.0 | 86.0 | 0.018 | |
| | 48 | 172800 | 25.3 | 74.7 | 0.017 | |
| | 56 | 201600 | 27.3 | 72.7 | 0.016 | |
| | 72 | 259200 | 33.0 | 67.0 | 0.016 | |
| | 96 | 345600 | 43.4 | 56.6 | 0.017 | |
| 275 | 3 | 10800 | 9.0 | 91.0 | 0.087 | 0.092 |
| | 6 | 21600 | 20.2 | 79.8 | 0.110 | |
| | 9 | 32400 | 23.8 | 76.2 | 0.084 | |
| | 12 | 43200 | 33.7 | 66.3 | 0.095 | |
| | 18 | 64800 | 45.9 | 54.1 | 0.095 | |
| | 24 | 86400 | 52.1 | 47.9 | 0.085 | |
| | 48 | 172800 | 78.8 | 21.2 | 0.090 | |
| 300 | 3 | 10800 | 31.0 | 69.0 | 0.340 | 0.425 |
| | 6 | 21600 | 59.4 | 40.6 | 0.420 | |
| | 9 | 32400 | 73.2 | 26.8 | 0.410 | |
| | 18 | 64800 | 96.8 | 3.2 | 0.530 | |

В виду того, что константы скорости димеризации 1,4-пентадиена и диаллила даже при 250° не являются постоянными величинами, а дают значительные отклонения от средней величины, то энергии активации вычислялись суммарно для процесса полимеризации по уравнению Аррениуса

$$\ln K = B - \frac{A}{T}, \text{ где } A = \frac{E}{2,303 R}$$

по графическому методу.

Для 24-часового периода получались следующие данные:

E 1,4-пентадиена = 22900 кал/моль

E 1,5-гексадиена = 38300 „

Сравнивая полученные данные с литературными данными для Е 1,3-пентадиена (27) и диенов с сопряжённой системой двойных связей (31), — а именно для энергии димеризации 1,3-пентадиена найдено 22528 кал и собственно полимеризации 19128 кал, для диолефинов найдены в среднем величины того же порядка, — приходится констатировать значительно большую энергию активации в случае диаллила.

Константа скорости полимеризации 1,4-пентадиена при 250° в 2,3 раза превышает k для диаллила, а среднее значение k димеризации диаллила приблизительно в 6 раз меньше k полимеризации того же диена (табл. 4).

Кривые скорости полимеризации 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена не обнаруживают периода индукции, и по ним нельзя судить, происходит ли изомеризация исходного мономера (ср. рис. 4).

При исследовании кинетики полимеризации 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена приходится учитывать и то обстоятельство, что сам 1,4-пентадиен и циклические димеры диеновых углеводородов, например, димер изопрена, тормозят реакцию сополимеризации в эмульсии (31), а вероятно и в жидкой фазе.

По нашим наблюдениям диаллил, полученный разгонкой полимеризата и содержащий следы димера, запolyмеризовался медленнее свежеприготовленного диаллила.

Наконец, для выяснения процесса изомеризации диаллила была проведена серия опытов при разных температурах и над разными катализаторами. При этом оказалось, что единственным продуктом изомеризации диаллила является 2,4-гексадиен, как уже наблюдали Лебедев (11), Левина (32) и др. Но в температурном интервале 225°—325° над окисью алюминия реакция не является обратимой, как полагал Лебедев.

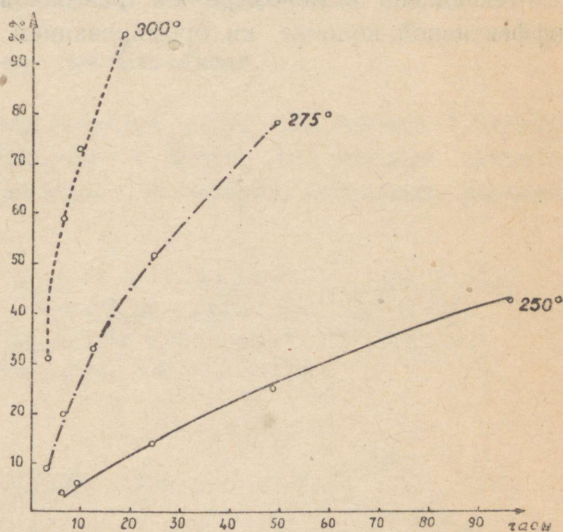


Рис. 4. Полимеризация 1,5-гексадиена.

При известных условиях опыта можно полностью исключить полимеризацию образовавшегося 2,4-гексадиена. При данных условиях опыта скорость изомеризации во много раз превосходит скорость полимеризации.

Однако опыты по изомеризации диаллила над катализаторами при температурах 225—325° ещё не доказывают, что при термopolyмеризации чистого диаллила присутствует аналитически обнаруживаемое количество 2,4-гексадиена в жидкой или паровой фазе смеси мономеров. Так, нашим сотрудникам не удалось обнаружить присутствия 2,4-гексадиена в мономере ни разгонкой полимеризата диаллила на эффективной колонке, ни бромированием фракции мономера (33).

Таблица 5.

Выходы α -хлорэтил-этилового эфира.

| №№ опытов | Продолжительность реакции в минутах | | В з я т о | | | | | | | Избыток HCl в % | Получено сырого хлорэтил-этилового эфира | | |
|-----------|-------------------------------------|-------------|--------------|------|---------|------|-------------------|-----|------|-----------------|--|------|-----------|
| | | | паральдегида | | этанолa | | CaCl ₂ | HCl | | | г | мол. | выход в % |
| | общая | на мол. HCl | г | мол. | г | мол. | | г | г | мол. | | | |
| 1 | 250 | 28 | 310 | 2.4 | 360 | 7.4 | — | 320 | 8.8 | 22.2 | 600 | 5.5 | 76.4 |
| 2 | 220 | 17 | 530 | 4.0 | 620 | 12.8 | 120 | 460 | 12.6 | 5.0 | 900 | 8.3 | 69.1 |
| 3 | 120 | 16 | 310 | 2.4 | 360 | 7.4 | — | 270 | 7.4 | 2.8 | 550 | 5.1 | 70.8 |
| 4 | 190 | 15 | 530 | 4.0 | 620 | 12.8 | 60 | 460 | 12.6 | 5.0 | 930 | 8.6 | 71.7 |
| 5 | 180 | 13 | 530 | 4.0 | 620 | 12.8 | — | 520 | 14.3 | 19.1 | 975 | 9.0 | 75.0 |
| 6 | 100 | 14 | 310 | 2.4 | 360 | 7.4 | — | 270 | 7.4 | 2.8 | 520 | 4.8 | 66.7 |
| 7 | 200 | 15 | 530 | 4.0 | 620 | 12.8 | — | 490 | 13.4 | 11.7 | 920 | 8.5 | 70.8 |

Бромирование α -хлорэтил-этилового эфира. Бромирование проводили в трёхгорлой колбе, снабжённой термометром, делительной воронкой, мешалкой и газоотводной трубкой. Колба охлаждалась снаружи, как и в предыдущем синтезе.

Данные двух опытов приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Бромирование α -хлорэтил-этилового эфира.

| №№ опытов | Время реакции в минутах | Темп. °C | В з я т о | | | | | | Получено сырого α, β -дибромэтил-этилового эфира г |
|-----------|-------------------------|----------|-----------|------|-----------|------|---------|------|---|
| | | | хлорэфира | | б р о м а | | | | |
| | | | г | мол. | г | мол. | % теор. | | |
| 1 | 205 | 10—11 | 755 | 7,0 | 1030 | 6.4 | 91.4 | 1735 | |
| 2 | 120 | 8 | 755 | 7,0 | 1030 | 6.4 | 91.4 | 1655 | |

Большая часть сырого α, β -дибромэтил-этилового эфира перегналась при 74,2—79,2°/20 мм Hg. Выход в среднем 60%, считая на бром.

Синтез 5-бром-4-этокси-пентена-(1). Аллилбромид был получен по методу Камм и Марвеля (34); пределы кипения бромида 68,2—71,0° C.

В колбу, охлаждаемую смесью поваренной соли и льда, поместили эфирный раствор аллилмагниий-бромида и приливали из делительной воронки эфирный раствор α, β -дибромэтил-этилового эфира.

Реакционную смесь оставили стоять на 15 часов, после чего осторожно приливали 5%-го HCl. Эфир и диаллил отогнали на водяной бане. Остаток перегнали паром. Верхний слой отделили, промыли водой и сушили над хлористым кальцием.

Данные одной серии опытов приведены в таблице 7.

Средний выход непредельного эфира 70%.

Синтез 1,4-пентадиена. В 0,5-литровую колбу, снабжённую мешалкой, делительной воронкой и дефлегматором с охлаждающей рубашкой, поместили бутиловый спирт с цинковой пылью. В колбу прибавляли по каплям из делительной воронки α -аллил- β -бром-этил-этиловый эфир. Температуру дефлегматора держали на 28—40° С. Сырой диен промывали ледяной водой, обезвоживали хлористым кальцием и перегоняли над металлическим Na. После повторной перегонки 1,4-пентадиен кипел при 26,3—27,3° С.

Выходы продукта приведены в таблице 8.

2. Термополимеризация 1,4-пентадиена.

Опыты по термополимеризации проводились в трёх сериях. В одной серии опытов полимеризацию 1,4-пентадиена проводили в запаянных трубках из иенского стекла, длиной в 120—130 мм, с внешним диаметром приблизительно 20 мм и толщиной стенок 1,3 мм. Трубки нагревали в автоклаве с электрическим обогревом, терморегулятор давал возможность поддерживать почти постоянную температуру: колебания $\pm 0,5^\circ$.

В двух остальных сериях опытов маленький автоклав с трубками нагревали в масляной бане. Для регулирования температуры масло непрерывно перемешивали. Для компенсации давления в трубках в автоклав наливали приблизительно 15 мл ацетона. При более высоких температурах, а именно

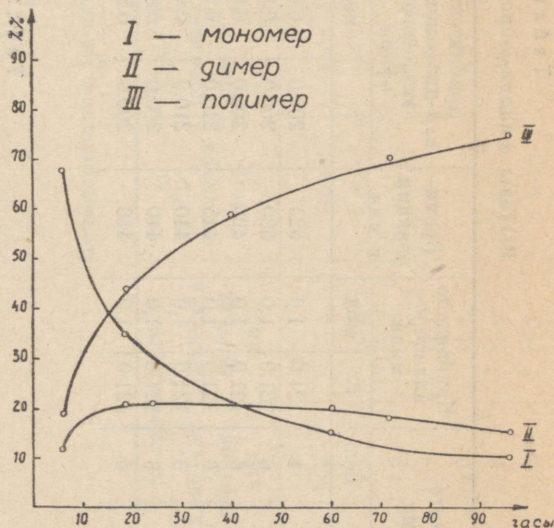


Рис. 5. Полимеризация 1,4-пентадиена при 275°.

