

X. 499. в. ф.

# Синтетическій каучукъ

его гомологи и аналоги.

---

И. Л. Кондакова,

Профессора Императорскаго Юрьевского Университета.



Копе. 30 рм.

Х. 442. 6. 7

# ТARTU ÜLICOOLI RAAMATUKOGU

RAAMATUKOGU JA RAAMATUKOGU

M. I. Kondakova

Professor N. K. Kondakova Tartu Ülikooli Raamatukogu

i 43393287

4-X A

Tartu Riikliku Ülikooli  
 Raamatukogu  
 3487

[Meeskonn. nr. "Yr. Zaan. Ühik. loor. Yh." 1913e., № 2]

kom. 202

## Предисловіе.

---

Настоящая монографія является первымъ сочиненіемъ специально посвященнымъ синтетическому каучуку, сочиненіемъ, подобнаго которому, насколько мнѣ извѣстно, не существуетъ пока на другихъ европейскихъ языкахъ.

Выпуская въ свѣтъ этотъ трудъ, я имѣлъ въ виду прежде всего собрать всю довольно обширную, разбросанную по различнымъ специальнымъ журналамъ литературу трактуемаго вопроса, привести ее въ извѣстную систему и подвергнуть ее объективной критикѣ и такимъ образомъ дать трудъ, освѣщающій разбираемый вопросъ съ исчерпывающей полнотой.

Насколько удалось мнѣ выполнить эту задачу, представляю судить специалистамъ. Въ настоящемъ видѣ сочиненіе это конечно не будетъ свободно отъ извѣстныхъ недочетовъ. Нѣкоторые литературные пробѣлы произошли не по моей винѣ, а единственно вслѣдствіе невозможности достать всѣ тѣ источники, въ которыхъ были помѣщены специальные статьи о синтетическомъ каучукѣ. Такъ, я никакъ не могъ приобрѣсть американскаго журнала „India Rubber World“ за прошлый годъ.

Другая цѣль, руководившая мной при изданіи настоящей монографіи, состояла въ томъ, чтобы облегчить изученіе литературы о синтетическомъ каучукѣ тѣмъ изъ русскихъ читателей, которые лишены возможности знакомиться съ печатаемыми въ специальныхъ журналахъ статьями о каучукѣ, а также имѣть необходимые справочные источники по этому вопросу.

Изданіе сочиненій подобнахъ настоящему, на мой взглядъ, можетъ принести пользу какъ теоретику-химику, такъ и практику-технику.

Теоретикъ въ ней найдетъ безъ излишней затраты времени и труда то, что химія дала въ этой области по настоящее время и быть можетъ почерпнетъ изъ нея новые взгляды и мысли для своихъ теоретическихъ обобщеній и экспериментальныхъ изысканій.

Практикъ-техникъ воспользуется добытыми данными теоретическими и техническими для своихъ специальныхъ цѣлей и внесетъ со своей стороны что-либо новое въ эту область.

Выпуская настоящій трудъ, я желалъ-бы обратить особенное вниманіе русскихъ изслѣдователей на вопросъ о синтетическомъ каучукѣ потому, что онъ для насъ, русскихъ, имѣетъ крайне важное значеніе, такъ какъ у насъ нѣтъ ни колоній, которыя могли бы доставлять намъ природный каучукъ, ни такихъ климатическихъ условій, которыя позволяли-бы намъ разводить гдѣ-либо плантаціи доставляющихъ каучукъ растений. Между тѣмъ насколько велика во всемъ мірѣ вообще и у насъ въ частности все болѣе и болѣе возрастающая потребность въ этомъ продуктѣ, можно судить по слѣдующимъ статистическимъ даннымъ.

Міровая добыча этого продукта пока отъ однихъ только дикихъ растений составляетъ теперь около пяти милліоновъ пудовъ въ годъ. Къ 1916 году ожидается этого продукта отъ однихъ только плантацій до шести съ половиной милліоновъ пудовъ, а слѣдовательно въ суммѣ свыше одиннадцати милліоновъ пудовъ.

Сырого каучука въ Россію по европейской лишь границѣ ввозится, какъ можно судить по отчетамъ департамента таможенныхъ сборовъ, приблизительно пятьсотъ тысячъ пудовъ на сумму не менѣе какъ на сорокъ милліоновъ рублей, а если посчитать кромѣ того разныя ввозимыя каучуковыя издѣлія, то почти на пятьдесятъ милліоновъ рублей, изъ которыхъ около одиннадцати милліоновъ уходитъ въ Германію. Но эти цифровыя данныя врядъ-ли можно считать достаточно полными, потому что изъ отчетовъ этихъ неизвѣстно, сколько ввозится этого продукта черезъ другія границы, ближайшія къ мѣсту его производства, напр. наши азіатскія границы. Таможенный департаментъ, къ сожалѣнію, почему то не даетъ отчетовъ по всѣмъ существующимъ границамъ нашего государства въ одномъ изданіи, какъ то принято въ другихъ государствахъ, не даетъ также отдѣль-

ныхъ отчетовъ по однимъ азіатскимъ границамъ, кромѣ европейскихъ. Благодаря этому обычаю, мы лишены возможности знать, получается-ли напр. каучукъ изъ мѣстъ его производства непосредственно или же поступаетъ черезъ руки иностранныхъ посредниковъ.

Далѣе мнѣ казалось, что издаваемое мною сочиненіе будетъ не бесполезно и для нашего комитета по техническимъ дѣламъ министерства торговли и промышленности, какъ справочная книга при выдачѣ привилегій на получение синтетическаго каучука какъ русскимъ изобрѣтателямъ, такъ особливо иностранцамъ.

Мнѣ лично казалось бы даже, что министерству торговли и промышленности привилегій на синтетическій каучукъ иностранцамъ въ Россіи совершенно не слѣдовало-бы выдавать, съ одной стороны въ интересахъ государственныхъ, съ другой потому, что принципы всѣхъ по настоящее время выданныхъ на синтетическій каучукъ привилегій сводятся лишь къ видоизмѣненію методовъ, впервые опубликованныхъ именно у насъ въ Россіи, наконецъ еще и потому, что иностранцы ставятъ всяческія препятствія при выдачѣ привилегій русскимъ изобрѣтателямъ, если только предвидится опасность для ихъ интересовъ государственныхъ или промышленныхъ.

Послѣдней моею цѣлью при изданіи настоящей монографіи было желаніе изложить всю исторію синтетическаго каучука и съ полной объективностью показать, что проблема получить синтетическій каучукъ была рѣшена въ Россіи и давняя мечта изслѣдователей — синтезировать этотъ природный продуктъ — уже десять лѣтъ тому назадъ сдѣлалась конкретнымъ фактомъ послѣ полученія мною перваго синтетическаго гомолога каучука — гоמוкаучука, какъ было тогда же признано компетентными специалистами, какъ *Веберъ* и другіе.

Мало того, оказалось, что установленныя мною тогда условія этого синтеза, съ нѣкоторыми лишь измѣненіями, теперь приложены въ технику, а сдѣланныя мною тогда, на немногихъ еще данныхъ, обобщенія и предвидѣнія подтверждены за послѣдніе десять лѣтъ съ необыкновенной точностью.

Столь простое рѣшеніе этой задачи напоминаетъ извѣстное „*Ei des Columbus*“.

Предоставляя настоящій трудъ на судъ компетентныхъ специалистовъ, я обращаюсь къ нимъ съ покорнѣйшей просьбой — подвергнуть его самой строгой всесторонней критикѣ и этимъ путемъ либо опровергнуть взглядъ Вебера и другихъ на значеніе моихъ работъ въ этой области, либо вмѣстѣ съ ними признать за мною научный приоритетъ этого открытія.

**Авторъ.**

Юрьевъ,  
февраль 1912 года.

Одна изъ важныхъ химическихъ проблемъ получить синтетически каучукъ въ настоящее время уже разрѣшена не только съ теоретической, но и съ практической стороны и недалекъ тотъ моментъ, когда этотъ важный въ технику продуктъ будетъ получаться синтетическимъ путемъ въ любыхъ количествахъ.

Передъ наступленіемъ этой новой эры въ технику не бесполезно будетъ въ сжатой формѣ разсмотрѣть поучительную исторію этого вопроса съ первыхъ моментовъ ея возникновенія и до послѣднихъ минутъ ея развитія. Это тѣмъ болѣе необходимо, что по мѣрѣ того, какъ новѣйшія изслѣдованія каучука вообще и синтетическаго въ особенности обогащаются все новыми и новыми фактами, какъ теоретическими, такъ и практическими, старая, лежащая въ основѣ ихъ, постепенно предаются или забвенію, или неправильному и тенденціозному освѣщенію.

Въ настоящее время слѣдуетъ различать три рода каучука.

Природный каучукъ, извѣстный европейцамъ со временъ Колумба, есть сырой продуктъ растительнаго царства, выдѣляемый изъ млечнаго сока каучуковыхъ деревьевъ, принадлежащихъ къ семействамъ малочайныхъ [Euphorbiaceae], кутровыхъ [Arocunaceae], Artocarpaceae, крапивныхъ [Urticaceae], сложноцвѣтныхъ [Compositae] и произрастающихъ или на мѣстѣ ихъ родины<sup>1)</sup>, или съ недавняго времени разводимыхъ на плантаціяхъ<sup>2)</sup>. Природный сырой каучукъ

1) Въ Америкѣ, Африкѣ, Мадагаскарѣ и Азіи.

2) Южная и Восточная Азія: Индія, Цейлонъ, Малакка, Ява, Суматра, Борнео, Филиппины; Западная и Восточная Африка; Конго, Новая Гвинея, Камерунъ; Америка: Мексика, Бразилія.

опредѣленнаго сорта имѣть болѣе или менѣе одинаковыя физическія свойства и приблизительно одинаковый химическій составъ, колеблющіеся въ значительной мѣрѣ въ зависимости отъ количества содержащагося въ немъ чистаго каучука и различныхъ сопровождающихъ его примѣсей, а также, повидимому, и въ зависимости отъ степени уплотненія и отъ стереоизомеріи молекулъ основного ядра углеводородной части каучука. Этимъ отчасти объясняется и различіе сортовъ каучука.

По природѣ своей съ каучукомъ весьма сходны гуттаперча и балата.

Гуттаперча выдѣляется также какъ и каучукъ изъ млечнаго сока гуттаперчевыхъ деревьевъ, относящихся къ семействамъ *Sapotaceae*, ласточниковыхъ [*Asclepiadaceae*], кутровыхъ [*Arcunaceae*], малочайныхъ [*Euphorbiaceae*].

Балата представляетъ засохшій млечный сокъ растеній, относящихся къ семейству *Sapotaceae*.

Углеводородная часть каучука, выдѣленная въ чистомъ состояніи и отдѣленная отъ сопровождающихъ его примѣсей, извѣстна подъ названіемъ чистаго каучука.

Чистый каучукъ находится не только въ сыромъ каучукѣ но и въ гуттаперчѣ въ количествѣ около 85%. Поэтому и этотъ природный продуктъ можетъ также служить для выдѣленія чистаго каучука, извѣстнаго подъ названіемъ гутта.

Отличіе гутты отъ чистаго каучука объясняется теперь стереоизомеріей отдѣльныхъ молекулъ ихъ основного ядра  $C_{10}H_{16}$ , степенью уплотненія отдѣльныхъ такихъ молекулъ въ сложный комплексъ  $[C_{10}H_{16}]_x$  и наконецъ пространственнымъ расположеніемъ отдѣльныхъ такихъ звеньевъ другъ къ другу въ сложномъ комплексѣ  $(C_{10}H_{16})_x$ .

Углеводородная часть балаты называется бала-гутта по составу своему отличается отъ чистаго каучука и гутты повидимому только большимъ содержаніемъ въ немъ водорода и какъ бы является на половину возстановленнымъ чистымъ каучукомъ или гуттой  $[C_{10}H_{18}]_x$  (?).

При дальнѣйшемъ изложеніи, говоря о чистомъ каучукѣ, я буду подразумѣвать и гутту.

Подъ искусственнымъ каучукомъ, иногда неправильно смѣшиваемымъ съ синтетическимъ, принято под-

разумѣвать суррогаты каучука, которые лишь по нѣкоторымъ ихъ физическимъ свойствамъ близки къ природному каучуку, но по своему химическому составу ничего общаго съ нимъ не имѣютъ. Эти суррогаты, приготовляемые искусственно, обыкновенно содержатъ въ своемъ составѣ или мало каучука или совершенно его не содержатъ, а состоятъ изъ смѣсей содержащихъ вулканизированныя жирныя масла, клей, желатину, минеральныя масла, глицеринъ, кислоты и т. п. и другіе растительные продукты. Къ суррогатамъ же каучука надо отнести и такъ называемый регенерированный изъ вулканизированнаго каучукъ.

Синтетическій же каучукъ есть ничто иное, какъ продуктъ чисто химическій, который по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ, если не абсолютно тождественъ природному каучуку, то весьма близокъ къ нему, подразумѣвая подъ каучукомъ безкислородную углеводородную часть природнаго чистаго каучука. Къ синтетическому же каучуку необходимо причислять и тѣ гомологи и аналоги природнаго каучука, которые содержатъ одно и тоже основное ядро, что и каучукъ, водородъ котораго замѣщенъ только различными радикалами съ различнымъ пространственнымъ расположеніемъ атомовъ и группъ, одинаково или почти одинаково уплотненное какъ въ каучукѣ въ сложный комплексъ. Родоначальникомъ и простѣйшимъ членомъ этой группы углеводородовъ и будетъ тотъ, въ которомъ отдѣльныя звенья состоятъ изъ октадіена —1,5 незамѣщеннаго никакими радикалами.

Углеводороды природнаго и синтетическаго каучука ихъ гомологи, стереоизомеры и аналоги, какъ теперь выяснено, представляютъ типическіе коллоиды, которые, какъ всѣ коллоиды, имѣютъ большой частичный вѣсъ съ точностью неопредѣленный и до настоящаго времени. Поэтому ихъ составъ представляютъ обыкновенно въ видѣ усложненной частицы  $[C_{10}H_{16}]_x$ , въ которой  $x$  не менѣе 8 или 10. Строеніе каждаго звена  $C_{10}H_{16}$  этого углеводорода, а также механизмъ его усложненія въ комплексъ  $[C_{10}H_{16}]_x$  еще не окончательно выяснены и во взглядахъ на этотъ счетъ у изслѣдователей существуютъ разногласія.

Англичане напр. начиная съ Вебера [1900 г.] и кончая Пикле [1910] и Барровсомъ [1911] считаютъ, что сложная



Рѣшеніе этой важной химической и технической задачи не пришло вдругъ, а завоевывалось химіей постепенно шагъ за шагомъ, временами замедляясь и останавливаясь, а моментами ускоряясь.

Съ начала девятисотыхъ годовъ этотъ вопросъ сталъ подвигаться особенно быстрыми шагами.

Разсматривая исторію синтетическаго каучука, я въ дальнѣйшемъ изложеніи раздѣлилъ ее на общую и специальную части. Общую часть въ свой чередъ я подраздѣлилъ на два періода, изъ которыхъ первый я разсматриваю какъ подготовительный — періодъ съ 1860 до 1900 года, а второй, охватывающій послѣднее десятилѣтіе, какъ окончательный и рѣшительный, такъ какъ именно въ 1900 году были опубликованы изслѣдованія, опредѣлившія все дальнѣйшее направленіе химіи синтетическаго каучука и приведшія удивительно быстро къ цѣннымъ результатамъ. Съ полной объективностью надо подчеркнуть, что рѣшающее значеніе въ этомъ важномъ вопросѣ имѣли изслѣдованія русскихъ химиковъ, какъ то будетъ видно изъ нижеизложеннаго.

## Общая часть.

### Изслѣдованія подготовительнаго періода съ 1860 по 1900 годъ.

Съ первыхъ моментовъ изслѣдованія природнаго сырого каучука, а также и гуттаперчи, выдѣляемыхъ коалесценціей изъ млечнаго сока, привлекало вниманіе изслѣдователей способность ихъ при пирогенетическомъ разложеніи распадаться на тождественные продукты, носившіе сначала названіе каучуковаго масла и имѣвшіе, благодаря способности растворять каучукъ, примѣненіе въ технику, а впоследствии служившіе также и для научныхъ цѣлей обратнаго полученія каучука или терпенныхъ углеводовъ.

Къ соединеніямъ одареннымъ такими удивительными свойствами относится углеводородъ, выдѣленный изъ каучуковаго масла и названный Виліамсомъ изопреномъ.

Начиная съ 1860 года для полученія этого углеводорода служилъ единственный лишь источникъ — это пирогенетическое разложеніе самаго каучука, которымъ и пользовались до начала восьмидесятыхъ годовъ.

Правильно научно обставленными химическими изслѣдованіями этого углеводорода мы обязаны работамъ Химли, Бушарда, Виліамса и въ особенностъ изслѣдованіямъ французскаго химика М. Г. Бушарда<sup>1)</sup>.

Нѣсколько лѣтъ спустя послѣ изслѣдованій Бушарда

1) Compt. rendus. 80, 1446. 1875; 89, 1117. 1879.

Тильденомъ <sup>1)</sup> былъ найденъ другой способъ полученія изопрена пирогенетическимъ разложеніемъ скипидара.

Первый изъ приведенныхъ способовъ, сослуживъ въ свое время не малую службу, былъ оставленъ, когда удалось найти другіе растворители для каучука, тогда какъ второй видоизмѣненный, улучшенный и разработанный многочисленными послѣдующими изслѣдователями, составляетъ одинъ изъ тѣхъ методовъ, которые имѣютъ значеніе, особливо для техники, и въ настоящее время.

Разработка способовъ полученія пирогенетическаго изопрена и изученіе его свойствъ физическихъ и химическихъ относится къ первому моменту исторіи изопрена, обнимающему періодъ времени до конца восьмидесятыхъ годовъ.

Положеніе этого вопроса какъ съ фактической такъ и съ теоретической стороны прекрасно разобрано въ первомъ изъ появившихся въ свѣтъ подробномъ сочиненіи по каучуку Т. Сеелигмана <sup>2)</sup>, въ очень обстоятельной, посвященной специально пирогенетическому распаденію каучука, монографіи Дитмара <sup>3)</sup> и въ не менѣ цѣнной монографіи Шлигерфюетъ-Раммонта <sup>4)</sup> а затѣмъ и въ многочисленныхъ ниже цитируемыхъ изданіяхъ по каучуку.

Второй моментъ въ исторіи изученія того же углеводорода составляетъ разработка способовъ синтетическаго полученія изопрена.

Въ литературѣ этого вопроса, появившейся съ начала девяностыхъ годовъ и кончая самыми новѣйшими изслѣдованіями Гарриса <sup>5)</sup>, Штерна <sup>6)</sup>, Шидровича <sup>7)</sup>, Барровса <sup>8)</sup> обыкновенно указывается, что синтетическій изопренъ былъ полученъ впервые Ипатьевымъ-Витторфомъ въ 1896—1897 годахъ <sup>9)</sup>, изъ  $\alpha$ -диметилтриметилендибромида, а вскорѣ послѣ

1) Journ. Chem. Soc. 45, 410. 1884; Chem. News. 46, 120. 1882.

2) Le Caoutchouc et la Gutta-Percha. Paris 1896, стр. 89—119.

3) Der pyrogene Zerfall des Kautschuks. Berlin 1904.

4) Zur Geschichte der Kautschukforschung. Berlin 1907.

5) Ann. Chem. 383, 157. 1911.

6) Forsch. Chem., Phy. ph. Ch. IV, 329. 1911.

7) Rubber. London 1911.

8) India-Rubb. Journ. 41, № 23 и 24. 1911; Gummi Z. 25, 1643 и 1688. 1911.

9) Ж. 28, 315. 1896; 29. 132. 1897; Journ. p. Chem. (2) 53, 513 1896; 55, 1—4. 1897.

нихъ Эйлеромъ <sup>1)</sup> методомъ Ціамиціана и Мнакхи <sup>2)</sup> изъ  $\beta$ -метилспирролидина <sup>3)</sup>.

Этотъ укоренившійся въ литературѣ взглядъ, благодаря главнымъ образомъ удивительно своеобразному отношенію Мокіевскаго и Ипатьева къ изслѣдованіямъ своихъ предшественниковъ, противорѣчитъ давно извѣстнымъ историческимъ фактамъ, такъ какъ синтетическій изопренъ, гораздо раньше вышеназванныхъ изслѣдователей былъ полученъ Кондаковымъ и описанъ еще въ 1888 году <sup>4)</sup>.

Для получения изопрена Кондаковъ пользовался открытымъ имъ <sup>5)</sup> непредѣльнымъ монохлоргидратомъ, получающимся при хлорированіи триметилэтилена.

При обработкѣ этого монохлоргидрата спиртовымъ ѣдкимъ кали при 150, 160 и 170° авторъ и получилъ первый синтетическій изопренъ.

Этого углеводорода тогда было имъ получено около 10 грм. съ т. кип. 33°—35° <sup>6)</sup> изъ 150 грм. разложеннаго хлорюра. Для выясненія натуры этого углеводорода онъ былъ, какъ видно изъ вышецитированныхъ статей, сравненъ во-первыхъ съ изопреномъ пирогенетическимъ изъ каучука, а во-вторыхъ съ диметилалленомъ, и охарактеризованъ въ видѣ галоидоводородныхъ производныхъ.

Когда докладывалась эта замѣтка объ изопренѣ въ Русскомъ Физико-Хим. Обществѣ, то выяснилось, что и Гадзядскій, какъ видно изъ сдѣланныхъ тогда замѣчаній Волкова <sup>7)</sup>, также предполагалъ готовить изопренъ изъ того же источника, но какихъ-либо новыхъ фактовъ, кромѣ изомеризаціи изопрена подъ вліяніемъ слабой соляной кислоты въ спиртовомъ растворѣ въ диметилалленъ ни тогда, ни впос-

1) Journ. р. Ch. [2] 57, 132. 1898.

2) Ber. Ber. 18, 2080. 1885.

3) У Ейлера, оказывается, была мысль получать изопренъ изъ  $\beta$ -метилтетраметиленгликола, но она имъ самимъ не была осуществлена, а сдѣлалась достояніемъ Гарриса-Нересхеймера.

4) Ж. 20, 706. 1888; 21, 57. 1889; 24, 513. 1892. Jahresberichte über die Forsch. Chem. 1890. I, 880. Centralblatt, d. Chem. 1890, I, 311. Journ. f. р. Ch. [2] 57, 137. 1898. Эйлеръ, цитируя эти статьи, ошибочно указываетъ строеніе хлорюра, служившаго Кондакову для получения изопрена.

5) Ж. 17, 296. 1885.

6) По ошибкѣ темп. к. показана 39°.

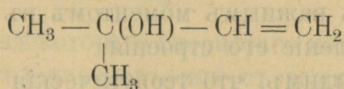
7) Ж. 20, 706. 1888 г.

лѣдствіи, ни Гадзядскій, ни Волковъ не прибавили къ дан-  
нымъ опубликованнымъ уже ранѣе *Кондаковымъ*.

Для выясненія химической природы изопрена изъ кау-  
чука самыя основныя и важныя данныя были получены  
Бушарда<sup>1)</sup>, который установилъ: 1) что изопренъ съ гало-  
идоводородными кислотами [HCl, HBr, HI] даетъ непредѣль-  
ные моногалоидгидраты и предѣльные дигалоидгидраты; 2)  
что изопренъ при высокой температурѣ 280<sup>0</sup>—290 въ атмос-  
ферѣ углекислоты даетъ диизопренъ, тождественный съ тер-  
пиленомъ или каучиномъ, получающимся вмѣстѣ съ изоп-  
реномъ при разложеніи самаго каучука и 3) что изопренъ  
подъ вліяніемъ галоидоводородныхъ кислотъ и простого на-  
грѣванія при 280<sup>0</sup> превращается обратно отчасти въ каучукъ.

Строеніе ни самаго изопрена, ни его галоидгидратовъ  
тогда еще не было выяснено. Только относительно монога-  
лоидгидратовъ изопрена у Бушарда имѣются указанія, что  
они подѣ вліяніемъ влажной окиси серебра даютъ непре-  
дѣльный спиртъ, отнесенный имъ къ спиртамъ акрило-  
ваго ряда, но о строеніи послѣдняго ничего онъ не говоритъ.

Впослѣдствіи Гадзядскимъ<sup>2)</sup> было выяснено, что спиртъ  
Бушарда есть третичный непредѣльный спиртъ,  
названный имъ изопреновымъ



онъ содержитъ, какъ оказалось впослѣдствіи изъ изслѣдо-  
ваній Мокіевского<sup>3)</sup> и Ипатьева-Витторфа<sup>4)</sup>, примѣсь третич-  
наго амилового спирта.

Строеніе дихлоргидрата изъ изопрена Бушарда, какъ  
производнаго  $\beta$ -диметилтриметиленгликола, такъ и тождест-  
венность его съ дихлоргидратомъ изъ диметилаллена  
было установлено впервые Кондаковымъ<sup>5)</sup> полученіемъ изъ

1) C. R. 80, 1446. 1875; 87, 654. 1878; 89, 761 и 1117. 1879. Bull.  
Soc. Chim. 24, 108—114. 1875.

2) Ж. 18, 318. 1886; 20, 535 и 706. 1888.

3) Ж. 27, 516. 1895; 30, 885. 1898.

4) Ж. 28, 315. 1896. 29, 132 и 170. 1897. Journ. f. p. Ch. (2) 55,  
1. 1897.

5) Ж. 21. 39. 1889; 24, 513. 1892. Berl. Ber. 26, 96 (R.) 1893; Journ. prk.  
Chem. [2] 53, 147 и 151. 1896.

нихъ соотвѣтствующаго  $\beta$ -метилтриметиленгликола и его продуктовъ окисленія. Съ другой стороны Кондаковымъ же было доказано, что хлоргидраты диметилаллена тождественны съ изопреновыми. Въ третьихъ онъ же установилъ, что и хлоргидраты [моно и ди] синтезированной его способомъ изопрена тождественны съ хлоргидратами изъ диметилаллена, потому что изъ монохлоргидратовъ ихъ получался изопреновый спиртъ Бушарда-Гадзядскаго, а изъ дихлоргидратовъ  $\beta$ -диметилтриметиленгликоль.

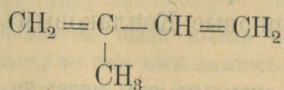
Уже послѣ установленія Кондаковымъ тождества хлоргидратовъ изопрена пирогенетическаго, синтетическаго и диметилаллена, Ипатьевъ и Вирторфъ<sup>1)</sup> работавшіе съ изопреномъ Бушарда Виліамса, и Мокіевкій<sup>2)</sup>, работавшій съ изопреномъ Тильдена, показали, что и бромгидраты какъ моно такъ и ди пирогенетическаго изопрена и диметилаллена также тождественны между собою и совершенно тождественны съ хлоргидратами полученными Кондаковымъ<sup>3)</sup>.

Иодгидраты изопрена, полученные еще Бушарда и диметилаллена Ребулемъ<sup>4)</sup> хотя и остаются по сіе время подробно неизученными, тѣмъ не менѣе едва-ли послѣ вышеприведенныхъ изслѣдованій можетъ быть сомнѣніе въ тождествѣ ихъ строенія съ хлоргидратами и бромгидратами.

Слѣдующимъ важнымъ моментомъ въ исторіи изопрена является установленіе его строенія.

Здѣсь мы видимъ, что теоретическія соображенія о его строеніи предшествовали фактическимъ даннымъ.

Основываясь болѣе на гипотетическихъ представленіяхъ, чѣмъ на фактическихъ данныхъ, главнымъ образомъ на сличеніи различныхъ тогда извѣстныхъ углеводовъ состава  $C_5H_8$  Тильденъ<sup>5)</sup> въ 1882 году высказалъ впервые взглядъ на строеніе изопрена какъ углеводорода



1) Ж. 28, 315. 1896. 29, 132, 170. 1897. Journ. prk. Chem. [2] 55, 1. 1.1897.

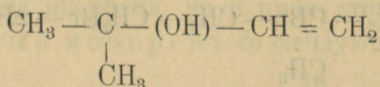
2) Ж. 27, 516. 1895; 30, 885. 1898. 31, 777. 1898. 32, 207. 1900. Central Bl. 1900 II, 331.

3) Ж. 27, 389. 1895 Journ. prk. Chem. [2] 56, 147 u. 151 1896.

4) Z. 1867, 173.

5) Chem. News. 46, 120, 1892 Journ. Chem. Soc. 45, 410. 1884.

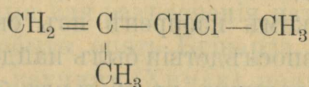
нашедшій нѣкоторое фактическое подтвержденіе сперва въ установленіи строенія изопреноваго спирта Гадзядскимъ <sup>1)</sup>



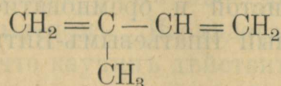
Но такъ какъ этотъ же спиртъ, какъ вышеуказано, былъ полученъ потомъ Кондаковымъ и изъ диметилаллена, а съ другой стороны оказалось, что изопренъ при обработкѣ его спиртовымъ растворомъ хлористаго водорода по Гадзядскому <sup>2)</sup> изомеризуется въ диметилалленъ, то предположеніе какъ Тильдена такъ и Гадзядскаго въ извѣстной мѣстѣ теряли фактическое основаніе.

Оно получило тогда только вполне неоспоримое и окончательное подтвержденіе, когда Кондаковымъ былъ приготовленъ первый синтетическій изопренъ и при томъ изъ соединенія съ точно установленнымъ строеніемъ и при условіяхъ, устраняющихъ изомеризаціонные процессы.

Для этой цѣли ему, какъ вышеупомянуто, служилъ хлоргюръ непредѣльный;



при отщепленіи отъ котораго хлористаго водорода могъ образоваться только углеводородъ или съ замкнутымъ триметилленнымъ кольцомъ или со строеніемъ



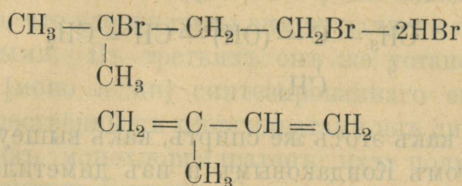
т. е. изопренъ со строеніемъ Тильдена, каковымъ онъ и оказался по всѣмъ его свойствамъ.

Дальнѣйшее подкрѣпленіе этого, уже безповоротно установленнаго положенія, дали вышецитированныя изслѣдованія Ипатьева-Витторфа и Ейлера, слѣдовавшія другъ за другомъ, надъ изопреномъ синтезированнымъ ихъ способами, и Мокіевскаго надъ изопреномъ изолированнымъ изъ изо-

1) Bul. Soc. Chem. [2] 47, 168. 1887.

2) Ж. 20, 706. 1888.

прена пирогенетическаго Тильдена. Ипатьевъ и Витторфъ<sup>1)</sup> получали изопренъ изъ диметилтриметилендибромида



а Ейлеръ<sup>2)</sup> методомъ Ціаниціана и Манахи изъ  $\beta$ -метилпирролидина.

Изопрена синтетическаго у Кондакова было около 10 грм., у Ипатьева-Витторфа около 5 грм., а у Ейлера и того меньше всего около 2 грм.

При детальномъ изученіи отношенія изопрена Тильдена къ хлорноватистой и къ бромноватистой кислотамъ, а также къ брому Мокіевскимъ<sup>3)</sup> были получены весьма существенныя данныя о натурѣ изопрена.

Этими изслѣдованіями подтверждалось еще разъ въ первыхъ вышеприведенное строеніе изопрена, какъ углеводорода съ двумя двойными связями, во вторыхъ присутствіе въ пирогенетическомъ изопренѣ изъ скипидара триметиленэтилена, который въ послѣдствіи былъ найденъ и Ипатьевымъ<sup>4)</sup> въ изопренѣ изъ каучука, въ третьихъ былъ указанъ весьма простой способъ изолированія чистаго изопрена изъ такой смѣси углеводородовъ и наконецъ въ четвертыхъ указанъ былъ новый методъ для характеристики изопрена съ помощью хлорноватистой и бромноватистой кислотъ въ послѣдствіи провѣренный Ипатьевымъ-Витторфомъ, Ейлеромъ и другими.

Методъ очищенія изопрена по Мокіевскому былъ основанъ на превращеніи изопрена въ дибромидъ и обратномъ отнятій отъ него брома цинковой пылью по Густавсону. Этотъ методъ въ послѣдствіи былъ примѣненъ Тиле для полученія чистаго дивинила изъ его тетрабромида и дибромида<sup>5)</sup>.

1) J. prk. Ch. (2) 55, 1—4. 1897.

2) Journl. prk. Chem. (2) 57, 131. 1898.

3) Ж. 27, 516. 1895. 30, 885, 1898. 31, 777, 1899; 32, 207. 1900. Chem. Zeit. 1895, 101.

4) Ж. 29, 132; 1897 Journ. prk. Ch. [2] 55, 1. 1897.

5) Ann. Chem. 308, 340. 1889.

Повторяя изслѣдованія Тильдена, Валлаха и Беркенгейма <sup>1)</sup>, Мокіевскій при обработкѣ цинковой пылью не только дибромида изопрена, но и продуктовъ его окисленія получилъ чистый изопренъ со слѣдующими свойствами

$$\text{т. к. } 33,5^{\circ} \text{ d}^{\circ}/_0 = 0,6989. \quad \text{d}^{\frac{19}{0}} = 0,6794.$$

Если прибавить по всему вышесказанному то, что Валлахомъ <sup>2)</sup> изъ изопрена нечистаго изъ каучука съ азотноватымъ ангидридомъ ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) было получено кристаллическое соединеніе ближе ни имъ, ни другими неизслѣдованное, то вотъ и всѣ производныя, служившія тогда для характеристики изопрена.

Такимъ образомъ мы видимъ, что большинство данныхъ о свойствахъ изопрена добыто преимущественно трудами французскихъ и русскихъ химиковъ.

Одновременно съ изученіемъ свойствъ изопрена шло изслѣдованіе и тѣхъ терпенныхъ углеводородовъ, которые получались при разложеніи самага каучука а также и при полимеризаціи изопрена.

Основныя данныя для разъясненія природы и этихъ углеводородовъ были добыты опять Бушарда. По его представленіямъ такъ назыв. каучинъ (Химли), получающійся вмѣстѣ съ изопреномъ и другими продуктами изъ каучука, а также образующійся при нагрѣваніи самага изопрена при 280—290 въ атмосферѣ углекислоты диизопренъ между собою тождественны и представляютъ ничто иное какъ дипентенъ тогда называвшійся терпиленомъ. Изслѣдованіями Флавицкаго <sup>3)</sup> было установлено, что каучинъ дѣйствительно представляетъ недѣятельный лимоненъ-дипентенъ. Канонниковъ <sup>4)</sup> первый предложилъ для этого углеводорода формулу строенія. Впослѣдствіи и Валлахъ <sup>5)</sup>, повторяя опыты Бушарда, получилъ тѣже самые продукты что и послѣдній, а затѣмъ еще разъ подчеркнулъ, что каучинъ, диизопренъ и дипентенъ между собою дѣйствительно тождественны.

1) Ж. 1895 (2) 183

2) Ann. Chem. 241, 314. 18

3) Journ. prk. Chem. [2] 80, 298. 1909.

4) Journal p. h. Chem. (2) 32, 511. 1885.

5) Ann. Chem. 227, 292. 1885; 238, 88 1887

Окончательно строение дипентена было установлено аналитическим путем Вагнером<sup>1)</sup> и синтетическим Перкинсом<sup>2)</sup> а схема его образования из изопрена дана Ипатьевым<sup>3)</sup>.

Таким образом и другой из продуктов распада каучука дипентен, а также и связь его с изопреном, были окончательно и детально обследованы.

Оставался черед за третьим еще болѣе интересным и важным чѣм дипентен продукт превращения изопрена синтетическим каучуком.

Изслѣдованія этого важнаго соединения ведутъ начало со второй половины семидесятыхъ годовъ, когда Бушарда<sup>4)</sup>, обрабатывая изопренъ пересыщенными галоидоводородными кислотами [HCl, HBr, HI] получилъ кромѣ описанныхъ выше моно и дигалоидгидратовъ также и полимеръ совершенно тождественный съ природнымъ каучукомъ. При сухой перегонкѣ этого полимера были получены такіе же продукты, какіе даетъ и природный каучукъ и между прочимъ опять дипентенъ, охарактеризованный въ видѣ дихлоргидрата терпина.

Спустя три года послѣ установленія этого факта Тильденъ<sup>5)</sup> повторилъ эти опыты съ изопреномъ но только полученнымъ имъ изъ скипидара и констатировалъ тоже самое что и Бушарда. Дѣйствительно, обрабатывая изопренъ изъ каучука и изъ скипидара соляной кислотой а также и хлористымъ нитрозиломъ, онъ получилъ тоже синтетическій каучукъ.

Такимъ образомъ первый синтезъ каучука изъ изопрена подѣ влияніемъ химическихъ агентовъ [HCl, HBr, HI, NOCl] принадлежитъ французу Бушарда и англичанину Тильдену, что признано теперь почти всѣми изслѣдователями кромѣ Клагеса и Гарриса<sup>6)</sup>.

Въ концѣ 1886 года Валлахъ<sup>7)</sup> наблюдалъ, что изопренъ, полученный изъ каучука при стояніи долгое время на свѣту

1) Berl. Ber. 27, 1652. 1894.

2) Journ. Chem. Soc. 85, 654. 1904.

3) Journ. f. prk. Chem. (2) 55, 11. 189—

4) C. R. 89, 1117. 1879.

5) Chem. News. 46, 120. 1882. Centralblatt 1882, 658.

6) Объясненіе этого противорѣчія будетъ дано дальше.

7) Ann. Chem. 238, 88. 1887.

въ запаянныхъ трубкахъ подвергается самопроизвольной полимеризаціи и загустѣваетъ. При разбавленіи спиртомъ этой загустѣвшей жидкости Валлахъ получилъ каучукъ, твердѣющій при лежаніи на воздухѣ.