Таблица 7.

Выходы α -аллил- β -бромэтилэтилового эфира.

| №№ опы- тов | Взято Mg | | Прибавлено аллилбро- мида | | Время реакции в мин. | Прибавлено α , β -дибромэтил- этилового эфира | | Взято абсол. эфира в мл | Время реакции в мин. | Получено α -аллил- β -бромэтил-этилового эфира | | Выход % % |
|-------------------|-------------|------|---------------------------------|------|----------------------------|---|------|----------------------------------|----------------------------|---|------|--------------|
| | г | мол. | г | мол. | | г | мол. | | | г | мол. | |
| 1 | 97.0 | 4 | 121.0 | 1.0 | 525 | 200.0 | 0.86 | 200 | 56 | 120.0 | 0.62 | 72.1 |
| 2 | 146.0 | 6 | 121.0 | 1.0 | 530 | 200.0 | 0.86 | 200 | 54 | 125.0 | 0.64 | 74.4 |
| 3 | 146.0 | 6 | 121.0 | 1.0 | 425 | 200.0 | 0.86 | 150 | 29 | 115.0 | 0.59 | 68.6 |
| 4 | 146.0 | 6 | 121.0 | 1.0 | 445 | 210.0 | 0.90 | 160 | 55 | 118.0 | 0.61 | 67.8 |
| 5 | 146.0 | 6 | 121.0 | 1.0 | 440 | 210.0 | 0.90 | 160 | 51 | 110.0 | 0.57 | 63.3 |
| 6 | 146.0 | 6 | 121.0 | 1.0 | 440 | 200.0 | 0.86 | 150 | 31 | 128.0 | 0.66 | 76.7 |
| 7 | 146.0 | 6 | 121.0 | 1.0 | 440 | 200.0 | 0.86 | 150 | 51 | 110.0 | 0.57 | 66.3 |

Таблица 8.

Выходы 1,4-пентадиена.

| №№ опы- тов | Темпера- тура деф- легматора °C | Время реакции в мин. | В з я т о | | | | | Получено 1,4-пентадиена | | |
|-------------------|--|----------------------------|-----------|---------------|---|------------------------------|------|-------------------------|------|--------------|
| | | | бутанола | цинковой пыли | | 5-бром-4-этокси- пентен-1 | | г | мол. | Выход % % |
| | | | | мл | г | мол. | г | | | |
| 1 | 55 | 340 | 200 | 130.0 | 2 | 193.0 | 1.0 | 56.6 | 0.83 | 83.0 |
| 2 | 47 | 215 | 200 | 130.0 | 2 | 193.0 | 1.0 | 57.8 | 0.85 | 85.0 |
| 3 | 40 | 190 | 200 | 130.0 | 2 | 193.0 | 1.0 | 57.9 | 0.85 | 85.0 |
| 4 | 50 | 80 | 200 | 130.0 | 2 | 193.0 | 1.0 | 55.2 | 0.81 | 81.0 |
| 5 | — | 140 | 200 | 130.0 | 2 | 187.0 | 0.97 | 55.0 | 0.81 | 83.5 |

Таблица 9.

Полимеризация пентадиена при 200°C.

| Время реакции в часах | % контракции | | Количество полимери- зата г | П о л у ч е н о | | | | p_D^{20} полимери- зата |
|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------|------|-----------------|-----|---------------------------------|
| | линейная контракция | объёмная контракция | | мономера | | димер + полимер | | |
| | | | | г | % | г | % | |
| 24 | 2.1 | 2.2 | 6.7 | 6.3 | 94.0 | 0.4 | 6.0 | — |
| 72 | 2.2 | 2.3 | 5.9 | 5.5 | 93.2 | 0.4 | 6.8 | 1.3917 |

Таблица 10.

Полимеризация 1,4-пентадиена при 250°C.

| Время реак- ции в часах | % контракции | | p_D^{20} полимери- зата | Взято полиме- ризата г | П о л у ч е н о | | | | | | Общее количество полимеров | | Отноше- ние полимер димер |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|------|--------|------|-----------------------|------|----------------------------------|------|------------------------------------|
| | линейная контрак- ция | объёмная контрак- ция | | | мономера | | димера | | высших по- лимеров | | г | %% | |
| | | | | | г | %% | г | %% | г | %% | | | |
| 12 | 5.4 | 5.9 | 1.4061 | 4.8 | 4.1 | 85.4 | 0.2 | 4.2 | 0.5 | 10.4 | 0.7 | 14.6 | 2.5 |
| 18 | 7.4 | 7.8 | 1.4191 | 5.4 | 4.0 | 74.1 | 0.7 | 13.0 | 0.7 | 12.9 | 1.4 | 25.9 | 1.0 |
| 24 | 7.6 | 7.8 | — | 6.5 | 4.6 | 70.8 | 0.9 | 13.8 | 1.0 | 15.4 | 1.9 | 29.2 | 1.1 |
| 48 | 11.8 | 12.1 | — | 6.6 | 3.4 | 51.5 | 1.4 | 21.2 | 1.8 | 27.3 | 3.2 | 48.5 | 1.3 |
| 72 | 15.9 | 16.2 | — | 6.8 | 2.5 | 36.8 | 1.7 | 25.0 | 2.6 | 38.2 | 4.3 | 63.2 | 1.5 |
| 84 | 17.9 | 18.9 | 1.4575 | 5.2 | 1.8 | 34.6 | 1.2 | 23.1 | 2.2 | 42.3 | 3.4 | 65.4 | 1.8 |
| 96 | 17.3 | 17.7 | 1.4640 | 5.6 | 1.7 | 30.4 | 1.3 | 23.2 | 2.6 | 46.4 | 3.9 | 69.6 | 2.0 |

Таблица 11.
 Полимеризация 1,4-пентадиена при 275°C.

| Время реакции в часах | % контракции | | Взято полиме- риза- та г | n_D^{20} полимери- зата | П о л у ч е н о | | | | | | Общее количество полимеров | | Отноше- ние полимер димер |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------|------|--------|------|---------------------|------|----------------------------------|------|------------------------------------|
| | линейная контракция | объёмная контракция | | | мономера | | димера | | высших полимеров | | г | % % | |
| | | | | | г | % % | г | % % | г | % % | | | |
| 6 | 9.0 | — | 6.1 | 1.4223 | 4.15 | 68.0 | 0.75 | 12.3 | 1.2 | 19.7 | 1.95 | 32.0 | 1.6 |
| 18 | 17.8 | 19.6 | 4.5 | 1.4590 | 1.55 | 34.4 | 0.95 | 21.1 | 2.0 | 44.5 | 2.95 | 65.6 | 2.1 |
| 24 | 20.7 | 21.6 | 6.1 | 1.4747 | 1.4 | 23.0 | 1.3 | 21.3 | 3.4 | 55.7 | 4.7 | 77.0 | 2.6 |
| 60 | 24.7 | 25.1 | 6.0 | 1.4893 | 0.9 | 15.0 | 1.2 | 20.0 | 3.9 | 65.0 | 5.1 | 85.0 | 3.3 |
| 72 | 22.5 | — | 5.9 | 1.5004 | 0.6 | 10.2 | 1.1 | 18.6 | 4.2 | 71.2 | 5.3 | 89.8 | 3.8 |
| 96 | 26.1 | 27.1 | 6.0 | 1.5010 | 0.6 | 10.0 | 0.9 | 15.0 | 4.5 | 75.0 | 5.4 | 90.0 | 5.0 |

Таблица 12.
 Полимеризация 1,4-пентадиена при 300°C.

| Время полиме- ризации в часах | % контракции | | n_D^{20} полимери- зата | Взято полиме- риза- та г | П о л у ч е н о | | | | | | Общее количество полимеров | | Отноше- ние полимер димер |
|--|------------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------|--------|------|---------------------|------|----------------------------------|------|------------------------------------|
| | линейная контракция | объёмная контракция | | | мономера | | димера | | высших полимеров | | г | % % | |
| | | | | | г | % % | г | % % | г | % % | | | |
| 3.5 | 21.3 | 21.6 | 1.4753 | 7.4 | 1.6 | 21.6 | 1.7 | 23.0 | 4.1 | 55.4 | 5.8 | 78.4 | 2.4 |
| 6 | 22.1 | 23.6 | 1.4856 | 7.5 | 1.5 | 20.0 | 1.4 | 18.7 | 4.6 | 61.3 | 6.0 | 80.0 | 3.3 |
| 12 | 24.1 | 26.3 | 1.4913 | 4.9 | 0.7 | 14.3 | 0.85 | 17.3 | 3.35 | 68.4 | 4.2 | 85.7 | 3.9 |
| 24 | 26.4 | 26.6 | — | 6.8 | 0.5 | 7.4 | 0.9 | 13.2 | 5.4 | 79.4 | 6.3 | 92.6 | 6.0 |
| 34 | 27.6 | — | 1.5104 | 4.8 | 0.3 | 6.3 | 0.5 | 10.4 | 4.0 | 83.3 | 4.5 | 93.7 | 8.0 |
| 48 | — | — | 1.5112 | 4.9 | 0.3 | 6.1 | 0.4 | 8.2 | 4.2 | 85.7 | 4.6 | 93.9 | 10.5 |

выше 300°, несмотря на внешнюю компенсацию давления, нельзя было поместить в трубки более 6 г пентадиена, т. е. 50% объёма трубок, во избежание их лопания.

Масляную баню предварительно нагревали на 20° выше соответствующей температуры полимеризации.

Скорость повышения температуры была около 10°/мин. Так как скорость полимеризации 1,4-пентадиена при 200° ещё очень незначительна, то на повышение температуры от 200° до соответствующей температуры реакции потребовалось от 5 до 15 минут. Период подъёма температуры не включён в период полимеризации.

Охлаждение автоклава с электрическим обогревом от более высоких температур до 200° продолжалось от 30 до 75 минут, что при продолжительных опытах не влияет на общий период реакции полимеризации, но должно быть принято в расчёт при более коротких периодах реакции. Работа с масляным обогревом имела то преимущество, что давала возможность значительно сократить период охлаждения: так, автоклав можно было охладить с 300° до 150° в течение 15 минут. Поэтому при продолжительных опытах этот период охлаждения не был принят в расчёт.

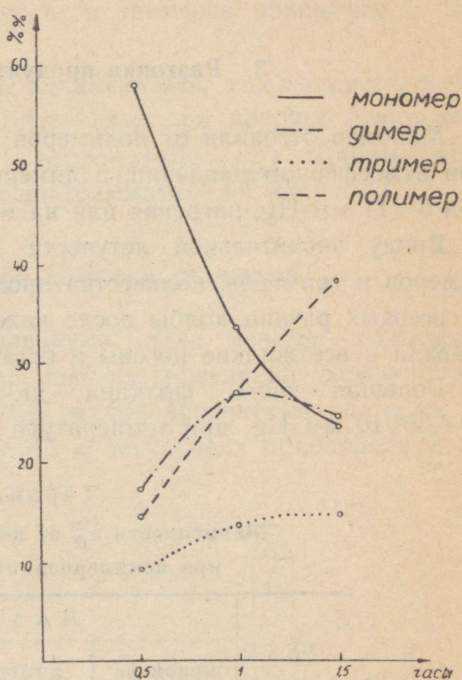


Рис. 6. Состав полимеризата 1,4-пентадиена при 325°.

Таблица 13.

Полимеризация 1,4-пентадиена при 325°.

| Время реакции в мин. | Состав полимеризата в % | | | |
|----------------------|-------------------------|--------|---------|-----------------|
| | мономера | димера | тримера | высш. полимеров |
| 30 | 58.6 | 17.2 | 9.4 | 14.8 |
| 60 | 33.2 | 26.7 | 13.1 | 27.0 |
| 90 | 23.8 | 24.4 | 14.6 | 37.2 |

Опыты термополимеризации 1,4-пентадиена проводились при температурах: 200°, 250°, 275°, 300° и 325°. Продолжительность опытов от 1,5 до 96 часов.

Данные некоторых опытов приведены в таблицах 9—13 и в диаграммах 5 и 6.

3. Разгонка продуктов полимеризации.

Мономер отгоняли от полимеров в колбе Клайзена на водяной бане при атмосферном давлении, а димеры и тримеры перегоняли в вакууме при 5—11 мм Hg, нагревая или на масляной или на металлической бане.

Ввиду значительной летучести 1,4-пентадиена и малых количеств димеров и тримеров, количества продуктов полимеризации определялись из весовых разниц колбы после каждой операции; для сравнения взвешивали и все жидкие погоны и остаток от перегонки.

Большая часть фракции димеров перегонялась в интервале 60—65°/10 мм Hg, при температуре ванны 170°.

Таблица 14.
Зависимость n_D^{20} от количества полимеров
при полимеризации 1,4-пентадиена.

| n_D^{20} | Найденно в % | | | |
|------------|--------------|--------|------------------|-----------------|
| | мономера | димера | высших полимеров | сумма полимеров |
| 1.3917 | 93.2 | — | — | 6.8 |
| 1.4061 | 85.4 | 4.2 | 10.4 | 14.6 |
| 1.4191 | 74.1 | 13.0 | 12.9 | 25.9 |
| 1.4223 | 68.0 | 12.3 | 19.7 | 32.0 |
| 1.4575 | 34.6 | 23.1 | 42.3 | 65.4 |
| 1.4590 | 34.4 | 21.1 | 44.5 | 65.6 |
| 1.4640 | 30.4 | 23.2 | 46.4 | 69.6 |
| 1.4747 | 23.0 | 21.3 | 55.7 | 77.0 |
| 1.4753 | 21.6 | 23.0 | 55.4 | 78.4 |
| 1.4856 | 20.0 | 18.7 | 61.3 | 80.0 |
| 1.4893 | 15.0 | 20.0 | 65.0 | 85.0 |
| 1.4913 | 14.3 | 17.3 | 68.4 | 85.7 |
| 1.5004 | 10.2 | 18.6 | 71.2 | 89.8 |
| 1.5010 | 10.0 | 15.0 | 75.0 | 90.0 |
| 1.5104 | 6.3 | 10.4 | 83.3 | 93.7 |
| 1.5112 | 6.1 | 8.2 | 85.7 | 93.9 |

Фракция тримера или тримеров перегонялась в интервале температур 120—135°/11 мм Нг, после этого интервала температура паров непрерывно подымалась до 175°, небольшая фракция, которая могла бы отвечать тетрамеру, перегонялась в пределах 175—180°, а при 180° разгонку прекратили. Температура ванны была при этом 300°.

Относительные количества димеров и тримеров приведены в таблице 13 и в диаграмме 6.

Кроме отдельных компонентов в полимеризате, т. е. в смеси мономера и продуктов полимеризации, определяли при каждом опыте контракцию жидкости и показатель преломления (n_D^{20}). Данные этих определений показаны в табл. 14 и диаграмматически на рис. 2.

4. Полимеризация при действии реактивов.

Действие реактива Бертрам-Вальбаума. Для опытов применяли растворы концентрированной серной кислоты в ледяной уксусной кислоте; а, именно, 0,1-, 5,0-, 10,0-, 20,0- и 40,0-процентные растворы (в весовых %). При всех опытах на 1 г пентадиена прибавляли 3 мл реактива.

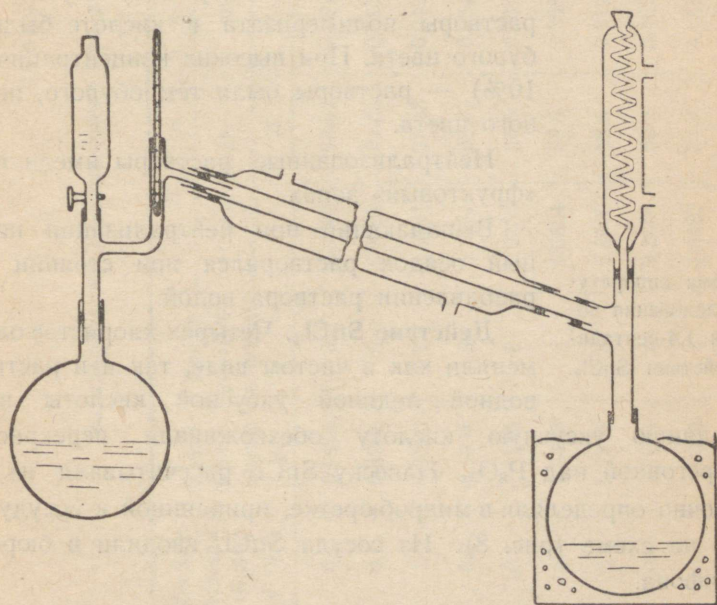


Рис. 7. Схема аппаратуры для исследования полимеризации 1,4-пентадиена при действии серной кислоты.

Полимеризация была проведена в колбе с нормальным шлифом. Схема аппаратуры дана на рис. 7. Температура колебалась от 20—22°.

После определённого периода реакции кислоту нейтрализовали эквивалентным количеством раствора КОН, который приливали из делительной воронки. От теплоты нейтрализации часть мономера перегонялась в приёмник. Оставшуюся часть мономера отгоняли на водяной бане (до температуры паров 50°). Для конденсации паров мономера вертикальный холодильник охлаждали охлаждённым раствором (—15°) хлористого кальция.

После удаления мономера раствор окончательно нейтрализовали раствором КОН, применяя в качестве индикатора лакмус.

Продукты полимеризации экстрагировали эфиром, и растворы сушили над Na_2SO_4 . После удаления эфира продукты полимеризации были перегнаны в вакууме, как описано выше при термополимеризации.

Сводка опытных данных дана в таблице 15.

При малых концентрациях серной кислоты растворы полимеризата в кислоте были жёлтобурого цвета. При высоких концентрациях (выше 10%) — растворы были тёмнобурого, почти чёрного цвета.

Нейтрализованные растворы имели приятный «фруктовый» запах.

Выпадающий при нейтрализации пенообразный осадок растворялся при стоянии или при разбавлении раствора водой.

Действие SnCl_4 . Четырёх-хлористое олово применяли как в чистом виде, так и в растворе безводной ледяной уксусной кислоты или бензола.

Ледяную уксусную кислоту обезвоживали перекристаллизацией и перегонкой над P_2O_5 . Навеску SnCl_4 рассчитывали из объёма, который точно определяли в микробюретке, припаянной к сосуду с SnCl_4 , как видно на схеме (рис. 8). Из сосуда SnCl_4 вводили в бюретку при помощи сифона.

Количество растворителя при опытах было 3 мл на 1 г пентадиена. Сводка некоторых опытных данных дана в таблице 16.

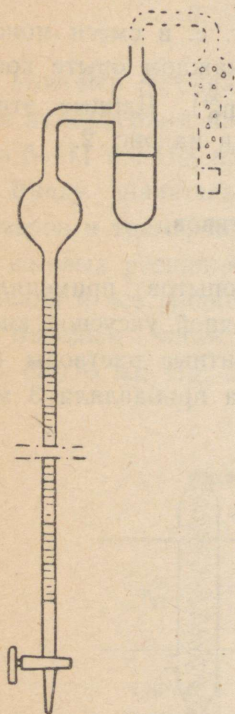


Рис. 8. Схема аппаратуры для исследования полимеризации 1,4-пентадиена при действии SnCl_4 .

Таблица 15.

Полимеризация 1,4-пентадиена при действии H_2SO_4 (в уксусной кислоте).

| №№ опы- тов | Концен- трация H_2SO_4 в %% | Взято пента- диена г | Время реакции в сутках | П о л у ч е н о | | | | Процентный состав полимеров | | | | | |
|-------------------|--|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-------|-----------|------|-----------------------------|---|---------|---|----------------------|------|
| | | | | мономера | | полимеров | | димера | | тримера | | высш. поли- меров | |
| | | | | г | % | г | % | г | % | г | % | г | % |
| 1 | 0.1 | 9.9446 | 3 | 9.8626 | 99.92 | 0.082 | 0.08 | | | | | | |
| 3 | 0.1 | 6.8959 | 5 | 6.8509 | 99.35 | 0.045 | 0.65 | | | | | | |
| 4 | 1.0 | 6.9023 | 7 | 6.8601 | 99.43 | 0.0422 | 0.57 | | | | | | |
| 6 | 5.0 | 6.1694 | 3 | 6.1051 | 98.97 | 0.0643 | 1.03 | | | | | | |
| 7 | 10.0 | 7.1663 | 3 | 6.9357 | 96.9 | 0.2306 | 3.1 | | | | | | |
| 10 | 10.0 | 7.2686 | 6 | 6.0604 | 83.6 | 1.2082 | 16.4 | | | | | | |
| 11 | 20.0 | 5.2127 | 3 | 2.8929 | 55.5 | 2.3198 | 44.5 | 30.0 | | 8.2 | | | 6.3 |
| 14 | 20.0 | 5.7541 | 6 | 2.2694 | 39.3 | 3.4850 | 60.7 | 38.1 | | 18.2 | | | 4.4 |
| 15 | 40.0 | 6.0065 | 3 | 1.9483 | 31.7 | 4.0582 | 68.3 | 32.0 | | 21.1 | | | 15.2 |

Таблица 16.