Впослѣдствіи и Тильденъ<sup>1)</sup> наблюдалъ тоже явленіе что и Валлахъ съ тою лишь разницей, что изопренъ изъ скипидара сохранялся у него не въ запаянныхъ трубкахъ, а въ стеклянкахъ. При этомъ безцвѣтная, прозрачная жидкость окрашивалась въ желтый цвѣтъ и выдѣляла твердый каучукъ въ видѣ желтыхъ большихъ хлопьевъ. Такое превращеніе Тильденъ приписалъ вліянію образовавшихся при окисленіи изопрена кислотъ муравьиной и уксусной.

Каучукъ, полученный Тильденомъ, какъ и природный состоялъ изъ двухъ веществъ, хорошо растворимаго въ бензолѣ и сѣроуглеродѣ и нерастворимаго въ нихъ<sup>2)</sup>. Изъ свойствъ растворимой части каучука Тильденъ указалъ на его способность вулканизироваться какъ и природный каучукъ.

Вскорѣ послѣ Тильдена и Веберъ<sup>3)</sup> наблюдалъ, что изопренъ дѣйствительно самопроизвольно полимеризуется. Изъ 300 грм. изопрена, стоявшаго 9 мѣсяцевъ и превратившагося въ сиропообразную жидкость онъ обработкой спиртомъ выдѣлилъ 211 грм. твердой совершенно бѣлой губчатой массы, да сверхъ того еще дипентенъ и политерпены. Мокіевскій<sup>4)</sup> въ лабораторіи Фаворскаго констатировалъ наконецъ, что полученный имъ изъ дибромида чистый и зопренъ „очень непостояненъ и даже при сохраненіи въ запаянной пробиркѣ очень легко уплотняется“.

Тѣмъ временемъ какъ устанавливались эти превращенія изопрена въ каучукъ, изслѣдованіе самаго природнаго каучука шло своимъ чередомъ, давая постепенно все новыя и новыя данныя для познанія его физическихъ и химическихъ свойствъ.

Съ усовершенствованіемъ же методовъ химическаго изслѣдованія разъясненіе природы каучука пошло еще быстрѣе.

Эту сторону вопроса я не имѣю въ виду здѣсь подробно затрагивать, такъ какъ это не входитъ въ задачу

1) Chem. News. Vol. V, 1892, 265.

2) Вѣроятно продукта окисленія. [?]

3) Journal. Soc. Chem. indust. vol. 13, 11. 1894.

4) Ж. 30, 895. 1898.

предлагаемой монографіи, тѣмъ болѣе, что эта сторона вопроса съ исчерпывающей полнотой изложена въ многочисленныхъ прекрасныхъ сочиненіяхъ специально посвященныхъ каучуку и гуттаперчѣ на французскомъ, англійскомъ и нѣмецкомъ языкахъ: Chapel<sup>1)</sup>, Seeligmann<sup>2)</sup>, Weber<sup>3)</sup>, Ph. Schidrowitz<sup>4)</sup>, Harzer<sup>5)</sup>, Hofer K.<sup>6)</sup>, Henriques<sup>7)</sup>, Marckwald und Frank<sup>8)</sup>, Slingervoet-Ramondt<sup>9)</sup>, Dittmar K.<sup>10)</sup>, X. W. Hinrichsen u. K. Memmler<sup>11)</sup>, Tassilly<sup>12)</sup>, K. Ditmar<sup>13)</sup> и другія.

Изъ вышецитированныхъ сочиненій, а также изъ всей журнальной литературы о природномъ каучукѣ, видно, что къ концу девяностыхъ годовъ были установлены слѣдующія основныя положенія о его химической натурѣ:

1) что природный каучукъ состоитъ изъ чистаго каучука и различныхъ сопровождающихъ его примѣсей; какъ то: бѣлковыя вещества, включая сюда пероксидазы, углеводы изъ группы инозита, дамбонитъ, борнезитъ, матецитъ, смолы, однѣ изъ которыхъ, повидимому, имѣютъ извѣстную связь съ самимъ каучукомъ и представляютъ частью сложные эфиры коричной кислоты и не имѣютъ оптическихъ свойствъ, а другія неизвѣстной природы съ оптическими свойствами, не связанные съ самимъ каучукомъ а преформированныя въ немъ. Имѣютъ ли они какою-либо родственную связь со смолами гуттаперчи: албанами, флюавилями, албананами, это еще неизвѣстно; съ достовѣрностью можно только сказать, что часть смоль образуется на счетъ окисленія каучука;

1) Le caoutchouc et la Guttapercha. Paris 1892.

2) Le caoutchouc et la Guttapercha. Paris 1896. Изъ этого сочиненія послѣдующіе авторы не мало сдѣлали позаимствованій.

3) The chemistry of india Rubber. London 1902 u. 1909.

4) Rubber. London 1911.

5) Guttapercha und Kautschuk. Weimar 1853 u. 1864.

6) Kautschuk und Guttapercha. Wien 1880.

7) Der Kautschuk und seine Quellen. Dresden 1899.

8) Ueber Herkommen und Chemie des Kautschuk. Dresden 1904.

9) Zur Geschichte der Kautschukforschung. Berlin 1907.

10) Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze. Wien und Leipzig 1909.

11) Der Kautschuk und seine Prüfung. Leipzig 1910.

12) Caoutchouc et Guttapercha. Paris 1911.

13) Kautschuk. Chemische Technologie der Neuzeit. Stuttgart 1911, 630—674.

2) что гуттаперча содержит тот же углеводородъ что и каучукъ, но примѣшанныхъ смоль въ немъ значительно больше, чѣмъ въ каучукѣ.

3) что чистый каучукъ есть типическій коллоидъ съ большимъ частичнымъ вѣсомъ и съ опредѣленными физическими и химическими свойствами.

4) что такъ называемый чистый каучукъ представляетъ непредѣльный углеводородъ съ составомъ  $[C_{10}H_{16}]_x$ , содержащій въ каждомъ звенѣ  $C_{10}H_{16}$  двѣ двойныхъ связи и открытую цѣпь углеродныхъ атомовъ подобно углеводородамъ олефиноваго тереннаго ряда (Веберъ). Такое представленіе о строеніи каучука, какъ извѣстно, раздѣлялось до начала 1905 года и Гаррисомъ<sup>1)</sup>.

По представленіямъ другихъ изслѣдователей напр. Тильдена каучукъ разсматривался напротивъ за углеводородъ съ замкнутой группировкой, подобной группировкѣ циклическихъ терпеновыхъ углеводородовъ<sup>2)</sup>.

Эти положенія были установлены на данныхъ, полученныхъ при изслѣдованіи дериватовъ каучука методами неизмѣняющими его основного ядра и главнымъ образомъ на основаніи продуктовъ присоединенія къ нему хлора, брома [тетрабромидъ], іода, галоидоводородныхъ кислотъ [съ HCl моно и дихлоргидратъ, съ HJ параффиновый углеводородъ], на основаніи изученія отношеній его къ азотной кислотѣ различныхъ концентрацій, къ хлористому нитрозилу, къ окисламъ азота: азотистаго и азотноватаго ангидридовъ различными способами полученныхъ: нитрозиты, нитрозаты [Терри, Веберъ Дитмаръ, Гаррисъ, Фендлеръ, Александеръ и другіе], на основаніи изученія отношеній къ окислителямъ: кислороду воздуха, къ хромовой кислотѣ, персульфату, къ перманганату, къ перекисямъ, какъ перекись водорода или ея углекислымъ соединеніямъ изученія, принятаго первоначально главнымъ образомъ для выясненія отношенія чистаго каучука къ сопровождающимъ его смоламъ [Шпиллера], на основаніи изученія отношеній къ сѣрѣ и къ сѣрнистымъ соединеніямъ для познанія его способности вулканизироваться и наконецъ на основаніи изслѣ-

1) Berl. Ber. 35, 3257. 1902.

2) Journal Chem. Soc. 45, 411, 1884.

дованій продукто́въ пирогенетическаго разложенія каучука и гуттаперчи, какъ было упомянуто выше. Не лишне здѣсь же наконецъ отмѣтить, что какъ при разложеніи пирогенетическомъ происходитъ постепенная деполимеризація, такъ точно деполимеризація въ то время признавалась и при раствореніи каучука напр. въ бензолѣ.

Несмотря на многочисленность вышецитированныхъ изслѣдованій природнаго каучука, все же они не дали такихъ факто́въ, которые съ положительностью выясняли бы истинную природу чистаго каучука.

Что касается синтетическаго каучука, полученнаго не разъ при полимеризаціи изопрена, то онъ былъ еще менѣе изслѣдованъ, несмотря на то, что его можно было получать въ значительныхъ количествахъ, какъ показали Веберъ, имѣвшій его больше 200 грм. Было только выяснено, что и синтетическій каучукъ соединяется съ сѣрой подобно природному, и измѣняется отъ кислорода воздуха, превращаясь въ кислородсодержащія соединенія какъ и природный и разлагается при нагрѣваніи какъ и природный каучукъ. Скудость изслѣдованій объясняется тѣмъ, что какъ способы полимеризаціи изопрена, такъ и его условія были мало изучены и мало на нихъ обращалось вниманія.

Въ такомъ положеніи находился вопросъ о каучукѣ въ первомъ подготовительномъ періодѣ его изслѣдованія.

## Исслѣдованія послѣдняго десятилѣтїя съ 1900 до нашихъ дней.

Съ начала послѣдняго десятилѣтїя стали постепенно появляться работы, направленные къ уясненію строенія основнаго звена каучука примѣненіемъ такихъ химическихъ методовъ, которые, не вызывая глубокихъ измѣненій въ немъ, какъ напр. при пирогенетическомъ разложеніи каучука, привели бы къ разъясненію его строенія.

Къ этому именно времени относится примѣненіе прежде всего различныхъ окислителей, признававшихся въ тѣ времена наиболѣе совершенными и надежными методами для выясненія строенія органическихъ соединений. Въ выборѣ ихъ сказалось вліяніе изслѣдованій главнымъ образомъ Вагнера, Байера, Тимана, Землера и другихъ надъ терпенами, давшія столь важные результаты при пользованіи перманганатомъ.

Однако примѣненіе этого окислителя Гаррисомъ для изслѣдованія каучука не дало для разъясненія его природы какихъ-либо цѣнныхъ результатовъ, указавъ лишь на нѣкоторые признаки его деполимерзаціи. Точно также были безрезультатны опыты примѣненія другихъ окислителей, какъ хромовой кислоты, перекиси водорода, персульфатовъ, перкарбонатовъ. Замѣна этихъ окислителей другими, еще болѣе энергичными, какъ напр. озономъ, позднѣе введеннымъ въ методику изслѣдованія вообще непредѣльныхъ соединений, какъ жирнаго, такъ и гидроароматическаго ряда, дала для познанія каучука весьма цѣнные данныя. Этими изслѣдованіями, предпринятыми съ 1904 года, мы обязаны Гаррису.

Необходимо однако замѣтить, что не этимъ изслѣдованіямъ по существу своему аналитическимъ мы обязаны

рѣшеніемъ вопроса о синтетическомъ каучукѣ, такъ какъ еще далеко раньше появленія ихъ и гораздо раньше примененія этого важнаго метода для изслѣдованія природнаго каучука, въ химіи синтетическаго каучука наступилъ моментъ, ставшій отправной точкой для всѣхъ послѣдующихъ изслѣдованій и приведшій къ рѣшенію проблемы получения каучука синтетическимъ путемъ.

Моментомъ приблизившимъ насъ къ рѣшенію этой важнаго проблемы съ полной объективностью надо признать 1900 годъ, когда были опубликованы изслѣдованія *Кондакова* полимеризаціи ближайшаго гомолога изопрена — метилизопрена или  $\beta$ — $\gamma$  — диметиль —  $\alpha$ — $\beta$  — бутадіена сначала подѣ вліяніемъ химическаго агента<sup>1)</sup> спиртоваго ѣдкаго кали при 150°, а затѣмъ безъ всякаго участія постороннихъ веществъ, вслѣдствіе лишь самопроизвольнаго превращенія на свѣту того же метилизопрена сполна въ каучукъ<sup>2)</sup>.

Что этотъ именно моментъ сыгралъ рѣшающую роль въ дѣлѣ полученія синтетическаго каучука и что онъ именно направилъ изслѣдованія послѣдняго десятилѣтія на правильный путь, мы будемъ имѣть возможность подтвердить анализомъ всѣхъ работъ по синтетическому каучуку, появившихся послѣ упомянутыхъ изслѣдованій *Кондакова* вплоть до настоящаго момента.

Вышецитированная работа, полностью безъ сокращеній напечатанная на русскомъ языкѣ, въ сокращенномъ и урѣзанномъ видѣ появилась въ Journal f. r. Ch. изъ за нежеланія его редактора *Эрнста Мейера* напечатать ее полностью.

По этой послѣдней причинѣ подробная статья осталась неизвѣстной иностранцамъ, да къ сожалѣнію, по видимому, также и русскимъ химикамъ. Послѣднимъ главнымъ образомъ вслѣдствіе малой начитанности большинства русскихъ ученыхъ, а еще больше вслѣдствіе непохвальной склонности русскихъ изслѣдователей забывать свое русское и увлекаться безъ критики всѣмъ чужеземнымъ, а также вслѣдствіе предосудительной привычки русскихъ замалчивать изслѣдованія своихъ соотечественниковъ — дурная черта много и много разъ отмѣчавшаяся.

1) Journal prkt. Ch. [2] 62, 176. 1900.

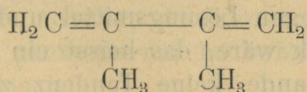
2) Уч. Зап. Им. Ю. Ун. 1902 № 2; Journ. p. Ch. [2] 64, 109 1901.

Но какъ бы тамъ не было, упомянутая работа въ фактической ея части, появившейся на нѣмецкомъ языкѣ, была все же отмѣчена и оцѣнена какъ вскорѣ послѣ ея напечатанія, такъ и неоднократно впоследствии специалистами этого вопроса, а въ части теоретической можетъ быть оцѣнена теперь каждымъ даже неспециалистомъ химикомъ при чтеніи нижеприводимыхъ выдержекъ.

Такъ англичанинъ *Веберъ*, извѣстный специалистъ по химіи каучука, самъ имѣвшій въ рукахъ синтетическій каучукъ, давшій не мало цѣнныхъ фактическихъ работъ въ этой области, имя котораго связано съ изслѣдованіемъ вулканизированнаго каучука и авторъ одного изъ прекрасныхъ вышецитированныхъ изданій по химіи каучука на англійскомъ языкѣ „The chemistry of India Rubber London 1902“, перепечатанной въ третьемъ изданіи въ 1909 году, посвятилъ двѣ замѣтки фактической части работы *Кондакова*, не зная о теоретической ея какъ напечатанной на русскомъ языкѣ.

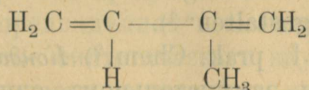
Вотъ что онъ говорить въ нихъ :

„Im Journal für praktische Chemie (N. F. 64, 109 1901) berichtet *J. Kondakow* über einen höchst bemerkenswerten Fall der Polymerisation des als 2, 3-Dimethyl- 1, 3-Butadien bezeichneten Körpers, dem die Konstitution



zukommt.

Um diese Beobachtung in ihr richtiges Licht zu setzen, sei hier daran erinnert, dass der als Isopren bekannte Kohlenwasserstoff  $\text{C}_5\text{H}_8$  die Konstitution



besitzt, sich also von dem erstgenannten Körper einfach durch die Anwesenheit einer zweiten Methylgruppe in ersterem unterscheidet, so dass wir berechtigt sind, denselben kurz als Methylisopren zu bezeichnen.

Denjenigen, welche sich mit der Entwicklung der Chemie des Kautschuks vertraut gemacht haben, ist wohl bekannt, dass das Isopren den interessantesten Bestandteil der Produkte

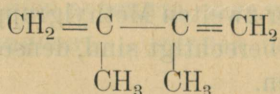
der trockenen Destillation des Kautschuks bildet und dass dessen grosse Bedeutung für die Chemie des Kautschuks in dem Umstande liegt, dass, wie *Bouchardat*, *Tilden* und *ich* selbst gezeigt haben, das Isopren sich in Kautschuck zurückverwandeln (polymerisieren) lässt.

*Kondakow* fand, dass sein Dimethylbutadien, eine bei 69,5° C. siedende Flüssigkeit, sich beim Aufbewahren im geschlossenen Rohr nach 12 Monaten in eine ganz feste, weisse Masse verwandelt hatte, die die Gefässe in Form eines Schwammes erfüllte. Der so gebildete Körper erwies sich als gänzlich amorph, geschmack- und geruchlos und elastisch wie Kautschuk, an den er in seinem ganzen physikalischen Verhalten erinnert. Dieses Polymerisationsprodukt unterscheidet sich jedoch von Kautschuk durch den Umstand, dass dasselbe in keinem der bekannten Lösungsmittel des Kautschuks löslich ist.

Wir haben hier daher ein Produkt, das, chemisch gesprochen, wohl unzweifelhaft als das erste bekannte Homologe des Kautschuks (Polypren) aufzufassen ist und uns eine erste konkrete Vorstellung gewährt von den heute kaum geahnten Möglichkeiten, die mit der künstlichen Darstellung des Kautschuks ihrer Realisation entgegengehen.

Es muss ja jedem Fabrikanten einleuchten, von welcher enormer Bedeutung für die Technik ein schon im unvulkanisierten Zustande gegen Lösungsmittel und Oele ganz unempfindlicher Kautschuk wäre, das heisst ein Kautschuk, der im vulkanisierten Zustande keine Tendenz zeigte, in flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Petroleum etc.) oder Oelen aufzuquellen. Wie viele Fabrikationsschwierigkeiten und Klagen der Konsumenten liessen sich mit einem derartigen Produkt vermeiden und wie vielseitiger würde sich die Anwendung von Kautschukartikeln gestalten“<sup>1)</sup>.

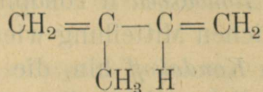
[„Въ Journal f. prak. Chem.<sup>2)</sup> *Кондаковъ* опубликовалъ о высокой степени замѣчательномъ случаѣ полимеризации 2.3 диметила 1.3 бутадіена со строеніемъ



1) Gummi Zeitung, 17. Jahrgang, 207. 1902.

2) N. F. 64, 109 1901.

„Чтобы дать правильное освѣщеніе этому указанію, необходимо напомнить, что углеводородъ  $C_5H_8$ , носящій названіе изопрена, имѣетъ строеніе



„Такъ какъ первый углеводородъ отличается отъ второго присутствіемъ въ немъ второй метиловой группы, то мы имѣемъ право назвать его кратко метилизопреномъ.

„Всякому, знакомому съ исторіей химіи каучука, отлично извѣстно, что изопренъ представляетъ интереснѣйшій продуктъ сухой перегонки каучука и что его важное значеніе для химіи каучука заключается въ томъ, что изопренъ, какъ показали изслѣдованія Бушарда, Тильдена и мои собственные, превращается (полимеризуется) обратно въ каучукъ.

„*Кондаковъ* нашель, что его диметилбутадіенъ, жидкость, кипящая при  $69,5^{\circ}$ , при храненіи въ запаянной трубкѣ черезъ 12 мѣсяцевъ превратилась въ совершенно твердую, бѣлую массу, наполнившую сосудъ въ видѣ губки.

„Такимъ образомъ образовавшееся соединеніе представляетъ совершенно аморфное, безъ вкуса и запаха и эластическое какъ каучукъ тѣло.

„Этотъ продуктъ полимеризаціи отличается отъ каучука тѣмъ, что онъ не растворяется во всѣхъ растворяющихъ каучукъ растворителяхъ.

„Слѣдовательно мы имѣемъ здѣсь продуктъ, который, выражаясь химически, несомнѣнно нужно принять за первый извѣстный гомологъ каучука (полипрена) и который даетъ первое конкретное представленіе о приближающейся до сего времени непредвидѣнной возможности осуществить на дѣлѣ приготовленіе синтетическаго каучука.

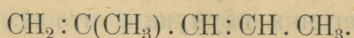
„Каждому фабриканту должно быть ясно, какое громадное значеніе для техники имѣетъ каучукъ, который уже въ невулканизированномъ состояніи совершенно индифферентенъ къ растворителямъ и масламъ т. е. каучукъ, который въ невулканизированномъ состояніи не показываетъ никакой склонности разбухать въ жидкихъ углеводородахъ (бензолѣ, петролейномъ эфирѣ и т. п.) или маслахъ. Сколько фабричныхъ затруденій и жалобъ потребителей можно бы было

устранить находкой такого продукта и насколько сдѣлалось бы разносторонне применение каучуковых издѣлій“<sup>1)</sup>.

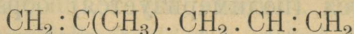
Во второй замѣткѣ тотъ же Веберъ еще разъ возвращается къ открытію *Кондакова* и говорить:

„In einer neuerlichen Mitteilung wies ich auf die sehr interessante Arbeit von *Kondakoff* hin, die uns mit einem Polymeren eines der möglichen Methylisoprene bekannt machte, das ich als das erste Homologe des Polyprrens (Kautschuk) selbst ansprach.

Auf Seite 301 des vorletzten Jahrganges der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft beschreibt *Harries* ein Methylisopren der Formel



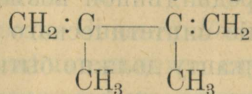
Dieses Produkt ist einem von *Ljubarsky* erhaltenen Methylisopren von der Formel



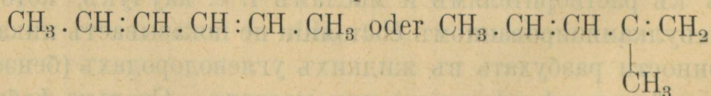
sehr ähnlich. Bis jetzt liegen jedoch keine Nachrichten vor, aus denen zu schliessen wäre, dass diese Methylisoprene in der Art des *Kondakoff'schen* Produktes polymerisationsfähig sind. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich auch sofort, dass diese Methylisoprene von dem *Kondakoff's* sich durch den Umstand fundamental unterscheiden, dass, während dem Isopren selbst, wie auch dem *Kondakoff'schen* Methylisopren ein Butadien unterliegt, *Harries'* ebenso wie *Ljubarsky's* Methylisopren Pentadiene sind.

Es erscheint mir daher sehr wohl möglich, dass diese letzteren dem Kautschuk ähnliche Polymerisationsprodukte überhaupt nicht zu liefern vermögen, dass mit anderen Worten nur substituierte Butadiene zu Kautschuk führen.

Da nun für *Kondakoff's* Methylisopren die Formel



erwiesen ist, so wirft sich die hochinteressante Frage auf, ob sich wahre Isomere dieses Körpers, wie etwa

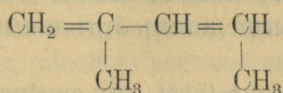


1) Gummi Zeitung 17. Jahrgang 207. 1902.

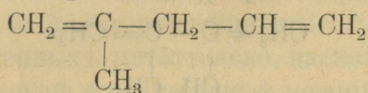
als polymerisationsfähig in der Art erwiesen, dass hierbei dem Kautschuk ähnliche Produkte entstehen. Sollte dies, wie mir sehr wahrscheinlich ist, nicht der Fall sein, so wäre damit ein für die Konstitution des Kautschuks höchst wichtiger Punkt entschieden“<sup>1)</sup>.

„Въ новомъ сообщеніи я возвращаюсь къ весьма интересной работѣ *Кондакова*, которая дала намъ возможность познакомиться съ полимеризаціей метилизопрена, который я назвалъ первымъ гомологомъ полипрена (каучука).

„На 301-й страницѣ предшествующаго года извѣстій нѣмецкаго химическаго общества *Гаррисъ* описалъ метилизопренъ строенія



„Этотъ углеводородъ очень сходенъ съ углеводородомъ

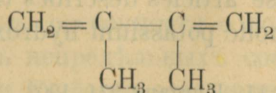


полученнымъ *Любарскимъ*.

„До настоящаго времени нѣтъ никакихъ указаній, изъ которыхъ можно бы было заключить, что эти метилизопрены способны полимеризоваться на манеръ продукта *Кондакова*.

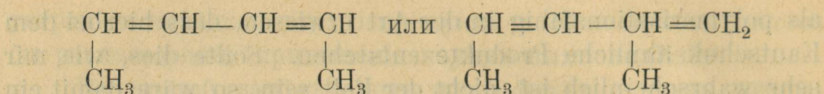
„При ближайшемъ разсмотрѣннн сейчасъ же оказывается, что эти метилизопрены фундаментально отличаются отъ *Кондаковскаго* тѣмъ, что, какъ самъ изопренъ, такъ точно и метилизопренъ *Кондакова* представляютъ бутадіены, тогда какъ углеводороды *Гарриса* и *Любарскаго* суть пентадіены.

„Мнѣ поэтому представляется весьма вѣроятнымъ, что эти послѣдніе продуктовъ полимеризаціи сходныхъ съ каучукомъ давать не могутъ или иными словами въ каучукъ будутъ превращаться только замѣщенные бутадіены. Такъ какъ метилизопренъ *Кондакова* имѣетъ строеніе



то возникаетъ высокой степени интересный вопросъ, будутъ ли настоящіе изомеры этого углеводорода, какъ напр.

1) Gummi Zeitung, 17. Jahrgang, 374. 1903.

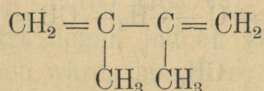


склонны полимеризоваться въ каучукоподобныя соединенія.

„Если, какъ мнѣ представляется весьма вѣроятнымъ, эти углеводороды не будутъ полимеризоваться въ каучукоподобныя соединенія, то это дастъ весьма важный ключъ для разъясненія строенія каучука“<sup>1)</sup>.

На значеніе изслѣдованій *Кондакова* въ химіи каучука неоднократно и впоследствии обращалось вниманіе и другими специалистами. Такъ напр. А. Шлингенфотъ-Рамондтъ въ своихъ статьяхъ, помѣщенныхъ въ *Gummi Zeitung* въ 1907 г. и затѣмъ вышедшихъ отдѣльнымъ изданіемъ<sup>2)</sup> вотъ что говорить:

„*Kondakow* beschreibt<sup>3)</sup> ein merkwürdiges Beispiel von Polymerisation vom Diisopropenyl.



Dieser bei 69,5<sup>0</sup> siedende, flüssige Kohlenwasserstoff ging, nachdem er 12 Monate in einer geschlossenen Röhre dem Tageslicht ausgeetzt gewesen war, in eine weisse schwammige Masse über, welche Kautschuk ähnlich war. *Weber*<sup>4)</sup> nannte diese Masse, da *Kondakow's* Diiso-propenyl eigentlich ein Methyl-Isopren ist, das erste Homologe des gewöhnlichen Kautschuks“.

Наконецъ въ самое послѣднее время *Барровсъ* въ своей весьма интересной статьѣ<sup>5)</sup> *Chemie des Kautschuks* вотъ что говорить:

„... Of even more interest, however, are the two articles by *Kondakoff* in *Journal für praktische Chemie* 62, (1900) p. 175 and 64 (1901) p. 109.

The first of these articles describes the heating of the hydrocarbon with alcoholic potassium hydroxide (1 : KHO, 3 : EtOH)

1) *Gummi Zeitung* 17. Jahrgang 374, 1902.

2) *Zur Geschichte der Kautschukforschung*. Berlin 1907, стр. 25.

3) *Journ. prak. Ch.* (2) 64, 109, 1901.

4) *Gummi Z.* 17, 207.

5) *The India-Rubber Journal*. Vol. 41, № 23, 18, 1911. — *Gummi Zeitung*, 25 Jahrgang, 1645, 1911.

to 150° for five hours. A part of the hydrocarbon remained unchanged; a parts was polymerised to a white leathery elastic mass, insolubl in water, but soluble in hydrocarbons, ether, and alcohol, and which did not distill with steam. The similiarity of this praouct to caoutchouc was noted.

„Again, in the second article *Kondakoff* records a similar polymerisation of this same hydrocarbon, by letting it stand in a closed bottle in diffused light for about a year. The hydrocarbon in this case was completely converted into a solid white spongy mass. Under the microscope this mass appeared amorphous; it was tasteless and odourless, and as elastic as caoutchouc. It did not appear to undergo change in the air, and was entirely insoluble in benzene, ligroin, chloroform, carbon bisulphide, ether, alcohol, acetone and oil of turpentine, swelling only in benzene. The author observed that this polymer appeared to be a higher product of polymerisation than the one referred to in the preceding article“.

Изъ приведенныхъ цитатъ ясно, насколько было велико значеніе фактической стороны изслѣдованій *Кондакова* для рѣшенія проблемы полученія синтетическаго каучука и въ какомъ направленіи они могли вліять на послѣдующія изслѣдованія. Вышецитированнымъ изслѣдователямъ а также и *Тильдену*<sup>1)</sup> осталась неизвѣстной теоретическая часть статьи *Кондакова*, такъ какъ иначе врядъ-ли бы они безъ ссылокъ на нее стали повторять давно тамъ высказанное. Выводы и теоретическія соображенія, высказанныя *Кондаковымъ* десять лѣтъ тому назадъ, были основаны на фактической части собственныхъ его изслѣдованій, затѣмъ на критической оцѣнкѣ экспериментальныхъ данныхъ о каучукѣ, на разборѣ извѣстныхъ тогда въ химической литературѣ случаевъ полимеризациі различныхъ непредѣльныхъ соединений въ сходныя съ каучукомъ вещества и наконецъ на основаніи тогда существовавшихъ гипотезъ о сущности двойной связи и въ особенности о сопряженной системѣ двойныхъ связей въ непредѣльныхъ соединеніяхъ.

Эта часть статьи *Кондакова* заслуживаетъ теперь не меньшаго, если не большаго вниманія, чѣмъ фактическая ея часть, такъ какъ все выводы его и предсказанія полностью подтверждены послѣдующими работами по синтетическому каучуку.

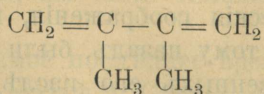
1) India Rubber Journal Vol. 36, 321 [1908].

Фактическая часть упомянутой статьи помимо описанія полимеризаціи метилизопрена [диизопропенила], содержитъ еще описаніе случая полимеризаціи самаго изопрена или метилдивинила.

„... Чистый метилдивиниль, какъ теперь нами установлено, при стоянїи на свѣту заполимеризовался въ кристаллическое соединеніе“ [стр. 3].

Цѣнность этого факта заключается въ томъ, что имъ лишній разъ подтверждались вышеприведенныя старыя наблюденія *Бушарда*, *Тильдена*, *Валлаха*, *Вебера* и *Макіевского* съ тѣмъ лишь различіемъ, что въ данномъ случаѣ полимеризація наблюдалась на синтетическомъ изопренѣ, полученномъ способомъ *Кондакова*, тогда какъ первые изъ упомянутыхъ изслѣдователей за исключеніемъ *Макіевского* наблюдали полимеризацію нечистаго изопрена, во-вторыхъ всѣ упомянутые изслѣдователи имѣли полимеръ изопрена аморфный, тогда какъ *Кондаковъ* кристаллическій, въ-третьихъ полимеръ этотъ образовался у него при полномъ превращенїи изопрена, а не при частичномъ, какъ у прежнихъ изслѣдователей, въ-четвертыхъ въ запаянныхъ трубкахъ на свѣту и въ отсутствїи воздуха, а не въ его присутствїи, какъ напр. у *Тильдена* и *Вебера*.

Описавъ въ этой статьѣ полимеризацію выше упомянутыхъ двухъ углеводородовъ, т. е.  $\beta\gamma$ -диметила- $\alpha\gamma$ -бутадиена, иначе метилизопрена



и  $\beta$ -метил- $\alpha\gamma$ -бутадиена иначе изопрена, авторъ говоритъ далѣе, что „полимеризація диизопропенила не стоитъ внѣ аналогїи и этому явленїю можно подыскать не только подобныя, но даже дать ему нѣкоторое довольно правдоподобное объясненіе“ [4 стр.].

Эти объясненія авторомъ были формулированы въ слѣдующихъ положенїяхъ:

1) „Диизопропениль, будучи однимъ изъ простѣйшихъ представителей углеводородовъ ряда дивинила, и какъ ближайшїй гомологъ метиль 2 бутадиена 1.3 и бутадиена 1.3 и по способности своей полимеризоваться долженъ бы былъ прежде всего подходить къ этимъ двумъ углеводородамъ“.

„Къ сожалѣнію мы не знаемъ, способны-ли эти послѣдніе въ чистомъ состояніи къ превращеніямъ подобнаго рода. Только относительно такъ назыв. „изопрена“, получаемого какъ при разложеніи терпентиннаго масла [*Глазиевъ и Тильденъ*], такъ и при сухой перегонкѣ каучука [*Грегори, Химли, Бушарда, Вилліамсъ*] намъ извѣстно, что этотъ углеводородъ, состоящій, какъ теперь выяснено изслѣдованіями *Макіевскаго и Ипатьева*, изъ смѣси метиль 2 бугадіена 1.3 съ амиленомъ, способенъ въ зависимости отъ условій опыта или превращаться въ дипентенъ [*Бушарда, Валлахъ*], или переходить обратно въ каучукъ“.

„Превращеніе послѣдняго рода происходитъ подъ вліяніемъ соляной кислоты *Бушарда*<sup>1)</sup> хлористаго нитрозила [*Тильденъ*<sup>2)</sup>] или при стояніи на свѣту въ запаянныхъ трубкахъ [*Валлахъ*<sup>3)</sup>]. Но разъ изопренъ, какъ вышеуказано, состоитъ изъ смѣси углеводородовъ, то въ образованіи полимера-каучука можетъ участвовать не одинъ только  $\beta$ -метилдивиниль, но и примѣшанный къ нему амиленъ, что вполнѣ напоминало бы общеизвѣстные синтезы углеводородовъ изъ ацетилену и олефиловъ [*Бертелло*]. Кромѣ того полимеры изопрена могутъ содержать и кислородныя соединенія, какъ то позволительно ожидать, имѣя въ виду условія ихъ образованія“.

„Въ силу вышесказаннаго разъясненію этой темной реакціи могутъ помочь правильно поставленные опыты съ чистымъ  $\beta$ -метилдивиниломъ прежде всего въ отсутствіи кислорода, а потомъ при различныхъ другихъ условіяхъ...“<sup>4)</sup>

Превращеніе чистаго синтетическаго изопрена въ кристаллическій полимеръ наблюдалось при экспериментальной провѣркѣ вышевысказаннаго предположенія. Далѣе тѣмъ же авторомъ было указано, что кромѣ чистоты полимеризуемыхъ углеводородовъ для выясненія сущности полиме-

1) С. R. 89. 1120. 1879.

2) Chem. News. 46, 120 1882.

3) Ann. Chem. 238, 88 1886. Пропущено было еще о наблюденіяхъ Тильдена [Chem. News VI. 5 265 1792] и Вебера Journ. Chem. Indus. Vol. 13, 11. 1894] потому что о нихъ не указывается ни въ специальныхъ сочиненіяхъ, ни въ журналахъ.

4) Указанныхъ условій придерживались всѣ послѣдующіе изслѣдователи.

ризації въ данномъ случаѣ важно еще поставить „опыты въ отсутствіи и въ присутствіи свѣта, въ атмосферѣ индифферентныхъ газовъ, а также и кислорода“<sup>1)</sup>.

„Подобной постановкой опытовъ авторъ рассчитывалъ приблизиться къ рѣшенію вопроса о составѣ безкислородной части каучука — полипренѣ, составляющемъ, какъ извѣстно въ настоящее время изъ изслѣдованій *Адриани, Гладстона-Гиббертъ, Зеллигмана, К. О. Вебера* и другихъ, главную массу природнаго каучука“.

„Для выясненія же природы кислородной части каучука<sup>2)</sup> придется обратиться къ опытамъ въ присутствіи воздуха или кислорода. При этомъ, конечно, прежде всего будутъ образовываться, надо думать, тѣ вещества, которыя по наблюденіямъ *Глазивеца, Тильдена, Макіевскаго* при нагрѣваніи взрываютъ<sup>3)</sup> и которыя, вѣроятно, относятся къ перекисямъ, принимающимъ столь дѣятельное участіе въ такъ наз. самоокислительныхъ процессахъ [активированный кислородъ *Энглера*<sup>4)</sup>].

Далѣе тотъ же авторъ указалъ, къ какимъ вѣроятнымъ результатамъ приведутъ такъ обставленные изслѣдованія.

„Изслѣдованіемъ такого рода превращеній изопрена [метилдивинила], можетъ быть, удастся легко и просто объяснить съ одной стороны механизмъ полимеризаціи его въ полипрены или углеводороды съ открытой цѣпью углеродныхъ атомовъ [2], какъ то теперь предполагается<sup>5)</sup>, а съ другой стороны разяснить и тотъ рядъ превращеній изопрена, который приводитъ къ терпенымъ углеводородамъ, какъ мы знаемъ изъ изслѣдованій *Бушарда*, получившаго изъ изопрена дипентенъ и высшіе его полимеры. Изъ валери-

1) Уч. Зап. И. Ю. У. 1901 № 2 стр. 2; Journ. prk. Chem. (2) 64, 110, 1901.

2) Изъ послѣдующихъ работъ оказалось, что и при такихъ условіяхъ происходитъ сначала полимеризація, а потомъ соединеніе части полимера съ кислородомъ, какъ и предвидѣлось *Кондаковымъ*.

3) Взрывы могли происходить отъ разложенія озонидовъ или отъ полимеризаціи образовавшихся при реакціи октадіеновъ въ каучукъ.

4) Ann. Chem. 154, 215, 1870; Berl. Ber. 29, 1929, 1896; 30, 1669, 1897; 31, 3046, 3055, 1898; 33, 1090, 1900; 34, 2933, 1901.

5) Berl. Br. 33, 769, 1900.

лена или диметилаллена этот исследователь получил иной терпennyй углеводород<sup>5)</sup>.

Изъ этой цитаты видно, что сомнѣніе въ вѣрности принятыхъ тогда для полипреновъ Веберомъ, Гаррисомъ строеніи явилось впервые у Кондакова.

Въ слѣдующемъ положеніи Кондакова мы находимъ объясненіе механизма полимеризаціи изопрена и другихъ углеводородовъ ряда дивинила а также и двуэтиленовыхъ углеводородовъ какъ напр. диметилалленъ въ каучукъ и въ терпены углеводороды:

„Промежуточной стадіей образованія этихъ двухъ рядовъ углеводородовъ, по всей вѣроятности будутъ углеводороды димеры изопрена съ нѣсколькими двойными связями...“ и съ открытой цѣлью углеродныхъ атомовъ<sup>4)</sup>. Въ дальнѣйшемъ изложеніи авторомъ были высказаны соображенія о самомъ характерномъ свойствѣ углеводородовъ ряда дивинила полимеризоваться въ каучукъ, соображенія, основанныя на анализѣ нѣкоторыхъ тогда извѣстныхъ въ литературѣ типическихъ случаевъ полимеризаціи непредѣльныхъ соединеній съ одной двойной связью изъ жирнаго, ароматическаго и циклическаго рядовъ, какъ напр. бромистаго винила, акриловой, метакриловой, кротоновой, метилкротоновой и метиленмалоновой кислотъ, стирола, триметилвинилбензола, коричной и атроновой кислотъ индена, циклопентадіена и т. п.

Авторъ въ этихъ примѣрахъ усматривалъ подтвержденіе того, что способность полимеризоваться такихъ соединеній зависитъ отъ содержащихся въ нихъ электро-негативныхъ группъ. Склонность же въ частности соединеній ряда дивинила подвергаться полимеризаціи авторъ объяснялъ вхожденіемъ въ этиленъ и въ этиленные углеводороды новаго непредѣльнаго остатка съ электро-негативными свойствами: „основная причина вышеотмѣченной способности углеводородовъ ряда дивинила полимеризоваться, вѣроятно, находится въ значительной мѣрѣ, если

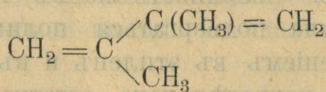
1) Выдѣленіе изъ продуктовъ пирогенетическаго разложенія каучука дизопрена, исторія мирцена а также и изслѣдованіе побочныхъ продуктовъ полимеризаціи изопрена, метилизопрена, бутадіена и т. п. [Лебедевъ, Гаррисъ,] это достаточно подтвердило.

не исключительно, въ зависимости отъ электронега-  
тивныхъ свойствъ частицы такихъ непредѣльныхъ углеводо-  
родовъ“, а во вторыхъ отъ условій полимеризаціи, такъ какъ  
„всѣ вышеприведенные факты, взятые имъ изъ немалого  
числа другихъ подобныхъ какъ болѣе типичные, вполне  
подтверждаютъ вышевысказанное положеніе, что производ-  
ныя этилена, образующіяся замѣщеніемъ въ немъ атомовъ  
водорода электронегативными элементами или группами,  
особенно склонны къ полимеризаціи на свѣту [фотополиме-  
ризація] или самопроизвольно [автополимеризація<sup>1)</sup>], или при  
нагрѣваніи [пирополимеризація], или подъ вліяніемъ кис-  
лотъ, щелочей, солей и. т. д.“ [стр. 7]<sup>2)</sup>.

На основаніи вышеизложенныхъ положеній, анализа  
фактовъ только что подчеркнутыхъ и на основаніи суще-  
ствовавшихъ тогда гипотезъ о природѣ двойной и сопряжен-  
ной связи, а также на основаніи фактическихъ данныхъ,  
полученныхъ самимъ *Кондаковымъ*, онъ высказалъ предполо-  
женіе о томъ, что можно было ожидать уже при полимери-  
заціи самихъ дивинильныхъ углеводородовъ не только тогда  
извѣстныхъ, но даже и не полученныхъ.

„А такъ какъ по представленіямъ *Марквальда*<sup>3)</sup> *Гейн-  
риха*<sup>4)</sup> *Шарона*<sup>5)</sup> *Тиле*<sup>6)</sup> и другихъ этиленная двойная связь  
имѣеть электронегативные свойства, то надо ожидать, что  
и этиленъ, замѣщенный такими электронегативными непре-  
дѣльными остатками, также будетъ склоненъ къ полимери-  
заціи подобно всѣмъ вышеприведеннымъ соединеніямъ.

„Дѣйствительно, изъ вышеприведеннаго оказывается,  
что диизопропениль [диметиль 2—3 бутадіенъ 1.3] или ме-  
тилизопренъ



1) „Автополимеризація можетъ быть связана съ автоизомеризаціей,  
происходящей подъ изомеризующимъ вліяніемъ одной частицы данного  
вещества на другую того же вещества“.

Это положеніе теперь тоже принято [*Лебедевъ* Ж. 42, 949, 1910.].

2) Эта номенклатура взята *Лебедевымъ* и *Гаррисомъ* у *Кондакова*.

3) Berl. Ber. 28, 1501. 1895.

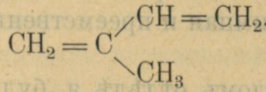
4) Ibid. 31, 2103. 1898; 32, 668. 1899.

5) C. R. 128, 736. 189.

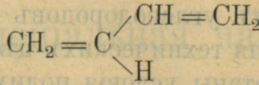
6) Ann. Ch. 306, 114. 1899; Berl. Ber. 33, 668. 1900.

полимеризуется и на свѣту, и подѣ вліяніемъ спиртовой щелочи.

„Точно также и чистый  $\beta$ -метилдивинилъ [метилбутадиенъ] или изопренъ



и вѣроятно, самъ дивинилъ [бутадиенъ]



затѣмъ и различныя другія замѣщенные производныя этого углеводорода, будутъ давать такіе же полимеры“.

Изъ вышеприведенныхъ цитатъ видно, что *Кондаковымъ* было предсказано, что углеводороды ряда дивинила будутъ полимеризоваться: 1) или свѣту [фотополімеризація], или 2) самопроизвольно [автополімеризація], или 3) при нагрѣваніи [пирополімеризація], или 4) подѣ вліяніемъ химическихъ агентовъ, какъ кислотъ, щелочей, солей и т. д. и что 5) автополімеризація можетъ предшествовать автоизомеризація и наконецъ 6) было указано *Кондаковымъ* въ какихъ условіяхъ образуются болѣе усложненные и въ какихъ менѣе усложненные полимеры:

„Кромѣ того разборъ вышеприведенныхъ фактовъ въ связи съ другими аналогичными приводитъ къ мысли, что полимеризація свѣтовая даетъ болѣе сложные полимеры чѣмъ полимеризація при другихъ условіяхъ“.

Десять лѣтъ тому назадъ, когда дѣлались *Кондаковымъ* эти обобщенія и предсказанія такъ мало было фактовъ, что напр. о полимеризаціи дивинила равно какъ о полимеризаціи *чистаго* изопрена въ описанный самимъ авторомъ кристаллическій полимеръ, ровно ничего не было извѣстно.

Тѣмъ замѣчательны эти предсказанія, что изслѣдованіями послѣднихъ десяти лѣтъ все они съ поразительной точностью подтвердились, какъ показываетъ разборъ нижеизлагаемыхъ фактовъ.

При разборѣ изслѣдованій слѣдовавшихъ за работами *Кондакова* и касающихся полимеризаціи углеводородовъ ряда дивинила приведшихъ въ конечномъ результатѣ къ синтезу каучука его высшихъ и нисшихъ гомологовъ и аналоговъ, я

буду придерживаться въ специальной части слѣдующаго порядка.

Во первыхъ, буду руководиться хронологическимъ порядкомъ изложенія т. е. временемъ опубликованія работъ, чтобы была ясна взаимная и преемственная связь ихъ между собою.

Затѣмъ въ каждомъ отдѣлѣ я буду подъ отдѣльнымъ заголовкомъ указывать во-первыхъ, какіе изъ способовъ получения дивинильныхъ углеводовъ служили для научныхъ и какіе чисто для техническихъ цѣлей, во-вторыхъ подчеркну, какія выработаны условія полимеризаціи дивинильныхъ углеводовъ и какія изъ нихъ оказались наиболѣе выгодными во всѣхъ отношеніяхъ и въ-третьихъ, наконецъ, какіе способы выработаны для удобнаго и дешеваго получения исходныхъ сырыхъ матеріаловъ.

Первая глава будетъ посвящена синтезу метилзопренкаучука, а не простѣйшимъ гомологамъ ряда дивинила во-первыхъ потому, что именно диизопрениль былъ впервые превращенъ въ каучукъ, во-вторыхъ потому, что условія полимеризаціи, выработанныя на этомъ углеводородѣ а затѣмъ предсказанныя въ обобщеніяхъ, были примѣнены впоследствии и при изслѣдованіяхъ полимеризаціи другихъ дивинильныхъ углеводовъ, въ-третьихъ потому что превращеніе метилзопрена въ каучукъ настолько разработано съ теоретической и практической стороны, что фабрикація этого каучука представляетъ вполне разрѣшенную и готовую къ практическому осуществленію задачу.

Вторая глава содержитъ описаніе изопренкаучука, а третья бутадиен-каучука. Въ четвертой главѣ разбираются различные другіе виды каучука, полученные полимеризаціей другихъ бутадиенныхъ углеводовъ.

Послѣдняя глава отведена разбору предложенныхъ для строенія каучука теорій и гипотезъ.

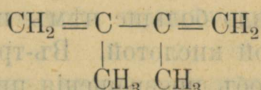
Наконецъ, что касается номенклатуры для гомологовъ и аналоговъ синтетическаго каучука, то она одинакова съ общепринятой номенклатурой.

## Спеціальная часть.

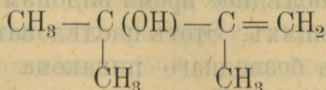
### ГЛАВА I.

#### Нормальный метилизопренкаучукъ [диметилбутадиенный каучукъ].

Лабораторные способы получения метилизопрена [ $\beta$ - $\gamma$ -диметил- $\alpha$ - $\gamma$ -бутадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, диизопропенила].



Этот углеводородъ впервые былъ полученъ безвременно скончавшимся талантливымъ молодымъ русскимъ химикомъ *Маріуцей*<sup>1)</sup> изъ деметилизопропенилкарбинола



при обработкѣ его какъ слабыми [0,1%, 1%, 10%] такъ и болѣе концентрированными кислотами [HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] при обыкновенной температурѣ а также при 50° и при 100°. Особенно чисто идетъ отщепленіе воды отъ вышеназваннаго спирта при обработкѣ его слабыми кислотами.

Затѣмъ тотъ же углеводородъ былъ полученъ *Кутюрбе*<sup>2)</sup> дегидратацией пинакона слабой сѣрной кислотой, а также обработкой пинакона искуснымъ ангидридомъ.

1) Ж. 21, 434. 1889.

2) Ann. Chim. ph. [6] 26, 433. 1892.

Одновременно съ этимъ *Кутюрье* указаль, что бромангидридъ пинакона — бромистый тетраметилэтиленъ при обработкѣ спиртовымъ ѣдкимъ кали, вопреки теоретическимъ ожиданіемъ, даетъ вмѣсто диизопропенила тетраметилэтиленъ.

Впослѣдствіи *Солонина*<sup>1)</sup> при обработкѣ бромистаго тетраметилэтилена фенолятами получилъ тоже тетраметилэтиленъ, а не диизопропениль.

Это указанное вышеназванными авторами отступленіе отъ установленныхъ фактовъ побудило *Кондакова* повторить опыты *Кутюрье* и доказать, что пинаконъ при обработкѣ его 10% сѣрной кислотой дѣйствительно даетъ диизопропениль, что же касается заключенія *Кутюрье* и *Солонины* объ образованіи тетраметилэтилена изъ бромистаго тетраметилэтилена, то оно неправильно, такъ какъ и бромистый и хлористый тетраметилэтиленъ<sup>2)</sup> къ спиртовой щелочи относятся нормально и даютъ диизопропениль въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ примѣсью тетраметилэтилена.

Съ другой стороны *Кондаковымъ* тогда же было установлено, что выходъ этого углеводорода изъ галоидангидридовъ пинакона гораздо больше чѣмъ при дегидратации пинакона слабой сѣрной кислотой. Въ-третьихъ имъ же былъ указанъ новый способъ превращенія пинакона въ его галоидангидриды. Диизопропениль впослѣдствіи приготавливалъ *Курто*<sup>3)</sup> дегидратацией спирта Хипотскаго-Маріуцы.

Предложенный *Кондаковымъ* методъ полученія диизопропенила въ самое послѣднее время видоизмѣненъ *Гаррисомъ*<sup>4)</sup> въ двухъ направленіяхъ. Этотъ изслѣдователь получаетъ дихлоранидридъ изъ безводнаго пинакона обработкой его въ хлороформенномъ растворѣ газообразнымъ хлористымъ водородомъ при сильномъ охлажденіи, а во-вторыхъ разлагаетъ его натристой известью насыщенной углекислотой. Выходъ диизопропенила по этому видоизмѣненію точно не указанъ *Гаррисомъ*, но судя по его выраженію „hinreichende Menge“ достаточный.

1) Ж. 30, 832. 1899.

2) Journal. prk Ch. [2], 59, 293 1899; Учен. Зап. Имп. Ю. У. 1900 № 2. Левитесь. О тетраметилэтиленѣ и его полимеризаціи. Диссертация 1899. Юрьевъ.

3) Bull. Soc. Chim. (3) 35, 973. 1906.

4) Ann. Chemie 383, 183. 1911.

Очевидно полученный и этимъ методомъ диизопропениль нельзя признать чистымъ, такъ какъ его точка кипѣнія выше принимаемой для этого углеводорода и данной всѣми другими изслѣдователями.

Съ другой стороны и хлорангидридъ пинакона у *Гарриса* тоже не былъ чистъ, а содержалъ по утверждению самаго автора хлоргидринъ. Вообще чистота диизопропенила полученнаго разложениемъ галоидангидридовъ пинакона спиртовыми щелочами, фенолятами и натристой известью подлежитъ сомнѣнію.

Весьма вѣроятно, что въ немъ содержится или тетраметилэтиленъ или триметиленный углеводородъ.

### Техническій метилизопренъ [ $\beta\gamma$ -диметил- $\alpha\gamma$ -бутадиенъ].

Способы полученія этого углеводорода выработанные техникой по своему принципу тождественны со способами *Кутюрье-Кондакова* и различаются отъ нихъ только тѣмъ, что для дегидратациі пинакона примѣняются другія водуотнимающія вещества.

Такихъ способовъ, кромѣ заявленныхъ, пока опубликовано два.

Одинъ привилегированъ товариществомъ красильныхъ заводовъ въ Эрбельфельдѣ, [бывшій заводъ Байера и Ко<sup>1)</sup>.] а другой анилиновой и содовой фабрикой<sup>2)</sup>.

Первая фабрика дегидратируетъ пинаконъ при 140—150° или кислой сѣрнокаліевой [500 ч. пинакона и 750 ч. соли] или пиросѣрнокаліевой солями. Кромѣ диизопропенила при этомъ образуется пинаконгидратъ и немного пинаколина. Углеводородъ перегнаный надъ натріемъ кип. 68—69°<sup>3)</sup> и по изслѣдованіямъ *Гарриса*<sup>4)</sup> чистъ.

Способъ анилиноваго и содоваго завода отличается отъ только что описаннаго лишь тѣмъ, что для дегидратациі

1) Англискій патентъ 13677 отъ 10 іюня 1910 г. Германскій патентъ 57466 IV 12. Франц. патентъ 425582 4 февраля 1910 г.

2) Франц. патентъ 417275 отъ 10 ноября 1910 г.

3) Chem. Zeit. 35, 259. 1911.

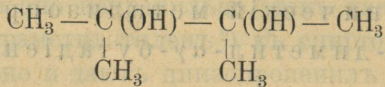
4) Ann. Chem. 383, 1911.

пинаконъ и пинаколинъ нагрѣваются съ глиноземомъ или съ контактными веществами при 400°. Выходъ углеводорода 70% и кипитъ онъ 69°.

Изъ свойствъ метилизопрена, имѣющихъ важное значеніе и для его характеристики, и для его очищенія нельзя не указать способность его давать подобно веѣмъ другимъ бутадиевымъ углеводородамъ твердое соединеніе съ сѣрнистой кислотой<sup>1)</sup>. Какъ великъ выходъ углеводорода введеннаго въ реакцію при обратномъ полученіи его разложениемъ этого соединенія пока неизвѣстно.

Исходный матеріаль.

Пинаконъ<sup>2)</sup>.



Какъ только техниками былъ найденъ удобный и выгодный способъ превращенія пинакона въ диизопропениль съ большими выходами, тотчасъ же явилась необходимость въ удешевленіи исходнаго матеріала.

Старые способы его полученія изъ дешеваго технического продукта ацетона возстановленіемъ его натріемъ или его атальгамой были весьма дороги. Поэтому способы полученія пинакона *Фиттига*<sup>3)</sup> *Штеделера*<sup>4)</sup> *Фриделя*<sup>5)</sup>, въ настоящее время оставлены и замѣнены новыми. Къ этимъ новымъ методамъ относится способъ *Менье* и *Кутюрье*<sup>6)</sup> видоизмѣненный и улучшенный *Холлеманомъ*<sup>7)</sup>. Первые изслѣдователи возстановляли ацетонъ готовой амальгамой магнія, а послѣдній той же амальгамой но только въ моментъ ея образованія при самой реакціи возстановленія.

Этими способами пинаконъ можно теперь получать весьма дешево и скоро въ любыхъ количествахъ.

1) Германскій патентъ 59862. Kl. IV, 12. Ann. Chem. 383, 166. 1911. Bul. Soc. Chim. 19, 98. 1878.

2) Строеніе установлено Фриделемъ и Павловымъ. Ann 196, 127 1879

3) Ann. 110, 25 1859 114, 54 1860.

4) Ann. 111, 277 1859.

5) C. R. 55, 57. 1869. Ann. Chem. 124, 324. 1862.

6) Bul. Soc. Chim. (3) 33, 454. 1905.

7) Recueil Pays — Bas 25, 206. 1906. Centralbl. 1906. II 748.

## Техническій пинаконъ.

Техники однако возстановляютъ ацетонъ не этими методами а патентоватыми способами натріемъ или магніемъ. Такъ по патенту общества красильной фабрики въ Эрбельфельдъ<sup>1)</sup> ацетонъ возстановляется магніемъ, избѣгая избытка ацетона и въ присутствіи растворителей бензола или толуола. Продукты реакціи разлагаются водой, окись магнія отдѣляется, а пинаконъ изъ бензоловаго раствора выдѣляется въ видѣ гидрата.

Полимеризація метилизопрена [диизопропенила; 2.3 диметиль 1.3 бутадиена] въ нормальный диметилбутадиенкаучукъ.

Съ первыхъ моментовъ открытія этого углеводорода было отмѣчено, что онъ очень склоненъ къ полимеризаціи.

Такъ *Маріуца*<sup>2)</sup> при самомъ полученіи диизопропенила съ однопроцентными или болѣе крѣпкими кислотами при 100° или при обработкѣ диизопропенила крѣпкими кислотами сѣрной и соляной при обыкновенной температурѣ констатировалъ, что онъ превращается въ продуктъ не перегоняющійся съ водяными парами „малоподвижной, темнаго цвѣта отъ осмоленія, который очевидно надо считать за уплотненный продуктъ“.

Тоже самое подтвердилъ впоследствии и *Кутюрве*<sup>3)</sup> описывая свойства полученнаго имъ изъ пинакона диизопропенила и указывая, что онъ легко полимеризуется въ вязкую массу:

„Le  $\beta$ -bipropényl se polymérise avec une extrême facilité, ce qui n'a pas lieu pour les carbures isomériques à chaîne normale, tels que le biallyle. Cette propriété rend toutes les réactions avec ce carbure assez difficiles. La polymérisation se produit par la chaleur seule et le liquide se transforme en un produit visqueux qui ne distille plus. Le chlorure de calcium agit de même à froid, lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec le carbure“.

1) Нѣмецкій патентъ 233894 отъ 3/VI 1910 [24/IV 1911] Centr. Bl. 1911 I, 1468.

2) Ж. 21, 434. 1889. Centralblat. 1890. I, 520.

3) Ann. Chim. phys. p. [6] 26, 498. 1892.

Обрабатывая диизопропениль сърной кислотой и *Кутюрь* какъ и *Мариуца* получилъ смолистые продукты.

Слѣдовательно свойство диизопропенила полимеризоваться было отмѣчено впервые *Мариуцей* а не *Кутюрь* чего не принялъ во вниманіе *Штернъ*<sup>1)</sup>. Этими изслѣдователями однако не было получено твердаго полимера и не было отмѣчено самопроизвольной полимеризации диизопропенила, не были изслѣдованы свойства полимера и не было указано сходства полимера съ каучукомъ.

Тѣмъ большее значеніе не только для уясненія полимеризации самага диизопропенила, но и для синтеза всѣхъ членовъ каучуковаго ряда имѣли изслѣдованія *Кондакова*, описанныя имъ въ двухъ замѣткахъ.

Этотъ изслѣдователь первый наблюдалъ превращеніе диизопропенила въ твердый полимеръ совершенно аналогичный съ каучукомъ. Это наблюденіе онъ сдѣлалъ въ первый разъ<sup>2)</sup> при нагрѣваніи диизопропенила со спиртовымъ ѣдкимъ кали [KOH : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> OH 1 : 3] впродолженіи пяти часовъ при 150°. Авторъ, описывая этотъ замѣчательный, случай, указываетъ, что этотъ полимеръ „по своимъ свойствамъ напоминаетъ каучукъ или полимеры стирола и представляетъ кожистую, эластическую массу почти что бѣлаго цвѣта, нелетучую съ водяными парами, нерастворимую въ водѣ, но растворимую въ углеводахъ, въ эфирѣ и въ спиртѣ“.

Тотъ же изслѣдователь въ другой его статьѣ, озаглавленной „Замѣчательный случай полимеризации диизопропенила [диметиль 2.3 бутадіена 1.3]“ описалъ во второй разъ еще болѣе поразительный случай самопроизвольной полимеризации диизопропенила на разсѣянномъ свѣтѣ въ отсутствіи воздуха въ запаянныхъ сосудахъ безъ всякаго остатка въ твердый каучукъ<sup>3)</sup>, отличающійся отъ перваго полимера и отъ природнаго каучука весьма выгодными для техники, какъ въ свое время отмѣтилъ *Веберъ*<sup>4)</sup>, свойствами не растворяются въ обыкновенныхъ растворителяхъ, въ которыхъ растворяется каучукъ.

1) Forshr. Chm. Phys. phys. Chm. [N. F.] Bd. 4, 329, 1911.

2) Учен. Зап. Имп. Юр. Ун. 1900. № 3. Journ. prk. Chm. [2] 62, 175, 1900.

3) Journal prk. Ch. [2] 64, 109, 1901. Учен. Зап. Имп. Юр. Ун. 1902. № 2

4) Gummi Zeitung. 17 Jahrgang 207, 1902.

По описанію автора „полимеръ этотъ совершенно не растворяется въ бензинѣ, лигроинѣ, хлороформѣ, сѣроуглѣродѣ, эфирѣ, спиртѣ, ацетонѣ, и терпентинномъ маслѣ, а въ бензолѣ только набухаетъ“.

За выпечитированными изслѣдованіями слѣдоваль цѣлый рядъ другихъ наблюденій надъ полимеризаціей того же диизопропенила въ условіяхъ или тождественныхъ съ вышеуказанными или нѣсколько отличныхъ отъ нихъ.

Такъ *Долецкій*<sup>1)</sup> наблюдалъ, что при дѣйствіи уксуснаго ангидрида на пинаконъ при 175°, получается новый терпенъ одинъ изъ димеровъ диизопропенила, образующійся, очевидно, полимеризаціей диизопропенила въ моментъ отщепленія воды отъ пинакона.

*Лебедевъ* въ своихъ недавнихъ весьма цѣнныхъ работахъ, произведенныхъ въ лабораторіи Фаворскаго надъ полимеризаціей различныхъ углеводовъ ряда дивинила<sup>2)</sup>, указалъ что диизопропениль въ различныхъ условіяхъ полимеризуется или въ каучукъ, или въ смѣсь димера съ полимеромъ-каучукомъ.

Такъ, нагрѣвая диизопропениль въ отсутствіи свѣта при 100° и при 150° онъ получалъ два продукта: полимеръ и димеръ, при низкихъ температурахъ больше полимера — каучука чѣмъ димера, при высокихъ температурахъ обратно больше димера и меньше полимера.

Производя полимеризацію диизопропенила на свѣту какъ при комнатной температурѣ, такъ и нагрѣвая его при 50° три мѣсяца тотъ же авторъ наблюдалъ образованіе только полимера безъ примѣси димера т. е. подтвердилъ полностью наблюденіе *Кондакова*.

Полимеризацію того же диизопропенила наконецъ изслѣдовалъ *Гаррисъ*<sup>3)</sup> въ трехъ условіяхъ.

Нагрѣвая 50 грм. углеводорода въ продолженіе 23 сутокъ при 100° получилъ 16 грм. полимера, мало димера, и остатокъ невошедшаго въ реакцію мономера.

При нагрѣваніи смѣси равныхъ объемовъ диизопропе-

1) Ж. 35, 532. 1903.

2) Ж. 41, 1818 3 Декабря 1909; 42, 494. 1910.

3) Ann. Chem., 383, 157. 1911.

нила и уксусной кислоты при  $100^{\circ}$  8 дней онъ получилъ окрашенный въ желтоватый цвѣтъ липкій полимеръ. Наконецъ *Гаррисъ*<sup>1)</sup> указываетъ, что подобно вѣсмъ бутадіеннымъ углеводородамъ и диизопропениль при нагрѣваніи съ натріемъ даетъ тоже каучукъ, но отлитый отъ автополимерзованнаго, отъ полимеризованнаго на свѣту (фотополимеризованнаго), отъ полимеризованнаго химическими агентами и отъ полимеризованнаго нагрѣваніемъ [пирополимеризованнаго].

*Гаррисъ* свое наблюденіе описываетъ такъ: если диизопропениль нагрѣвать 10—12 дней и ночей при  $60^{\circ}$  съ нитками натрія, то около металла образуется твердый продуктъ коричневаго цвѣта. При обработкѣ этого продукта эфиромъ остается бѣлая нерастворимая масса.

Изъ эфирнаго раствора осажденіемъ спиртомъ тоже былъ выдѣленъ каучукъ, напоминающій гуттаперчу.

Этотъ новый каучукъ, названный авторомъ натрій-каучукомъ, по словамъ его отличается отъ каучука автополимеризованнаго.

Открытіе каталитической полимеризаціи диизопропенила подѣ влияніемъ натрія *Гаррисъ* приписываетъ себѣ, тогда какъ это открытіе принадлежитъ *Кондакову* и опубликовано имъ уже десять лѣтъ тому назадъ.

Этотъ изслѣдователь наблюдалъ тоже самое явленіе, что и *Гаррисъ* при перегонкѣ какъ чистаго диизопропенила такъ и содержащаго примѣси надъ натріемъ именно: сколько-бы разъ не повторялась перегонка углеводорода, металлъ окрашивается въ бурый цвѣтъ и покрывается какимъ то хлопчатымъ клейкимъ соединеніемъ, принятымъ авторомъ за соединеніе натровое. Констатируя этотъ фактъ, авторъ<sup>2)</sup> говорить; „Видимо безнаказанно перегонять этотъ углеводородъ надъ натріемъ нельзя, такъ какъ при этомъ образуется какое-то натровое соединеніе“ или „Wie es scheint, bildet sich irgend eine Natrium-Verbindung“<sup>3)</sup>.

Изъ сопоставленія этихъ цитатъ съ описаніемъ *Гарриса* очевидно, что *Кондаковъ* имѣлъ не натровое соединеніе,

1) Ibid 383, 221. 1911.

2) Учен. Зап. И. Ю. У. 1899 № 2.

3) Journal. prk. Chem. [2] 59, 295. 1893.

а ничто иное, какъ такъ наз. натрій-каучукъ и что открытіе этого соединенія такимъ образомъ принадлежитъ *Кондакову*.

### Техническій нормальный метилизопрен-каучукъ.

Изъ способовъ получения метилизопренкаучука, выработанныхъ въ технику, обращаетъ на себя вниманіе способъ получения этого каучука по патенту содовой и анилиновой фабрики<sup>1)</sup>. Этотъ способъ по принципу своему является упрощеніемъ способа *Кондакова*, а въ деталяхъ выполненія представляетъ осуществленіе его предсказаній.

Сущность его заключается въ томъ, что диизопрениль нагревается въ закрытыхъ сосудахъ безъ прибавленія какихъ-либо веществъ или съ равными вѣсовыми количествами спирта, или эфира, или бензола, или же съ водой, съ хлористымъ натріемъ и съ другими солями 60 часовъ при 100°.

Полученный каучукъ растворяется въ бензинѣ и осаждается спиртомъ.

Другой вариантъ этого способа состоитъ въ томъ, что полимеризація того же углеводорода производится нагреваніемъ съ вѣдкимъ кали 20% по *Боле* или еще крѣпче 80 часовъ при 100° или въ спиртово-водномъ растворѣ, содержащемъ 20% или меньше спирта, или съ солями углекислыми, цианистыми, амміакомъ и съ окислями щелочноземельныхъ металловъ. Дальнѣйшая обработка продуктовъ таже самая, что и въ первомъ видоизмѣненіи.

Сверхъ этихъ опубликованныхъ привилегій, еще предвидится не мало другихъ, какъ можно судить изъ сдѣланныхъ заявленій, но сущность ихъ пока неизвѣстна.

### Характеристика нормального метилизопрен-каучука [диметилбутадиенкаучука].

Въ общей части настоящей статьи было указано, что углеводородная часть природнаго каучука характеризуется какъ соединеніе непредѣльное, содержащее двѣ двойныя связи и способное присоединять бромъ, давать нитрозиты,

1) Франц. пат. 417768 заявл. 9/IX 1910, выдан. 22/XI 1910; англій-пат. 14281 отъ 1910.

нитрозаты, присоединять галоидоводородныя кислоты, сѣру и наконецъ образовать озониды и т. д.

Каучукъ изъ диизопропенила даетъ такіе же продукты присоединенія, какъ показали изслѣдованія *Кондакова* и *Гарриса*.

Такъ *Кондаковъ*<sup>1)</sup> указалъ, что диизопропенилкаучукъ „реагируетъ съ бромомъ съ выдѣленіемъ бромистаго водорода“.

*Гаррисъ*<sup>2)</sup> получилъ тотъ же бромпродуктъ въ чистомъ видѣ по составу соответствующій тетрабромиду. О выходахъ этого тетрабромида *Гаррисъ* не даетъ точныхъ данныхъ, упоминая лишь, что они не количественныя „Ausbeute ist nicht quantitativ“.

*Лебедевъ*<sup>3)</sup> при окисленіи озономъ этого каучука выдѣлилъ озонидъ и ацетонил-ацетонъ. По *Гаррису* образуется не одинъ озонидъ, а два, при разложеніи водой дающіе ацетонилацетоны. Выходы озонидовъ оказались не количественныя. Тотъ же изслѣдователь приготовилъ и нитрозиты этого каучука  $C_{12}H_{19}N_2O_7$  съ теоретическими выходами.

По указаніямъ *Гарриса* метилизопренкаучукъ хорошо вулканизируется холоднымъ способомъ.

Наконецъ я позволю себѣ провести здѣсь фактическія данныя о пирогенетическомъ разложеніи метилизопренкаучука.

### Порогенетическое разложеніе метилизопренкаучука.

Изъ предшествующаго изложенія мы знаемъ, какое важное значеніе имѣло для исторіи каучука и для его познанія изслѣдованіе продуктовъ его пирогенетическаго разложенія при нормальномъ и уменьшенномъ давленіи.

Не менѣе важно было изслѣдовать явленіе деполимеризации метилизопренкаучука и прослѣдить, какіе получаютъ здѣсь продукты и прежде всего выяснитъ, получится ли обратно метилизопренъ.

1) Journal prk. Chem. [2] 64, 109, 1901. Учен. Зап. Имп. Юрь. Унив. 1902 № 2, стр. 2.

2) Ann. Chem. 383, 157, 1911.

3) Ж. 42, 960. 1910.

Такая задача была поставлена мною еще въ тѣ времена, когда былъ полученъ метилизопренкаучукъ.

Расложеніе этого каучука производилось на олеонафтовой банѣ, продукты разложенія послѣ очищенія были подвергнуты фракціонировкѣ и дали слѣдующія порціи: 1)  $80^{\circ}$ — $200^{\circ}$  весьма мало, 2)  $200$ — $220^{\circ}$  тоже мало, 3)  $220$ — $360^{\circ}$  и наконецъ 4) болѣе значительный вышекипящій остатокъ.

Всѣ эти порціи растворяются легко въ эфирѣ, за исключеніемъ первой порціи, всѣ остальные окрашены въ желтоватый цвѣтъ, и имѣютъ особенный специфическій пригорѣлый запахъ. Послѣднія двѣ порціи имѣютъ довольно густую консистенцію.

Изъ первой порціи была выдѣлена часть, кипящая между  $80$ — $100^{\circ}$ . Эта порція имѣетъ запахъ метилизопрена и при стояніи на свѣту на видѣ загустѣла и выдѣлила на стѣнкахъ пробирки твердый каучукъ. Остатокъ углеводорода отогнанный отъ образовавшагося каучука, имѣетъ запахъ тетраметилэтилена.

Вторая порція, перегоняющаяся  $200$ — $220^{\circ}$ , незначительна по количеству и вѣроятно представляетъ димеръ олефиновый или терпennyй, или смѣсь ихъ, какъ димеръ изъ паракаучука.

Соотвѣтствующій вѣроятно этому димеру продуктъ полимеризаціи былъ полученъ недавно Лебедевымъ и Гаррисомъ. Объ этомъ продуктѣ нѣсколько словъ будетъ приведено ниже.

Полученный мною тогда димеръ за отсутствіемъ матеріала не былъ подробно изслѣдованъ.

Порція продукта деполимеризаціи  $220$ — $360^{\circ}$  вѣроятно соотвѣтствуетъ тримеру метилизопрена или хевеену, получающемуся изъ пара-каучука. Эта порція не была изслѣдована за отсутствіемъ матеріала. Не мѣшаетъ отмѣтить, что эта порція при долгомъ стояніи въ пробиркѣ замѣтно загустѣваетъ, а надъ поверхностью жидкости на стѣнкахъ пробирки отлагаются совершенно безцвѣтные кристаллы въ видѣ тонкихъ метелокъ. Но ихъ было такъ мало, что опредѣлить даже т. плавленія было невозможно. Это вѣроятно какіе либо продукты окисленія. Наконецъ самая высокая порція деполимеризаціи послѣ нагрѣванія съ водой и от-

гонки летучихъ частей водяными парами остается въ видѣ эластической массы съ слабой желтой окраской.

На основаніи этихъ данныхъ можно думать, что продукты деполимеризаціи метилизопренкаучука сходны съ продуктами пирогенетического разложенія пара- или изопренкаучука.

Ненормальный (натрій) метилизопренкаучукъ.

Производныя этого каучука и при томъ растворимой въ эфирѣ его части получены *Гаррисомъ*<sup>1)</sup>. При изслѣдованіи производныхъ: озонида, нитрозита и тетрабромиды были получены указанія на присутствіе въ этомъ каучукѣ нормального каучука, такъ какъ было выдѣлено изъ продуктовъ озонизаціи немного ацетонилацетона. Натура же другого растворимаго въ хлороформѣ изомера, хотя осталась неразъясненной, тѣмъ не менѣе *Гаррисъ* предполагаетъ, что строеніе этого каучука совершенно иное, чѣмъ вышеописаннаго нормального.

Техническій ненормальный (натрій) метилизопренкаучукъ.

Техника не упустила случая воспользоваться открытымъ Кондаковымъ фактомъ каталитическаго превращенія метилизопрена въ метилкаучукъ подѣ влияніемъ натрія и другихъ металловъ. Такъ по привилегіи, выданной *Матевсъ* и *Штранге*<sup>2)</sup>, всѣ углеводороды ряда дивинила, какъ бутадіенъ, изопренъ, метилизопренъ и ихъ гомологи и дериваты полимеризуются подѣ влияніемъ металловъ щелочныхъ или щелочноземельныхъ, ихъ амальгамъ, ихъ смѣсей въ присутствіи другихъ металловъ. Лучше всего полимеризація идетъ подѣ влияніемъ натрія и калия. Для этого оставляется въ соприкосновеніи съ 10 ч. металла напр. натрія съ 20 ч. въсовыми углеводорода, напр. метилизопрена или изопрена. При этомъ малое количество металла переходитъ въ растворъ, жидкость густѣетъ и затвердѣваетъ.

Остатокъ взятаго углеводорода удаляется перегонкой водяными парами или извлекается ацетономъ, а не перего-

1) Ann. Chem. 383, 221. 1911.

2) Англ. пат. 24790. 25/X. 1910. Gummi Z. 26, 589, 1911.

няющийся полимеръ состоитъ изъ каучука или его гомологовъ. При примѣненіи калия реакцію необходимо умѣрять прибавленіемъ другого металла. Полимеры гомологовъ и дериватовъ изопрена получаютъ со свойствами болѣе твердыми чѣмъ каучукъ и нѣсколько отличными отъ природнаго каучука.

#### Димеръ метилизопрена.

Я уже выше указалъ, что при полимеризаціи метилизопрена подъ вліяніемъ спиртового ѣдкаго кали или при обыкновенной температурѣ на свѣту, *Кондаковъ* получилъ полимеры метилизопренакаучука въ двухъ видоизмѣненіяхъ. При пирогенетическомъ разложеніи твердаго видоизмѣненія былъ полученъ продуктъ, представляющій смѣсь мономера, димера, тримера и полимера. При полимеризаціи метилизопрена нагрѣваніемъ, *Гаррисъ* <sup>1)</sup> и *Лебедевъ* <sup>2)</sup> также констатировали, что реакція полимеризаціи при этомъ усложняется и кромѣ полимера образуется еще и димеръ.