Полимеризация 1,4-пентадиена при действии SnCl_4 .

| №№ опы- тов | Отношение SnCl_4 /пен- тадиен в граммах | $\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}$ пентадиен в граммах | Время в сутках | Получено в % | | Примечание |
|----------------|---|---|-------------------|--------------|-----------|--------------|
| | | | | мономера | полимеров | |
| 2 | 1:23 | — | 3 | 96.4 | 3.6 | без раствор. |
| 5 | 1:33 | 3:1 | 11 | 98.6 | 1.4 | |
| 8 | 1:50 | 3:1 | 3 | 99.74 | 0.26 | |
| 9 | 1:20 | 3:1 | 3 | 99.32 | 0.68 | |
| 12 | 1:2 | 3:1 | 3 | 94.4 | 5.6 | |
| 13 | 1:2 | 3:1 | 3 | 98.9 | 1.1 | |

При опыте № 2 применяли чистый SnCl_4 , а при опыте № 13 раствор SnCl_4 в бензоле.

Цвет растворов медленно темнел и к концу периода полимеризации был тёмнобурый. В случае применения уксусной кислоты растворы нейтрализовали раствором КОН и далее их обрабатывали, как описано выше.

5. Определение структуры димеров 1,4-пентадиена.

Высушенную над хлористым кальцием фракцию димеров перегнали в вакууме при 10 мм Hg со скоростью 6 мл в минуту. Из 14,9 г этой фракции 10,5 г перегонялось в пределах 56—59°. Для определения физических констант из свежей димерной фракции (34,4 г) после троекратной перегонки в вакууме при 8 мм Hg выделили фракцию с т. кип. 51—53°. Свойства фракции димеров: $d_4^{20} = 0.8602$, $n_D^{20} =$ (рефрактометр Аббё) = 1,4730.

Элементарный анализ фракции с т. кип. 51—53° при 8 мм;

4,593 мг вещества; 14,849 мг CO_2 ; 4,908 мг H_2O .

Найдено %: С 88,18; Н 11,96;

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Вычислено %: С 88,15; Н 11,85.

Димеры дегидрировались селеном при температуре 325°—327° в течение 50 часов по методу Дильса, описанному автором ранее в связи с дегидрогенизацией димера диметилбутадиена (24). Продукт реакции, перегнанный над металлическим Na кипел в пределах 179—187°; пики на кривой кипения при 182° и 184°.

Анализ продукта дегидрогенизации:
2,480 мг вещества; 8,149 мг CO_2 ; 2,280 мг H_2O .
Найдено %: С 89,60; Н 10,28;
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Вычислено %: С 89,55; Н 10,45.
Молекулярный вес по Раути 142, вычислено 136.

Продукты дегидрогенизации димеров являются метил-пропил-бензолами. По литературным данным, т. кип. 1-метил-2-пропил-бензола 184° , а 1-метил-3-пропил-бензола $176\text{--}179^\circ$ (35,36).

Смесь дегидрированных димеров была окислена по методу Шульце (37) пермаганатом калия. Продукты окисления экстрагировались из раствора эфиром; из 2,3 мл вещества получено 1,5 г кристаллов. После многократных перекристаллизаций было получено две фракции кристаллов: одна с т. пл. 187° , а другая с т. пл. $323\text{--}327^\circ$.

Кристаллы с т. пл. 187° дали положительную качественную реакцию на о-фталевою кислоту (реакция с резорцином). После нескольких возгонок т. пл. этих кристаллов понизилась до температуры в 128° , отвечающей ангидриду фталевой кислоты.

Анализ ангидрида о-фталевою кислоты:

5,280 мг вещества: 12,553 мг CO_2 ; 1,347 мг H_2O .
Найдено %: С 64,82; Н 2,85;
 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$. Вычислено %: С 64,85; Н 2,72.

Вторая фракция кристаллов, т. пл. $323\text{--}327^\circ$, после сублимирования в вакууме плавилась при 333° . Смесь этих кристаллов с чистой изофталевою кислотой имела т. пл. 329° .

Анализ изофталевою кислоты:

4,330 мг вещества: 9,142 мг CO_2 ; 1,435 мг H_2O .
Найдено %: С 57,57; Н 3,71;
 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$. Вычислено %: С 57,81; Н 3,64.

Присоединение брома к димерам. Ненасыщенность фракции димеров была определена по методу Мак Илинея (38). Молекула димера присоединила в среднем 2,43 атома брома, что соответствует 60,7% теоретической ненасыщенности. Контрольная проба с дифенил-бутадиеном давала 77,6% теоретического количества брома, необходимого для насыщения двух двойных связей.

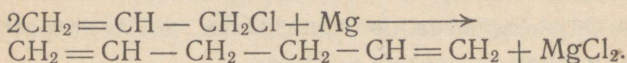
Фракция, отвечающая тримеру, кипела в пределах 121—125⁰/9 мм Hg. Высшие полимеры, полученные при 275⁰ и 300⁰, представляли собой, в зависимости от степени полимеризации, вязкие жидкости или же студенистые массы.

Фракции тримера и высших полимеров детально не исследовались.

Б. Полимеризация диаллила.

1. Синтез диаллила и его свойства.

Для получения больших количеств диаллила пользовались методом Кортеза (10), действуя Mg на аллилхлорид в растворе абсолютного эфира:



Выход сырого продукта в среднем 81%, а фракции, т. кип. 58,8—60,4⁰, 60,1%.

Опыты по термополимеризации 1,5-гексадиена проводились тремя научными работниками в нескольких сериях, вследствие чего константы диена несколько, хотя и незначительно, отличались в разных сериях, например:

I серия опытов: т. кип. 59,4—59,6; 754 мм Hg; $d_4^{20} = 0,6915$; $d_4^{25} = 0,6876$; $n_D^{20} = 1,4035$.

II серия опытов: т. кип. 59,0—60,1⁰/777 мм Hg.

III „ „ „ 59,6—60,3⁰/763 мм Hg.

Для сравнения приведём константы диаллила по Эглоффу (35) т. кип. 59,57⁰; $n_D^{20} = 1,4034$; $d_4^{20} = 0,6899$.

Для некоторых опытов применяли мономер, полученный разгонкой полимеризата. Его тщательно фракционировали над металлическим Na в струе азота. При этом оказалось, что даже при совпадающих пределах кипения, мономер из полимеризата содержащий следы димера, заполимеризовался несколько медленнее, чем чистый исходный диаллил. Разница такого же порядка наблюдалась при всех опытах, где применяли отогнанный от полимеров мономер.

2. Термополимеризация диаллила.

Термополимеризация диаллила проводилась как в запаянных трубках, так и в стальном автоклаве, что давало возможность следить за

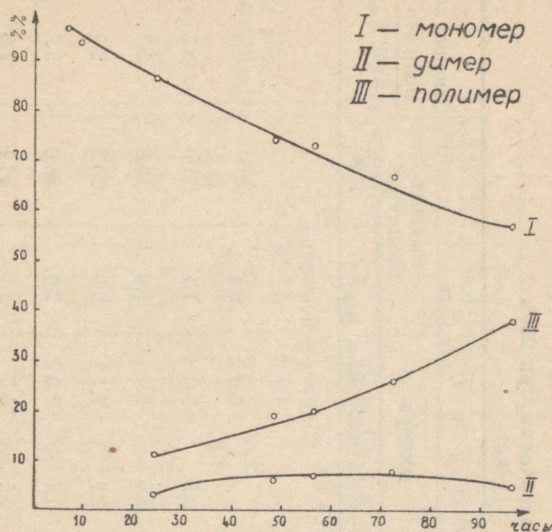


Рис. 9. Состав полимеризата 1,5-гексадиена при 250°.

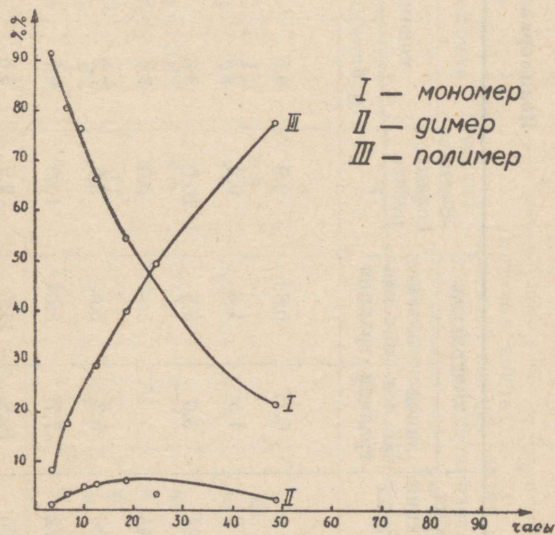


Рис. 10. Состав полимеризата 1,5-гексадиена при 275°.

Таблица 17.