Тѣ же самыя данныя получилъ недавно *Ришардъ* <sup>3)</sup> при изслѣдованіи продуктовъ пирогенетическаго разложенія метилизопренакаучука. Для этой цѣли „гомокаучукъ“ приготовлялся имъ подъ вліяніемъ разсѣяннаго свѣта и при нагрѣваніи при 150° т. е. при тѣхъ самыхъ условіяхъ, при которыхъ былъ полученъ этотъ каучукъ *Кондаковымъ*.

Подъ вліяніемъ свѣта, метилизопренъ сначала превращается въ вязкую массу, очевидно, представляющую растворъ полимера въ смѣси мономера съ олефиновымъ димеромъ, какъ было у *Лебедева*, а не одинъ димеръ, какъ думаетъ *Ришардъ*. Полученная на свѣту вязкая смѣсь въ темнотѣ превращалась сполна въ твердый гоמוкаучукъ, способный вулканизироваться и обладающій всѣми свойствами описаннаго *Кондаковымъ* каучука. Здѣсь бросается въ глаза тотъ фактъ, что вязкая масса, содержащая по *Ришарду* и *Лебедеву* димеръ, т. е. терпennyй углеводородъ, превращается сполна въ полимеръ. Фактъ этотъ необходимо нѣсколько

1) Ann. Chem. 383, 210. 1911.

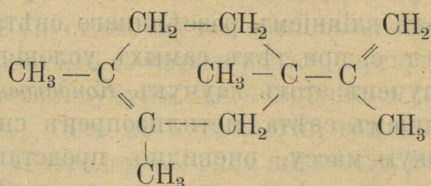
2) Ж. 41, 1818. 1909. 42, 949. 1910.

3) С. R. 153, 116, 1911. Centbl. 1911, II, 953.

освѣтить. Если бы въ вязкой массѣ содержался димеръ терпennyй, то онъ остался бы безъ измѣненія при послѣдующей полимеризаціи, но такъ какъ вязкая масса даже въ темнотѣ превращалась сполна въ твердый полимеръ, то это указываетъ или на то, что вязкая смѣсь была растворомъ полимера въ мономерѣ, или что въ промежуточной стадіи превращенія образуется непрочный олефиновый димеръ, легко при операціяхъ выдѣленія превращающійся въ полимеръ и въ димеръ терпennyй.

*Ришардъ* также какъ и я изслѣдовалъ продукты разложенія твердаго полимера при 200° и получилъ въ общемъ тѣ же самыя данныя, что и я. Изъ продуктовъ такого разложенія онъ выдѣлилъ малое количество метилизопрена, который, какъ и у меня, вѣроятно, содержалъ тетраметилэтиленъ, немного тримера и высшаго полимера, и до 50% димера терпennyаго, со свойствами близкими къ димеру *Лебедева*.

Этотъ димеръ былъ выдѣленъ въ достаточно чистомъ видѣ *Лебедевымъ* и *Ришардомъ*. Изслѣдовавъ этотъ димеръ, оба они пришли къ заключенію, что онъ состоитъ изъ циклическаго углеводорода съ такимъ строеніемъ:

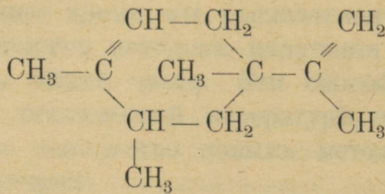


Свойства его: т. к. 85° (13 мм.)  $d_{20}^{20} = 0,8598$ . MR 54, 26 (54, 45), [*Лебедевъ*], а по *Ришарду*: т. к. 205 [97—98° (22 мм.)]  $d_{20}^{20} 0, 872$ .

Къ такому заключенію *Лебедевъ* пришелъ на основаніи теоретическихъ соображеній, а *Ришардъ* на основаніи нѣкоторыхъ химическихъ данныхъ касательно производныхъ этого углеводорода и продуктовъ его гидрогенизаціи. Придавая такое строеніе этому димеру ни *Лебедевъ*, ни *Ришардъ* не указываютъ однако, что уже давно *Кондаковъ*<sup>1)</sup> предложилъ для димера метилизопрена формулу строенія, отличающуюся

1) У. З. И. Ю. У. 1899 № 2; Jourual prk. Chem. [2], 59, 299, 1890.

отъ ихъ формулы только положеніемъ двойной связи въ кольцо.

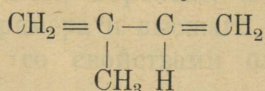


## ГЛАВА II.

### Изопренкаучукъ [метилбутадиенкаучукъ].

#### Изопренъ

[ $\beta$ -метиль  $\alpha\gamma$ -бутадиенъ].



Въ общей части изложенія я уже указалъ, какіе способы полученія изопрена существовали до появленія работъ *Кондакова*. Это были способы пирогенетическіе *Вилліамса*, *Бушарда*, *Тильдена*, дававшіе нечистый изопренъ, очищеніе котораго было указано *Мокіевскимъ* и способы синтетическіе *Кондакова*, *Ипатьева-Витторфа* и *Ейлера*.

Во-вторыхъ тамъ-же было указано, что превращеніе изопрена въ каучукъ было наблюдаемо *Бушарда*, *Тильденомъ*, *Валлагомъ* и *Веберомъ*.

Но эти синтезы каучука, какъ извѣстно, не привели къ какимъ-либо важнымъ практическимъ результатамъ, а за послѣднее время были даже оставлены и въ работахъ этихъ былъ сдѣланъ перерывъ. Только съ появленіемъ вышеописанныхъ работъ о метилизопренѣ ислѣдованія въ этой области оживились.

Поэтому при разсмотрѣніи новѣйшихъ работъ объ изопренѣ мы должны обратить особенное вниманіе на то, какое оказали вліяніе здѣсь работы съ метилизопреномъ и наконецъ насколько оправдались здѣсь предсказанія, вытекавшія изъ работъ приведенныхъ въ общей части.

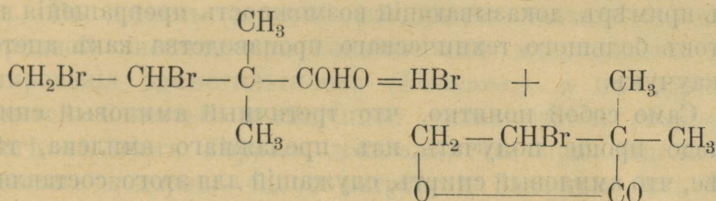
Переходя затѣмъ къ изложенію самаго предмета, мы должны прежде всего описать методы, выработанные для синтетическаго полученія изопрена за послѣднее десятилѣтіе.

## Способы синтетическіе.

Въ настоящее время мы располагаемъ значительнымъ количествомъ новыхъ методовъ получения изопрена сверхъ описанныхъ въ общей части. Эти способы опубликованы въ научной и технической литературѣ, тамъ-же описано теперь не малое количество новыхъ методовъ превращенія изопрена въ каучукъ.

Изъ синтезовъ изопрена новѣйшаго времени обращаютъ на себя вниманіе синтезы *Блезь-Курто*, *Гарриса*, *Гарриса-Нересгеймера*, *Франка*.

Для синтеза изопрена *Блезь-Курто*<sup>1)</sup> исходили изъ *αα*-диметил-*β-γ*-диброммасляной кислоты, при перегонкѣ которой происходитъ сначала отщепленіе бромистаго водорода и образованіе *αα*-диметил-*β*-бромъ-*γ*-бितिrolактона



При обработкѣ этого лактона хинолиномъ отщепляется углекислота, отнимается бромистый водородъ и образуется изопрень вслѣдствіе происходящихъ изомеризаціонныхъ превращеній<sup>2)</sup>.

По этому способу получается изопрена мало и поэтому, вѣроятно, его свойства не были опредѣлены авторами.

Въ томъ-же 1906 году *Гаррисъ*<sup>3)</sup> пытался получить изопрень изъ изопреноваго спирта *Бушарда-Гадзятскаго*, примѣняя для этого водоотнимающія вещества, но безуспѣшно, такъ какъ получался по его словамъ продуктъ съ непостояннымъ кипѣніемъ, очевидно, нестолько отъ примѣси диметилаллена, сколько отъ другихъ.

Нельзя не указать здѣсь, что опыты дегидратаціи и гидратаціи изопреноваго спирта уже производились раньше

1) Bull. chim. [3] 35, 993. 1906.

2) Изомеризація, очевидно, происходитъ отъ вліянія бромистоводороднаго хинолина.

3) Ann. Chem. 383, 159. 1911.

въ 1892 году *Кондаковымъ*<sup>1)</sup> и дали вмѣсто ожидаемаго изопрена или гликола продукты терпеннаго и альдегиднаго характера. Дегидратация производилась 1% сѣрной кислотой въ расчетѣ получить, какъ изъ диметилизопропенилкарбинола, ближайшій низшій гомологъ метилизопрена, самъ изопренъ, но вмѣсто него были получены продукты уплотненія — вѣроятно димеръ изопрена.

Рядъ методовъ, предложенныхъ *Гаррисомъ* и его учениками *Нересгеймеромъ* и *Франкомъ* новаго по идеѣ ничего не представляютъ, такъ какъ сводятся собственно къ усовершенствованію старыхъ методовъ. Одинъ изъ методовъ *Гарриса*<sup>2)</sup> основанъ на превращеніи бромистаго триметилэтилена въ изопренъ. Триметилэтиленъ для этого приготовлялся изъ синтезированнаго имъ третичнаго амилового спирта изъ ацетона и бромистаго этила по *Гриньяру* какъ примѣръ, доказывающій возможность превращенія продуктовъ большого техническаго производства какъ ацетонъ въ каучукъ.

Само собой понятно, что третичный амиловый спиртъ гораздо проще получать изъ продажнаго амилена, тѣмъ болѣе, что амиловый спиртъ, служащій для этого, составляетъ малоцѣнный побочный продуктъ спиртового броженія, а вторыхъ легко получается и другими путями и легко превращается въ амиленъ.

Изъ изложеннаго въ общей части извѣстно, что получающіеся при хлорированіи и бромированіи триметилэтилена, моногалогидангидриды непредѣльнаго спирта метилизопропенилкарбинола, служили для синтеза изопрена по *Кондакову*. Эти непредѣльные моногалогидангидриды рассматриваются или какъ продукты распада первоначально образующихся дигалогидныхъ соединений триметилэтилена, или какъ продукты его прямого замѣщенія. Слѣдовательно, исходный продуктъ бромистый или хлористый триметилэтиленъ одинъ и тотъ-же въ этихъ методахъ. При отнятій отъ этихъ соединений галогидоводородныхъ кислотъ разными щелочными веществами, какъ давно было доказано, образуется или диметилалленъ (*Ребуль*), или непре-

1) Ж. 24, 106. 1892.

2) Ann. Chem. 383, 175, 1911.

дѣльные моногалоидгидраты  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} = \text{CX} \cdot \text{CH}_3$ . Это-же самое теперь констатировать вновь *Гаррисъ*, применяя ѣдкіи кали и анилинъ для отнятія бромистаго водорода при высокой температурѣ. Но при отнятіи двухъ частицъ бромистаго водорода отъ того-же соединенія натристой известью, насыщенной углекислотой, при  $600^\circ$  въ особой конструкціи аппаратъ тотъ-же авторъ получилъ чистый изопренъ. Надо полагать, что здѣсь образуется сначала непредѣльный бромангидридъ метилизопренилкарбинола, теряющій дальше бромистый водородъ и превращающійся въ изопренъ.

Изопренъ этотъ имѣеть т. к.  $32-37^\circ$  и  $d_{19} = 52^\circ 40-50'$ , выходъ его  $60-75\%$ .

Слѣдовательно, этотъ методъ представляетъ модификацію метода *Кондакова*, потому что они сводятся къ превращенію въ изопренъ одного и того-же промежуточнаго соединенія. Въ одномъ случаѣ отщепляется частица галоидоводородной кислоты при самомъ актѣ хлорированія или бромированія триметилэтилена (*Кондаковъ*), а въ другомъ натристой известью насыщенной углекислотой (*Гаррисъ*). Въмѣстѣ съ тѣмъ *Гаррисъ* доказалъ, что при отщепленіи бромистаго водорода одной натристой известью безъ  $\text{CO}_2$  въ тѣхъ-же самыхъ условіяхъ получается уже нечистый изопренъ, который содержитъ, вѣроятно, не только одинъ триметилэтиленъ, но и диметилалленъ.

Методъ этотъ имѣеть значеніе не только теоретическое, но и техническое. Методы техническіе, имѣющіе связь съ только что описаннымъ, будутъ разобраны далѣе.

Другой лабораторный способъ, дающій наиболѣе чистый изъ всѣхъ извѣстныхъ изопренъ, это способъ *Гаррисъ-Нересгеймера*<sup>1)</sup>, состоящій въ томъ, что дибромангидридъ  $\beta$ -метилтетраметиленгликола отнятіемъ бромистаго водорода превращается въ изопренъ. Идея этого способа собственно основана на наблюденіи *Ейлера*<sup>2)</sup> надъ  $\beta$ -метилтетраметиленгликоломъ отщеплять двѣ частицы воды и превращаться въ изопренъ. *Ейлеръ* приготавлиалъ гликоль изъ  $\beta$ -метилтетраметилендіамина, полученнаго изъ нитрила пировинной

1) Ann. Chem. 383, 167. 1911; *Neresheimer* „Ueber  $\beta$ -Methylbutylen-glykol und eine Synthese des Isoprens. Kiel 1911“.

2) Berl. Ber. 28, 2952. 1895; Journ. prk. Chem. [2] 57, 141. 1898.

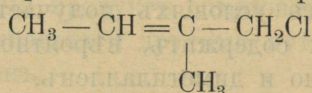
кислоты. *Нересгеймерь* готовилъ тотъ же гликоль изъ эфира пировинной кислоты восстановленіемъ его методомъ *Буво-Бланъ*<sup>1)</sup>.

Бромангидридъ этого гликола при обработкѣ хинолиномъ былъ превращенъ въ недостаточно чистый изопренъ, содержащій диметилалленъ и съ выходами незначительными. Гораздо лучше оказался выходъ углеводорода изъ четвертичнаго основанія, образующагося при обработкѣ этого дибромидида триметиламиномъ и при перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ дающаго чистый изопренъ съ выходомъ до 50%. Свойства этого изопрена, могущаго служить для сравненія съ нимъ другихъ препаратовъ изопрена, слѣдующія:

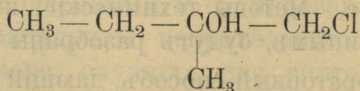
	t°	d <sub>19</sub>	n <sub>D</sub>	MRd	MDγ-a
1)	30—37°	0,678	1,41271	25,02	1,20
2)	36—37°	0,6804	1,42267	25,45	1,33

Хотя авторы и считаютъ этотъ изопренъ наичистѣйшимъ изъ всѣхъ извѣстныхъ, но въ пользу этого взгляда не дали другихъ доказательствъ кромѣ физическихъ свойствъ препарата.

Наконецъ методъ полученія изопрена по *Франку* состоитъ въ превращеніи непредѣльнаго монохлорида



полученнаго отнятіемъ воды изъ карбинола *Тифрено*<sup>2)</sup>



щавелевой кислотой. При отщепленіи отъ непредѣльнаго хлорюра хлористаго водорода натристой известью получается до 40% чистаго изопрена. Эта реакція основана на изомеризаціи образующихся въ промежуточной фазѣ превращенія неизвѣстныхъ соединений.

### Техническій изопренъ.

Одновременно съ разработкой новыхъ вышеописанныхъ методовъ полученія чистаго изопрена шла разработка также

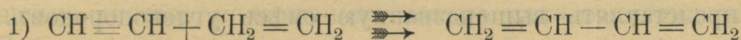
1) Bull. chim. 31, 669, 1203. 1904; 33, 879. 1905.

2) C. R. 134, 775. 1902.

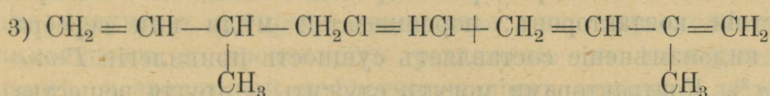
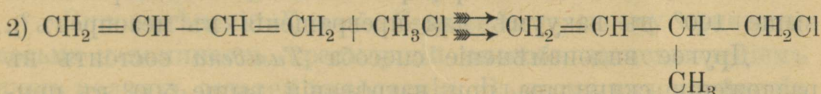
и методовъ удобныхъ для техническихъ цѣлей. Она особенно усилилась со времени превращенія простыми способами ближайшаго высшаго гомолога изопрена вышеописаннаго метилизопрена въ каучукъ.

При своихъ попыткахъ техники преслѣдовали двоякаго рода цѣли: во-первыхъ изыскать новые синтетическіе методы полученія изопрена изъ дешевыхъ техническихъ матеріаловъ, во-вторыхъ усовершенствовать старые методы въ сторону увеличенія выходовъ изопрена и удешевленія его.

Къ первой группѣ способовъ относится способъ синтетическаго полученія изопрена *Гейнемана*, патентованный въ разныхъ странахъ<sup>1)</sup> и основанный на превращеніи дивинила метилированіемъ въ  $\beta$ -метилдивинилъ или изопренъ. Для этой цѣли самъ дивинилъ синтезировался изъ ацетилена и этилена въ присутствіи хлористаго метила. Принципъ этого метода покоится слѣдовательно на синтезѣ дивинила по *Бертело* изъ ацетилена и этилена



и въ метилированіи его въ моментъ образованія.



Исслѣдователи, испытавшіе этотъ методъ, какъ напримѣръ *Гаррисъ*<sup>2)</sup> и другіе, указываютъ, что съ помощью его изопрена получить нельзя.

Изъ старыхъ способовъ особенно разностороннему и плодотворному усовершенствованію подвергся методъ *Тилдена*, основанный на пирогенетическомъ разложеніи скипидара пропусканіемъ его черезъ раскаленные желѣзные трубки. Различныя усовершенствованія, введенныя въ этотъ методъ, были все направлены къ увеличенію выхода изопреновой

1) Англійскій патентъ 21772 отъ 1907 года; франц. пат. 394795; Gummi Z. 1911, 1645.

2) Gummi Z. Bd. 24, 853, 1910; Zeitschrift ang. Chem. 20, 1265, 1907; Ann. chem. 383, 157, 1911.

части и дали различные результаты. По одному из патентованных способов *Лиллея*<sup>1)</sup> пары скипидара или терпентина, содержащаго сырой скипидаръ, разлагаются при 500°—600°. Продукты реакціи, состоящіе изъ смѣси различныхъ углеводовъ, фракціонировкой раздѣляются на фракціи кипящія ниже 90° и выше, содержащія оставшіяся скипидаръ. Низкокипящія части, содержащія изопренъ, нагрѣваніемъ въ закрытыхъ сосудахъ въ присутствіи или отсутствіи ускорителей превращаются въ такъ называемый мезопренъ или основное вещество каучука, употребляемая для фабрикаціи его.

Это основное вещество насыщается воздухомъ и одинъ мѣсяць нагрѣвается подъ давленіемъ или въ присутствіи кислорода, или въ присутствіи индифферентныхъ газовъ при температурѣ ниже 200°, лучше при 100° вмѣстѣ съ изопреномъ или съ жидкой смѣсью углеводовъ. Охлажденный продуктъ фракціонируется. Выше 100° кипящая часть будетъ представлять вышеназванную смѣсь углеводовъ. По окончаніи перегонки вода отъ плавающей верхней слоя отдѣляется, остатокъ изъ реторты вынимается и нагрѣвается выше 100° въ вакуумѣ для превращенія въ мезопренъ<sup>2)</sup>.

Другое видоизмѣненіе способа *Тильдена* состоитъ въ разложеніи скипидара при нагрѣваніи выше 500° въ присутствіи контакторовъ: порошковой мѣди или серебра. Это видоизмѣненіе составляетъ сущность привилегіи *Гейнмана*<sup>3)</sup>. Контакторами могутъ служить и другія вещества.

Такъ на примѣръ въ патентованномъ методѣ *Вольтерекъ*<sup>4)</sup> контакторами служатъ желѣзныя стружки. При пропусканіи паровъ скипидара черезъ раскаленные желѣзныя стружки при температурѣ не выше 500° лучше всего въ атмосферѣ азота получаютъ главнымъ образомъ фракціи, перегоняющіяся при 35°—45° и идущія для выдѣленія изопрена.

Третій рядъ видоизмѣненій состоитъ въ томъ, что скипидаръ подъ уменьшеннымъ давленіемъ какъ въ привил-

1) Англійск. пат. 29277 отъ 14 декабря 1909.

2) Gummi Z. 25, № 36, 1382, 1911; Chem. Zeit. 1911, 318 (R).

3) Англ. пат. 14040, 10/VI 1910; Chem. Z. 1911, 450 R.

4) Англ. пат. 27908, 30/XI 1909.

легія *Сильберрада*<sup>1)</sup>, пропускается черезъ металлическія трубки при 450°—750°. Выходъ изопрена доходитъ отъ 25% до 50%.

Четвертый видъ видоизмѣненій состоялъ въ разложеніи скипидара металлической платиновой спиралью, раскаленной электрическимъ токомъ. Это составляетъ сущность привилегіи *Готлоба*<sup>2)</sup>; выходъ изопрена здѣсь достигаетъ 1%.

Пятый рядъ видоизмѣненій состоитъ въ замѣнѣ скипидара лимоненомъ или дипентеномъ, какъ на примѣръ въ методахъ *Штаудингера* и *Клевера*<sup>3)</sup> или въ методѣ *Готлоба-Гарриса*<sup>4)</sup>. Первое изъ видоизмѣненій, представленное для привилегированія<sup>5)</sup> состоитъ въ томъ, что пары дипентена или лимонена (карвена) разрѣженные при уменьшенномъ давленіи до 20—30 мм. или смѣшанные съ воздухомъ, пропускаются черезъ платиновыя, раскаленные электрическимъ токомъ спирали. Въ этомъ видоизмѣненіи дипентенъ разлагается главнымъ образомъ на изопренъ. Если понизить давленіе до 2—3 мм., то изопрена получается 60% совершенно чистаго, содержащаго весьма мало триметилэтилена. Побочные продукты состоятъ изъ газовъ этилена и ацетилена и жидкихъ продуктовъ, перегоняющихся 100—150°.

Видоизмѣненіе *Готлобъ-Гарриса*<sup>6)</sup> по своему принципу весьма напоминаетъ предыдущій способъ за исключеніемъ лишь мелкихъ деталей выполненія. Въ этомъ видоизмѣненіи для полученія изопрена пользуются тоже карвеномъ или лимоненомъ и производятъ разложеніе въ изопреновой лампѣ, позволяющей дефлегмированіемъ отдѣлять летучіе продукты отъ непрореагировавшаго лимонена или высококипящихъ частей. Разложеніе само производится платиновой, раскаленной электрическимъ токомъ спиралью, а еще лучше платиновой ниткой. Фракціонировкой сырого изопрена получается порція 35—37% въ количествѣ 30—50% чистаго изопрена кромѣ газообразныхъ и высококипящихъ необезцвѣчивающихъ брома продуктовъ. Высокой степени

1) Англ. пат. 4001, 18/II 1910; франц. пат. 42007, 13/II 1911; герм. пат. 240074, 6/XII 1910; Chem. Z. 1911, 323 (R); Gummi Z. 25, 1308, 1911.

2) Ann. chem. 383, 228, 1911.

3) Ber. Ber. 44, 2212, 1911.

4) Ann. chem. 383, 228, 1911.

5) 3 сентября 1910. Berl. Ber. 44, 2213, 1911.

6) Ann. chem. 383, 228, 1911.

примѣчательно то, что скипидаръ, состоящій изъ чистаго пинена или самъ чистый пинень, по этому видоизмѣненію даютъ лишь 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> изопрена.

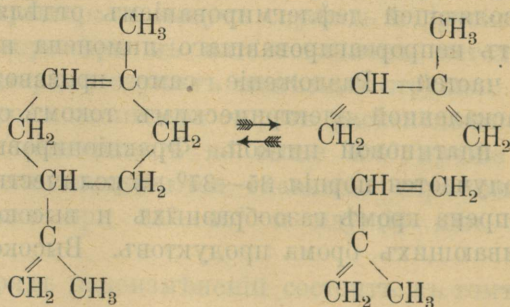
Наконецъ *Остромысленскій*<sup>1)</sup> предлагаетъ какое-то видоизмѣненіе этого способа, дающее возможность даже при обыкновенномъ давленіи безъ пользованія разрывнымъ пространствомъ получать изопрень съ выходомъ до 80<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Что это за методъ, пока опредѣленно и подробно неизвѣстно.

Такимъ образомъ можно считать, что послѣднія три изъ описанныхъ видоизмѣненій способа *Тилдена* относятся къ совершеннѣйшимъ и наивыгоднѣйшимъ способамъ получения технического изопрена. Помимо технической цѣнности этотъ методъ имѣетъ весьма интересную теоретическую основу.

Согласно объясненію *Штаудингера* и *Клевера* пирогенетическое распадѣніе дипентена аналогично распадѣнію циклобутаннхъ дериватовъ на двѣ непредѣльныхъ частицы съ одной двойной связью.

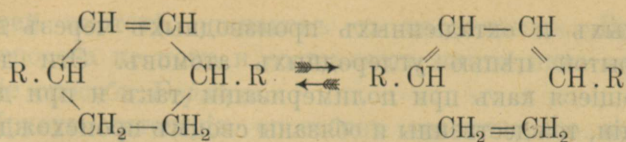
Изъ гексациклическихъ соединений, какъ въ данномъ случаѣ дипентень, образуются двѣ частицы изопрена почти что начисто, т. е. происходитъ какъ бы обратное отрываніе двухъ частицъ изопрена, изъ которыхъ образовался самъ дипентень.

Схема такого распадѣнія дипентена по *Штаудингеру* и *Клеверу* такая:

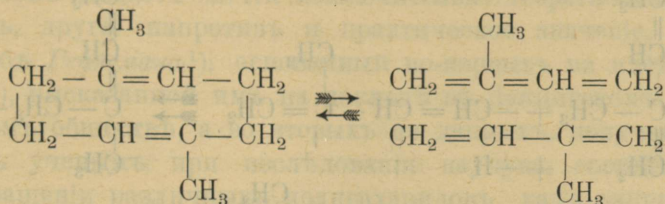


а схема распадѣнія соединений со строеніемъ гексациклическимъ выражается на примѣрѣ:

1) Дневникъ 2-го Менделѣевского Съѣзда 21—28 Декабря 1911 № 3.



Для соединенийъ съ восьмичленнымъ кольцомъ какъ напр. диметилциклооктадиенъ схема распаденія будетъ такая:



Эта весьма остроумная гипотеза не вполне однако согласуется съ нѣкоторыми фактами, полученными напримѣръ при изслѣдованіи продуктовъ пирогенетического разложенія каучука и скипидара. Въ этихъ случаяхъ образуется совместно съ изопреномъ и диметилалленъ и дигидродиметилалленъ. Съ одной стороны это обстоятельство, а съ другой изомеризація диметилаллена и переходъ производныхъ послѣдняго въ изопренъ даетъ право объяснять эту реакцію такъ, что изъ дивентена образуется постепеннымъ разверзаніемъ замкнутого кольца открытая триолефиновая цѣпь. Такой съ открытой цѣпью угловодородъ деполимеризуется далѣе съ отщепленіемъ радикаловъ только непредѣльныхъ на двѣ частицы дѣнныя: диметилалленъ и изопренъ, изъ которыхъ первый, возстановляясь, даетъ триметилэтиленъ, а изомеризуясь изопренъ:

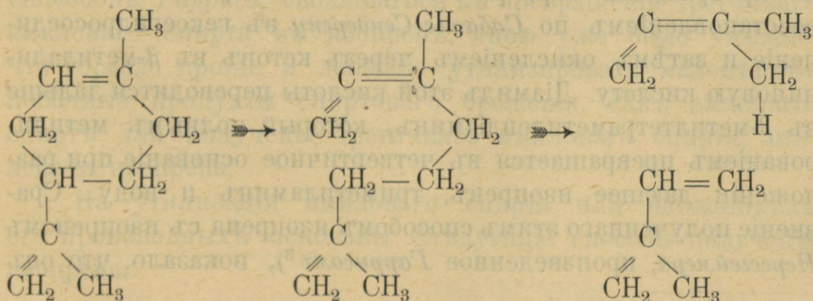
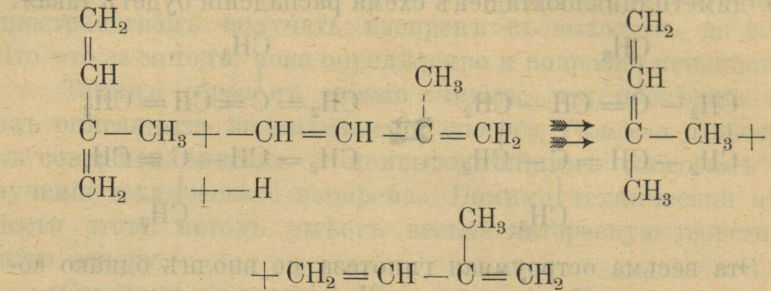


Схема эта находится въ согласіи съ даннымъ мною въ общей части объясненіемъ образованія изъ изопрена ди-

пентенныхъ и октадіенныхъ производныхъ черезъ димеры съ открытой цѣпью углеродныхъ атомовъ. Эти димеры, образующіеся какъ при полимеризаціи такъ и при деполимеризаціи, тождественны и обязаны своимъ происхожденіемъ соединенію одной частицы изопрена съ другой и являются промежуточными соединеніями:



Это соединеніе можетъ полимеризоваться въ дипентенъ; оно же можетъ при обратномъ отщепленіи изопрена давать и диметилалленъ; это же соединеніе можетъ полимеризоваться черезъ октадіенныя соединенія въ каучукъ и т. д.

Цѣлый рядъ техническихъ методовъ полученія изопрена основанъ на переработкѣ различныхъ продуктовъ большого технического производства, какъ напримѣръ продуктовъ сухой перегонки каменнаго угля, углеводовъ и продуктовъ спиртового броженія, или побочныхъ продуктовъ, получающихся при переработкѣ каучука.

Такъ методъ товарищества красильныхъ заводовъ въ Эрбельфельдѣ, выданный доктору *Фрицу Гофману*<sup>1)</sup>, работавшему совмѣстно съ докторомъ *К. Кутелле*<sup>2)</sup>, основанъ на превращеніи паракресола изъ каменноугольнаго дегтя возстановленіемъ по *Сабатье-Сендерену* въ гексегидросоединеніе и затѣмъ окисленіемъ черезъ кетонъ въ  $\beta$ -метиладипиновую кислоту. Діамидъ этой кислоты переводится дальше въ  $\beta$ -метилтетраметилендіаминъ, который полнымъ метилированіемъ превращается въ четвертичное основаніе при разложеніи дающее изопренъ, триметиламинъ и воду. Сравненіе полученнаго этимъ способомъ изопрена съ изопреномъ *Нересгеймера*, произведенное *Гаррисомъ*<sup>3)</sup>, показало, что онъ

1) Герм. пат. 28390 IV 39; Ann. Chem. 383, 163, 1911.

2) Ann. Chem. 385, 116, 1911.

3) Ann. Chem. 383, 164, 1911.

по своей чистотѣ одинаковъ съ послѣднимъ. Принципъ этого способа не новъ и составляетъ ничто иное какъ примѣненіе способа *Гофмана*.

Другую категорію способовъ техническаго полученія изопрена составляютъ способы, основанные на переработкѣ углеводовъ или продуктовъ ихъ броженія. Одни изъ этихъ способовъ имѣютъ почти исключительно теоретическій интересъ, другіе напротивъ и практическое значеніе. Такъ способъ *Гейнемана*<sup>1)</sup>, основанный во-первыхъ на идеѣ *Гарриса*<sup>2)</sup>, высказанной имъ на докладѣ въ Данцигскомъ химическомъ обществѣ, а во вторыхъ на данныхъ, полученныхъ этимъ ученымъ при изслѣдованіи каучука, состоитъ въ превращеніи различныхъ полисахаридовъ, какъ напримѣръ клѣтчатки [древесныя опилки] и крахмала, а также дисахаридовъ какъ напр. тростниковый сахаръ и другіе сначала въ производныя левулиновой кислоты, а потомъ въ изопренъ.

Такое превращеніе достигается сначала переведеніемъ левулиновой кислоты обработкой трехсѣрнистымъ фосфоромъ и сѣроводородомъ въ метилглюфенъ, который при восстановленіи водородомъ въ присутствіи мѣди превращается въ изопренъ.

Техническіе недостатки этого съ теоретической стороны интереснаго способа состоятъ во-первыхъ въ дороговизнѣ левулиновой кислоты, во-вторыхъ въ незначительности выхода получаемаго углеводорода, а въ-третьихъ въ томъ, что полученный углеводородъ повидимому представляетъ не изопренъ или  $\beta$ -метилдивиниль, а изомеръ его  $\alpha$ -метилдивиниль.

При разсмотрѣніи сдѣланномъ мною выше одного изъ способовъ *Гарриса*, сводящагося къ превращенію третичнаго амиловаго спирта въ изопренъ, мною уже было указано, что гораздо проще и дешевле утилизировать малоцѣнные побочные продукты спиртоваго броженія, какъ амиловый спиртъ для полученія третичнаго амиловаго спирта, амилена и изопрена.

На утилизаціи амиловаго спирта или ближайшихъ его производныхъ основаны слѣдующіе способы полученія изопрена.

1) Gummi Z. 26, 1959, 1911.

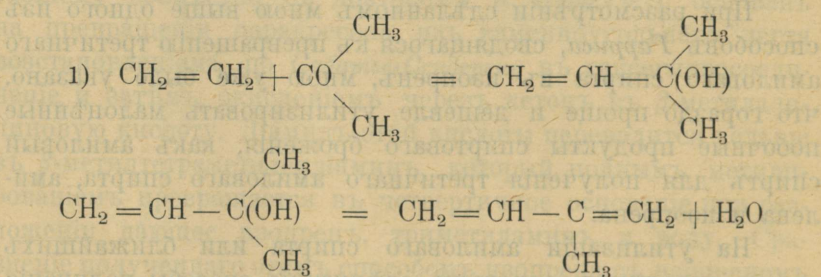
2) Zeit. ang. Chem. 20, 1265, 1905.

Такъ способъ *Перкина*<sup>1)</sup> основанъ на дегидратации спиртовъ, соответствующихъ изопентану, хлористымъ цинкомъ [т. е. какъ въ способъ *Балъра-Вюрца*] въ амиленъ и въ разложеніи его пропусканіемъ черезъ раскаленные трубки на изопренъ.

Другой способъ *Перкина*<sup>2)</sup>, основанный на переведеніи триметилакриловой кислоты въ изопренъ, имѣеть близкую связь съ описаннымъ выше способомъ [стр. 53] *Гарриса*. Этотъ способъ состоитъ въ синтезѣ изъ ацетона и цинкалькихъ производныхъ  $\alpha$ -хлоро- и бромпропионовыхъ эфировъ  $\beta$ -окситриметилпропионовой кислоты, которая отнятіемъ воды превращается въ триметилакриловую кислоту, дибромидъ которой при отщепленіи бромистаго водорода спиртовымъ ѣдкимъ кали превращается въ изопренъ, а при другихъ замѣняющихъ метиловую группу радикалахъ въ гомологи изопрена.

Другой способъ по принципу основанный на превращеніи изопреноваго спирта составляетъ способъ, привилегированный *Матевсъ - Штранге*<sup>3)</sup>. Сущность этого метода сводится къ полученію изопреноваго спирта или его галоидангидрида изъ ацетона или  $\beta$ -дихлорпропана съ готовымъ этиленомъ или образующимся въ моментъ реакціи изъ ацетилена и водорода въ присутствіи контакторовъ, или при пропусканіи черезъ нагрѣтыя трубки. При этомъ въ первомъ случаѣ происходитъ отщепленіе воды, а во второмъ отпаденіе  $2\text{HCl}$ .

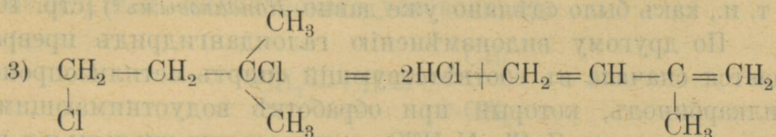
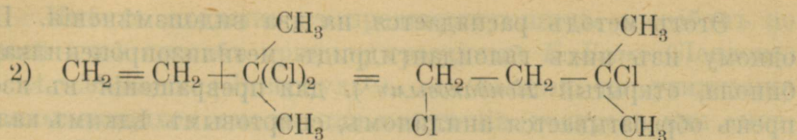
Синтезъ этотъ основанъ на слѣдующихъ реакціяхъ:



1) Амер. пат. 991453 2/V 1911.

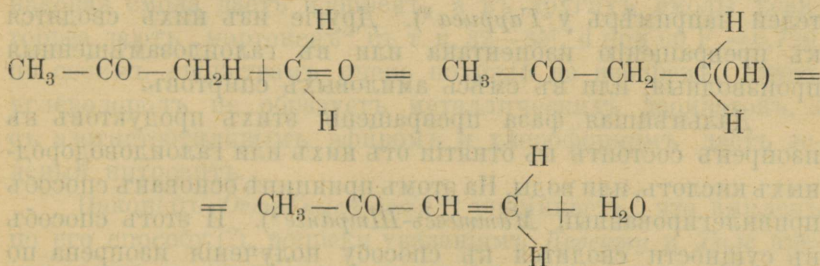
2) Англ. пат. 5931 9/III 1910; Chem. Zeit. 1911, 450 (R.).

3) Английскій пат. 29566 17/XII 1909; Gummi Z. 1911, 1515; Chem. Z. 1911, 318 (R.).



При этомъ синтезѣ реакція несомнѣнно гораздо сложнее вышеприведенной, такъ какъ въ извѣстныхъ фазахъ ея будутъ образовываться и диметилалленъ, и продукты его восстановления.

Весьма близокъ къ этому способу методъ красильной фабрики въ Эрбельфельдѣ<sup>1)</sup>, основанный на конденсаціи ацетона съ муравьинымъ альдегидомъ въ присутствіи слабыхъ основаній въ 2-кетобутанолъ и другіе продукты. Изъ этого кетоспирта при отнятіи воды получается метиленацетонъ, далѣе превращаемый въ изопренъ:



Это достигается метилированіемъ получившагося непредѣльнаго кетона съ помощью металлоорганическихъ соединеній въ изопреновый спиртъ, изъ котораго получить изопренъ легко.

До паразительности простымъ и необыкновенно технически цѣннымъ оказался открытый *Кондаковымъ* и видоизмѣненный, какъ то видно изъ выданнаго недавно патента<sup>2)</sup>, красильной фабрикой въ Эрбельфельдѣ способъ синтетическаго полученія изопрена.

1) Герм. пат. 222623 3/IX 1907 [31/V 1910]; Сбл. 1910 II, 120; 1912, I, 385.

2) Англ. пат. 975, 13/1 1911; Chem. Z. 1911, 581 (R);

Gummi Z. 26, 315, 1911.

Этотъ методъ распадается на два видоизмѣненія. По одному изъ нихъ галоидангидридъ метилизопропенилкарбинола, открытый *Кондаковымъ*<sup>1)</sup>, для превращенія въ изопренъ обрабатывается анилиномъ, спиртовымъ ѣдкимъ кали и т. п., какъ было сдѣлано уже давно *Кондаковымъ*<sup>2)</sup> [стр. 10].

По другому видоизмѣненію галоидангидридъ превращается сначала въ соответствующій спиртъ-метилизопропенилкарбинолъ, который при обработкѣ водуотнимающими веществами какъ  $ZnCl_2$ ,  $NaHSO_4$ , минеральныя кислоты и т. п., теряетъ воду и превращается въ весьма цѣнный техническій изопренъ „ist das technisch sehr wertvolle Isopren“.

Къ только что разсмотрѣннымъ способамъ примыкають близко и тѣ, которые сводятся къ превращенію изопентана въ изопренъ.

Изопентанъ, назначенный для этой цѣли, получается изъ нефтяныхъ углеводородовъ. Одни изъ этихъ способовъ, рассчитанные на окисленіи изопентана, какъ еще не опубликованные, въ подробностяхъ неизвѣстны, но тѣмъ не менѣе продукты такого производства были въ рукахъ изслѣдователей напимѣръ у *Гарриса*<sup>3)</sup>. Другіе изъ нихъ сводятся къ превращенію изопентана или въ галоидозамѣщенные производныя, или въ смѣсь амиловыхъ спиртовъ.

Дальнѣйшая фаза превращенія этихъ продуктовъ въ изопренъ состоитъ въ отнятїи отъ нихъ или галоидоводородныхъ кислотъ, или воды. На этомъ принципѣ основанъ способъ привилегированный *Маттевсъ-Штранге*<sup>4)</sup>. И этотъ способъ въ сущности сводится къ способу полученія изопрена по *Кондакову* или изъ изопреноваго спирта, или изъ метилизопропенилкарбинола. Далѣе идутъ способы, основанные на превращеніи различныхъ смоль въ изопренъ.

Такъ привилегированный *Маттевсъ-Штранге*<sup>5)</sup> способъ состоитъ въ разложенїи при очень высокой температурѣ смоль или канифоли и въ выдѣленїи изъ продуктовъ разложенія изопрена. Изопренъ можетъ получаться этимъ способомъ изъ копаловаго и смоляного масла.

1) Ж. 17, 296, 1885.

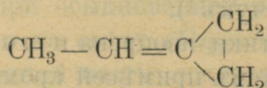
2) Ж. 20, 706, 1886; Jahresb. 1899, I, 880; Cntbl. 1890, I, 316.

3) Ann. Chem. 383, 21, 57, 1889; 24, 513, 1892, 1911.

4) Англ. пат. 4572 23/II 1911; Chem. Z. 1911, 488 (R).

5) Англ. пат. 4620.

Имѣть сходство съ предшествующимъ способомъ по своей идеѣ способъ привилегированный *Е. Блэкъ* (Лондонъ) *Г. А. Мортонъ* (Ливерпуль<sup>1)</sup>), основанный на утилизаціи неомыляющихся смоль для полученія изопрена или „мортона“<sup>2)</sup>, т. е. циклическаго углеводорода



Для этого пользуются смолами изъ гуттаперчи, ксанторровыми, понтіонаковой, даммаровой и другими. Сначала ихъ обрабатываютъ щелочами какъ напр. известью для омыленія смоляныхъ эфировъ. Неомыляющійся остатокъ извлекаютъ растворителями, петролейнымъ эфиромъ, бензолемъ, хлористымъ этиленомъ.

Изъ растворовъ растворители удаляютъ, а остатокъ подвергаютъ разложенію при 32—80° на гемитерпены, терпены и ихъ гомологи, изъ которыхъ фракціонировкой выдѣляютъ нужные углеводороды. Въ однихъ случаяхъ, напр. понтіонаковая смола даетъ изопренъ, а въ другихъ смолы ксанторреа даютъ „мортона“ съ т. к. 32—35°, *d* при 60 F = 0,720, по своимъ свойствамъ очень похожій на изопренъ. Этотъ углеводородъ не образуетъ металлическихъ дериватовъ, а съ азотистоэтиловымъ эфиромъ и хлороформомъ даетъ зеленый нитрозитъ.

Наконецъ *Остромысленскій*<sup>3)</sup> упоминаетъ, что амиленъ по его способу (?), вопреки указаніямъ *Кавенту* и *Тиле* превращается въ изопренъ, а не въ бутадіенъ и метанъ.

### Свойства изопрена.

Изученіе свойствъ изопрена различнаго происхожденія, а особенно провѣрка чистоты нѣкоторыхъ изъ нихъ, произведенная *Гаррисомъ*, показала во-первыхъ, что самымъ чистымъ, судя по оптическимъ свойствамъ, оказывается изопренъ *Нересгеймера*, Эрбельфельдовской фабрики изъ пара-

1) Англ. пат. 27397, 24/XI 1911; Chem. Z. 1911, 318 (R); Gummi Z. 1911, 985.

2) Англ. пат. 27397 отъ 1909.

3) Дневникъ 2-го Мендел. Съѣзда 21—28 Дек. 1911 г. № 3, стр. 8.

кресла и выдѣленный изъ соединенія изопрена съ сѣрнистой кислотой и наконецъ по утвержденію химиковъ Эрбельфельдовской фабрики изопренъ изъ метилизопренилкарбинола [*Кондакова*], во-вторыхъ, что чистота изопрена составляетъ одно изъ существеннѣйшихъ условій для успѣшности превращенія его въ каучукъ<sup>1)</sup>.

Для характеристики изопрена и его гомологовъ а также для опредѣленія въ немъ примѣсей кромѣ давно извѣстныхъ его производныхъ имѣютъ значеніе недавно открытыя твердые безцвѣтныя соединенія ихъ съ сѣрнистой кислотой, нерастворимыя ни въ водѣ, ни въ другихъ даже органическихъ растворителяхъ. Эти соединенія имѣютъ свойство разлагаться при нагрѣваніи обратно на изопренъ и сѣрнистую кислоту. На полученіе этихъ соединеній выданъ Баденской анилиновой и содовой фабриктъ патентъ<sup>2)</sup>.

*Гаррисъ*<sup>3)</sup>, испробовавъ этотъ способъ, нашель, что выдѣляемый изъ такого соединенія изопренъ чистъ, но что обратное полученіе углеводорода связано съ потерями.

Другое свойство изопрена и его гомологовъ, служащее теперь и для его характеристики, это способность его полимеризоваться въ каучукъ.

### Нормальный изопренкаучукъ.

Обзоръ литературы, касающейся превращенія изопрена въ каучукъ, появившейся за послѣднее десятилѣтіе, показываетъ, что изслѣдованія съ метилизопреномъ дали несомнѣнный толчекъ разработкѣ вопроса о превращеніи изопрена въ каучукъ и вызвали разносторонніе опыты съ нимъ въ томъ же направленіи, что съ метилизопреномъ.

Эти опыты были предприняты съ цѣлью провѣрить старыя указанія надъ синтезомъ каучука, а также для испытанія на самомъ изопренѣ условій превращенія метилизопрена въ каучукъ по *Кондакову*. Эти опыты показали, что условія полимеризаціи метилизопрена и изопрена вполне сходны, нѣкоторое различіе зависитъ лишь отъ особенностей ихъ

1) Положеніе это давно уже высказано *Кондаковымъ*.

2) Герм. пат. № 236386 19/VIII 1910; Chem. Z. 1911, 435 (R).

3) Ann. Chem. 383, 166, 1911.

строения. Въ результатѣ этихъ изслѣдованій оказалось, что изопренъ въ условіяхъ установленныхъ *Бушарда*, *Тильденомъ* и указанныхъ въ старомъ патентѣ 1892 г.<sup>1)</sup> не превращается въ каучукъ, какъ то утверждаютъ *Клагесъ*<sup>2)</sup> и *Гаррисъ*<sup>3)</sup> ни подѣ влияніемъ хлористаго водорода, ни подѣ влияніемъ уксусной кислоты при обыкновенной температурѣ, ни даже при долгомъ стояніи на свѣту (*Гаррисъ*). Эти указанія *Клагеса* и *Гарриса* въ одной части согласны съ фактами давно уже установленными *Кондаковымъ* [HCl], *Макіевскимъ*, *Ипатьевымъ-Витторфомъ* [HBr], такъ какъ эти изслѣдователи при обработкѣ изопрена галоидоводородными кислотами не получали полимеровъ, а лишь моно- и ди-галоидгидраты изопрена. Затѣмъ *Тильденъ*<sup>4)</sup> констатировалъ, что изопренъ подѣ влияніемъ ускорителей какъ крѣпкая соляная кислота или влажный хлористоводородный газъ даетъ каучукъ лишь какъ побочный продуктъ реакціи, а подѣ влияніемъ сѣрной кислоты и пятихлористаго фосфора или при высокой температурѣ превращается въ дипентенъ или въ высшіе канифолеподобные полимеры.

Эти противорѣчивыя указанія на мой взглядъ довольно просто объясняются тѣмъ, что одни изъ изслѣдователей оперировали со свѣжеперегнанномъ изопреномъ, поэтому *Кондаковъ*, *Макіевскій*, *Ипатьевъ-Витторфъ*, *Клагесъ*, *Гаррисъ*, *Тильденъ*, (новые опыты) при обработкѣ такого изопрена галоидоводородными кислотами не получили каучука, тогда какъ *Бушарда*, *Тильденъ* (старые опыты) имѣли, вѣроятно, изопренъ, стоявшій нѣкоторое время на свѣту и подвергшійся инсоляціи т. е. успѣвшій въ большей или меньшей мѣрѣ отъ самопроизвольной полимеризаціи превратиться въ каучукъ. Этотъ образовавшійся и находящійся въ растворѣ изопренкаучукъ потомъ и открывали вѣроятно, при обработкѣ изопрена галоидоводородными кислотами.

Если такимъ образомъ неоспоримо вѣрны указанія вышеперечисленныхъ изслѣдователей о неспособности изопрена подѣ влияніемъ галоидоводородныхъ кислотъ и даже уксусной кислоты (*Гаррисъ*) полимеризоваться въ каучукъ,

1) Британскій пат. Георгъ 15544.

2) Zeitsch. ang. Chem. 19, 1330. 1906.

3) Chem. Z. 34, 316. 1910 [12 марта]; Ann. Chem. 383, 186, 1911.

4) Chem. News 94, 90, 1906; India Rubber. Journ. 1908, 321.

зато наблюденія *Валлаха*, *Тильдена*, *Вебера* о самопроизвольной полимеризаціи изопрена въ твердый каучукъ нашли многократное и полное подтвержденіе въ цѣломъ рядѣ послѣдующихъ изслѣдованій.

Такъ *Кондаковъ* первый констатировалъ, какъ мы видѣли выше [стр. 30] въ 1900 году образованіе изъ изопрена кромѣ аморфнаго полимера еще и кристаллическаго.

*Тильденъ* новѣйшими опытами <sup>1)</sup> установилъ фактъ самопроизвольнаго превращенія изопрена въ каучукъ. Но превращеніе это протекаетъ столь медленно, что требуетъ нѣсколькихъ лѣтъ, а *Пиклессъ* <sup>2)</sup> точно устанавливаетъ, что такая полимеризація при полномъ отсутствіи свѣта требуетъ не менѣе  $3\frac{1}{2}$  лѣтъ.

Эти работы слѣдовали непосредственно вслѣдъ за опубликованіемъ работъ *Кондакова* и замѣтокъ о нихъ *Вебера*.

Авторы этихъ работъ, какъ видно, задались цѣлью проверить предсказанія *Кондакова* и *Вебера* на возможность получить каучукъ синтетически изъ изопрена, соблюдая уже установленныя *Кондаковымъ* условія. Но скорыхъ результатовъ, очевидно, здѣсь нельзя было добиться во-первыхъ потому, что изопренъ несравненно труднѣе и медленнѣе полимеризуется чѣмъ метилизопренъ и даже дивинилъ, особенно если въ немъ находятся примѣси, а во-вторыхъ не всегда сполна превращается даже въ чистомъ состояніи въ каучукъ, а даетъ рядъ побочныхъ продуктовъ, растворяющихся образующійся каучукъ.

Несмотря на эти неудачи и трудности, тѣмъ не менѣе въ концѣ концовъ, частью варьируя выработанныя условія при полимеризаціи метилизопрена, а частью придерживаясь ихъ, удалось разнымъ изслѣдователямъ получить синтетическій изопренкаучукъ въ аморфномъ видѣ съ большими выходами.

Такимъ образомъ прогнозъ *Кондакова* и *Вебера* оправдался и нашелъ полное фактическое подтвержденіе. Мало того наблюденія *Кондакова* объ образованіи кристаллическаго полимера, стоявшія въ началѣ совершенно особнякомъ, впоследствии также нашли подтвержденіе съ нѣсколькихъ сторонъ.

1) Chem. News. 94, 90, 1906; India Rubber Journl. 1908, 321.

2) Journal Chem. Soc. 1910, 1086.

Такъ *Гаррисъ*<sup>1)</sup>, а затѣмъ *Чирхъ-Шерешевскій*<sup>2)</sup> получили гутту и балагутту, а *Вильштедтеръ*<sup>3)</sup> полимеръ октадіена ( $C_8H_{12}$ )<sub>x</sub> въ кристаллическомъ видѣ. Далѣе *Вильштедтеръ* же<sup>4)</sup> получилъ и кристаллическій димеръ октадіена приготовленнаго имъ перегонкой диметиламмоній—N—метилгранатонина. Этотъ октадіень, оказалось, представляетъ ничто иное, какъ тотъ димеръ, который образуется полимеризаціей двухъ частицъ дивинила (бутадіена) въ моментъ ихъ сочетанія, но который пока не изолированъ въ этихъ условіяхъ вслѣдствіе его неустойчивости и склонности легко полимеризоваться далѣе въ бутадіенкаучукъ. Это вполне подтверждается и свойствами самого бутадіена, и октадіена и диоктадіена. Факты эти указываютъ, что сами октадіенные углеводороды, полученные какими либо способами, довольно устойчивы при извѣстныхъ условіяхъ и даютъ полимеры различной степени полимеризаціи между прочимъ и кристаллическіе димеры и полимеры, а октадіены въ моментъ образованія изъ бутадіеновъ не устойчивы и сейчасъ же полимеризуются. Вѣроятно современемъ они будутъ изолированы и именно изъ продуктовъ высокой степени полимеризаціи самихъ бутадіеновъ.

Что касается выводовъ, сдѣланныхъ различными изслѣдователями на основаніи явленій полимеризаціи изопрена, то они въ большей своей части составляютъ повтореніе уже раньше сдѣланныхъ обобщеній и выводовъ, на основаніи изслѣдованій метилизопрена.

Такъ выводы *Тильдена*<sup>5)</sup> о самопроизвольной полимеризаціи изопрена, а также и подъ вліяніемъ химическихъ агентовъ вполне совпадаютъ съ выводами, сдѣланными *Кондаковымъ* изъ фактической части его изслѣдованій.

Весьма цѣнныя экспериментальныя данныя, подтверждающія съ полной очевидностью тѣ-же обобщенія и выводы, были опубликованы *Лебедевымъ*<sup>6)</sup>. Этотъ изслѣдова-

1) Berl. Ber. 36, 1938, 1903.

2) Arch. Ph. 243, 358, 1905.

3) Berl. Ber. 38, 1980, 1905.

4) Berl. Ber. 38, 1975, 1905; 40, 957, 1907; 41, 1470, 1908; 43, 1176, 1910.

5) India Rubber Journ. 36, 321, 1908.

6) Ж. 41, 1818 1909 (Декабрь; Докладъ на XII сѣздѣ Естествоиспыт. и Врачей въ Москвѣ 30 Декабря 1909.

тель, производя опыты полимеризации изопрена при 100° и 150° въ отсутствіи свѣта, а при 50°, или при комнатной температурѣ подѣ вліяніемъ свѣта констатировалъ, что при высокихъ температурахъ изопренкаучука въ среднемъ образуется только 10—17%, остальная часть состоитъ изъ димера и оставшагося мономера. На свѣту же и при комнатной температурѣ, и при 50° димера совершенно не образуется, а лишь только одинъ полимеръ.

Фотополимеризацией изопрена подѣ вліяніемъ ультрафіолетовыхъ лучей, а также и подѣ вліяніемъ электрическаго тока *Остромысленскій*<sup>1)</sup> и *Кохъ*<sup>2)</sup> получали тоже каучукъ.

Далѣе оказалось, что изопренъ въ сотни разъ медленнѣе полимеризуется чѣмъ метилизопренъ, а по указаніямъ неизвѣстнаго автора<sup>3)</sup> гораздо медленнѣе даже и бутадіена и что полимеры изопрена, какъ и полимеры метилизопрена могутъ быть различной степени полимеризации. *Гаррисъ*<sup>4)</sup> еще раньше *Лебедева* констатировалъ, что при нагрѣваніи изопрена до 300° получается димеръ и высококипящіе полимеры, но не получается каучука.

Наконецъ тотъ же изслѣдователь, предпринявъ опыты полимеризации изопрена въ 1909 году, какъ то видно изъ опубликованныхъ имъ въ послѣдствіи подробныхъ сообщеній уже въ концѣ 1909 года нашель способъ полимеризовать бутадіенные углеводороды, какъ напр. метилизопренъ, изопренъ, норизопренъ (бутадіенъ) при нагрѣваніи ихъ съ искусной кислотой и съ металлическимъ натріемъ въ закрытыхъ трубкахъ при 100°.

Полимеризация въ первомъ случаѣ происходитъ даже въ присутствіи двухъ капель искусной кислоты при температурѣ въ предѣлахъ 95°—120°. Авторъ однако для своихъ опытовъ бралъ искусной кислоты одинъ или 2½ объема на объемъ углеводорода.

При высокой температурѣ, напр. при 110° каучукъ получается окрашенный, а при 100° свѣтлый.

Экспериментальные данныя этого изслѣдованія сходятся

1) Дневникъ 2-го Менд. Съезда 21—28 Декабря 1911 г. № 3 стр. 7.

2) Ph. Ztg. 56, 808, 1911; Chem. Z. 36, [38 R], 1912.

3) Chem. Z. 1910, 63 (R).

4) Berl. Ber. 35, 3265, 1902.

съ данными *Лебедева*, а въ нѣкоторыхъ частяхъ даже до поразительности съ ними совпадаютъ, особенно, если принять во вниманіе, что уксусная кислота играетъ роль только растворителя, какъ полагаетъ теперь самъ *Гаррисъ*<sup>1)</sup>, а не полимеризующаго агента, какъ онъ её считалъ раньше<sup>2)</sup>. Эти экспериментальныя данныя составляютъ непосредственное слѣдствіе работъ съ метилизопреномъ и подтверждаютъ предположеніе *Тильдена* о полимеризующемъ вліяніи муравьиной и уксусной кислотъ на изопренъ.

#### Изопренкаучукъ изъ тетрабромида.

До недавняго времени бромиды каучука не были обратно превращены въ каучукъ отнятіемъ отъ нихъ брома.

Этотъ пробѣлъ теперь, повидимому, пополненъ, такъ какъ *Остротысленскій*<sup>3)</sup> упоминаетъ, что ему удалось отнятіемъ отъ бромистаго каучука брома получить обратно каучукъ. Возникаетъ только вопросъ, какой степени полимеризаціи этотъ регерированный каучукъ и соответствуетъ-ли онъ дѣйствительно пара видоизмѣненію?

#### Натрій изопренкаучукъ.

*Гаррисъ*<sup>4)</sup> получилъ изъ изопрена при обработкѣ его натріемъ въ тѣхъ самыхъ условіяхъ, въ какихъ производилась эта операція съ метилизопреномъ, новый каучукъ, названный имъ натрій-каучукъ. Изопренъ въ этотъ каучукъ превращается сполна при нагрѣваніи его съ натріемъ 4—5 сутокъ при 60°, въ количествахъ на 10 грм. изопрена 0,2 или 0,5 грм. натрія.

При изслѣдованіи этого вида каучука онъ оказался смѣсью, состоящей частью изъ нормальнаго каучука, а частью изъ ненормальнаго. По физическимъ своимъ свойствамъ этотъ послѣдній оказался во многомъ сходнымъ съ нормальнымъ каучукомъ, но по болѣе легкой растворимости въ различныхъ растворителяхъ и по отношенію его къ химическимъ агентамъ какъ напр. къ озону, онъ нѣсколько от-

1) Ann. Chem. 383, 187, 1911.

2) Gummi Z. 24, 25, 1910; Chem. Z. 1910, 315 (R).

3) Дневникъ 2-го Межд. Съѣзда 21—28 Декб. 1911 г. № 3 стр. 6.

4) Ann. Chem. 383, 217, 1911.

личается какъ отъ природнаго пара-каучука, такъ и отъ синтетическаго, полученнаго автополимеризаціей изопрена. Ниже свойства его будутъ разобраны подробнѣе.

### Техническій изопренкаучукъ.

Одновременно съ разработкой лабораторныхъ методовъ получения синтетическаго каучука изъ изопрена, шли, какъ оказывается, дѣятельныя изысканія и техниковъ въ томъ-же направленіи.

Судя по имѣющимся литературнымъ даннымъ, техника во многомъ опередила лабораторныя изысканія теоретиковъ, поставивъ вопросъ значительно проще чѣмъ его ставили послѣдніе и воспользовались быстрѣе тѣмъ, что было уже добыто при изслѣдованіи метилизопрена.

Повидимому впервые техническій синтетическій каучукъ былъ полученъ красильной фабрикой въ Эльберфельдѣ въ началѣ 1909 г.<sup>1)</sup>, такъ какъ этотъ каучукъ былъ тогда присланъ *Гаррису* для изслѣдованія<sup>2)</sup>. Въ то время еще не было извѣстно, какимъ именно способомъ онъ былъ полученъ. Объ этомъ стало извѣстно только тогда, когда лѣтомъ 1909 года онъ былъ привилегированъ въ Германіи докторомъ *Ф. Гофманомъ*. Сущность привилегіи состоитъ въ томъ, что изопренъ и его гомологи нагрѣваются въ закрытыхъ сосудахъ при различной температурѣ и разное время.

Сходство этого каучука съ природнымъ было установлено *Гаррисомъ* осенью 1909 года.

Детали этого способа таковы: 1) изопренъ нагрѣвается отъ 10 до 12 часовъ при 200°; или 2) 6 дней при 80°—100°; или 3) изопренъ въ растворѣ бензина [1:2] нагрѣвается въ автоклавахъ 2 дня при 120°<sup>3)</sup>.

Сущность другой привилегіи Баденской анилиновой и содовой фабрики<sup>4)</sup> нѣсколько иной и состоитъ въ нагрѣваніи самаго изопрена въ присутствіи нейтральныхъ, ще-

1) Заявлена привилегія лѣтомъ 1909 г.

2) Chem. Z. 1910, 315 (R); Ann. Chem. 383, 188, 1911.

3) Франц. пат. 419316 12/VIII 1910; Gummi Z. 1911, 985; Англ. пат. 17734 26/VI 1911 (15/XI 1911); Gummi Z. 1912, 632.

4) Это и есть условія полимеризаціи выработанныя на метил-изопренѣ *Кондаковымъ*.

лочныхъ или сходно со щелочами дѣйствующихъ веществъ. Такъ каучукъ получается при нагрѣваніи изопрена 20 часовъ при  $120^{\circ}$  или при нагрѣваніи его при  $100^{\circ}$  со спиртовымъ ѣдкимъ натромъ, взятымъ въ количествѣ  $\frac{1}{10}$  вѣса превращаемаго изопрена.

Нами выше было подчеркнуто, что совмѣстно съ окисленіемъ подѣ влияніемъ кислорода воздуха [Бушарда, Тильденъ] происходитъ и превращеніе изопрена въ вязкую массу. На этомъ свойствѣ основанъ привилегированный Гейнеланомъ<sup>1)</sup> способъ, состоящій въ полимеризаціи изопрена въ каучукъ подѣ влияніемъ кислорода или озона въ вязкую массу со всѣми свойствами природнаго каучука. Здѣсь слѣдовательно, полимеризація связана съ окисленіемъ и вѣроятно происходитъ подѣ влияніемъ кислотъ муравьиной и уксусной, образующихся при окисленіи изопрена, какъ давно объяснялъ Тильденъ (стр. 17).

На превращеніи изопрена или изопренсодержащихъ смѣсей въ каучукъ подѣ влияніемъ натрій-амида и нитридовъ, какъ нитриды магнія, желѣза, въ отсутствіи окисляющихъ веществъ основанъ англійскій патентъ Ходкинсона<sup>2)</sup>.

Весьма оригиналенъ по своему существу, выданный въ Англии Блэкъ и Мортону<sup>3)</sup> патентъ. По этому патенту различные гемитерпены и углеводы инозитъ, домбонитъ, борнезитъ подѣ влияніемъ микроорганизмовъ, находящихся въ растеніяхъ, доставляющихъ каучукъ, гуттаперчу и балату, или микроорганизмовъ, находящихся въ почвѣ, превращаются въ каучукоподобное вещество.

Такъ гемитерпены изопренъ, „мортопенъ“ при жизнедѣятельности микроорганизмовъ, находящихся въ деревьяхъ, доставляющихъ паракаучукъ — [Landolphia] или углеводъ инозитъ подѣ дѣйствіемъ микроорганизмовъ Nevea даютъ каучукъ. Культивируются эти организмы при температурѣ  $30-35^{\circ}$  день или недѣли на указанныхъ веществахъ съ прибавленіемъ для ускоренія процесса пирофосфорнаго магнія.

Для синтеза каучука служить не только изопренъ, но и такъ называемый мезопренъ. Для этого онъ налитый

1) Привилегія 14041 10/VI 1910; Chem. Z. 1911, 450 (R).

2) Англ. пат. 9219 16/IV 1910. Chem. Z. 1911, 488 (R).

3) — 27398 24/XI 1909; Gummi Z. 1911, 985.

тонкимъ слоемъ на воду, содержащую свободныя кислоты или кислотныя ангидриды, нагрѣвается при  $100^{\circ}$  въ присутствіи воздуха. Такое нагрѣваніе продолжается до тѣхъ поръ, пока плавающийъ надъ водой слой не начнетъ затвердѣвать на холоду, не теряя однако способности принимать при нагрѣваніи полужидкую контистенцію. Доведя процессъ до этой стадіи, полученное вещество дальше нагрѣвають въ вакуумѣ съ кислотой или съ солью при  $100^{\circ}$ ; при обыкновенномъ же давленіи съ продуктами разложенія кислотъ и солей тоже при  $100^{\circ}$  до твердаго состоянія.

Или наконецъ тотъ же изопренъ нагрѣвается при  $100^{\circ}$ , при пропусканіи черезъ него струи сѣрнистаго газа, или же въ запаянныхъ трубкахъ обрабатывается соляной кислотой до затвердѣнія<sup>1)</sup>.

### Техническій

ненормальный натрій-изопренкаучукъ.

Въ главѣ, касающейся полимеризаціи метилизопрена, я уже описалъ сущность привилегіи на приготовленіе метилизопренкаучука съ помощью металловъ щелочныхъ, щелочноземельныхъ, ихъ сплавовъ или ихъ амальгамъ, или съ помощью другихъ металловъ.

Этотъ самый способъ служить и для полученія натрій-изопренкаучука. Для этого нагрѣвають 20 ч. изопрена съ 1 ч. натрія или калия, какъ описано выше. При этомъ часть металла переходитъ въ растворъ, а вся масса при стоянніи твердѣетъ при обыкновенной температурѣ. Остатокъ изопрена или побочные продукты реакціи отгоняются съ водяными парами или извлекаются ацетономъ<sup>2)</sup>.

### Изопренкаучукъ

фото- и электрополимеризованный.

*Остромысленскій*<sup>3)</sup> упоминаетъ о заявленныхъ имъ патентахъ на полученіе каучука изъ изопрена подъ вліяніемъ ультрафіолетовыхъ лучей и тихихъ электрическихъ разрядовъ. Подробностей никакихъ неизвѣстно.

1) Англ. пат. 29277 14XII 1909 Лиллей; Chem. Z. 1911, 318 (R).

2) Англ. пат. 24790 20/X 1910; Gummi Z. 26, 589, 1911; Chem. Z. 36, 63 (R), 1912.

3) Тамъ же.

## Димеры изопрена.

Въ общей части уже было указано время, когда былъ выдѣленъ изъ продуктовъ сухой перегонки каучука — каучуковаго масла, такъ называемый каучинъ, оказавшійся тождественнымъ съ дипентеномъ. Съ другой стороны мы знаемъ, что и при нагрѣваніи самого изопрена въ атмосферѣ углекислоты образующійся диизопренъ тоже представляетъ дипентенъ.

Наконецъ въ спеціальной части, говоря объ изопренѣ, пришлось неоднократно упоминать, что при полимеризаціи этого углеводорода въ каучукъ, многіе изслѣдователи наблюдали образованіе вмѣстѣ съ нимъ того-же дипентена.

За послѣднія десять лѣтъ вниманіе изслѣдователей было привлечено этимъ углеводородомъ, образующимся въ различныхъ количествахъ изъ изопрена въ зависимости отъ способа превращенія его въ каучукъ, въ видѣ побочнаго продукта, количество котораго иногда доходитъ даже до 50%.

Дипентенъ, являясь такимъ образомъ преобладающимъ продуктомъ полимеризаціи изопрена, сильно уменьшаетъ выходъ каучука и удорожаетъ его производство синтетическимъ путемъ. Если принять во вниманіе, что по старымъ методамъ изопрена напр. изъ скипидара получалось всего 1%, и на половину состоящаго изъ триметилэтилена, а изъ этой половины 50% терялось въ видѣ побочнаго малоцѣннаго продукта дипентена, то станетъ понятнымъ усиліе теоретиковъ и техниковъ выяснить причины и условія образованія послѣдняго и связь его съ другими продуктами сухой перегонки каучука и прежде всего съ изопреномъ, чтобы такимъ образомъ найти пути для устраненія его образованія.

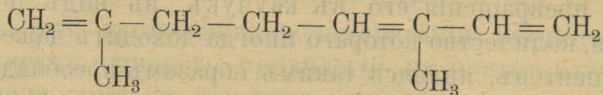
Предпринятія въ этомъ направленіи изслѣдованія не остались безплодными и дали высокой степени интересныя данныя. Такъ опытами *Фишера* и *Гарриса*<sup>1)</sup> надъ разложеніемъ паракаучука при уменьшенномъ давленіи 0,25 мм. доказано, что при такихъ условіяхъ образуется весьма мало изопрена и дипентена, а только продукты кипящіе выше 180°.

Въ то же время *Гаррисъ*<sup>2)</sup>, вновь изслѣдуя продукты

1) Berl. Ber. 35, 2162, 1902.

2) Ibid. 35, 3256, 1902.

разложенія паракаучука въ условіяхъ *Вилліамса-Бушарда*, обратилъ особенное вниманіе на тѣ части, которыя считались исключительно состоящими изъ дипентена. При этомъ изслѣдованіи *Гаррисъ* поставилъ себѣ задачу выяснитъ причины образованія дипентена при разложеніи каучука и вмѣстѣ съ тѣмъ провѣрить опыты полимеризаціи *Бушарда* и взгляды *Вебера* на строеніе каучука. Результатомъ этихъ изслѣдованій было то, что *Гаррисъ*, тщательно изслѣдуя дипентенную фракцію продуктовъ разложенія паракаучука по *Бушарда*, выдѣлилъ кромѣ дипентена углеводородъ или даже два, весьма сходные съ мирценомъ, или углеводородомъ съ открытой цѣпью углеродныхъ атомовъ и съ тремя двойными связями. Съ другой стороны тотъ-же изслѣдователь при нагрѣваніи чистаго изопрена (31°) при 300° по *Бушарда* получилъ совершенно тѣ же результаты, т. е. выдѣлилъ и здѣсь димеръ-диизопренъ съ мирценоподобнымъ строеніемъ:



Такимъ образомъ былъ фактически подтвержденъ выводъ, сдѣланный еще ранѣе изслѣдованіи *Гарриса Кондаковымъ* и уже указанный въ общей части, что промежуточными продуктами, дающими начало образованію каучука и дипентена при полимеризаціи изопрена „будутъ углеводороды димеры изопрена съ нѣсколькими двойными связями“<sup>1)</sup>.

Послѣдующія изслѣдованія *Лебедева*<sup>2)</sup> димеровъ, образующихся при полимеризаціи различныхъ бутадіенныхъ углеводородовъ, какъ напр. метилизопрена, изопрена и бутадіена, не согласны однако съ вышеприведенными выводами *Гарриса*, такъ какъ онъ полагаетъ, что изъ изопрена образуется [напр. при 150°] кромѣ дипентена еще другой димеръ, но только съ циклическимъ скелетомъ и совершенно другого строенія чѣмъ дипентенъ. Дополненіемъ къ этимъ изслѣдованіямъ *Лебедева* являются новѣйшія данныя *Гарриса*<sup>3)</sup> о димерахъ изопрена. Этотъ авторъ на основаніи получен-

1) Уч. Зап. Имп. Ю. У. № 2; 1901 № 2.

2) Ж. 42, 949, 1910.

3) Ann. Chem. 383, 205, 1911.

ныхъ имъ фактическихъ данныхъ и вопреки утверженію *Лебедева*, считаетъ какъ и прежде этотъ димеръ за олефиновый углеводородъ съ вышеприведеннымъ строеніемъ.

Въ какомъ бы направленіи въ будущемъ не разъяснился этотъ спорный вопросъ, въ сторону ли предположеній *Гарриса*, что болѣе вѣроятно, или заключеній *Лебедева*, въ сущности это особеннаго значенія не имѣетъ, такъ какъ всѣ четыре циклическихъ димера изопрена, строеніе которыхъ выводится *Лебедевымъ* на основаніи теоретическихъ соображеній и аналогій, вѣроятно образуются изъ димеровъ изопрена съ открытой цѣпью углеродныхъ атомовъ. Можетъ оказаться и такъ, что образованіе различныхъ димеровъ олефиновыхъ или циклическихъ зависитъ исключительно отъ условій полимеризаціи изопрена. Если въ такомъ неопредѣленномъ положеніи находится вопросъ о димерахъ съ теоретической стороны, то съ практической онъ въ настоящее время разрѣшенъ въ болѣе или менѣе удовлетворительномъ для техники направленіи, во-первыхъ потому, что найдены условія превращенія изопрена въ каучукъ съ наименьшимъ образованіемъ промежуточныхъ димеровъ, а во-вторыхъ найдены способы, какъ было указано выше, легко и съ выгодой для техники обратно превращать одинъ изъ димеровъ дипентенъ въ изопренъ.

Остается слѣдовательно очередь за другими димерами изопрена. Если они окажутся соединеніями олефиновыми, то они будутъ представлять цѣнность въ парфюмеріи, какъ дающіе при гидратаціи напр. линаоловые производныя. А если они окажутся углеводородами дѣйствительно съ замкнутой группировкой, то они при деполимеризаціи будутъ вѣроятно давать бутадіенные углеводороды цѣнные для полученія различныхъ каучуковъ.

#### Дериваты изопренкаучуковъ.

Чистый природный каучукъ, а также синтетическій нормальный и ненормальный-натровый даютъ, какъ извѣстно, весьма характерныя производныя, имѣющія значеніе для характеристики ихъ, для сравненія ихъ другъ съ другомъ и для отличенія ихъ другъ отъ друга, а также и для оцѣнки ихъ техническихъ достоинствъ.

## Синтетическій нормальный изопренкаучукъ.

Вулканизация синтетического каучука впервые была изучена *Тильденомъ* <sup>1)</sup>, применявшимъ для этой цѣли способъ нагрѣтой вулканизации.

Въ послѣднее время *Гаррисъ* <sup>2)</sup> изслѣдовалъ вулканизацию синтезированнаго каучука методомъ холодной вулканизации. Для этого онъ бралъ  $2\frac{1}{2}\%$  растворъ однохлористой сѣры въ сѣроуглеродѣ и концентрированный растворъ каучука въ хлороформѣ или въ другихъ растворителяхъ. Затѣмъ продукты вулканизации синтетического каучука онъ изучалъ параллельно съ очищеннымъ каучукомъ на тягучесть и твердость и пришелъ къ выводу, что лучшимъ сортомъ по даннымъ вулканизации надо считать тотъ синтетическій каучукъ, который получается изъ изопрена при возможно низкой температурѣ безъ помощи другихъ агентовъ.

### Тетрабромидъ.

Изъ общей части изложенія намъ извѣстно, что чистый природный каучукъ присоединяетъ бромъ и даетъ тетрабромидъ безъ измѣненія комплекса молекулы каучука ( $C_{10}H_{16}Br_4$ )<sub>x</sub> [*Гладстонъ-Гиббертъ, Веберъ, Будде, Спенсе, Хинриксенъ, Гаррисъ-Римплъ* и другіе].