Полимеризация 1,5-гексадиена при 250°.

| Время реакции в часах | % контракции | | Взято полиме- ризатора г | П о л у ч е н о | | | | | | Отношение <u>полимер</u> димер | Консистен- ция поли- меризата |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|-----|---------------------|--------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | линей- ная кон- тракция | объём- ная кон- тракция | | мономера | | димера | | высших полимеров | | | |
| | | | | г | % % | г | % % | г | % % | | |
| 6 | 0.77 | 0.82 | 9.9 | 9.5 | 95.9 | димер + полимер 4.0 г 4.1 % | | — | жидкая | | |
| 9 | 1.5 | 1.6 | 9.9 | 9.3 | 93.2 | 0.6 „ 6.1 „ | | — | „ | | |
| 24 | 3.0 | 3.3 | 10.0 | 8.6 | 86.0 | 0.3 | 3.0 | 1.1 | 11.0 | 3.7 | „ |
| 48 | — | — | 9.9 | 7.4 | 74.7 | 0.6 | 6.1 | 1.9 | 19.2 | 3.2 | „ |
| 56 | 5.3 | 5.6 | 9.9 | 7.2 | 72.7 | 0.7 | 7.1 | 2.0 | 20.2 | 2.9 | „ |
| 72 | 7.7 | 8.04 | 10.0 | 6.7 | 67.0 | 0.7 | 7.0 | 2.6 | 26.0 | 3.7 | „ |
| 96 | 10.8 | 11.6 | 9.9 | 5.6 | 56.6 | 0.5 | 5.0 | 3.8 | 38.4 | 7.6 | „ |

Таблица 18.
 Полимеризация 1,5-гексадиена при 275°C.

| Время реакции в часах | % контракции | | Взято полимеризата для разгонки г | П о л у ч е н о | | | | | | Отношение полимер димер | Консистенция полимеризата |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------|------|--------|-----|------------------|------|-------------------------|---|
| | линейная контракция | объемная контракция | | мономера | | димера | | высших полимеров | | | |
| | | | | г | %% | г | %% | г | %% | | |
| 3 | 3.1 | 3.2 | 9.9 | 9.0 | 91.0 | 0.1 | 1.0 | 0.8 | 8.0 | 8.0 | жидкая |
| 6 | 4.6 | 4.8 | 9.9 | 7.9 | 79.8 | 0.3 | 3.0 | 1.7 | 17.2 | 5.7 | " |
| 9 | 5.4 | 5.6 | 10.1 | 7.7 | 76.2 | 0.5 | 5.0 | 1.9 | 18.8 | 3.8 | " |
| 12 | 7.6 | 8.0 | 10.1 | 6.7 | 66.3 | 0.5 | 5.0 | 2.9 | 28.7 | 5.8 | " |
| 18 | 11.6 | 12.2 | 9.8 | 5.3 | 54.1 | 0.6 | 6.1 | 3.9 | 39.8 | 6.5 | большей частью жидкая, на дне студенистая масса |
| 24 | 12.5 | 12.9 | 9.6 | 4.6 | 47.9 | 0.3 | 3.1 | 4.7 | 49.0 | 15.7 | " |
| 48 | — | — | 9.9 | 2.1 | 21.2 | 0.2 | 2.0 | 7.6 | 76.8 | 38.0 | большей частью аморфная хрупкая масса |

Таблица 19.
 Полимеризация 1,5-гексадиена при 300°C.

| Время реакции в часах | % контракции | | Взято полимеризата г | П о л у ч е н о | | | | | | Отношение полимер димер | Консистенция полимеризата |
|-----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------|------|--------|-----|------------------|------|-------------------------|---|
| | линейная контракция | объемная контракция | | мономера | | димера | | высших полимеров | | | |
| | | | | г | %% | г | %% | г | %% | | |
| 3 | 8.5 | 8.9 | 7.1 | 4.9 | 69.0 | — | — | 2.2 | 31.0 | — | жидкая |
| 6 | 10.9 | 11.6 | 9.6 | 3.9 | 40.6 | 0.1 | 1.1 | 5.6 | 58.3 | 56.0 | жидкая со студенистой массой |
| 9 | — | — | 9.7 | 2.6 | 26.8 | 0.4 | 4.1 | 6.7 | 69.1 | 16.8 | большая часть студенистая масса |
| 18 | 18.2 | 19.4 | 9.5 | 0.3 | 3.2 | 0.1 | 1.0 | 9.1 | 95.8 | 91.0 | частью каучукообразная масса, частью аморфная хрупкая |

Таблица 20.

Изменения температуры и давления при полимеризации диаллила.

| I день | | | II день | | |
|-----------------------------------|----------|--------------|-----------------------------------|----------|--------------|
| Время от начала опыта час. — мин. | Темп. °С | Давлен. атм. | Время от начала опыта час. — мин. | Темп. °С | Давлен. атм. |
| —, 15 м. | 130 | 10 | —, 20 м. | 180 | 21 |
| —, 35 м. | 194 | 26 | —, 40 м. | 242 | 34 |
| —, 55 м. | 232 | 34 | —, 60 м. | 255 | 34 |
| 1 ч. 15 м. | 265 | 40 | 1 ч. 20 м. | 265 | 35 |
| 1 ч. 55 м. | 290 | 40 | 1 ч. 40 м. | 275 | 36 |
| 2 ч. 15 м. | 292 | 38 | 2 ч. — | 281 | 36 |
| 2 ч. 35 м. | 286 | 37 | 2 ч. 20 м. | 277 | 35 |
| 2 ч. 55 м. | 273 | 36 | 2 ч. 40 м. | 275 | 35 |
| 3 ч. 15 м. | 277 | 37 | 3 ч. — | 276 | 35 |
| 3 ч. 35 м. | 280 | 38 | 3 ч. 40 м. | 242 | 31 |
| 3 ч. 55 м. | 277 | 37 | 4 ч. — | 257 | 32 |
| 4 ч. 15 м. | 277 | 37 | 4 ч. 10 м. | 266 | 33 |
| 4 ч. 35 м. | 277 | 37 | 5 ч. 20 м. | 290 | 36 |
| — | — | — | 5 ч. 40 м. | 277 | 32 |
| 5 ч. 55 м. | 240 | 34 | 6 ч. — | 272 | 32 |
| 6 ч. 15 м. | 284 | 40 | 6 ч. 20 м. | 277 | 32 |
| 6 ч. 35 м. | 287 | 39 | 6 ч. 40 м. | 278 | 33 |
| 6 ч. 55 м. | 277 | 36 | 7 ч. — | 278 | 33 |
| 7 ч. 15 м. | 266 | 35 | 7 ч. 20 м. | 278 | 33 |
| 7 ч. 35 м. | 276 | 37 | 7 ч. 40 м. | 277 | 33 |
| 7 ч. 55 м. | 274 | 36 | 8 ч. — | 273 | 32 |
| 8 ч. 15 м. | 275 | 36 | 8 ч. 20 м. | 260 | 31 |
| 8 ч. 35 м. | 253 | 32 | | | |
| 8 ч. 55 м. | 257 | 34 | | | |

изменением давления паров диаллила при процессе полимеризации. В большинстве опытов полимеризации диаллила воздух вытесняли из аппаратуры азотом. Опыты проводились при 200°, 225°, 250°, 275°, 300° и 325°, а продолжительность опытов варьировалась от 3-х до 96 часов.

При исследовании процесса полимеризации, определяли при каждом опыте: 1) количество продуктов полимеризации, 2) контракцию и 3) показатель преломления, а при некоторых опытах также и средний молекулярный вес полимеров и вязкость полимеризата.

Данные одной серии опытов приведены в таблицах 17—20 и представлены диаграмматически на рис. 9, 10 и 11.

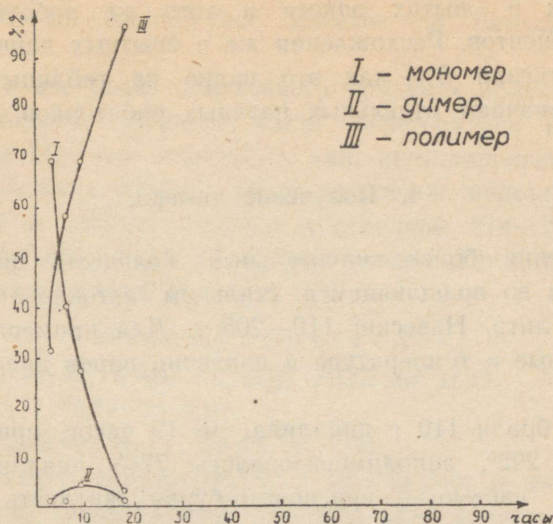


Рис. 11. Состав полимеризата 1,5-гексадиена при 300°.

3. О воспроизводимости опытов.

Ввиду того, что выход димера очень низкий и опыты в запаянных трубках проводились с небольшими навесками мономера (6—12 г), то фракционировка неизбежно была связана с некоторыми потерями,

Таблица 21.

Полимеризация диаллила при 250°. Воспроизводимость опытов.

| №№ п/п | №№ опытов | Время в часах | Ваято мономера г | П о л у ч е н о | | | | | | Общий % полимеров |
|--------|-----------|---------------|------------------|-----------------|-----|------------------|-----|------------------|------|-------------------|
| | | | | димера | | тримера | | высших полимеров | | |
| | | | | г | % | г | % | г | % | |
| 1 | А-43 | 56 | 13.86 | 0.91 | 6.6 | 0.70 | 5.1 | 2.53 | 18.3 | 30.0 |
| 2 | А-40 | " | 12.12 | 0.84 | 6.9 | 0.54 | 4.3 | 2.02 | 16.7 | 27.9 |
| 3 | А-42 | " | 11.37 | 0.72 | 6.3 | 0.82 | 7.2 | 1.50 | 13.2 | 26.7 |
| 4 | Б-24/6 | " | 9.9 | 0.70 | 7.1 | тример + полимер | | 2.00 | 20.2 | 27.3 |
| 5 | В-4/4 | 8 | 8.4 | — | — | — | — | — | — | 4.8 |
| 6 | Б-24/2 | 9 | 9.9 | — | — | — | — | — | — | 6.1 |
| 7 | В-4/5 | 12 | 9.2 | — | — | — | — | — | — | 7.3 |
| 8 | В-24/3 | 24 | 10.0 | 0,3 | 3.0 | — | — | 1.1 | 11.0 | 14.0 |
| 9 | В-4/11 | " | 9.6 | — | — | — | — | — | — | 12.0 |

и расхождения в опытах одного и того же работника достигали нескольких процентов. Расхождения же в опытных данных двух исследователей достигали 5%, как это видно из таблицы 21, в которой А, Б и В обозначают отдельных научных работников.

4. Получение димера.

Для получения более значительных количеств димера, диаллил полимеризовали во вращающемся стальном автоклаве ёмкостью приблизительно 1 литр. Навески: 110—205 г. Для примера в таблице 20 приведены данные о температуре и давлении паров диаллила во время одного опыта.

Для опыта брали 110 г диаллила. За 19 часов, при максимальной температуре в 292° , заподимеризовалось 77% диаллила. Продукты полимеризации: частью — красновато-бурая жидкость, а частью — бурая студенистая масса. Выход жидкого продукта 4,4%.

Разница в давлении паров диаллила в начале и в конце опыта (при 265°) приблизительно 8 атмосфер.

Сырой димер был трижды перегнан в вакууме при 8 мм Hg, причём получено фракции с т. кип. $78-80^{\circ}$ только 0,4% от исходного диаллила: т. кип. чистого димера $79^{\circ}/8$ мм Hg, $d_4^{20} = 0,8397$; $n_D^{20} = 1,46666$ (рефрактометр Герца).

Молекулярный вес (криоскопически в диоксане) 165; теоретический 164.

Молекулярная рефракция по Лоренц-Лоренцу: 54,08, вычислено 54,46.

Элементарный анализ димера:

0,1398 г вещества; 0,4468 г CO_2 ; 0,1562 г H_2O .

Найдено %: С 87,14; Н 12,50;

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$. Вычислено %: С 87,72; Н 12,28.

5. Определение структуры димера диаллила.