Полученіе чистаго четырехбромистаго каучука представляетъ трудную задачу, такъ какъ при бромированіи идетъ уже разложеніе продуктовъ присоединенія брома и выдѣленіе бромистоводородной кислоты, какъ мы то видѣли выше при метилизопренѣ.

Параллельное бромирование очищеннаго природнаго и синтетическаго каучука привело *Гарриса* къ выводу, что получить чистый тетрабромидъ съ опредѣленными свойствами и составомъ весьма трудно. Очень вѣроятно, что никто изъ прежнихъ изслѣдователей чистаго тетрабромида и не имѣлъ въ рукахъ, а получали они лишь смѣсь продуктовъ разложенія три, тетра и пентабромидовъ при анализѣ дающую какъ бы тетрабромидъ.

1) Chem. News. vol. 5, 265, 1892.

2) Ann. Chem. 383, 194, 1911.

Изъ свойствъ бромида каучука особенно интересно то, что онъ по изслѣдованіямъ *Остромысленскаго* <sup>1)</sup> способенъ при подходящихъ условіяхъ отщеплять частицы брома и бромистоводородной кислоты и превращаться въ политетрациклическій или непредѣльный додекациклическій (?) углеводородъ.

Этотъ углеводородъ, вѣроятно, полученъ отнятіемъ бромистаго водорода или спиртовыми щелочами, или аминами при высокой температурѣ. Слѣдовательно здѣсь мы имѣемъ совершенно иное отношеніе чѣмъ къ фенолятамъ. При обработкѣ тетрабромида каучука фенолятами атомы брома въ немъ замѣщаются феноловыми остатками, какъ показалъ *Веберъ*.

### Нитрозиты.

Вышерассмотрѣнные дериваты представляютъ продукты образовавшіеся прямо изъ комплексной молекулы каучука безъ ея измѣненія. Нитрозиты напротивъ относятся къ продуктамъ, образующимся вслѣдствіе деполимеризаціи паракаучука, какъ было уже указано въ общей части изложенія.

Для характеристики синтетическаго каучука, полученнаго различными при томъ способами, *Гаррисъ* <sup>2)</sup> сравнивалъ нитрозиты ихъ съ нитрозитами чистаго природнаго каучука и нашель, что образуется два нитрозита, съ различнымъ составомъ и съ разной растворимостью.

Одинъ изъ нихъ имѣетъ составъ: —  $C_{10}H_{16}N_2O_3$ , а другой, образующійся при избыткѣ азотистаго ангидрида,  $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ .

Далѣе оказалось, что составъ послѣднихъ нитрозитовъ изъ различныхъ видоизмѣненій каучука не вполнѣ совпадаетъ съ вышеприведенной формулой, во-вторыхъ температура разложенія этихъ нитрозитовъ, приготовленныхъ даже при одинаковыхъ условіяхъ, тоже различна, въ третьихъ особенно разнятся, какъ оказывается изъ опытовъ, различные виды синтетическаго каучука, въ четвертыхъ нитрозиты эти состоятъ изъ смѣсей. Наконецъ весьма возможно, что нитрозиты растворимые содержатъ часть нерастворимыхъ.

1) Дневникъ 2-го Межд. Съезда 21—28 Дек. 1911 г. № 3, стр. 6.

2) Ann. Chem. 383, 198, 1911.

И здѣсь необходимо подчеркнуть, что и нитрозиты нельзя признавать достаточно опредѣленными соединениями, позволяющими ими пользоваться для точной характеристики каучука. Да эти соединения при томъ представляютъ еще продукты деполимеризаціи, механизмъ которой еще совершенно невыясненъ.

### Озониды.

Озониды природнаго чистаго каучука, какъ мы знаемъ изъ общей части, были получены впервые *Гаррисомъ*<sup>1)</sup> и изслѣдованы имъ подробно ихъ свойства и продукты ихъ разложенія. Затѣмъ *Лебедевъ*<sup>2)</sup> примѣнилъ озонъ для изслѣдованія искусственнаго каучука и его гомологовъ.

Вслѣдъ за *Лебедевымъ* изучалъ отношеніе различныхъ видоизмѣненій синтетическаго каучука *Гаррисъ*<sup>3)</sup>. Данныя этихъ изслѣдователей въ общемъ между собою сходятся за исключеніемъ нѣкоторыхъ деталей, какъ на примѣръ указаній *Гарриса* на присутствіе въ синтетическомъ каучукѣ такихъ изомеровъ, которые даютъ при окисленіи озонномъ метилглюксаль.

Изученіе отношеній озона къ каучуку дало весьма важныя указанія во-первыхъ относительно строенія каждаго изъ звеньевъ сложной частицы каучука, во-вторыхъ выяснило съ опредѣленностью, что при этой реакціи еще неразъясненными путями происходитъ предварительно деполимеризація сложной молекулы каучука на отдѣльныя звенья, а затѣмъ уже каждое звено  $C_{10}H_{16}$  присоединяетъ по мѣсту двухъ двойныхъ связей двѣ частицы озона, превращаясь въ діозонидъ, разлагающійся отъ воды на пероксидъ левулиноваго альдегида, на левулиновый альдегидъ и левулиновую кислоту въ извѣстныхъ процентныхъ отношеніяхъ къ альдегиду.

Стереоизомеръ каучука *гунта* при окисленіи озонномъ даетъ тѣ-же продукты, но только отношеніе левулиновой кислоты къ альгедиду ея обратное. На основаніи этихъ фактическихъ данныхъ и считается установленнымъ, какъ то мы увидимъ дальше, строеніе основнаго ядра всѣхъ бутадіенныхъ полимеридовъ (каучуковъ).

1) Berl. Ber. 37, 2708, 1904; 38, 1195, 3985, 1905.

2) Ж. 41, 1818, 1909; 42, 949, 1910.

3) Ann. Chem. 383, 201, 1911.

Не мѣшаетъ однако подчеркнуть здѣсь, что деполимеризація комплексной частицы каучука признавалась изслѣдователями уже раньше на основаніи отношенія ея къ растворителямъ напр. къ бензолу, а затѣмъ на основаніи отношеній къ окисламъ азота. Реакція озона во всякомъ случаѣ не даетъ окончательнаго отвѣта на вопросъ о строеніи комплексной частицы каучука.

Для характеристики синтетическаго каучука нѣтъ еще данныхъ объ отношеніи его къ хлористому хромилу. Изслѣдованіе этихъ соединений было-бы весьма важно для отличенія синтетическаго каучука отъ природнаго, дающаго, какъ извѣстно изъ изслѣдованій *Спенсе* и *Галлетли*<sup>1)</sup>, соединеніе съ хлористымъ хромиломъ съ составомъ  $C_{10}H_{16}(CrO_2Cl_2)_2$ .

Эти недавно открытыя соединенія мало еще изслѣдованы и о нихъ извѣстно только то, что они подъ вліяніемъ воды разлагаются и даютъ какой-то альдегидъ.

#### Пирогенетическое разложеніе синтетическаго каучука.

Въ общей части изложенія было указано, что синтетическій каучукъ, полученный впервые *Бушарда*<sup>2)</sup> при нагрѣваніи подъ обыкновеннымъ давленіемъ даетъ тѣ-же самые продукты, что и природный каучукъ.

Пирогенетическое разложеніе синтетическаго каучука при уменьшенномъ давленіи изучено въ послѣднее время *Гаррисомъ*<sup>3)</sup> для сравненія съ данными, полученными тѣмъ-же изслѣдователемъ раньше совмѣстно съ *Фишеромъ*<sup>4)</sup> при разложеніи природнаго каучука. Какъ тогда такъ и теперь при нагрѣваніи синтетическаго каучука при  $120^{\circ}$ — $140^{\circ}$  подъ давленіемъ 0,1—0,2 мм. получены тѣ-же данныя т. е. мало изопрена и дипентена, а главнымъ образомъ высококипящіе продукты, не дающіе при окисленіи озономъ ни слѣдовъ левулиновыхъ производныхъ. Слѣдовательно здѣсь имѣются производныя совершенно иной категоріи и другого строенія, чѣмъ самъ каучукъ и образующіяся, вѣроятно, вслѣдствіе глубокихъ измѣненій его частицы.

1) Journal Amer. Soc. 1911 № 2; Gummi Z. 25, 1032, 1911.

2) C. R. 89, 1117, 1879.

3) Ann. Chem. 383, 201, 1911.

4) Berl. Ber. 35, 2162, 1902.

## Синтетическій ненормальный натрій изопренкаучукъ.

Изъ дериватовъ синтетическаго каучука, полученнаго съ помощью металловъ-контакторовъ, напр. натрія, натрій-каучука, для его характеристики имѣють значеніе бромиды, нитрозиты и озониды.

Эти дериваты были получены *Гаррисомъ* <sup>1)</sup> при помощи тѣхъ самыхъ способовъ, которые были примѣнены имъ для характеристики вышеописанныхъ видовъ каучука.

**Бромидъ** натрій-каучука по своему составу отвѣчаетъ тетрабромиду  $[C_{10}H_{16}Br_4]_x$ , а по своимъ свойствамъ оказался настолько сходнымъ съ тетрабромидомъ нормальнаго синтетическаго каучука, что ихъ отличить по этому соединенію другъ отъ друга невозможно.

**Нитрозиты**, приготовленные тѣмъ же изслѣдователемъ изъ натрій-каучука въ условіяхъ образованія нитрозита „с“ т. е. при избыткѣ азотистаго ангидрида, оказались смѣсью двухъ неодинаково растворимыхъ въ уксусномъ эфирѣ и ацетонѣ видоизмѣненій. Растворимаго видоизмѣненія образуется гораздо больше чѣмъ нерастворимаго.

Первое видоизмѣненіе и по своему составу, и по температурѣ разложенія оказалось отличнымъ отъ видоизмѣненія „с“ нормальнаго каучука. Составъ этого нитрозита, судя по аналитическимъ даннымъ, ближе подходит къ соединенію  $C_{10}H_{14}N_2O_5$ .

**Озониды** натрій-каучука, полученные *Гаррисомъ* озонизаціей растворовъ его въ четыреххлористомъ углеродѣ 12—14% озонемъ, а въ хлороформѣ 6—7% озонемъ при изслѣдованіи дали слѣдующіе результаты.

Во-первыхъ оказалось, что озонизація этого каучука въ четыреххлористомъ углеродѣ идетъ весьма медленно, во-вторыхъ выходы озонидовъ получались почти теоретическіе, въ третьихъ по своему составу они представляютъ смѣсь моноозонидовъ и диозонидовъ, въ четвертыхъ они состоятъ изъ смѣси твердыхъ и маслообразныхъ озонидовъ, въ пятыхъ эти два видоизмѣненія озонидовъ способны переходить изъ одного состоянія въ другое, въ шестыхъ они

1) Ann. Chem. 383, 217, 1911.

оказались болѣе взрывающимися, чѣмъ озониды нормального каучука.

При озонизаціи въ хлороформномъ растворѣ получается чистый диозонидъ болѣе подходящий по составу къ мономолекулярному диозониду т. е. продукту деполимеризаціи каучука.

Озонидъ оказался совершенно отличнымъ отъ озонида нормального каучука и по растворимости въ водѣ, и по прочности, и по неразлагаемости. При разложеніи его водой получено только минимальное количество левулиноваго альдегида и какое-то окрашенное масло. Такъ что этотъ каучукъ никакого сходства съ вышеописанными видами каучука не имѣетъ.

- 1) Ann. Chem. (7) 17, 311, 1866.
- 2) Gas. Chim. 16, 162, 1867; Bull. Ber. 18, 309, 1885.
- 3) Ber. Ber. 32, 1892, 1902.
- 4) Ann. Chem. 127, 55, 1863; 129, 102, 1864; 131, 102, 1865.
- 5) Ann. Chem. 328, 330, 1860.
- 6) Ann. Chem. 333, 180, 1811, 1862; 334, 181, 1863; 335, 182, 1864.

### ГЛАВА III.

#### Бутадиень - 1.3.

[дивинилъ, еритрень, пиперилень, кротонилень]



Къ описаннымъ выше двумъ углеводородамъ къ метилизопрену и изопрену относится и имѣющій съ ними близкую по строенію связь простѣйшій низшій членъ того же ряда углеводородовъ, называемый родоначальникомъ ихъ — бутадиень - 1.3. Этотъ углеводородъ до недавняго времени былъ мало доступенъ, такъ какъ старые способы полученія его давали малые выходы.

*Бертело*<sup>1)</sup> *Нойссъ*<sup>2)</sup> синтезировали его изъ ацетилена и этилена, *Геннинггеръ*<sup>3)</sup> *Шаронъ*<sup>4)</sup> получали его изъ эритрита съ муравьиной кислотой, *Ціамциѣль-Манахи*<sup>5)</sup> изъ N-метилпирролидина, *Вильштеттеръ*<sup>6)</sup> изъ аминоклробутана, *Кавенту*<sup>7)</sup> *Тиле*<sup>8)</sup> пирогенетическимъ разложеніемъ паровъ амилового спирта въ раскаленныхъ трубахъ и очищеніемъ дивинила черезъ тетрабромидъ.

Этотъ послѣдній методъ испытанъ былъ недавно *Гаррисомъ*<sup>9)</sup> и оказался мало удобнымъ, какъ дающій незначительные выходы дивинила.

1) Ann. Chim. phys. [4], 9, 466, 1867.

2) Ann. Chem. 8, 362, 1886.

3) Ann. Chim. (6), 7, 216, 1886.

4) Ann. Chim. (7), 17, 234, 1899.

5) Gaz. Chim. 15, 485, 1895; Berl. Ber. 18, 2080, 1885.

6) Berl. Ber. 38, 1992, 1905.

7) Ann. Chem. 127, 93, 1862.

8) Ann. Chem. 308, 339, 1899.

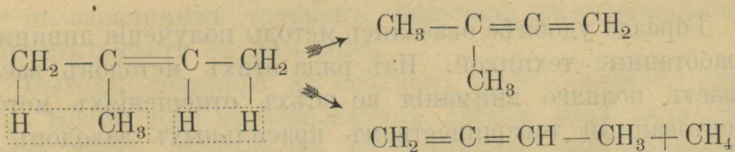
9) Ann. Chem. 383, 180, 1911.

Видоизмѣнивъ этотъ же методъ *Остромысленскій*<sup>1)</sup> получилъ вмѣсто дивинила изопренъ.

Образованіе дивинила, а можетъ быть метилаллена изъ амилового спирта объясняется очень просто. Именно: сначала отъ спирта отщепляется вода и образуется рядъ амиленовъ, при присоединеніи воды превращающихся обратно въ спирты вторичные или третичные, которые, конечно, могутъ образоваться и вслѣдствіе простого перемѣщенія гидроксила и водорода или радикаловъ въ амиловомъ спиртѣ.

Эти спирты, теряя воду, даютъ мало дѣятельные и устойчивые углеводороды, изъ которыхъ при отщепленіи водорода или предѣльныхъ углеводородовъ какъ метана и другихъ образуются уже углеводороды съ двумя двойными связями.

Основная схема такого превращенія напр. для триметилэтилена будетъ такая:



Изъ новыхъ методовъ полученія этого углеводорода заслуживаетъ вниманія способъ *Филиттова*<sup>2)</sup>, основанный на пирогенетическомъ разложеніи паровъ эфира въ присутствіи металлическаго алюминія. Выходы дивинила при этомъ способѣ весьма незначительны — въ среднемъ около 2%, поэтому этотъ методъ въ настоящее время, въ особенности при наличіи другихъ болѣе удобныхъ, врядъ-ли можетъ имѣть какое-либо практическое значеніе.

Новый методъ *Гарриса*<sup>3)</sup> основанъ на превращеніи вторичнаго бутилового спирта, полученнаго или возстановленіемъ метилэтилкетона, или синтетически изъ уксуснаго альдегида методомъ *Гриньяра* въ бутиленъ. При возстановленіи кетона *Гаррисъ* пользовался не способомъ *Норрисъ-Грена*<sup>4)</sup>, а возстановлялъ его въ эфирно-водородной средѣ натріемъ, вы-

1) Дневникъ 2-го Межд. Съезда 21—28 Декабря 1911 № 3.

2) Ж. 42, 949, 1910; 43, 830, 1911; 43, 1124, 1911.

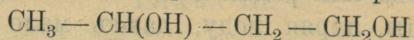
3) Ann. Chem. 383, 180, 1911.

4) Amer. Chem. J. 26, 293, 1901.

ходъ спирта 73%. Для получения бутилена изъ такого бутилового спирта онъ бралъ не сѣрную, не щавелевую кислоты, а фосфорный ангидридъ.

Бутиленъ затѣмъ превращался въ дибромидъ и разлагался натристой известью, какъ было описано выше при изопренѣ, въ дивинилъ. Для очищенія онъ переводился въ тетрабромидъ по *Тиле*<sup>1)</sup>.

Наконецъ способъ получения бутадиена *Остромысленскаго*<sup>2)</sup> основанъ на дегидратациі метилтриметиленгликоля



Гликоль самъ синтезируется конденсацией уксуснаго альдегида. Сначала образуется здѣсь альдегидо-спиртъ, который послѣдующимъ возстановленіемъ превращается въ гликоль. Выходъ бутадиена по этому способу доходить до 70%.

#### Техническій бутадиенъ.

Гораздо удобнѣе оказались методы получения дивинила, выработанные техникой. Изъ ряда этихъ методовъ заслуживаетъ полнаго вниманія во всѣхъ отношеніяхъ методъ патентованный товариществомъ красильныхъ заводовъ въ Эрбельфельдѣ<sup>3)</sup> и состоящій въ превращеніи тетраметиленамина полнымъ метилированіемъ по *Гофману* въ четвертичное основаніе и затѣмъ въ разложеніи его нагрѣваніемъ на дивинилъ, триметиламинъ и воду. Выходъ углеводорода хороший, а чистота его абсолютная. Этотъ методъ настолько дешевле, хорошъ и простъ по выполненію, что имъ пользовался для своихъ изслѣдованій *Гаррисъ*. Исходнымъ матеріаломъ для получения тетраметиленамина служитъ феноль, который возстановленіемъ по *Сабатье* превращается въ циклогексаноль, окисленіемъ переводимый въ адипиновую кислоту, амидъ которой легко затѣмъ превращается въ диаминъ.

Другой способъ, принадлежащій Баденской красильной фабриктъ, тоже патентованный<sup>4)</sup>, основанъ на пирогенетическомъ разложеніи самого циклогексанола при температурѣ около 600° въ желѣзной трубктъ. Получающіеся газы и пары

1) Армстронгъ Миллеръ. Soc. 49, 80, 1886; Ann. Chem. 308, 339, 1899.

2) Дневникъ 2-го Менд. Съѣзда 21—28 Декабря 1911 № 3.

3) Герм. пат. 231806, 9/IV 1909; Англ. 8100 4/IV 1910.

4) Франц. пат. 425967, 11/II 1911.

сгущаются и бромруются, а тетрабромидъ дивинила затѣмъ переводится обратно въ чистый дивиниль. Этотъ методъ даетъ хорошіе выходы углеводорода, но химизмъ его довольно сложный и пока нелегко объяснимый.

### Нормальный бутадіенкаучукъ.

Способность дивинила полимеризоваться до самаго послѣдняго времени не была извѣстна. Десять лѣтъ тому назадъ впервые *Кондаковъ* съ полной опредѣленностью предсказалъ, что и этотъ углеводородъ какъ простѣйшій членъ дивинильныхъ углеводородовъ будетъ полимеризоваться также какъ метилизопренъ и изопренъ.

Предвидѣнія эти оправдались съ рѣдкой точностью и подтверждены изслѣдованіями послѣдняго времени особенно *Лебедева* и *Гарриса*. Такъ *Лебедевъ* и *Скавронская*<sup>1)</sup>, нагрѣвая 5—10 дней дивиниль, полученный способомъ *Филиттова*, при 150° въ запаянныхъ трубкахъ, получали каучукоподобный полимеръ вмѣстѣ съ димеромъ.

Выходъ полимера въ среднемъ здѣсь оказался около 15%. Кромѣ того вышеназванные авторы наблюдали образование двухъ полимеровъ съ различной растворимостью. На этомъ основаніи они предполагаютъ, что каучукоподобный полимеръ ихъ соотвѣтствуетъ роговому полимеру, полученному изъ циклооктадіена *Вильштедтеромъ*<sup>2)</sup>.

*Гаррисъ*<sup>3)</sup> полимеризацію дивинила изучалъ въ трехъ условіяхъ: 1) при нагрѣваніи самого углеводорода, 2) при нагрѣваніи его въ присутствіи уксусной кислоты и 3) при нагрѣваніи его съ натріемъ. Время и температура нагрѣванія были различныя. При этомъ онъ установилъ, что при нагрѣваніи какъ чистаго бутадіена такъ и съ уксусной кислотой 10 дней и ночей при 100—103° полимеризація шла очень медленно и часть углеводорода осталась незаполимеризованной. При температурѣ 110—120° за 10 дней полимеризація въ двухъ первыхъ условіяхъ прошла лучше. Подъ влияніемъ натрія полимеризація идетъ быстрѣе и заканчивается въ нѣсколько часовъ.

1) Ж. 42, 726, 1910; Ж. 43, 1124, 1911.

2) Berl. Ber. 38, 1975, 1905; 40, 957, 1907; 41, 671, 1908 (ст. *Гарриса*).

3) Ann. Chem. 383, 206, 1911.

Полимеры, полученные въ различныхъ условіяхъ, оказались по своимъ свойствамъ не одинаковыми. Такъ полимеръ, полученный съ искусной кислотой (*Гаррисъ*), нѣсколько отличается по растворимости напр. въ хлороформъ и въ четыреххлористомъ углеродѣ отъ полимеризованнаго безъ участія кислоты.

Скорость полимеризаціи дивинила по сравненіи съ вышеописанными гомологами его, какъ утверждаетъ неизвѣстный авторъ<sup>1)</sup>, оказывается иная чѣмъ изопрена. Такъ, если углеводородъ полимеризовать простымъ нагрѣваніемъ безъ прибавленія кислотъ, то полимеризація идетъ гораздо быстрѣе чѣмъ съ изопреномъ. *Гаррисъ* также какъ и *Лебедевъ* — *Скавронская* выдѣлили кромѣ бутадиенкаучука еще и побочный продуктъ реакціи димеръ бутадиена по свойствамъ своимъ близкій къ димеру *Лебедева*.

Ненормальный натрій-бутадиенкаучукъ.

Что касается натрій-бутадиенкаучука, полученнаго *Гаррисомъ*<sup>2)</sup>, то онъ образуется при нагрѣваніи дивинила также, какъ было описано при метилизопренѣ и при изопренѣ въ запаянныхъ сосудахъ съ натровой ниткой. Этотъ опытъ *Гаррисъ* также какъ и я при метилизопренѣ дѣлалъ для очищенія бутадиена отъ кислородныхъ соединеній, нагрѣвая его при 35—40° въ запаянныхъ трубкахъ 3 часа, но вмѣсто очищенія получилъ полимеръ. Превращеніе такое идетъ при указанныхъ условіяхъ количественно а при обыкновенной температурѣ весьма медленно. Побочныхъ продуктовъ димеровъ здѣсь образуется очень мало или совершенно не образуется.

Бутадиенкаучукъ изъ бромистаго винила.

Изъ общей части изложенія намъ извѣстно, что впервые *Кондаковымъ* было указано на сходство полимеровъ бромистаго винила, стирола и различныхъ другихъ непредѣльныхъ соединеній съ полимерами дивинильныхъ углеводородовъ, причемъ обращено было вниманіе также и на причину этого

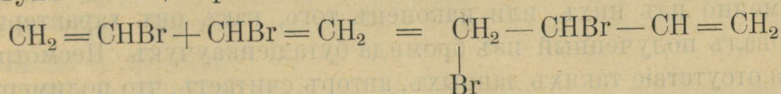
1) Chem. Z. 35, 62 (R), 1911.

2) Ann. Chem. 383, 213, 1911.

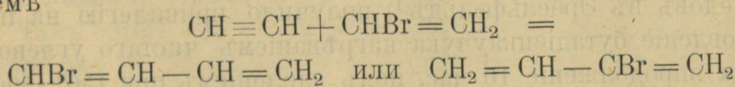
явленія. Во-вторыхъ имъ же была дана схема полимеризаціи въ димеры непредѣльныхъ углеводородовъ изъ ряда этилена, ацетилену и ихъ смѣсей, галоидозамѣщенныхъ олефиновъ и ацетиленовъ или ихъ смѣсей между прочимъ въ бутадіенныя производныя<sup>1)</sup>, а бутадіенныхъ углеводородовъ черезъ триолефины въ терпены и каучуки.

*Гейнманъ* впервые сдѣлалъ попытку приложить эти теоретическія предсказанія на практикѣ, но, какъ мы видѣли выше, неудачно.

Болѣе удачными оказались опыты *Остромысленскаго* въ томъ же направленіи, какъ видно изъ недавно опубликованныхъ его изслѣдованій<sup>2)</sup>. Изъ этихъ изслѣдованій, насколько можно судить по весьма скуднымъ, отрывочнымъ, неяснымъ и неопредѣленнымъ указаніямъ видно, что полимеры бромистаго винила и стирола (метастироль) имѣютъ дѣйствительно извѣстное отношеніе къ каучуку и сходство съ нимъ. Если это подтвердится при болѣе основательномъ изслѣдованіи этихъ полимеровъ, то это будетъ несомнѣннымъ доказательствомъ того, что бромистый виниль полимеризуется постепенно черезъ извѣстныя вышеуказанныя промежуточные стадіи сначала въ какой-либо изъ возможныхъ димеровъ, представляющихъ продукты взаимнаго соединенія двухъ частицъ бромистаго винила напр. по схемѣ



Такіе димеры, будучи производными бутадіеновъ, въ моментъ своего образованія легко могутъ полимеризоваться либо въ тетрациклическія, либо въ гексациклическія или наконецъ въ бутадіенкаучуковыя производныя. Весьма возможно, что еще лучше будутъ соединяться между собою по даннымъ *Кондаковымъ* схемамъ, напр. ацетиленъ съ бромистымъ виниломъ сначала въ замѣщенный бутадіенъ по схемѣ



1) Учен. Зап. Имп. Юрьевск. Унив. 1901 № 2 и Journal prk. Chem. [2] 63, 126, 1901.

2) Дневникъ 2 го Менд. Създа 21—28 Декабря 1911 г. № 3 стр. 4.

а затѣмъ уже это соединеніе далѣе полимеризоваться въ бутадіенный каучукъ.

На этихъ примѣрахъ мы имѣемъ, слѣдовательно, доказательства образованія вмѣсто бутадіенныхъ углеводородовъ или продуктовъ ихъ гидратаціи только галоидопроизводныхъ ихъ. Эти соединенія какъ болѣе энергичныя и болѣе склонны къ полимеризаціи, чѣмъ сами бутадіены.

*Остромысленскій* въ вышецитированномъ сообщеніи упоминаетъ наконецъ, что бромистый виниль и бутадіенные углеводороды, какъ напр. изопренъ и бутадіенъ склонны подвергаться полимеризаціи и подѣ влияніемъ ультрафіолетовыхъ лучей и подѣ влияніемъ тихихъ электрическихъ разрядовъ. Эти способы полимеризаціи несомнѣнно надо разсматривать какъ частные случаи фотополимеризаціи и пирополимеризаціи.

Кромѣ того тотъ же изслѣдователь получилъ изъ полимера бромистаго винила названнаго имъ „каупренбромидомъ“ отнятіемъ брома неизвѣстнымъ пока способомъ бутадіенкаучукъ съ хорошими, по увѣренію автора, выходами. Нельзя не отмѣтить здѣсь того, что авторомъ не приведено данныхъ относительно того, какой изъ бутадіенкаучуковъ при этомъ имъ полученъ, а также, производилъ-ли онъ отнятіе брома отъ бромидовъ бутадіенкаучука и отъ какихъ именно изъ нихъ, или наконецъ того, какъ онъ характеризовалъ полученный изъ бромида бутадіенкаучукъ. Несмотря на отсутствіе такихъ данныхъ, авторъ считаетъ, что полимеры бромистаго винила и бромиды бутадіенкаучука (какого?) тождественны между собою или изомерны.

### Техническій нормальный бутадіенкаучукъ.

На фабрикахъ бутадіенъ тоже превращенъ различными способами въ каучукъ. Такъ товарищество красильныхъ заводовъ въ Эрбельфельдѣ<sup>1)</sup> получило привилегію на приготовленіе бутадіенкаучука нагрѣваніемъ чистаго углеводорода въ продолженіе 10 час. подѣ давленіемъ при 150° [500 ч.

1) Герм. пат. 5423 30/IX 1909; Gummi Z. 1911, 1468; Брит. пат. 15254 25/VI 1910; Gummi Z. 18261, 1910. Chem. Z. 1911 4 (R).

бутадиена и 500 ч. бензола] или въ растворѣ бензина, или просто сжиженного эфирнымъ растворомъ углекислоты углеводорода въ автоклавахъ 4 дня при 90—100° въ отсутствіи или въ присутствіи ускорителей.

### Техническій ненормальный натрій-бутадиенкаучукъ.

Мною уже выше былъ описанъ привилегированный способъ полимеризаціи дивинильныхъ углеводородовъ подъ влияніемъ различныхъ металловъ. Въ частности этотъ способъ имѣетъ примѣненіе для полученія и бутадиенкаучука. Это производится также какъ и при метилизопренѣ, изопренѣ и т. д. [стр. 48 и 76].

### Свойства нормального бутадиенкаучука и его производныя.

Каучукоподобные полимеры бутадиена также какъ и полимеры метилизопрена и изопрена извѣстны въ нѣсколькихъ видоизмѣненіяхъ, изъ которыхъ два уже болѣе или менѣе охарактеризованы. Они получены при полимеризаціи бутадиена только въ двухъ условіяхъ: при нагрѣваніи его въ отсутствіи химическихъ агентовъ и въ присутствіи ихъ, какъ напр. кислотъ уксусной и металловъ натрія, калия, кальція и другихъ.

По настоящее время мы не имѣемъ еще никакихъ опредѣленныхъ данныхъ относительно самопроизвольной полимеризаціи бутадиена — автополимеризаціи безъ нагрѣванія, въ отсутствіи и въ присутствіи свѣта (фотополимеризація).

Извѣстные теперь полимеры бутадиена имѣютъ по физическимъ свойствамъ сходство съ полимерами его гомологовъ, но больше походятъ къ полимерамъ метилизопрена чѣмъ изопрена, какъ то явствуетъ изъ изслѣдованій *Лебедева* и *Гарриса*, особливо по трудной ихъ растворимости.

Такъ одинъ изъ полимеровъ [пирополимеровъ] бутадиена совершенно не растворяется въ извѣстныхъ растворителяхъ, а другой мало растворяется въ толуолѣ, хлороформѣ, четыреххлористомъ углеродѣ, въ уксусной кислотѣ и легко растворяется въ димерѣ и мономерѣ. Полимеръ-же, полученный съ помощью уксусной кислоты, растворяется въ  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ .

Весьма вѣроятно, что болѣе растворимый пирополимеръ соответствуетъ полимеру ацидному.

Нерастворимый полимеръ оказался и съ значительно меньшей реакціонной способностью, чѣмъ болѣе растворимый.

Вслѣдствіе малой растворимости полимеры бутадіена недостаточно еще изслѣдованы. Лишь получены нѣкоторыя производныя изъ болѣе растворимаго видоизмѣненія какъ напр. нитрозиты, озониды.

#### Нитрозиты.

*Гаррисъ*<sup>1)</sup> получилъ нитрозитъ болѣе растворимой ацидной формы бутадіенкаучука въ видѣ желтаго аморфнаго тѣла, разлагающагося при 80° съ образованіемъ пѣны.

#### Озониды.

Озонидовъ бутадіенкаучука извѣстно два, одинъ изъ нихъ, вѣроятно, соответствуетъ нерастворимой формѣ каучука, а другой растворимой. Лучше изслѣдовать озонидъ второй, полученный *Лебедевымъ*<sup>2)</sup> и *Гаррисомъ*<sup>3)</sup> озонизаціей бутадіенкаучука въ растворѣ  $CCl_4$  и  $CHCl_3$  (*Гаррисъ*).

Озонидъ этотъ неочищенный полученъ *Лебедевымъ*, въ видѣ желатинозной массы, принимающей послѣ продуванія воздухомъ порошковатый видъ, не имѣющій окраски и сильно взрывающій и нерастворимый ни въ одномъ изъ растворителей. По составу своему представляетъ диозонидъ  $C_8H_{12}(O_3)_2$ . При разложеніи водой часть озонида даетъ янтарный диальдегидъ и янтарную кислоту, а часть остается въ видѣ губчатой неразлагающейся массы.

Нерастворимый полимеръ не поддается ни озонизаціи, ни превращенію въ другія соединенія. Оставшійся отъ разложенія озонида губчатый остатокъ, вѣроятно, и представляетъ это прочное видоизмѣненіе.

Диозонидъ твердый, полученный *Гаррисомъ* изъ ацидной формы въ  $CCl_4$ , трудно разлагается водой и не даетъ реакціи на перекись водорода. О его взрывчатости ничего неизвѣстно.

1) Ann. Chem. 383, 209, 1911.

2) Ж. 43, 1129, 1911.

3) Ann. Chem. 383, 208, 1911.

Другой озонидъ, полученный изъ ациднаго полимера *Гаррисомъ* озонизаціей въ хлороформенномъ растворѣ имѣетъ маслянистый видъ и сильно взрывчатыя свойства. Онъ разлагается водой и даетъ реакцію пирроловую и перекиси водорода и образуетъ альдегидъ пока неизвѣстнаго строенія.

#### Ненормальный натрій-бутадиенкаучукъ.

Этотъ видъ каучука значительно лучше и подробнѣе изслѣдованъ чѣмъ пиро- и ацидо-бутадиенполимеръ.

Такъ по изслѣдованіямъ *Гарриса*<sup>1)</sup> оказывается, что полимеризація подѣ влияніемъ натрія происходитъ и при обыкновенной температурѣ, но только медленнѣе, чѣмъ при нагрѣваніи. При этой полимеризаціи образуется побочный продуктъ терпеннаго характера, но его получается значительно меньше, чѣмъ въ другихъ случаяхъ. Этотъ видъ каучука растворяется въ эфирѣ, хлороформѣ и въ бензолѣ, однако современемъ растворимость эта теряется. Этотъ каучукъ вулканизируется и холоднымъ и нагрѣтымъ способомъ и даетъ производныя совершенно отличныя отъ другихъ видовъ бутадиенкаучука.

#### Бромидъ.

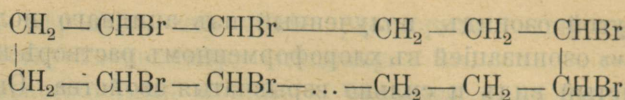
Это производное по мнѣнію *Гарриса* состоитъ изъ смѣси тетрабромида съ дибромидомъ, какъ показываетъ его составъ. Оно трудно растворяется въ сѣроуглеродѣ.

Я уже выше упомянулъ, что полимеры бромистаго винила признаются *Остромысленскимъ* тождественными или изомерными съ бромидами бутадиенкаучука(?).

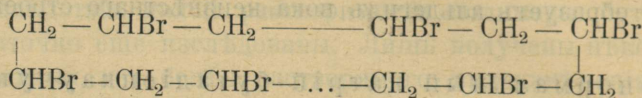
Каупренбромиды, какъ увѣряетъ этотъ авторъ, существуютъ въ трехъ видахъ  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и имѣютъ опредѣленное строеніе. Ядро этихъ бромидовъ содержитъ не меньше 12 атомовъ углерода, т. е. кратное четырехъ, какъ и въ другихъ каучукахъ и шесть атомовъ брома, при отнятіи которыхъ получается по автору бутадиенкаучукъ, содержащій три этиленовыя связи, какъ во всѣхъ каучукахъ.

*Остромысленскій* придаетъ бромистому бутадиенкаучуку такое строеніе:

1) Ann. Chem. 383, 213, 1911.

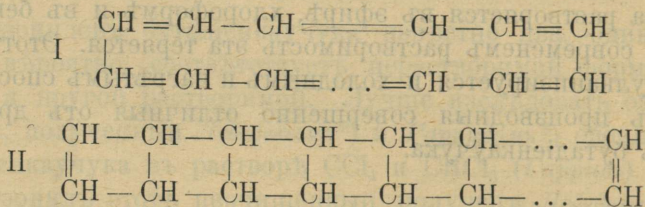


а полимеру бромистаго винила такое:



Доказательствъ въ пользу такой схемы пока имъ не дано. Каупренбромидъ какъ и бутадіенбромидъ при отнятіи бромистаго водорода даетъ непредѣльный углеводородъ, окрашенный въ коричневокрасный цвѣтъ съ составомъ  $(\text{CH})_n$ , при высокой температурѣ (около  $150^\circ$ ), онъ окрашивается въ черный цвѣтъ, становится эластичнымъ и вулканизируется.

Этому непредѣльному углеводороду авторъ придаетъ строеніе циклическое (I) или сложнотетрольное (II)



#### Нитрозитъ.

Это производное представляетъ по *Гаррису* желтой окраски продуктъ нерастворимый ни въ уксусномъ эфирѣ, ни въ ацетонѣ. Онъ начинаетъ разлагаться при  $140^\circ$ . Составъ его приближается къ  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ .

#### Озонидъ.

Значительно лучше другихъ производныхъ изслѣдованы озониды. Озонизацію натрій-бутадіенкаучука *Гаррисъ* производилъ въ хлороформенномъ растворѣ 6—7% или 12—14% озонемъ. При этомъ онъ обратилъ вниманіе, что окисленіе идетъ вдвое медленнѣе, чѣмъ съ обыкновеннымъ каучукомъ. При озонизаціи въ первомъ условіи озонидъ не выпадаетъ, а остается въ хлороформенномъ растворѣ, во-второмъ же случаѣ при болѣе значительной концентраціи озона, выпадаетъ озонидъ въ видѣ твердой бѣлой массы, съ необыкновенно взрывчатыми свойствами, такъ что

его даже фильтровать опасно. Со временемъ при сохраненіи озонида подъ эфиромъ взрывчатость его уменьшается.

Озониды получались у него не только въ твердомъ видѣ, но и въ видѣ масла.

Твердый озонидъ не растворяется ни въ хлороформѣ, ни въ уксусномъ эфирѣ, ни въ уксусной кислотѣ на холоду; въ нагрѣтой уксусной кислотѣ растворяется, но съ разложеніемъ. При разложеніи водой озонидъ даетъ реакціи перекиси водорода и слабую пирроловую. По своему составу онъ представляетъ смѣсь диозонида съ примѣсью моноозонида. Образование смѣси озонидовъ, а въ частности присутствіе моноозонида и громадную взрывчатость озонида *Гаррисъ* объясняетъ тѣмъ, что въ натровомъ бутадиенкаучукѣ находится примѣсь изомера съ сопряженной связью, такъ какъ такія соединенія даютъ моноозониды, а ихъ сильную взрывчатость *Гаррисъ* объясняетъ присутствіемъ оксиозонида (?).

Твердый озонидъ, растворенный при нагрѣваніи въ уксусной кислотѣ при вторичной продолжительной озонизаціи не образуетъ продуктовъ, дающихъ при разложеніи янтарнаго альдегида, ни другихъ продуктовъ, которыми-бы можно было его характеризовать.

Жидкій маслянистый озонидъ представляетъ тоже диозонидъ, содержащій примѣсь моноозонида. При высушиваніи онъ пріобрѣтаетъ пластыреобразную консистенцію, слабѣе взрываетъ чѣмъ твердый озонидъ, и при разложеніи даетъ реакцію перекиси водорода и почти никакой пирроловой реакціи.

#### Октадиенкаучукъ изъ октадіена.

Въ общей части изложенія, а также и при описаніи свойствъ бутадиенкаучука, мы обратили вниманіе на то, что весь каучуковый рядъ по одному изъ существующихъ въ данное время взглядовъ на строеніе каучука, долженъ представлять ни что иное, какъ одно изъ октадиенныхъ производныхъ. Простѣйшимъ представителемъ ихъ и будетъ октадиенъ 1.5, образующійся сочетаніемъ двухъ частицъ бутадіена. Гомологи октадіена по этой гипотезѣ должны образоваться сочетаніемъ двухъ частицъ гомологовъ бутадіена.

Если-бы факты согласовались съ такими теоретическими представлениями, то какъ полимеры бутадіена и октадіена, такъ и производныя продуктовъ ихъ деполимеризаціи должны-бы быть между собою тождественны и отвѣчать производнымъ самаго октадіена. На самомъ-же дѣлѣ оказывается, что этого нѣтъ, какъ показываютъ нижеприведенные факты.

#### Октадіенъ.

Угледородъ октадіенъ, долженствующій образоваться сочетаніемъ двухъ частицъ бутадіена въ настоящее время извѣстенъ. Этотъ угледородъ пока не полученъ изъ бутадіена, а приготовленъ совершенно другимъ путемъ. Впервые онъ былъ полученъ *Вильшtedтеромъ*<sup>1)</sup> изъ продуктовъ полного метилированія по *Гофману* N-метилгранатонина. При этомъ происходитъ разверзаніе [„des-“] діагональной связи при атомѣ азота съ образованіемъ des-диметилгранатонина, при дальнѣйшемъ отщепленіи триметиламина и воды, дающаго  $\alpha$ -циклоктадіенъ 1.5.

Полученный угледородъ, оказавшійся по послѣдующимъ изслѣдованіямъ *Вильшtedтера* и *Гарриса* смѣсью, содержащей 80% октадіена и 20% бициклооктадіена, одаренъ замѣчательной способностью полимеризоваться при различныхъ условіяхъ въ разные полимеры, какъ то было установлено сначала изслѣдованіями *Вильшtedтера*, а потомъ *Гарриса*<sup>2)</sup>.

Такъ онъ при обыкновенной температурѣ въ три дня (*Вильшtedтеръ*) или въ 4—5 дней (*Гаррисъ*) заполимеризовывается главнымъ образомъ въ кристаллическій димеръ съ незначительной примѣсью полимера.

При незначительномъ нагрѣваніи напр. до 60° полимеризація происходитъ моментально со взрывомъ<sup>3)</sup> и съ образованіемъ трехъ продуктовъ: а) малаго количества кристаллическаго димера, б) высокополимеризованнаго растворимаго въ ксилолѣ продукта съ зернистымъ строеніемъ и

1) Berl. Ber. 38, 1975, 1905; 40, 957, 1907; 41, 1480, 1908; 43, 1176, 1910, 44, 3423, 1911.

2) Berl. Ber. 41, 671, 1908.

3) Взрывы, происходящіе подъ конецъ перегонки бутадіенныхъ угледородовъ, быть можетъ, представляютъ явленіе той же категоріи.

в) наконецъ нерастворимаго ни въ ксилолѣ, ни въ четыреххлористомъ углеродѣ, содержащаго кислородъ продукта.

При полимеризаціи въ присутствіи фтористаго бора, соляной кислоты и фосфорнаго ангидрида, *Гаррисъ* получалъ три продукта: а) кристаллическій димеръ, б) растворимый въ эфирѣ, выдѣляющійся въ видѣ зеренъ полимеръ, разлагающійся при 115—120° и в) третій полимеръ нерастворимый въ эфирѣ, быть можетъ, тоже содержащій кислородъ(?).

При нагрѣваніи циклооктадіена съ фтористымъ боромъ до 70—80° происходитъ моментальная полимеризація въ тѣ самые продукты, которые образуются при нагрѣваніи самаго циклооктадіена.

Параллельное изученіе свойствъ вышеперечисленныхъ продуктовъ полимеризаціи октадіенкаучука и бутадіенкаучука, а также и самаго октадіена по отношенію къ озону дало слѣдующіе результаты.

#### Октадіенозонидъ.

Это соединеніе имѣетъ важное значеніе для выясненія строенія всѣхъ гомологовъ каучука, для характеристики самаго углеводорода, а также для уясненія механизма деполимеризаціи подѣ влияніемъ озона всѣхъ полимеровъ бутадіеннаго ряда. При тождествѣ строенія октадіена и звена бутадіенкаучука долженъ при озонизаціи ихъ образоваться озонидъ, соотвѣтствующій самому октадіену. Отношеніе октадіена къ озониду изслѣдовано было *Гаррисомъ*<sup>1)</sup>.

Полученный при этомъ діозонидъ въ видѣ твердаго взрывчататаго тѣла, не растворяется въ водѣ, трудно разлагается ею на янтарный діальдегидъ и не даетъ реакціи перекиси водорода.

Слѣдовательно здѣсь образуется тотъ самый діозонидъ, который недавно былъ полученъ *Лебедевымъ* озонизаціей растворимой формы бутадіенкаучука. *Гаррисъ*, вѣроятно, имѣлъ тоже соединеніе при озонизаціи ацидной формы бутадіенкаучука въ растворѣ четыреххлористаго углерода, хотя о взрывчатыхъ свойствахъ этого видоизмѣненія каучука мы пока данныхъ не имѣемъ.

Такимъ образомъ надо признать, что строеніе бутадіен-

1) Berl. Ber. 41, 671, 1907.

каучука и механизмъ его деполимеризаціи въ октадіенныя производныя можно считать въ общихъ чертахъ доказаннымъ.

Другой озонидъ, полученный *Лебедевымъ* и *Гаррисомъ* въ маслянистомъ или желатинозномъ видѣ, представляетъ собою или особый озонидъ, или смѣсь діозонида съ моноозонидомъ, который, какъ извѣстно, имѣетъ сиропообразную консистенцію, или смѣсь діозонида съ монооксиозонидомъ.

#### Октадіенкаучукъ.

Изъ вышеописаннаго мы знаемъ, что полимеры октадіена получены были *Вильштеттеромъ* и *Гаррисомъ*. Они тоже состоятъ изъ двухъ видоизмѣненій, какъ и бутадіенкаучукъ, но вопреки ожиданіямъ они по строенію своему несомнѣнно отличны другъ отъ друга.

Одинъ изъ полимеровъ октадіена растворяется въ кислотѣ и въ эфирѣ (*Гаррисъ*), нерастворимъ въ другихъ растворителяхъ и имѣетъ зернистокристаллическій видъ, другой и въ этихъ растворителяхъ нерастворимъ, а третій полимеръ растворяется въ димерѣ, осаждается эфиромъ въ видѣ хлопьевъ, которые при очищеніи принимаютъ зернистый видъ. Разлагается при нагреваніи въ капиллярной трубкѣ при  $115^{\circ}$ — $120^{\circ}$ .

#### Озониды.

При озонизаціи въ растворѣ четырехлористаго углеорода желатинознаго растворимаго полимера *Гаррисъ* получалъ изъ него желатинозный озонидъ; слѣдовательно въ совершенно другомъ видѣ, чѣмъ октадіенозонидъ.

Въ отличіе отъ того озонида онъ очень трудно разлагается водой на діальдегидъ янтарной кислоты. Поэтому весьма возможно, что озонидъ этотъ соотвѣтствуетъ вышеописанному жидкому озониду.

Наконецъ третій нерастворимый полимеръ не подвергается ни озонизаціи, ни деполимеризаціи. Факты эти стоятъ въ противорѣчій съ взглядами *Гарриса* на строеніе каучука и его гомологовъ.

#### Бутадіендимеры.

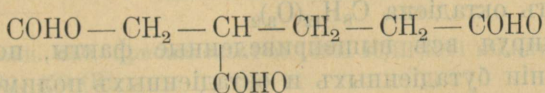
При полимеризаціи бутадіена, какъ при вышерассмотрѣнныхъ его гомологахъ, вмѣстѣ съ полимерами образуются,

какъ было уже выше упомянуто, и побочные продукты-димеры, сначала полученные *Лебедевымъ*, а потомъ и *Гаррисомъ*.

Димеръ этотъ по *Лебедеву*<sup>1)</sup> при 760 мм. кипитъ 129,5—130,5 по *Гаррису*<sup>2)</sup> при 36° подъ давлѣнiемъ 23 мм. и представляетъ легко измѣняющуюся жидкость съ горчичнымъ запахомъ.

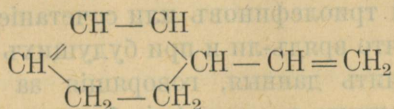
При гидрогенизации этотъ углеводородъ даетъ этилциклогексанъ *Сабатье-Сендерена*<sup>3)</sup> и *Курсанова*<sup>4)</sup>, а при бромировании тетрабромидъ т. п. 69,5—70,5.

При окисленiи марганцевокалиевой солью даетъ β-карбоксниадипиновую кислоту съ т. п. 116—118°.



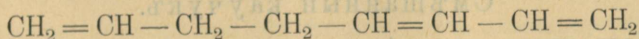
Этотъ же димеръ изслѣдовали по отношенiю къ озону, въ растворѣ хлороформа и четыреххлористаго углерода, *Лебедевъ* и *Гаррисъ* и пришли къ разнымъ выводамъ. Озонидъ *Лебедева* былъ желатинозный, а *Гарриса* бѣлый твердый трудно растворимый и слабо взрывающiй. При разложенiи водой оба изслѣдователя получили альдегидъ, но неизвѣстнаго состава и строенiя.

На основанiи этихъ данныхъ *Лебедевъ* димеру этому придаетъ строенiе:



а *Гаррисъ* считаетъ этотъ димеръ неоднороднымъ.

Врядъ-ли можетъ быть сомнѣнiе въ томъ, что этотъ димеръ образуется на счетъ одного изъ промежуточныхъ углеводородовъ съ открытой цѣпью и съ тремя двойными связями, какъ напр.



1) Ж. 42, 958, 1910; 43, 1124, 1911.

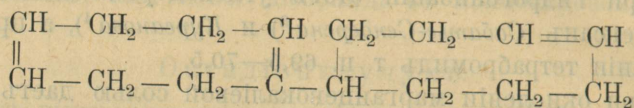
2) Ann. Chem. 383, 209, 1911.

3) C. R. 132, 566, 1901.

4) Berl. Ber. 32, 2979, 1899; 34, 2035, 1901.

## Октадіендимеры.

Дициклооктадіенъ былъ полученъ и *Вильштеттеромъ*<sup>1)</sup> и *Гаррисомъ*<sup>2)</sup> въ кристаллическомъ видѣ. Строеніе его вопреки утверженію *Лебедева* было выведено *Гаррисомъ* на основаніи изслѣдованія продуктовъ его окисленія озонномъ такое:



При озонизаціи его былъ полученъ перозонидъ  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}(\text{O}_3)_3$  и діозонидъ октадіена  $\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{O}_3)_2$ .

Суммируя всѣ вышеприведенные факты, полученные при изученіи бутадіенныхъ и октадіенныхъ полимеровъ, мы приходимъ къ выводу, что эти соединенія вопреки ожиданію различны другъ отъ друга, такъ какъ они не подвергаются полной деполимеризаціи въ циклооктадіенъ.

Съ другой стороны и димеры между собою неодинаковы, такъ какъ димеръ бутадіена по своему строенію ничего общаго не имѣетъ съ отдѣльными звеньями дициклооктадіена. А это указываетъ въ свой чередъ, что механизмъ полимеризаціи образующагося изъ двухъ частицъ бутадіена въ моментъ реакціи полимера иной чѣмъ какой принимаетъ *Гаррисъ*.

Вѣроятно, что эти полимеры образуются дальнѣйшей полимеризаціей триолефиновъ или сочетаніемъ ихъ съ октадіенами. Такъ что врядъ-ли и при будущихъ изслѣдованіяхъ придется получить данныя, говоряція за ихъ тождество.

Чтобы закончить разсмотрѣніе ближайшихъ гомологовъ бутадіенныхъ углеводородовъ бутадіена, метилбутадіена и диметилбутадіена, мнѣ остается еще остановить вниманіе читателя на одномъ техническомъ продуктѣ, представляющемъ смѣшанный полимеръ всѣхъ упомянутыхъ углеводородовъ.

## Смѣшанный каучукъ.

Подъ этимъ названіемъ я подразумѣваю синтетическій каучукъ, получаемый изъ смѣси бутадіена, изопрена и ме-

1) Berl. Ber. 38, 1975, 1905; 40, 975, 1907.

2) Berl. Ber. 41, 671, 1908.

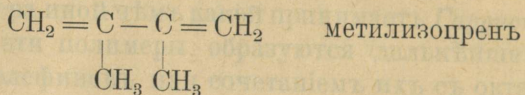
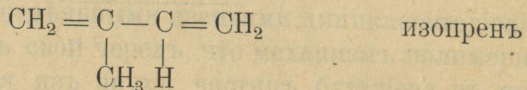
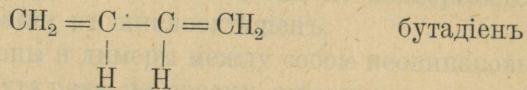
тилизопрена. Такой каучукъ былъ полученъ товариществомъ красильной фабрики въ Эрбельфельдъ и патентованъ пока во Франціи 1) дополнительно къ патентамъ франц. 418544, 419316, 422955. Сущность этого патента состоитъ въ томъ, что смѣси дивинила, изопрена и метилизопрена въ присутствіи или въ отсутствіи ускорителей полимеризуются въ каучукоподобное вещество, совершенно такъ, какъ и чистые углеводороды; полученный продуктъ обладаетъ по словамъ предпринимателя преимуществомъ передъ чистыми продуктами, получающимися въ отдѣльности изъ каждаго изъ упомянутыхъ углеводородовъ.

1) Франц. пат. прибавленіе I-ое 13931 10/III 1911 къ патенту 419316; Chem. Z. 1911, 450 (R).

## Глава IV.

## Аналоги каучука.

Въ предшествующемъ изложеніи мы разобрали случаи полимеризаціи такихъ бутадиенныхъ углеводовъ, у которыхъ радикалы находятся при среднихъ углеродныхъ атомахъ, какъ напр.

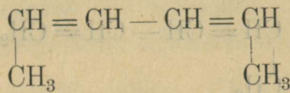


и установили, что высказанное *Кондаковымъ* предположеніе, что „самъ дивиниль [бутадиень], затѣмъ и различныя другія замѣщенные производныя этого углеводорода, будутъ давать такіе же полимеры“ [стр. 8], какъ изопрень и метилизопрень вполне подтвердилось относительно бутадиена.

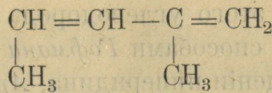
Мало того, изъ дальнѣйшаго изложенія мы увидимъ, что и вторая половина этого положенія также оправдывается извѣстными фактами.

На основаніи этого положенія слѣдовало, что всѣ углеводороды бутадиеннаго ряда, какіе бы въ нихъ не находились замѣщающія группы и въ какомъ бы они не были отношеніи другъ къ другу въ бутадиенѣ, должны при подходящихъ условіяхъ полимеризоваться въ каучуки. Не всѣ однако изслѣдователи смотрѣли такъ на этотъ вопросъ.

Такъ по представлѣніямъ напр. Вебера<sup>1)</sup>, высказаннымъ имъ по поводу изслѣдованій Кондакова, выходило напротивъ того, что углеводороды ряда бутадиена съ инымъ расположеніемъ радикаловъ чѣмъ въ изопренѣ и въ метилизопренѣ не будутъ полимеризоваться въ каучуки, какъ напр. углеводороды Любарскаго



и Гарриса



Но послѣдующія изслѣдованія не оправдали однако ожиданій Вебера, доказательства чему будутъ приведены ниже.

При разсмотрѣннн углеводородовъ, составляющихъ вторую группу производныхъ бутадиена, я буду придерживаться слѣдующаго порядка.

На первомъ планѣ будутъ описаны углеводороды, содержащiе различные радикалы въ  $\alpha$ -положеніи въ бутадиенѣ. Здѣсь кромѣ  $\alpha$ -замѣщенныхъ бутадиеновъ я разсмотрю весьма близко стоящій къ нимъ метиленбутадиенъ или иначе циклопентадиенъ.

Во-вторыхъ въ этой же главѣ будутъ разобраны и двузамѣщенные бутадиены, содержащiе два одинаковыхъ или разныхъ радикала въ  $\alpha$ - $\delta$  и въ  $\alpha$ - $\alpha$  положеніи.

Въ-третьихъ здѣсь же будутъ описаны бутадиены, содержащiе три радикала въ  $\alpha$ - $\alpha$  и  $\delta$ , въ  $\alpha\alpha$  и  $\gamma$ , въ  $\alpha\alpha$  и  $\beta$  или въ иномъ сходномъ съ ними сочетаніи.

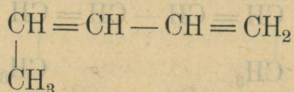
Въ-четвертыхъ будутъ разбираться бутадиены, у которыхъ находятся четыре или больше радикаловъ въ различномъ положеніи въ бутадиенѣ какъ напр.  $\alpha\alpha$   $\delta\delta$  тетраметилбутадиенъ и т. п.

Хотя многіе изъ углеводородовъ съ такимъ строеніемъ и извѣстны, но лишь только немногіе изъ нихъ превращены въ каучукоподобные полимеры. Поэтому объемъ этой главы придется сѣзуть, разсмотрѣвъ только такіе углеводороды, которые наиболѣе изслѣдованы и такіе, изъ которыхъ полу-

1) Gummi Z. 17 Jahr., 374, 1903.

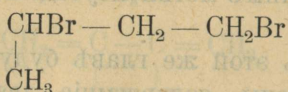
чены полимеры. Придется также считаться съ тѣмъ фактомъ, что полимеры эти пока весьма и весьма мало изучены, такъ что для будущихъ изслѣдованій имѣется тутъ обильный матеріалъ.

α-изопрень  
[α-метилбутадиень, пиперилень]

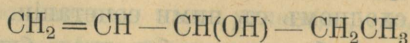


Для полученія этого углеводорода въ настоящее время можно пользоваться способами *Гофмана* <sup>1)</sup> *Шоттена* <sup>2)</sup>, основанными на превращеніи пиперидина, *Армстронга Миллера* <sup>3)</sup>, *Броке* <sup>4)</sup>, основанными на утилизаціи газообразныхъ продуктовъ сухой перегонки углей и синтетическими методами, основанными или на отнятїи галоидоводородныхъ кислотъ отъ галоидангидридовъ гликолей и непредѣльныхъ спиртовъ, или на отнятїи воды отъ самихъ гликоловъ и отъ непредѣльныхъ спиртовъ.

Къ этимъ послѣднимъ методамъ полученія пиперилена относится разработанный въ лабораторіи Фаворскаго *Вознесенскимъ* <sup>5)</sup> методъ превращенія бромангидрида 2.4-пентандіола



и *Рейфа* <sup>6)</sup> основанный на отнятїи воды отъ непредѣльныхъ спиртовъ, синтезированныхъ имъ методомъ *Гриньяра* изъ акролеина и магній — алкиловъ, какъ напр.



Этими методами теперь пользуются даже въ технику для полученія другихъ бутадиенныхъ углеводородовъ.

Кромѣ вышеперечисленныхъ лабораторныхъ способовъ полученія пиперилена существуютъ еще техническіе, какъ

1) Berl. Ber. 14, 668, 1881.

2) Berl. Ber. 15, 424, 1882.

3) Journal Chem. Soc. 49, 74, 1886.

4) C. R. 114, 602, 1892.

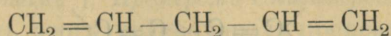
5) Ж. 35, 1112, 1903; 36, 532, 1904.

6) Berl. Ber. 41, 2743, 1908; Cbl. 1904, II, 183.

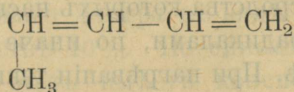
напр. методъ *Гейнмана*, основанный на превращеніи леволиновой кислоты черезъ тиофеновыя производныя въ пиперилень.

При этомъ методѣ долженъ бы былъ получаться  $\beta$ -метилбутадиень или изопренъ, какъ предполагалъ и ожидалъ первоначально этотъ изслѣдователь, на самомъ же дѣлѣ оказалось, что образуется его изомеръ  $\alpha$ -метилбутадиень.

До 1901 года пиперилень принимался за дивинилметанъ.



Но такое мнѣніе было опровергнуто отчасти уже изслѣдованіями *Ладенбурга*<sup>1)</sup>, но главнымъ образомъ *Тиле*<sup>2)</sup>, который доказалъ, что пиперилень есть  $\alpha$ -метилбутадиень



О способности этого углеводорода подвергаться полимеризаціи въ каучукоподобный полимеръ до самаго послѣдняго времени не было извѣстно, несмотря на то, что склонность его измѣняться въ этомъ направленіи была указана уже давно *Беркенгеймомъ*<sup>3)</sup>.

Такъ онъ получалъ при нагрѣваніи пиперилена до 250° различные полимеры, а при обработкахъ его сѣрной кислотой вещество съ т. к. 170—180°. Однако этотъ изслѣдователь каучукоподобнаго полимера пиперилена не выдѣлилъ.

Впервые *Тиле*<sup>4)</sup> обратилъ вниманіе, что пиперилень при сохраненіи нѣсколько мѣсяцевъ въ темнотѣ въ главной своей массѣ не измѣняетъ своей точки кипѣнія и оставляетъ минимальное количество неперегоняющагося каучукоподобнаго вещества, „nur eine minimale Menge einer gummiartigen Substanz, wahrscheinlich, ein Polymerisationsprodukt.“ Лабораторныя изысканія дальше этого случая не пошли, тогда какъ техническая практика дала намъ  $\alpha$ -изомеръ природнаго изопренкаучука или  $\beta$ -каучука.

1) Berl. Ber. 16, 2059, 1883.

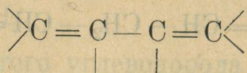
2) Ann. Chem. 319, 226, 1901.

3) Ж. 27, II, 183, 1895.

4) loc. cit.

Технической  $\alpha$ -изопренкаучукъ.

Для получения изъ  $\alpha$ -изопрена или пиперилена каучукоподобнаго полимера въ технику пользуются способомъ, основаннымъ на полимеризации тѣхъ углеводородовъ, которые представляютъ производныя бутадіена, разсматриваемыя въ въ настоящей главѣ и имѣющія общее строеніе такое:



Напр. привилегія красильной фабрики въ Эльберфельдѣ<sup>1)</sup>, взятая для этой цѣли, основана на превращеніи тѣхъ бутадіеновъ, средства которыхъ насыщены частью водородомъ, а частью радикалами, но иначе чѣмъ въ изопренѣ и въ метилизопренѣ. При нагреваніи такихъ углеводородовъ въ отсутствіи или въ присутствіи растворителей, а также ускорителей они полимеризуются въ аналоги и гомологи каучука.

Для этого 1000 ч.  $\alpha$ -метилбутадіена нагреваются въ автоклавахъ 24 часа при 150°. Продукты реакціи прежде всего отдѣляются отъ остающагося углеводорода, затѣмъ перегонкой паромъ отъ терпённыхъ углеводородовъ. Послѣ этихъ обработокъ полученный остатокъ представляетъ бѣлую эластическую массу — изомеръ природнаго паракаучука.

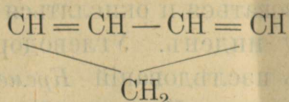
Если смѣсь, состоящую изъ 500 ч.  $\alpha$ -метилизопрена и 500 ч. эритрендеривата, обрабатывать по вышеуказанному рецепту, то получается сходная съ каучукомъ масса.

Хотя такимъ образомъ изомеръ природнаго каучука несомнѣнно и полученъ, но тѣмъ не менѣе никакихъ данныхъ для характеристики этого вида каучука, ни его производныхъ мы до сего времени пока совершенно не имѣемъ.

Весьма близко примыкаетъ къ разсмотрѣнному  $\alpha$ -изопрену углеводородъ, содержащій тоже остатокъ бутадіена, но конечные углеродные атомы котораго связаны съ метиленовымъ остаткомъ. Онъ извѣстенъ подъ названіемъ циклопентадіена.

1) Герм. пат. 235686 28/XII 1909 [19/VI 1911]; Chem. Z. 1911, 380 (R); Gummi Z. 26, 1751, 1911.

## Циклопентадиенъ [пропентиленъ]

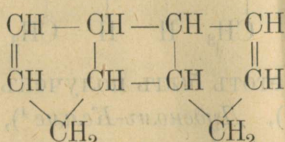


Этотъ углеводородъ былъ впервые выдѣленъ изъ легко кипящихъ продуктовъ сухой перегонки каменнаго угля или изъ продуктовъ разложенія сырого фенола *Ставелемъ, Роско*<sup>1)</sup>, *Этаромъ-Ламбертомъ*<sup>2)</sup>, *Кремеромъ-Спилькеромъ*<sup>3)</sup> и другими.

Способность этого углеводорода превращаться въ полимеръ и димеръ была уже отмѣчена первыми же изслѣдователями его.

Такъ впервые полимеръ циклопентадиена былъ полученъ *Роско*, а впослѣдствіи *Кремеромъ-Спилькеромъ* при нагрѣваніи кристаллическаго димера въ видѣ неперегоняющагося остатка въ количествѣ 10<sup>0</sup>%. По описанію этихъ изслѣдователей полимеръ этотъ имѣетъ консистенцію сала и по эмпирическому составу отвѣчаетъ мономеру и димеру. Другихъ данныхъ, на сколько мнѣ извѣстно, объ этомъ полимерѣ въ литературѣ нѣтъ.

## Димеръ циклопентадиена



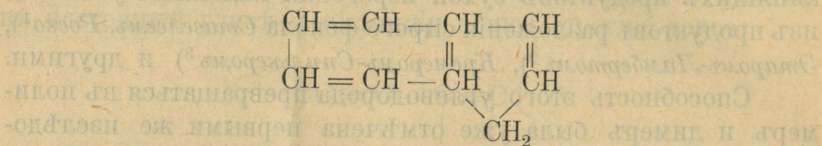
Образованіе димера изъ циклопентадиена впервые наблюдалъ *Ставелей*. Онъ выдѣляется при сохраненіи углеводорода въ видѣ звѣздообразныхъ кристаллическихъ агрегатовъ и имѣетъ характеръ трициклическаго углеводорода. При перегонкѣ этотъ димеръ разлагается обратно на мономеръ и вышеописанный полимеръ. Строеніе этого углеводорода, а также нѣкоторыя его производныя были изслѣдованы *Кремеромъ-Спилькеромъ*, *Виландомъ* и *Штаудингеромъ*. Этотъ углеводородъ, бывшій въ рукахъ многихъ изслѣдователей, все же остается мало изученнымъ.

1) Ann. Chem. 232, 348, 1886.

2) C. R. 112, 945, 1891.

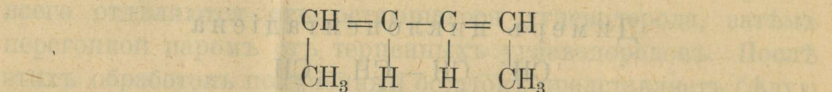
3) Berl. Ber. 29, 553, 1896.

По своему характеру, особенно по своей легкой способности полимеризоваться и окисляться онъ весьма близокъ къ циклопентадиену индену. Углеводородъ этотъ имѣеть, какъ извѣстно изъ изслѣдованій *Кремера-Спилъкера*, *Деншитедта-Аренса*, *Перкина*, *Геннари*, *Канонникова*, *Киппинга-Галла*, *Вегера-Бильмана* и другихъ, такое строеніе:



т. е. строеніе какъ бы замѣщенного циклопентадиена. Но такъ какъ полимеры этого углеводорода представляютъ собственно димеры-труксены, совершенно соотвѣтствующіе димерамъ циклопентадиена, и относящіеся къ производнымъ тетрального циклическаго ряда, то разборъ ихъ прямой связи съ бутадиенами не имѣеть и не входитъ въ рамки настоящаго изложенія.

*α-δ-диметилбутадиенъ* [бипропениль].



Углеводородъ этотъ былъ полученъ *Гринеромъ*<sup>1)</sup>, *Фаворскимъ*<sup>2)</sup>, *Шрамомъ*<sup>3)</sup>, *Дуденомъ-Кемме*<sup>4)</sup>, *Рейфомъ*<sup>5)</sup>, но ни однимъ изъ этихъ изслѣдователей не приводится данныхъ о его склонности полимеризоваться. Вообще объ этомъ углеводородѣ, представляющемъ изомеръ выперазмотрѣннаго метилизопрена мало что извѣстно, несмотря на то, что получать его изъ акролеина, какъ показалъ *Рейфъ*, весьма не трудно.

Я считалъ необходимымъ отмѣтить этотъ фактъ потому, что изслѣдователи, примѣнявшіе для получения его

1) Bull. Chim. 50, 513, 1888; 51, 83, 1889. Ann. Chim. phys. [6] 26, 338, 1892.

2) Journal prk. Chem. [2], 44, 216, 1891.

3) Berl. Ber. 30, 638, 1897.

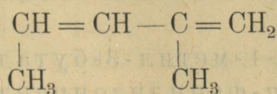
4) Berl. Ber. 35, 1338, 1902.

5) Berl. Ber. 41, 2744, 1908.

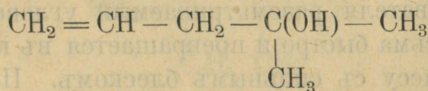
спиртовую щелочь при высокой температурѣ, не наблюдали его полимеровъ, такъ легко образующихся изъ его изомера метилизопрена или  $\beta\gamma$ -диметилбутадиена. Это обстоятельство имѣетъ теоретическій интересъ для выясненія механизма полимеризаціи бутадиенныхъ углеводородовъ и зависимость его отъ ихъ строенія.

$\alpha$ - $\gamma$ -диметилбутадиенъ (?)

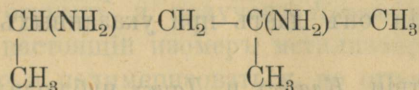
[метилпентадиенъ,  $\alpha$ -метилизопренъ]



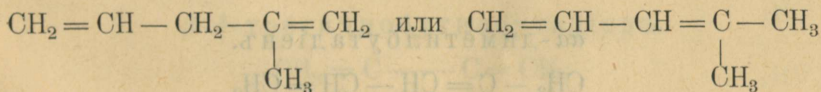
Этотъ углеводородъ, изомерный съ только что описаннымъ, также какъ и тотъ весьма мало изслѣдованъ. Способы полученія его указаны *Любарскимъ*<sup>1)</sup> и *Гаррисомъ-Адамчанцемъ*<sup>2)</sup>. Первый изъ изслѣдователей приготавливалъ его изъ аллилдиметилкарбинола



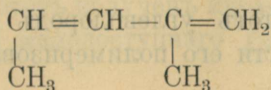
а послѣдніе два изъ диметилдіаминопентана.



Основываясь на строеніи исходныхъ соединенийъ, эти два углеводорода должны быть по строенію различны. Такъ углеводородъ *Любарскаго* долженъ имѣть строеніе:



а второй, какъ предполагалъ *Гаррисъ*

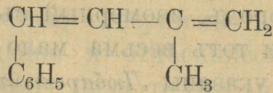


1) Journal prk. Chem. [2] 62, 567, 1900.

2) Berl. Ber. 34, 301, 1901.

По всей вѣроятности вопреки мнѣнію *Гарриса* эти углеводороды относятся къ группѣ пентадиенныхъ производныхъ съ изолированными двойными связями, а не къ бутадіеновымъ. Этотъ выводъ напрашивается самъ собой, если принять во вниманіе, что углеводородъ, содержащій смѣшанные радикалы жирные и ароматическіе и имѣющій какъ разъ соотвѣтствующее разсматриваемому углеводороду строеніе, весьма легко полимеризуется. Относительно же углеводородовъ *Любарскаго* и *Гарриса* никакихъ данныхъ о ихъ склонности полимеризоваться не было и нѣтъ въ литературѣ.

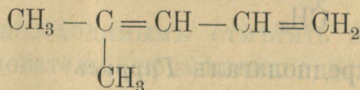
Фениль-1-метил-3-бутадіенъ 1.3  
[ $\alpha$ -фенилизопренъ]



Углеводородъ этотъ уже давно полученъ *Гриньяромъ*<sup>1)</sup> въ видѣ кристаллическаго тѣла съ т. п. 27°. По описанію этого изслѣдователя разсматриваемый углеводородъ полимеризуется весьма быстро и превращается въ коллоидальную безцвѣтную массу съ сильнымъ блескомъ. При нагрѣваніи подъ обыкновеннымъ давленіемъ этотъ продуктъ легко деполімеризуется. Что это за полимеръ и какой продуктъ деполімеризаціи онъ даетъ при указанныхъ условіяхъ неизвѣстно.

Впослѣдствіи *Клагесъ* и *Лаукъ* наблюдали<sup>2)</sup>, что тотъ же фенилизопренъ при продолжительномъ храненіи превращается въ каучукоподобное тѣло, неспособное однако вулканизироваться, но повидимому дающее тиоозонидъ.

$\alpha\alpha$ -диметилбутадіенъ.



Получившій этотъ углеводородъ *Зайцевъ*<sup>3)</sup> никакихъ данныхъ о склонности его полимеризоваться не приводитъ.

1) Ann. Chim. phys. [7] 24, 486, 1901.

2) Z. ang. Chem. 24, 1506, 1911.

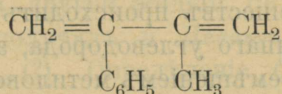
3) Ann. Chem. 185, 157, 1877.

Въ настоящее время этотъ пробѣль пополненъ и углеводородъ этотъ служитъ для техническаго получения диметилбутадиен-каучука.

Я уже выше описалъ сущность привилегіи товарищества красильныхъ заводовъ въ Эрбельфельдѣ. По этой привилегіи разсматриваемый *aa*-диметилбутадиенъ превращается въ каучукъ такъ: 200 ч. *aa*-диметилбутадиена нагрѣваются въ автоклавахъ 12 часовъ при 200°. Продукты реакціи отгоняются сначала водяными парами, а потомъ въ разрѣженномъ пространствѣ, пока не будутъ удалены всѣ побочные продукты. Въ остаткѣ послѣ этого получается каучукоподобная масса. Для ускоренія процесса прибавляютъ 5 частей муравьиной кислоты.

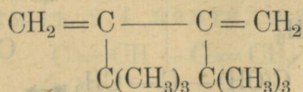
Какихъ-либо болѣе подробныхъ данныхъ о физическихъ и химическихъ свойствахъ этого полимера въ литературѣ, на сколько мнѣ извѣстно, пока не имѣется.

#### $\beta$ -фенилизопрень



Изомеръ вышеразсмотрѣннаго углеводорода  $\alpha$ -фенилизопрена представляетъ  $\beta$ -фенилизопрень. Этотъ интересный углеводородъ открытъ и полученъ *Курто*<sup>1)</sup>. Онъ представляетъ собою настоящій изомеръ метилизопрена и долженъ бы былъ легко и полимеризоваться, но относительно такой его способности никакихъ данныхъ нѣтъ. Кстати будетъ упомянуть здѣсь же еще объ одномъ углеводородѣ, полученномъ мною и имѣющемъ, вѣроятно, такое строеніе: —

#### $\beta$ - $\delta$ -третичнобутилбутадиенъ.



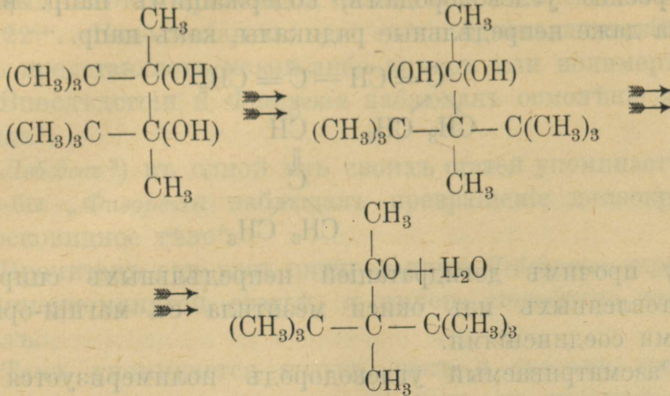
Углеводородъ этотъ полученъ мною отщепленіемъ двухъ частицъ воды изъ малодоступнаго гликола пинаконпинаколина.