Димер дегидрировали нагреванием с селеном по методу Дильса при средней температуре 330° в продолжение 60 часов. Продукты реакции были перегнаны в вакууме, обработаны металлическим натрием и снова перегнаны в вакууме при 15 мм Hg, т. кип. $93-95^{\circ}$; средний выход дегидрированного продукта 61%.

Дегидрированный димер был окислен по методу Шульце, как описано выше.

Из эфирного экстракта окисленного продукта получили смесь жидкости и кристаллов. Жидкая часть перегонялась в вакууме при $89,5-90^{\circ}/14$ мм Hg, что отвечает т. кип. дегидрированного димера.

Кристаллы (слегка жёлтого цвета от следов железа) были дважды сублимированы в вакууме, т. пл. в капилляре $214-218^{\circ}$. В первой серии опытов собрано лишь 17 мг кристаллов. По литературным данным т. пл. тримеллитовой кислоты 216° .

Анализ кристаллов:

3,023 мг вещества: 5,810 мг CO_2 ; 0,776 мг H_2O .

Найдено %: С 52,42; Н 2,87;

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$. Вычислено %: С 51,43; Н 2,86.

Хотя по анализу содержание С в кристаллах и выше, чем вычислено по формуле тримеллитовой кислоты, но, принимая во внимание точку плавления кристаллов, можно всё же утверждать, что дегидрированный димер диаллила при окислении перманганатом даёт тримеллитовую кислоту.

6. Высшие полимеры.

При разгонке полимеризата, после отгонки мономера и димера, собрали еще фракцию с пределами кипения $150-160^{\circ}/8$ мм Hg, $d_4^{20} = 0,8989$, $n_D^{20} = 1,4931$, которая по количеству соответствовала приблизительно 48% фракции димера.

Молекулярный вес в диоксане 218; вычислено для тримера 246.

Анализ фракции $150-160^{\circ}/8$ мм Hg:

0,1380 г вещества: 0,4421 г CO_2 ; 0,1501 г H_2O .

Найдено %: С 87,36; Н 12,17;

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$. Вычислено %: С 87,72; Н 12,28.

Судя по молекулярному весу, фракция $150-160^{\circ}/8$ мм содержит приблизительно 60% тримера.

Смесь жидких высших полимеров, освобождённая от димера и полученная при полимеризации диаллила при 250° , имела средний молекулярный вес (криоскопически в уксусной кислоте) 420, что отвечает молекулярному весу по вискозиметрическому методу приблизительно 3360.

Высшие полимеры студенистой консистенции или стекловидные массы не растворялись в органических растворителях, и их молекулярные веса не были определены.

В. Изомеризация диаллила.

1. Аппаратура и методика работы.

Опыты по изомеризации диаллила были проведены в аппаратуре, схематически представленной на рис. 12.

Реактором служила стеклянная трубка, 1,5 см в диаметре, в которую поместили около 80 мл катализатора. Нагревали в электрической трубчатой печи; при всех опытах объём и поперечное сечение катализатора были одни и те же.

Скорость реакции, т. е. проведения паров диаллила над катализатором, регулировали прикапыванием ртути через капилляр в калибиро-

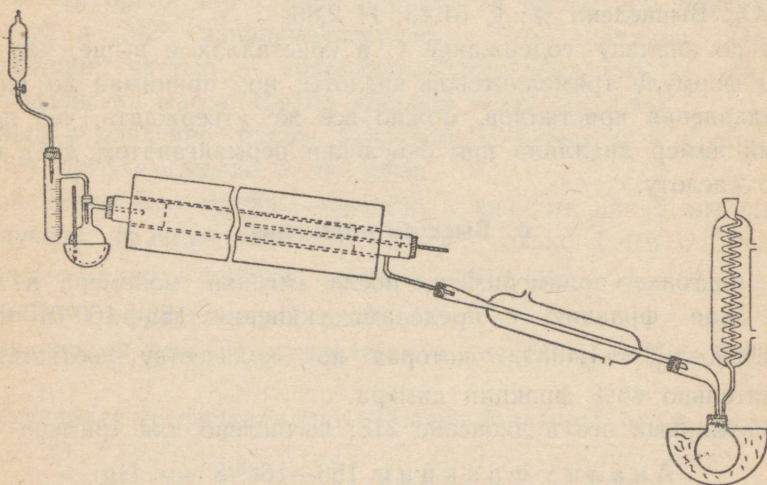


Рис. 12. Схема аппаратуры для каталитической изомеризации диаллила.

ванный сосуд с диаллилом. Ртуть вытесняла определённое количество диаллила из сосуда в колбу, находящуюся на масляной бане при температуре 110—130°, в которой диаллил быстро испарялся. Капля ртути весила 0,01375 г, что соответствовало 0,0006885 г диаллила.

При больших скоростях для регулирования скорости проведения паров диаллила пользовались бюреткой, соединённой с капилляром. В зоне катализатора помещался термометр. Колебания температуры в реакторе не превышали $\pm 2^\circ$.

До опытов воздух вытеснили из реактора CO_2 , который пропускали через реактор и после окончания реакции для полного удаления углеводородов.

Катализат, содержащий смесь диенов, подвергался для анализа разгонке на колонке, эффективность которой при полном рефлюксе соответствовала 34 теоретическим тарелкам. Отбирались двух- и четырёхградусные фракции, соответствующие возможным изомерам 1,5-гексадиена.

Для определения глубины изомеризации пользовались методом Слободина (11).

Показатели преломления определяли в рефрактометре Аббе, а удельный вес — при помощи пикнометра.

Так как разгонка катализата показала, что продукт реакции состоит из смеси 1,5- и 2,4-гексадиенов, то процентное содержание компонентов в смеси вычисляли из показателя преломления катализата, предполагая линейную зависимость показателя преломления катализата от процентного содержания компонентов в смеси, что и подтвердилось определением показателя преломления смесей чистых 1,5- и 2,4-гексадиенов.

Ввиду значительной летучести диаллила, потери при опытах достигали 25%, вследствие чего процентное содержание изомеров определяли как по отношению к катализату, так и по отношению к исходному продукту, т. е. к диаллилу.

Физические константы диаллила были: т. кип. 59,0—59,5°, $n_D^{20} = 1,4047$ и $d_4^{20} = 0,6885$.

Катализаторы.

1) Гранулированный флоридин активировали нагреванием при 275—325° в течение двух часов. Потеря веса при нагревании достигла 12%.

2) Окись хрома готовилась прокаливанием гидрата окиси хрома, полученного осаждением раствора азотнокислого хрома концентрированным раствором аммиака. К осадку гидрата окиси хрома примешивали кусочки асбеста, предварительно прокалённые при 300—350°, сушили тщательно перемешанную смесь в сушильном шкафу при 100° и прокаливали при 380—400° в течение пяти часов.

3) Окись алюминия готовилась из гидрата окиси алюминия прокаливанием на паяльной горелке. $Al(OH)_3$ получалась осаждением раствора сернокислого алюминия конц. раствором аммиака. Осадок отсасывался на воронке Бюхнера, промывался дистиллированной водой до исчезновения сульфат-иона и до прокалывания сушился в сушильном шкафу при 100° (39).

Таблица 22.

Определение оптимальной температуры изомеризации.

Катализатор: флоридин.

| №№ п/п | Взято диаллила мл. | Скорость г/мин. | Темп. °С | К а т а л и з а т | | | | | % изомериз. | | Остаток перегонки | | |
|-----------|--------------------------|--------------------|-------------|----------------------|---------------------------------|-----------------|------------|------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| | | | | выход вес. % % | до пере- гонки n_D^{20} | после перегонки | | | по от- нош. к катали- зату | к ди- алли- лу | n_D^{20} | от ката- лизата % | от ди- алли- ла % |
| | | | | | | т. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | | | | | |
| 1 | 5,0 | 0,40 | 200 | 84 | 1,4095 | 60—82° | 1,4094 | 0,6910 | 11 | 9 | — | — | — |
| 2 | 5,0 | 0,40 | 225 | 80 | 1,4240 | 61—82° | 1,4238 | 0,7001 | 43 | 34 | — | — | — |
| 3 | 5,0 | 0,40 | 250 | 78 | 1,4260 | 61—82° | 1,4230 | 0,6998 | 37 | 29 | 1,4680 | 6,3 | 4,9 |
| 4 | 5,0 | 0,40 | 275 | 76 | 1,4261 | 61—82° | 1,4170 | 0,6955 | 24 | 18 | 1,4700 | 7,0 | 5,3 |

Таблица 23.

Определение оптимальной скорости.

Катализатор: флоридин. Температура: 225°.

| №№ п/п | Взято диалли- ла мл. | Ско- рость г/мин. | К а т а л и з а т | | | | | % изомера | | Остаток перегонки | | |
|-----------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|------------|------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| | | | выход вес. % % | до пере- гонки n_D^{20} | после перегонки | | | по от- нош. к катали- зату | к ди- алли- лу | n_D^{20} | % полимер. | |
| | | | | | т. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | | | | от ката- лизата | от ди- аллила |
| 1 | 5,0 | 0,10 | 73 | 1,4185 | 60—82° | 1,4210 | 0,6980 | 33 | 24 | 1,4670 | 5,6 | 4,1 |
| 2 | 5,0 | 0,20 | 75 | 1,4235 | 61—82° | 1,4225 | 0,6995 | 41 | 31 | 1,4650 | 3,1 | 2,3 |
| 3 | 5,0 | 0,30 | 77 | 1,4232 | 61—62° | 1,4237 | 0,7002 | 43 | 33 | — | — | — |
| 4 | 5,0 | 0,40 | 79 | 1,4235 | 61—82° | 1,4233 | 0,7000 | 43 | 34 | — | — | — |

2. Изомеризация над флоридином.

Для определения оптимальной температуры изомеризации применяли для каждого опыта 20 мл диаллила при постоянной скорости 0,4 г/мин. Пробы брали после пропускания каждых 5 мл над катализатором при температурах 200°, 225°, 250° и 275°.

Выше 250°, параллельно с изомеризацией, наблюдается и реакция полимеризации диенов, поэтому время контакта выбиралось с таким расчётом, чтобы полимеризация была минимальная.

Результаты опытов по изомеризации диаллила над флоридином помещены в табл. 22 и 23.

Как видно из приведённых данных, оптимальной температурой изомеризации является 225°. При более высокой температуре изомеризация сопровождается полимеризацией.

Оптимальная скорость изомеризации диаллила над флоридином 0,3—0,4 г/мин. При скоростях 0,1 и 0,2 г/мин. процент полимеров повышается.

Результаты фракционирования катализата приведены в табл. 24 и 25 и изображены графически на рис. 13.

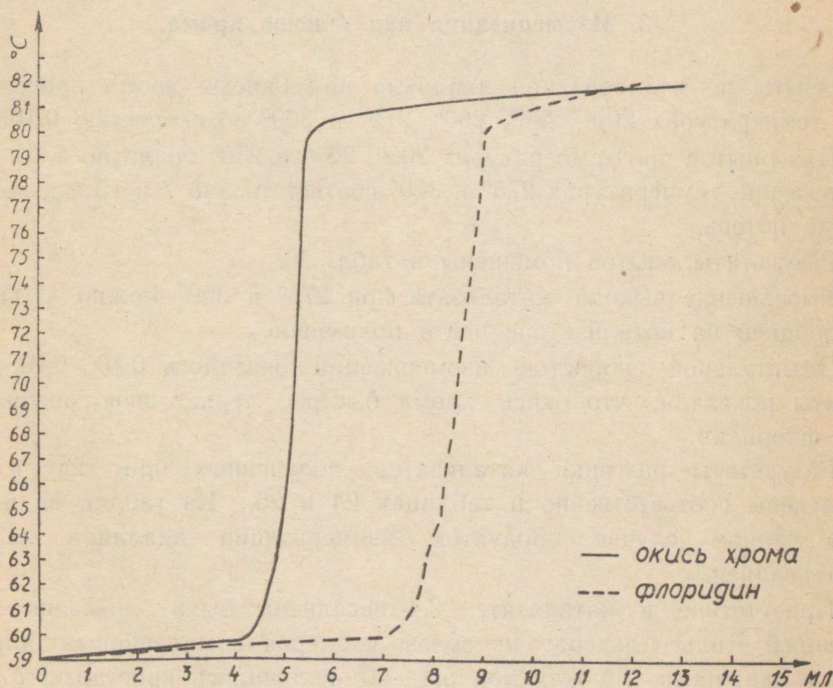


Рис. 13. Разгонка катализаторов диаллила, полученных изомеризацией при 225° над флоридином и окисью хрома.

Из графика разгонки катализата видно, что чётко выделяются две фракции, соответствующие константам диаллила и дипропенила, а количество других возможных изомеров ничтожно.

Таблица 24.

Разгонка катализата.
Темп. изомеризации 225°.

| Фракции °C | мл | n_D^{20} |
|---------------|------|------------|
| 59,0—59,5 | 4,00 | 1,4047 |
| 59,5—64,0 | 0,90 | 1,4090 |
| 64,0—66,0 | 0,10 | 1,4120 |
| 66,0—72,0 | 0,18 | 1,4270 |
| 72,0—74,0 | 0,02 | 1,4300 |
| 74,0—80,5 | 0,50 | 1,4350 |
| 80,5—82,0 | 7,30 | 1,4514 |

Таблица 25.

Разгонка катализата.
Темп. изомеризации 275°.

| Фракции °C | мл | n_D^{20} |
|---------------|------|------------|
| 59,0—59,5 | 3,60 | 1,4046 |
| 59,5—64,0 | 0,66 | 1,4070 |
| 64,0—66,0 | 0,14 | 1,4116 |
| 66,0—72,0 | 0,20 | 1,4200 |
| 72,0—74,0 | 0,10 | 1,4270 |
| 74,0—80,5 | 0,70 | 1,4330 |
| 80,5—82,0 | 6,60 | 1,4510 |

Уже при пропускании 40 мл диаллила над флоридином катализатор терял приблизительно 37% своей активности.

3. Изомеризация над окисью хрома.

Опыты по изомеризации диаллила над окисью хрома проводились при температурах 200°, 225°, 250°, 275° и 300° со скоростью 0,10 г/мин.

Для опытов при температурах 200°, 225° и 250° брали по 5 мл диаллила, а при температурах 275° и 300° соответственно 7 и 10 мл, во избежание потерь.

Результаты опытов помещены в табл. 26.

Уменьшение выхода катализата при 275° и 300° можно объяснить адсорбцией на катализаторе части полимеров.

Оптимальной скоростью изомеризации оказалось 0,10—0,20 г/мин. Опыты показали, что окись хрома быстрее теряет свою активность, чем флоридин.

Результаты разгонки катализатов, полученных при 225° и 275°, приведены соответственно в таблицах 24 и 25. Из таблиц видно, что и в данном случае продуктом изомеризации диаллила является 2,4-гексадиен.

Присутствие в катализате 2,4-гексадиена было доказано также реакцией Дильс-Альдера: из смеси изомеров с малеиновым ангидридом в запаянных трубках при 55°—60° получились кристаллы с т. пл.

Таблица 26.

Определение оптимальной температуры изомеризации.

Катализатор: Cr_2O_3 .

| №№ п/п | Взято диаллила мл | Скорость г/мин. | Темп. °C | К а т а л и з а т | | | | | % изомеризации | | Остаток перегонки | |
|-----------|-------------------------|--------------------|-------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|------------|------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|
| | | | | выход вес. % % | до пере- гонки n_D^{20} | после перегонки | | | по отнош. к ката- лизату | к диал- лилу | n_D^{20} | % полимер. от катали- зата |
| | | | | | | т. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | | | | |
| 1 | 5,0 | 0,10 | 200 | 78 | 1,4140 | 61—82° | 1,4138 | 0,6940 | 20 | 16 | — | — |
| 2 | 5,0 | 0,10 | 225 | 73 | 1,4355 | 71—82° | 1,4352 | 0,7075 | 66 | 48 | — | — |
| 3 | 5,0 | 0,10 | 250 | 73 | 1,4350 | 69—82° | 1,4348 | 0,7070 | 65 | 47 | — | — |
| 4 | 7,0 | 0,10 | 275 | 70 | 1,4403 | 70—82° | 1,4375 | 0,7090 | 65 | 45 | 1,4710 | 8,2 |
| 5 | 10,0 | 0,10 | 300 | 65 | 1,4386 | 70—82° | 1,4360 | 0,7081 | 64 | 41 | 1,4655 | 6,5 |

Таблица 27.

Определение оптимальной температуры изомеризации.

Количество диаллила 5 мл., скорость: 0,10 г/мин Катализатор Al_2O_3 .

| №№ п/п | Темпера- тура °C | К а т а л и з а т | | | | | % изомеризации | | | Остаток перегонки | |
|-----------|------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|------------|------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------------------|
| | | выход вес. % % | до пере- гонки n_D^{20} | после перегонки | | | по отнош. к десил- ляту | к катали- зату | к диал- лилу | n_D^{20} | % от ка- тализата |
| | | | | т. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | | | | | |
| 1 | 225 | 80 | 1,4123 | 60—82° | 1,4122 | 0,6930 | 17 | 17 | 14 | — | — |
| 2 | 250 | 78 | 1,4266 | 68—82° | 1,4265 | 0,7025 | 47 | 47 | 37 | — | — |
| 3 | 275 | 74 | 1,4299 | 68—82° | 1,4290 | 0,7036 | 53 | 50 | 37 | 1,4630 | 6 |
| 4 | 300 | 71 | 1,4347 | 70—82° | 1,4325 | 0,7052 | 60 | 55 | 39 | 1,4642 | 7,2 |
| 5 | 325 | 68 | 1,4367 | 70—82° | 1,4350 | 0,7058 | 65 | 60 | 39 | 1,4639 | 6,1 |
| 6 | 350 | 65 | 1,4390 | 70—82° | 1,4362 | 0,7060 | 68 | 61 | 40 | 1,4660 | 9,9 |
| 7 | 375 | 60 | 1,4370 | 70—82° | 1,4340 | 0,7051 | 64 | 56 | 34 | 1,4690 | 12,1 |

Таблица 28.

Выходы и свойства катализата при 250° и 300°.
Катализатор Al_2O_3 . Взято для каждого опыта 5 мл диаллила.

| №№ п/п | Скорость г/мин. | Темпера- тура °C | К а т а л и з а т | | | | | % изомеризации | | Остаток перегонки | |
|-----------|--------------------|------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|------------|------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------------|
| | | | выход вес. % % | до пере- гонки n_D^{20} | после перегонки | | | по отнош. к катали- зату | к диал- лилу | n_D^{20} | % поли- мер. от катали- зата |
| | | | | | т. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | | | | |
| 1 | 0,05 | 250 | 76 | 1,4280 | 63—83° | 1,4270 | 0,7026 | 47 | 36 | 1,4650 | 2,0 |
| 2 | 0,10 | 250 | 78 | 1,4271 | 63—82° | 1,4270 | 0,7026 | 48 | 37 | — | — |
| 3 | 0,20 | 250 | 80 | 1,4230 | 60—82° | 1,4230 | 0,7000 | 39 | 31 | — | — |
| 4 | 0,10 | 300 | 70 | 1,4342 | 68—83° | 1,4320 | 0,7051 | 55 | 38 | 1,4700 | 7,0 |
| 5 | 0,20 | 300 | 71 | 1,4323 | 67—83° | 1,4310 | 0,7049 | 54 | 39 | 1,4660 | 3,0 |
| 6 | 0,30 | 300 | 76 | 1,4186 | 62—82° | 1,4185 | 0,6980 | 30 | 23 | — | — |
| 7 | 0,40 | 300 | 78 | 1,4100 | 59—81° | 1,4100 | 0,6923 | 11 | 9 | — | — |

Таблица 29.

Данные по изомеризации 2,4-гексадиена.
Катализатор Al_2O_3 .

| №№ п/п | Взято дипро- пенила мл. | Скорость г/мин. | Темп. °C | К а т а л и з а т | | | | | % изомеризации | | Остаток перегонки | |
|-----------|----------------------------------|--------------------|-------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|------------|------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------------|
| | | | | выход вес. % % | до пере- гонки n_D^{20} | после перегонки | | | по отнош. к катали- зату | к дипро- пенилу | n_D^{20} | % полимер. от катали- зата |
| | | | | | | т. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | | | | |
| 1 | 5,0 | 0,20 | 225 | 86 | 1,4512 | 80,5—82 | 1,4510 | 0,7169 | — | — | — | — |
| 2 | 5,0 | 0,20 | 275 | 80 | 1,4530 | 80,5—82 | 1,4510 | 0,7168 | — | — | 1,4700 | 3,8 |
| 3 | 5,0 | 0,20 | 325 | 70 | 1,4535 | 80,5—82 | 1,4510 | 0,7169 | — | — | 1,4715 | 4,6 |

92°, которые после перекристаллизации из петролейного эфира плавильсь при 94°, что соответствует т. пл. ангидрида парадиметил-тетра-гидроорто-фталевой кислоты.

4. Изомеризация над окисью алюминия.

Методика опытов была такая же, как в предыдущих случаях. Опыты проводились при 225°, 250°, 275°, 300°, 325°, 350° и 375°.

Оптимальная скорость 0,05—0,10 г/мин. Результаты опытов по изомеризации диаллила над Al_2O_3 помещены в табл. 27 и 28.

Из таблицы 27 видно, что оптимальная температура изомеризации диаллила над Al_2O_3 несколько выше, чем в предыдущих случаях.

Окись алюминия не теряет так быстро своей активности, как флоридин и Cr_2O_3 .

Разгонка катализата привела в данном случае к тому же результату, что и при опытах изомеризации диаллила над флоридином и Cr_2O_3 , так что продуктом каталитической изомеризации диаллила является 2,4-гексадиен.

5. Опыты изомеризации дипропенила.

Для выяснения вопроса, является ли реакция каталитической изомеризации диаллила в дипропенил равновесной, т. е. обратимой, в описанной выше аппаратуре пропускали чистый дипропенил над свежеприготовленной окисью алюминия при температурах 225°, 275° и 325° со скоростью 0,20 г/мин.

Свойства дипропенила:

т. кип. 80,5—82,0°; $n_{D_4}^{20} = 1,4510$; $d_4^{20} = 0,7169$.

Данные опытов приведены в табл. 29.

Из приведённых результатов видно, что 2,4-гексадиен в данных условиях опыта над Al_2O_3 не изомеризуется в диаллил, но лишь полимеризуется, следовательно, в описанных выше условиях реакция изомеризации диаллила в дипропенил не является обратимой.

IV. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ.

1. На основании оригинального экспериментального материала и литературных данных выяснены отличительные черты химизма полимеризации, в частности димеризации, $\Delta^{1,4}$ - и $\Delta^{1,5}$ -диеновых углеводородов, по сравнению с процессом полимеризации диолефинов с сопряжённой системой двойных связей.

2. Дана термодинамическая характеристика процесса изомеризации олефинов и диолефинов и выведена зависимость термодинамической устойчивости от других физических констант, как-то молярного объёма, показателя рефракции, теплот образования и пр.

3. Вычислены количественные показатели контракции при полимеризации диметил-бутадиена, 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена и показано, что контракция (уменьшение объёма) гораздо более значительна в случае $\Delta^{1,4}$ - и $\Delta^{1,5}$ -диенов, чем для $\Delta^{1,3}$ -диенов.

4. Показана зависимость показателя рефракции от степени полимеризации.

5. Исследована термополимеризация 1,4-пентадиена при температурах 200, 250, 275, 300 и 325°, продолжительностью от 1,5 до 96 часов, и определены относительные количества димеров, тримеров и полимеров. Показана зависимость отношения димер/полимер от температуры и времени реакции.

6. Исследована полимеризация 1,4-пентадиена при действии реактивов, а именно H_2SO_4 и $SnCl_4$.

7. Определены свойства и структуры димеров 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена. Показано, что 1,4-пентадиен образует два димера, а именно 1-метил-2-аллил-циклогексен и 1-метил-3-аллил-циклогексен, между тем как 1,5-гексадиен образует при термополимеризации лишь один димер: 1,4-диметил-2-бутен-циклогексен.

8. Охарактеризованы тримеры и полимеры 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена. Даны вероятные структуры их, при предположении, что процесс полимеризации этих диенов является сополимеризацией.

9. Дано изменение давления паров диаллила при полимеризации.

10. Вычислены средние значения константы скорости реакции полимеризации и показано, что суммарно процесс полимеризации 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена можно рассматривать как псевдомономолекулярную реакцию.

11. Проверен процесс изомеризации диаллила над тремя катализаторами при разных температурах и доказано разгонкой катализата и реакцией с малеиновым ангидридом, что продуктом реакции является 2,4-гексадиен.

12. Показано, что над окисью алюминия при температуре 225—325° реакция изомеризации диаллила необратима. Эту реакцию можно использовать для препаративных целей, как удобный метод синтеза 2,4-гексадиена*).

*) Во время корректуры настоящей работы автор ознакомился с замечательной книгой Р. Я. Левиной «Синтез и контактные превращения непредельных углеводов» (Изд-во МГУ, 1949), в которой подробно описаны опыты по контактной изомеризации диаллила. Наши данные во многом совпадают с данными Р. Я. Левиной.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Бутлеров, А. М. *Annalen*, 189, 44 (1877).
2. Бутлеров, А. М. *Annalen*, 120, 295 (1861).
3. Kogerman, P. *Trans. Faraday Soc.* 32, 117, 185 (1936).
4. Farmer, E. H. and van den Heuvel, J. *J. Soc. Chem. Ind.* 57, 24 (1938) и *J. Chem. Soc.*, 427 (1938).
5. Демьянов, Н. Я. *ЖРФХО*, 26, 655 (1894).
6. Демьянов, Н. Я. и Дояренко, М. Н. *ЖРХО*, 25, 667 (1908).
7. Дояренко, М. Н. *ЖРХО*, 58, 27 (1926).
8. Kogerman, P., *J. Amer. Chem. Soc.* 52, 5060 (1930).
9. Shoemaker, V. H. and Voord, C. E., *ibid.* 53, 1505 (1931).
10. Cortese, F., *J. Amer. Chem. Soc.* 51, 2266 (1929).
11. Лебедев, С. В. и Слободин, Я. М., *Ж. О. Х.* 4, 23 (1934).
12. Лебедев, С. В. *ЖРХО*, 45, стр. 1249. (1913).
13. Ali Ahmed and Farmer, E. H., *J. Chem. Soc.* 1176 (1940).
14. Kogerman, P. *Bericht d. Zweite Weltkraftkonferenz*, Bd. 8, S. 33, Berlin (1930).
15. Bradley, T. F. and Richardson, D., *Ind. Eng. Chem.* 32, 963 (1940).
16. Kogerman, P. *Proceedings World Petroleum Congress*, vol. II, p. 133 (1933).
17. Паркс, Г. и Хаффман, Г. *Свободные энергии органических соединений*, стр. 66, Москва (1936).
18. Todd, S. S. and Parks, G. S., *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 134 (1936).
19. Lovell, W. G. and Campbell, J. M. *The Science of Petroleum*, vol. IV, p. 3007, London, 1938.
20. Kistiakovsky, G. V. и сотр., *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 146 (1936) и там же 59, 883 (1937).
21. Жаркова, В. и Молдавский, Б., *Ж. О. Х.* 17, 1268 (1947) и там же 18, 1674 (1948).
22. Norris, J. F. and Reuter, R., *J. Amer. Chem. Soc.* 49, 2624 (1927).
23. Креман, Р. и Пестемер, М., *Зависимость между физическими свойствами и химическим строением*, стр. 15, 1939.
24. Kogerman, P. *Доклады Общ-ва естествоиспытателей при Тартуском университете*, 41, 3/4 (1934).
25. Meyer, K. M. *Natural and Synthetic High Polymers*, p. 133, 178, New York, 1942.
26. Коблянский, Г. Г. и Пиотровский, К. Б. *Труды Научно-Исследовательского Института СК им. акад. С. В. Лебедева*, II, 12 (1948).
27. Краузе, В. П., Чарская, К. Н. и Корчмарек, В. В., *Синт. Каучук*, 7/8, 319 (1936).
28. Farmer, E. H., *J. Soc. Chem. Ind.* 66, 86 (1947).

29. Frank, R. L., Emmick, R. D. and Johnson, R. S., *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2313, (1947).
30. Гапон, Е. Н., *Ж. О. Х.*, 6 стр. 779 (1931).
31. Frank, R. L., Adams, C. E., Blegen, J. R., Deanin, P. and Smith, P. V., *Ind. Eng. Chem.* 39, 887 (1947).
32. Левина, Р. И., *Ж. О. Х.* 6 (68), 1092 (1936).
33. Кийск, О. Кандидатская диссертация. Таллинский Политехнический Институт, 1938 (на эстонском языке).
34. Камм, О. и Марвел, С., см. Синтезы органических препаратов, I, стр. 110 (1949).
35. Egloff, G. *Physical Constants of Hydrocarbons*, vol. III, p. 98—99, New York, 1946.
36. Francis, A. W., *Chem. Rev.* 42, 107 (1948).
37. Schulze, W., *Ann.* 359, 143 (1908).
38. Mc Ilhiney, см. Н. Meyer: *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, S. 960, Berlin, 1916.
39. Räämet, E. Дипломная работа. Таллинский Политехнический Институт, 1949 (на эстонском языке).

СОДЕРЖАНИЕ.

| | стр. |
|---|------|
| Предисловие | 3 |
| I. Введение | 5 |
| II. Теоретическая часть | 8 |
| III. Экспериментальная часть. | |
| A. Полимеризация 1,4-пентадиена | 21 |
| 1. Синтез 1,4-пентадиена | 21 |
| 2. Термополимеризация 1,4-пентадиена | 23 |
| 3. Разгонка продуктов полимеризации | 28 |
| 4. Полимеризация при действии реактивов | 29 |
| 5. Определение структуры димеров 1,4-пентадиена | 32 |
| Б. Полимеризация диаллила | 34 |
| 1. Синтез диаллила и его свойства | 34 |
| 2. Термополимеризация диаллила | 35 |
| 3. О воспроизводимости опытов | 39 |
| 4. Получение димера | 40 |
| 5. Определение структуры димера диаллила | 40 |
| 6. Вышшие полимеры | 41 |
| В. Изомеризация диаллила | 42 |
| 1. Аппаратура и методика работы | 42 |
| 2. Изомеризация над флоридином | 45 |
| 3. Изомеризация над окисью хрома | 46 |
| 4. Изомеризация над окисью алюминия | 49 |
| 5. Опыты изомеризации дипропенила | 49 |
| IV. Выводы и заключения | 50 |
| Литература | 52 |

Toimetaja J. Aud.
Keeleline toimetaja B. Pravdin.
Tehniline toimetaja H. Seletus.

Ladumisele antud 24. I 1950.
Trükkimisele antud 23. III 1950.
Trükkiaer 700. Paber 67×95, 1/16.
Trükipoognaid 3,5. Arvutuspoog-
naid 2,49. MB 01521. Trükikoda
„Hans Heidemann“, Tartu,
Vallikraavi tänav 4. Tellimise
nr. 312.

Hind rbl. 2.—

TRÜKIKODA „HANS HEIDEMANN”
Tartu, Vallikraavi 4

KONTROLL NR. 3

Raamatus leiduva defekti korral
palume raamat tagastada ümber-
vahetamiseks ühes selle etiketiga.

Цена 2 руб.

1 \bar{x}
 \bar{A} -235

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 01262648 9