Пинаконпинаколиныъ полученъ былъ мною, какъ побоч-

1) Bull. soc. chim. [3], 35 988, 1906.



II.



У *Кутюрье* эта реакція протекаетъ въ нѣсколько иномъ видѣ съ образованіемъ пинаколина и пинаколиноваго спирта, дающаго тетраметилэтиленъ.

Бутадиенный углеводородъ даетъ при бромированіи два продукта: одинъ кристаллическій въ видѣ отлично образованныхъ призмъ, а другой жидкій съ рѣзкимъ запахомъ. Жидкій бромюръ получалъ и *Делакръ* при бромированіи углеводорода  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  (?). Определеніе брома въ твердомъ продуктѣ дало слѣдующее:

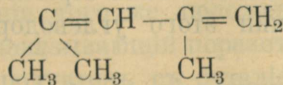
0,1545 грам. вещ. содержитъ брома  $0,0805 = 52,1\%$

Вычисляется для  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Br}_2$  . . . . . =  $49,05\%$

Избытокъ брома вѣроятно зависитъ отъ примѣсей нѣкоторыхъ количествъ тетрабромида.

Сравнительно больше данныхъ мы имѣемъ о полимеризаціи бутадиенныхъ углеводородовъ, содержащихъ еще больше замѣщающихъ группъ чѣмъ вышеописанные. Къ числу ихъ относятся слѣдующіе:

аау-триметилбутадиенъ 1.3  
[диметиль 2.4 пентадиенъ 2.4]



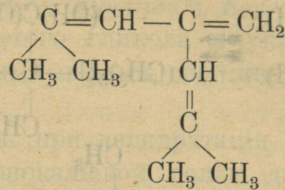
Этотъ углеводородъ былъ полученъ *Гриньяромъ*<sup>1)</sup>, *Фелленбергомъ*<sup>2)</sup>, *Курто*<sup>3)</sup> подобно другимъ съ нимъ сходнымъ

1) Ann. Chim. phys. [7] 24, 477, 1901.

2) Berl. Ber. 37, 3578, 1904.

3) Bull. (3) 35, 986, 1906.

по строенію углеводородамъ, содержащимъ напр. вмѣсто метила даже непредѣльные радикалы, какъ напр.

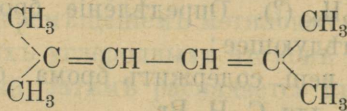


между прочимъ дегидратацией непредѣльныхъ спиртовъ, приготовленныхъ изъ окиси мезитила съ магнией-органическими соединеніями.

Разсматриваемый углеводородъ полимеризуется при обработкѣ его пятью частями 80% сѣрной кислоты въ жидкій димеръ съ камфорнымъ запахомъ.

Даетъ-ли самъ углеводородъ или его димеръ дальнѣйшіе, болѣе полимеризованные продукты, мы не знаемъ.

*aa. dd*-тетраметилбутадиенъ  
[дизокротиль].



Углеводородъ этотъ впервые былъ полученъ *Пржибытекъ*<sup>1)</sup>, а впоследствии и *Фаворскимъ*<sup>2)</sup> изъ бромистаго изокротила при обработкѣ его натріемъ, а также изомеризаціей диизобутилена.

Углеводородъ этотъ недостаточно очищенный имѣеть т. к. 125—130°, т. п. +4°—+5° (*Пржибытекъ*) а болѣе чистый т. к. 134—135°, т. п. +7° (*Фаворскій*). О склонности этого углеводорода подвергаться полимеризаціи имѣются лишь неопредѣленные указанія. Такъ *Пржибытекъ* выдѣлялъ изъ продуктовъ перегонки этого углеводорода густую „смолоподобную массу“.

Съ другой стороны имъ же было отмѣчено, что „при сохраненіи въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ изъ углеводо-

1) Ж. 20, 506, 1888; Диссертація „Объ органическихъ двуокисяхъ“. СПб. 1887, стр. 43.

2) Journal prk. Chem [2] 44, 228, 1891.

рода выдѣляются кристаллы, плавящіеся въ предѣлахъ  $+12^{\circ}$  до  $+22^{\circ}$ . Надо полагать, что этотъ кристаллическій продуктъ представляетъ какой-либо димеръ или полимеръ.

Впослѣдствіи и *Фаворскій* наблюдалъ осмольніе диизокротила<sup>1)</sup>.

*Лебедевъ*<sup>2)</sup> въ одной изъ своихъ статей упоминаетъ, что будто-бы „*Фаворскій* наблюдалъ превращеніе диизокротила въ восковидное тѣло“.

Прочитавъ еще разъ цитированную *Лебедевымъ* страницу въ вышеупомянутой статьѣ, я ничего подобнаго тамъ не нашель.

Тамъ упоминается только, какъ я сказалъ выше, о томъ, что углеводородъ диизокротиль въ главной своей массѣ кипитъ при  $132-136^{\circ}$  „ausser einem geringen harzigen Rückstand“.

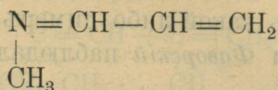
Описаніемъ этихъ примѣровъ я и закончу настоящую главу. Я могъ бы еще увеличить ея объемъ приведеніемъ другихъ бутадіенныхъ углеводородовъ съ различными другими замѣщающими группами подобнымъ же образомъ расположенными въ бутадіенѣ, какъ въ вышеперезсмотрѣнныхъ, выписавъ ихъ изъ специальныхъ журналовъ, но считаю излишнимъ это дѣлать, во-первыхъ потому что о полимеризаціи многихъ изъ такихъ углеводородовъ пока ничего не извѣстно, такъ какъ никто ее специально не изучалъ, а если и извѣстно кое-что въ этомъ смыслѣ, то никакихъ определенныхъ данныхъ о свойствахъ такихъ полимеровъ въ литературѣ не имѣется, во-вторыхъ потому, что моя цѣль подтвердить положеніе *Кондакова* о способности бутадіенныхъ углеводородовъ иного, чѣмъ изопренъ и метилизопренъ строенія полимеризоваться въ каучукоподобныя соединенія, достигнута, а само положеніе вышеприведенными примѣрами достаточно обосновано.

Для подкрѣпленія того же положенія я сошлюсь еще на одинъ примѣръ, доказывающій поразительную склонность къ полимеризаціи продуктовъ съ бутадіеннымъ строеніемъ изъ категоріи тѣхъ соединеній, которые заключаютъ въ себѣ кромѣ атомовъ углерода еще атомы и другихъ элементовъ, какъ напр. азота.

1) Journ. prk. Chem. [2] 44, 228, 1891.

2) Ж. 42, 949, 1910.

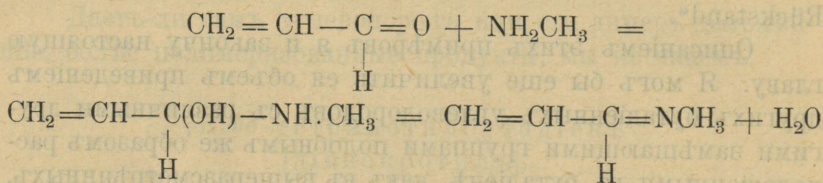
## Акролеинметиламинъ.



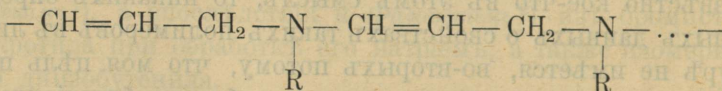
Это соединеніе по своему строенію, какъ видно, является полнымъ аналогомъ  $\alpha$ -изопрена и также какъ этотъ послѣдній легко полимеризуется въ  $\alpha$ -каучукъ, такъ точно и вышеприведенный аминъ легко превращается въ тягучую смолистую массу, извѣстную подъ названіемъ „пиридокаучука“.

Это соединеніе недавно получено въ лабораторіи *Сильберрада*<sup>1)</sup>.

Необходимый для этого акролеинметиламинъ получался конденсаціей акролеина съ метиламиномъ



Акролеинъ съ другими аминами даетъ побочные же непредѣлные амины, склонные давать тоже каучуки, строеніе которыхъ можетъ быть выражено общей формулой, приписываемой всѣмъ каучукамъ.



Необходимо однако оговориться, что есть, какъ я выше подчеркнул, случаи, когда полимеризація нѣкоторыхъ бутадіенныхъ углеводовъ напр.  $\alpha\delta$ -диметилбутадіенъ не наблюдалась въ тѣхъ условіяхъ, при какихъ происходитъ весьма легко полимеризація его изомера  $\beta\gamma$ -диметилбутадіена.

Очень возможно, что при всестороннемъ изслѣдованіи такихъ исключительныхъ случаевъ въ концѣ концовъ и изъ нихъ будутъ получены каучукоподобные полимеры. Систематическое изслѣдованіе возможно большаго количества такихъ примѣровъ имѣетъ весьма важное значеніе съ тео-

1) Gummi Z. 25, 1960, 1911.

ретической стороны для разъясненія механизма полимеризаціи разсмотрѣнныхъ въ первыхъ трехъ главахъ бутадіеновъ и для окончательнаго выясненія строенія каучука, а съ практической стороны для получения возможно больше различныхъ видовъ каучука и для установки отличія ихъ другъ отъ друга.

При этомъ изученіи необходимо особенно внимательно прослѣдить роль тѣхъ олефиновыхъ димеровъ, которые, являясь промежуточными соединеніями, играютъ несомнѣнно роль въ процессѣ полимеризаціи бутадіенныхъ углеводородовъ въ каучуки и въ терпены. Это дастъ вѣрную фактическую основу какъ для познанія процесса полимеризаціи бутадіеновъ въ каучуки, такъ и для провѣрки существующихъ на этотъ счетъ далеко неполныхъ гипотезъ. Это наконецъ важно для окончательнаго выясненія строенія каучука.

Такимъ образомъ изъ анализа всего вышеразсмотрѣннаго фактического матеріала, сгруппированнаго въ исторической послѣдовательности его разработки, мы приходимъ къ выводамъ:

1) что проблема получить синтетическимъ способомъ каучукъ была выдвинута изслѣдованіями *Кондакова* надъ полимеризаціей метилизопрена;

2) что разрѣшеніе этой проблемы предшествовало изслѣдованіямъ, посвященнымъ химическому строенію каучука и шло совершенно независимо отъ нихъ. Этимъ обстоятельствомъ объясняется то, что изслѣдованія надъ химическимъ строеніемъ каучука никакого вліянія на разработку методовъ синтеза каучука оказать не могли тѣмъ болѣе, что эти изслѣдованія начаты были по меньшей мѣрѣ пять лѣтъ спустя послѣ того, какъ уже основные вопросы по синтезу каучука были разрѣшены;

3) что всѣ изслѣдованія послѣдняго десятилѣтія надъ синтезомъ каучуковъ вытекаютъ изъ изслѣдованій надъ полимеризаціей метилизопрена и съ ними столь тѣсно связаны, что методы и условія синтетическаго полученія различныхъ видовъ каучука за исключеніемъ нѣкоторыхъ частныхъ, представляютъ въ общемъ лишь видоизмѣненіе методовъ, выработанныхъ *Кондаковымъ* на метилизопренѣ или же предсказанныхъ имъ въ теоретическихъ его выводахъ и обобщеніяхъ;

4) что основныя теоретическія обобщенія, сдѣланныя *Кондаковымъ* десять лѣтъ тому назадъ при изслѣдованіи полимеризаціи метилизопрена всѣми послѣдующими изысканіями подтверждены до мельчайшихъ подробностей;

5) что натрій-метилкаучукъ былъ полученъ впервые *Кондаковымъ*, а не *Гаррисомъ* а полимеризація другихъ бутадіенныхъ углеводовъ подѣ влияніемъ натрія оказалась совершенно тождественной съ полимеризаціей метилизопрена;

6) что *Гаррисъ* указалъ только одинъ частный способъ полимеризаціи бутадіенныхъ углеводовъ подѣ влияніемъ уксусной кислоты, поэтому онъ никакимъ образомъ не можетъ считаться создателемъ эпохи въ этой области, такъ какъ многое изъ сдѣланнаго имъ было уже ранѣе того осуществлено *Кондаковымъ* или предсказано имъ;

7) что полимеризація бутадіенныхъ углеводовъ съ помощью ультрафіолетовыхъ лучей по методу *Остромысленскаго* представляетъ частный случай фотополимеризаціи и подтверждаетъ лишь обобщенія *Кондакова*.

Поэтому неправы тѣ нѣмецкіе изслѣдователи, которые безъ достаточной критической оцѣнки или по общеизвѣстной привычкѣ нѣмцевъ преувеличивать и раздувать не въ мѣру открытія своихъ соотечественниковъ называютъ работы *Гарриса* „epochalen Arbeiten“ (*Диттмаръ*), „bahnbrechenden Arbeiten“, такъ какъ вышеприведенныя историческія данныя опровергаютъ это съ неоспоримой вѣрностью.

Иначе и не можетъ быть, такъ какъ гипотеза *Гарриса* о химическомъ строеніи каучука имѣетъ чисто теоретическое значеніе и, какъ мы увидимъ въ послѣдней главѣ, одна изъ наименѣе пока обоснованныхъ и одна изъ наиболѣе слабыхъ, во-вторыхъ методъ данный имъ для синтеза каучука, представляетъ частный единичный случай въ цѣломъ рядѣ другихъ.

Наконецъ неправъ самъ *Гаррисъ*, говоря, что синтезы каучука, произведенные докторомъ *Гофманомъ* на заводѣ въ Эрбельфельдѣ въ 1909 г., представляютъ якобы „einfache Lösung des Problems, die an das bekannte „Ei des Columbus“ erinnert, ist wirklich überraschend“. Но вѣдь мы видѣли, что открытіе *Кондакова* по справедливости вѣрнѣе уподобить „яйцу Колумба“, такъ какъ оно сдѣлано раньше и такъ какъ съ этого именно момента, какъ выразился *Веберъ*, „от-

крылась возможность синтетически получать каучукъ“ и мечта прежнихъ химиковъ стала конкретнымъ фактомъ.

Можетъ-ли быть дѣйствительно что-либо болѣе значительное чѣмъ открытый *Кондаковымъ* паразитальный фактъ образования на свѣту безъ всякаго содѣйствія постороннихъ агентовъ каучуковой губки въ баллонѣ.

Что бы стали говорить о себѣ нѣмцы, если бы что-либо подобное совершилось въ ихъ лабораторіяхъ и въ ихъ колбахъ, при ихъ привычкѣ превозносить и раздувать все нѣмецкое, игнорируя и замалчивая очень часто открытія и изслѣдованія другихъ націй.

Предоставляя сдѣланные мною выводы на судъ и безпристрастную строгую критику спеціалистовъ, я могу перейти теперь къ изложенію теоретической стороны разбираемаго вопроса.

## ГЛАВА V.

### Строение природнаго и синтетическаго каучука и его гомологовъ.

Взглядъ на строение углеводородной части природнаго каучука по настоящее время высказали *Веберъ*, *Гаррисъ*, *Тильденъ*, *Лебедевъ*, *Пиклесъ*, *Барровъ* и *Остромысленскій*.

Первый изъ вышеназванныхъ изслѣдователей *Веберъ*<sup>1)</sup> принималъ углеводородную часть природнаго каучука за полимеръ изопрена и назвалъ её „полипреномъ“.

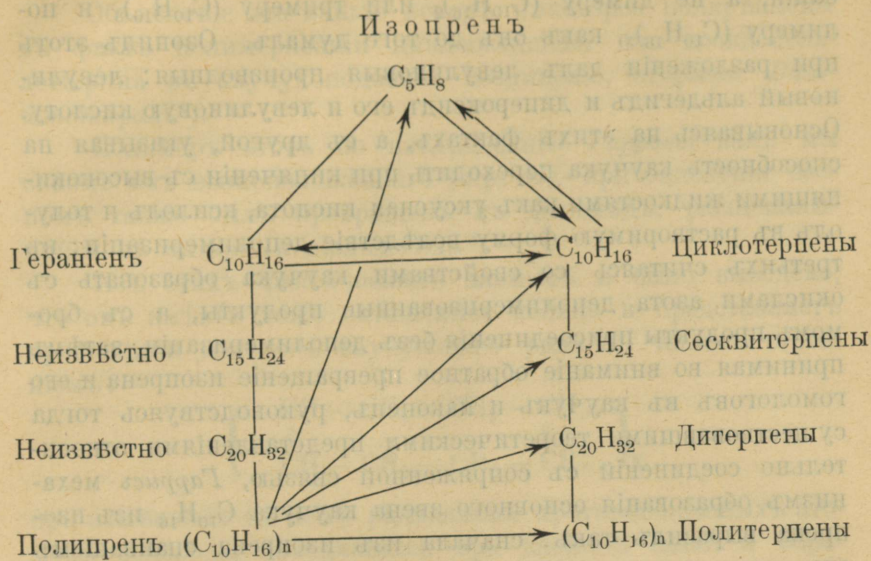
По его представленіямъ этотъ полимеръ не имѣетъ замкнутой группировки, а содержитъ открытую олефиновую углеродную цѣпь въ противоположность политерпенамъ, имѣющимъ замкнутую группировку.

„... Keine ringformigen, sondern nur offene [olefinische] Kohlenstoffketten enthalten“.

„Demgemäss wäre also der Kautschuk in der Reihe der olefinischen Terpene, den Polyterpenen in der Reihe der Cyclo-terpenen analog und es wäre das Isopren gewissermaassen als die Muttersubstanz beider Reichen zu betrachten, etwa in folgender Weise“.

Предложенная имъ для иллюстраціи этихъ взглядовъ схема такова:

1) Berl. Ber. 33, 785. 1901.



*Гаррисъ*<sup>1)</sup> точно также какъ и *Веберъ* первоначально разсматривалъ полипренъ за углеводородъ тоже съ открытой цѣпью.

Сомнѣніе въ вѣрности предположеній *Вебера-Гарриса* о нахожденіи въ полипренѣ открытой цѣпи углеродныхъ атомовъ впервые явилось у *Кондакова*<sup>2)</sup>. Оно отмѣчено имъ въ статьѣ, касающейся полимеризаціи метилизопрена, въ общей части настоящей монографіи и въ напечатанномъ въ концѣ ея первомъ приложеніи.

Спустя пять лѣтъ послѣ этого, были опубликованы фактическія данныя разъяснявшія строеніе основного звена каучука  $C_{10}H_{16}$  и всего комплекта  $(C_{10}H_{16})_x$ .

Данныя эти были не въ пользу взглядовъ *Вебера-Гарриса*. Такъ *Гаррисъ*<sup>3)</sup>, примѣнивъ для окисленія природнаго каучука озонъ, констатировалъ образованіе изъ каждаго звена каучука діозонида  $C_{10}H_{16}(O_3)_2$ , соотвѣтствующаго мономерной частицѣ  $C_{10}H_{16}$ , вслѣдствіе происходящей деполимери-

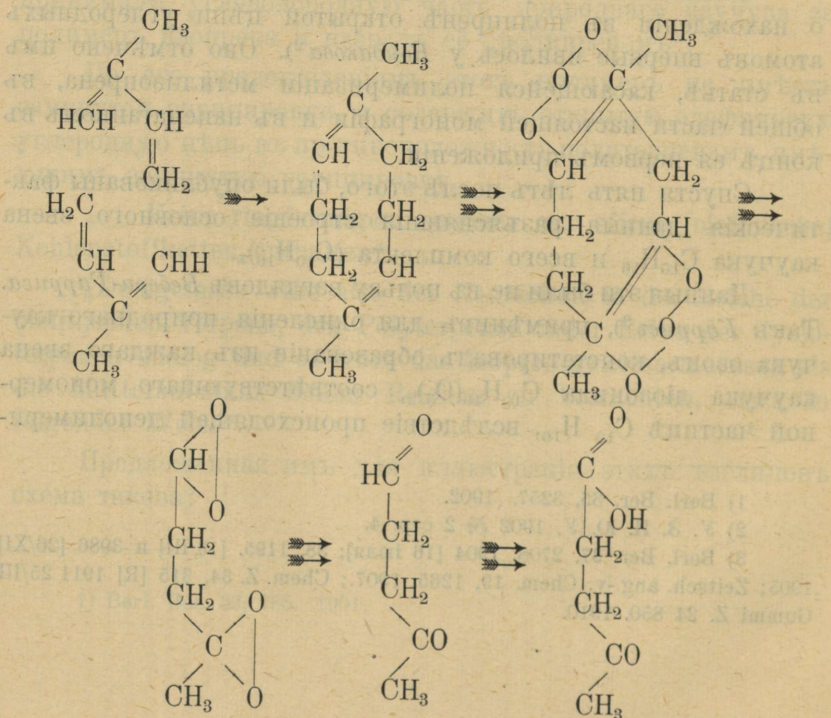
1) Berl. Ber. 35, 3257. 1902.

2) У. З. И. Ю. У. 1902 № 2 стр. 4.

3) Berl. Ber. 37, 2708. 1904 [16 іюля]; 38, 1195. [13/III] и 3986 [26/XI] 1905; Zeitsch. ang.-v. Chem. 19, 1265. 1907.; Chem. Z. 34, 315 [R] 1911 25/III Gummi Z. 24 850. 1910.

заціи, а не димеру  $(C_{10}H_{16})_2$  или тримеру  $(C_{10}H_{16})_3$  и полимеру  $(C_{10}H_{16})_x$ , какъ онъ до того думалъ. Озонидъ этотъ при разложеніи далъ левулиновыя производныя: левулиновый альдегидъ и дипероксидъ его и левулиновую кислоту. Основываясь на этихъ фактахъ, а съ другой, указывая на способность каучука переходить при кипяченіи съ высококипящими жидкостями какъ уксусная кислота, ксилолъ и толуолъ въ растворимую форму вслѣдствіе деполимеризаціи; въ третьихъ считаясь со свойствами каучука образовать съ окислами азота деполимеризованные продукты, а съ бромомъ продукты присоединенія безъ деполимеризаціи; затѣмъ принимая во вниманіе обратное превращеніе изопрена и его гомологовъ въ каучукъ и наконецъ, руководствуясь тогда существовавшими теоретическими представленіями относительно соединеній съ сопряженной связью, *Гаррисъ* механизмъ образованія основного звена каучука  $C_{10}H_{16}$  изъ изопрена выразилъ такъ: сначала изъ изопрена спаиваніемъ его двухъ частицъ образуется димолекулярное соединеніе съ восьмичленнымъ кольцомъ. Эти восьмичленные звенья, соединяясь другъ съ другомъ физически, даютъ усложненную частицу каучука  $(C_{10}H_{16})_x$ .

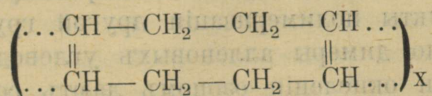
Выведенная имъ схема такъва:



Объяснение это нашло вскоре некоторое подтверждение в факте полимеризации циклооктадиена из псевдопельлетерина в каучукоподобное соединение, открытое *Вильштеттером*<sup>1)</sup>.

Полимер этот по исследованию *Гарриса*, как мы знаем из вышеизложенного (стр. 99), при окислении озоном также был превращен в диозонид, расщепляющийся в янтарный диальдегид<sup>2)</sup>.

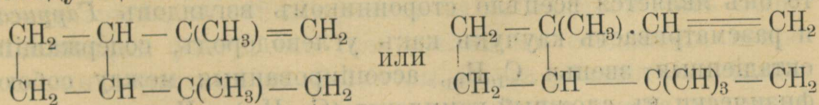
Из этих фактических данных и было выведено, что он имеет тоже октадиенное кольцо и представляет простейший гомолог каучукового ряда с таким строением:



при замещении в нем радикалами противоположных атомов водорода, находящихся при двойной связи и образуются гомологи, стереоизомеры и аналоги каучука, напр. при введении двух метилов образуется пара-каучук или гуттаперча, четырех метилов — метилкаучук (гомокаучук) и т. д.

Год спустя после этих исследований, английский ученый *Тильден*<sup>3)</sup> высказал совершенно иной чѣм *Вебер* и *Гаррис* взгляд на строение каучука.

Он рассматривал звено каучука за циклическое соединение, но тетраметиленного типа, усложненное дальнейшим химическим сочетанием в сложный комплекс. Так он выражал строение каждого каучукового звена следующей схемой:



Эти представления *Тильдена* не подвергались никѣм из специалистов по химии каучука критикѣ, вѣроятно, из любезности к англичанину. Если бы была допущена

1) Berl. Ber. 38, 1975. 1905; 40, 957, 1907.

2) Berl. Ber. 41, 671. 1908.

3) Chem. News 94, 90. 1906. (Августь).

подобнаго рода ошибка какимъ нибудь русскимъ изслѣдователемъ, то она не была бы пройдена молчаніемъ, хотя конечно подобныя ошибки случаются нерѣдко со всѣми.

Представленія *Тильдена* надо считать необоснованными на фактахъ и въ настоящее время уже опровергнутыми съ одной стороны изслѣдованіями *Штаудингера* надъ кетенами, циклобутанными производными или вообще надъ тетроловыми соединеніями, характернымъ свойствомъ которыхъ является легкость распадаться при высокой температурѣ на двѣ непредѣльныхъ частицы, а съ другой стороны изслѣдованіями *Лебедева*<sup>1)</sup>.

Этотъ послѣдній доказалъ, что тетральную группировку имѣютъ продукты полимеризаціи другой группы діолефиновъ, а именно димеры алленовыхъ углеводородовъ. Эти соединенія при окисленіи озономъ даютъ совершенно отличныя отъ продуктовъ окисленія бутадіенныхъ димеровъ, а также отличныя и отъ продуктовъ окисленія каучуковъ продукты распада. Нельзя однако при этомъ не указать, что *Лебедевъ* пока не приводитъ данныхъ, способны-ли эти димеры деполимеризоваться при нагрѣваніи какъ циклобутадіенныя производныя или труксильныя соединенія по типу деполимеризаціи *Штаудингера*, а съ другой полимеризуются-ли далѣе эти димеры въ каучукоподобные полимеры подобно октадіеннымъ производнымъ, а въ третьихъ находятся ли между этими тетрольными димерами и димеры олефиновые, присутствіе которыхъ навѣрное должно быть, такъ какъ полимеризація идетъ, вѣроятно, и здѣсь черезъ такія промежуточныя соединенія какъ при бутадіенахъ, при стиролѣ и т. п.

Что касается взглядовъ *Лебедева* на строеніе каучука, то онъ является всецѣло сторонникомъ взглядовъ *Гарриса* и разсматриваетъ каучукъ какъ углеводородъ, содержащій октадіенныя звенья  $C_{10}H_{16}$ , ассоціированныя между собою физически въ сложный комплекс  $(C_{10}H_{16})_x$ . Подчеркиваетъ вмѣстѣ съ тѣмъ этотъ изслѣдователь, что на основаніи данныхъ о скоростяхъ образованія полимеровъ изъ бутадіенныхъ углеводородовъ извѣстное замедляющее вліяніе оказываетъ несимметричность въ строеніи бутадіеннаго углеводорода какъ напр. изопренъ.

1) Ж. 43, 829. 1911.

Совершенно иных взглядовъ чѣмъ *Гаррисъ*, *Тильденъ*, *Лебедевъ* на строеніе каучука придерживается англичанинъ *Пиклессъ*<sup>1)</sup>.

Соображенія этого изслѣдователя имѣютъ нѣкоторую связь со взглядами *Вебера* и представляютъ собою въ извѣстной степени дальнѣйшее ихъ дополненіе и развитіе. Этотъ изслѣдователь въ своихъ выводахъ старается охватить всю совокупность извѣстныхъ фактическихъ данныхъ относительно каучука въ противоположность *Гаррису*, базировавшему свои выводы почти исключительно на данныхъ окисленія каучука преимущественно озономъ.

Подвергнувъ критикѣ взглядъ *Гарриса*, *Пиклессъ* находитъ его во многихъ отношеніяхъ неудовлетворительнымъ. Такъ допущеніе въ каучукѣ октадіенной формулы онъ считаетъ толкованіемъ одностороннимъ и слабымъ, требующимъ цѣлаго ряда неопредѣленныхъ и не нужныхъ дополненій.

Такъ оно потребовало для объясненія образования комплекса молекулы каучука  $(C_{10}H_{16})_x$  изъ отдѣльныхъ звеньевъ принятія особой физической или такой химической полимеризации, которая представляетъ собою нѣчто среднее между физической и химической. Это понадобилось для того, чтобы объяснить предполагаемую деполимеризацію каучуковой молекулы при окисленіи озономъ для образования октадіеннаго діозонида.

Такое отступленіе отъ существующихъ представлений о химической полимеризации непредѣльныхъ соединеній вызвано желаніемъ объяснить образование діозонида на счетъ двухъ этиленовыхъ связей въ каждомъ звенѣ каучука. Если бы *Гаррисъ* сталъ объяснять полимеризацію каучука съ общей точки зрѣнія, то тогда принялъ-бы во вниманіе тотъ общепризнанный фактъ, что при взаимномъ соединеніи непредѣльныхъ частицъ въ полимеры всегда убываетъ извѣстное количество двойныхъ связей и образуется менѣ насыщенное соединеніе. Но если этого допущенія не дѣлать, тогда терялась-бы возможность объяснить образование діозонида.

Если стать на точку зрѣнія *Гарриса* и быть послѣдовательнымъ, то пришлось бы принять деполимеризацію комплексной частицы каучука на отдѣльныя звенья при всѣхъ

1) Journal. Chem. Soc. 97, 1086. 1910 [Іюнь].

другихъ реакціяхъ. Между тѣмъ образованіе тетрабромида изъ недеполимеризованной частицы какъ разъ этому противорѣчить, ибо тетрабромида мономернаго октадіена при этомъ не получается.

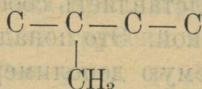
При восстановительныхъ реакціяхъ каучукъ даегъ параффиновый углеводородъ, слѣдовательно тоже не подвергается онъ при этомъ деполимеризаціи, иначе онъ даль-бы тетрагидроциклооктанъ  $C_{10}H_{20}$ .

Отношеніе каучука къ окисламъ азота тоже иное чѣмъ къ озону.

Указавъ на эти противорѣчія и неправильныя допущенія *Гарриса*, *Пиклеса* въ основу своихъ представлений кладетъ слѣдующія факты.

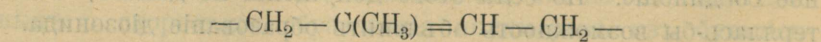
1) Каучукъ стоитъ въ тѣсной связи съ терпеными соединеніями, поэтому формула строенія каучука должна считаться съ переходомъ его въ дипентенъ и въ изопренъ.

2) Всѣ превращенія каучука, какъ-то пирогенетическое распаденіе, окисленіе озономъ и т. д. указываютъ, что въ молекулѣ каучука содержится атомная группировка:



3) Продукты получающіеся при разложеніи каучука какъ изопренъ и дипентенъ не могутъ считаться по *Пиклесу* преформированными въ каучукъ, такъ какъ при разложеніи его при низкой температурѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ *Фишеръ* и *Гаррисъ* не получали изопрена и дипентена.

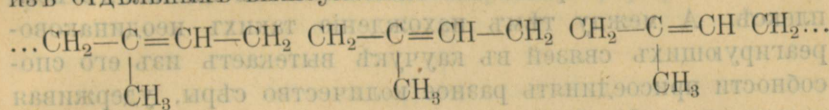
4) При выводѣ строенія каучука надо считаться съ распадениемъ его при окисленіи на леулиновыя производныя. А это требуетъ принятія въ молекулѣ каучука такого сочетанія углеродныхъ атомовъ, которое давало-бы эти производныя. А такимъ можетъ быть группировка съ одной двойной связью:



5) При химической полимеризаціи непредѣльныхъ углеводородовъ, какъ общеизвѣстно, количество двойныхъ связей убываетъ.

Поэтому надо принять, что ненасыщенныя звенья каучука, полимеризуясь по общимъ химическимъ законамъ,

даютъ длинную цѣпь углеродныхъ атомовъ, составленную изъ отдѣльныхъ вышеуказанныхъ звеньевъ:



6) Количество входящихъ въ такую комплексную молекулу звеньевъ опредѣляетъ видъ каучука. Въ каждомъ видѣ каучука должно быть опредѣленное количество звеньевъ.

7) Факты, полученные при окисленіи каучука, требуютъ, чтобы концы цѣпи были между собою соединены въ замкнутое кольцо.

8) При озонизаціи каучука длинная и сложная цѣпь каучука столь сильно обременяется атомами озона, что распадается на отдѣльныя группы  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{O}_3)_x$ .

9) Въ каждой молекулѣ каучука напр. пара-каучука находится только одно такое сложное кольцо, состоящее изъ 8 звеньевъ  $\text{C}_5\text{H}_8$ , а въ другихъ видахъ каучука больше или меньше восьми.

Слѣдовательно взглядъ *Пиклеса* отъ представленій *Вебера* отличается только тѣмъ, что *Пиклесъ* признаетъ концы цѣпи углеродныхъ атомовъ соединенными въ циклическое кольцо, а *Веберъ* предполагалъ открытыми какъ въ жирномъ ряду.

Но и предложенная *Пиклесомъ* гипотеза не можетъ быть признана вполнѣ удовлетворительной, какъ совершенно вѣрно отмѣтилъ *Барровсъ*<sup>1)</sup>, которому считаю долгомъ принести здѣсь мою признательность за присылку оригинальныхъ его статей.

Этотъ изслѣдователь предложилъ для каучука весьма остроумную формулу строенія, которая является какъ бы дополненіемъ и дальнѣйшимъ завершеніемъ взглядовъ *Пиклеса*. Этотъ изслѣдователь при этомъ исходитъ изъ слѣдующихъ положеній.

1) По его мнѣнію трудно представить въ формулѣ *Пиклеса* одну замкнутую цѣпь, состоящую изъ сорока  $[8 \times \text{C}_5\text{H}_8]$  углеродныхъ атомовъ.

Также трудно представить себѣ, какъ должна относиться такая сложная группа при полимеризаціяхъ и при деполимеризаціяхъ.

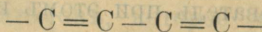
1) India Rubber Journal vol. 41, № 23, стр. 17, 1911.

2) Такая теорія не объясняетъ различій въ реакціонной способности нѣкоторыхъ связей и звеньевъ въ такомъ комплексѣ. А между тѣмъ нахождение такихъ неодинаково-реагирующихъ связей въ каучукѣ вытекаетъ изъ его способности присоединять разное количество сѣры, удерживая то всего 2—2,5% сѣры, какъ показали *Веберъ*, то больше сѣры при вулканизациі горячимъ способомъ.

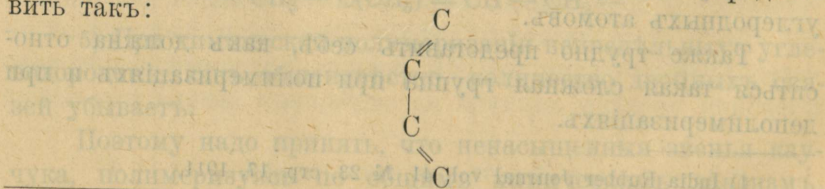
3) При оцѣнкѣ предложенныхъ для строенія каучука формулъ *Барровсъ* находятъ ихъ неудовлетворительными по слѣдующимъ причинамъ:

а) при озонизациі каучукъ деполимеризуется и даетъ продукты присоединенія каучук-озонидъ; б) при бромированіи даетъ продуктъ неполной (?) деполимеризациі тетрабромидъ; в) при кипяченіи каучука въ высококипящихъ растворителяхъ онъ даетъ дипентенъ, а не циклооктадиенъ; г) при пирогенетическомъ разложеніи распадается на различные продукты, начиная съ изопрена, дипентена и кончая высококипящими веществами, особенно въ безвоздушномъ пространствѣ; д) при возстановленіи превращается въ парафиновый углеводородъ; е) при обратной полимеризациі получается только изъ изопрена, а не изъ дипентена; ф) самъ каучукъ изъ одной степени полимеризациі переходитъ въ другую: изъ низшей въ высшую и обратно и к) наконецъ присоединяетъ малое количество сѣры при вулканизациі.

Для устранения вышевыдвинутыхъ противорѣчій и для того, чтобы всѣ факты охватить одной формулой *Барровсъ* предлагаетъ весьма остроумную схему строенія, основанную на стереохимическихъ представленіяхъ *Вейхслера*<sup>1)</sup> о пространственномъ расположеніи частицъ въ соединеніяхъ съ сопряженной системой связей какъ напр. въ дивинильныхъ производныхъ

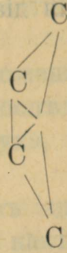


По *Вейхслеру* взаимное положеніе углеродныхъ атомовъ въ такихъ соединеніяхъ въ пространствѣ можно представить такъ:

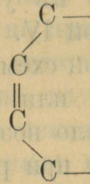


1) Chem. News vol. 100, 279, 1910.

Если-же двойныя связи въ такомъ сочетаніи взаимно притягиваются, то это можно выразить формулой такой,



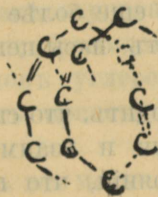
въ которой конечные атомы болѣе способны къ реакціямъ чѣмъ срединные. Отъ этой, предложенной *Вейхслеромъ* формулы, только незначительный шагъ до формулы строенія комплекса принимаемаго въ каучукѣ.



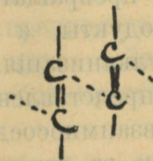
Если эти соображенія приложить къ кольчатой формулѣ *Пиклеса* и углеродные атомы въ ней размѣстить по расположенію ихъ въ пространствѣ, то въ такомъ случаѣ не получится одного кольца съ 40 углеродными атомами, а такое кольцо, въ которомъ, начиная съ шестого атома углерода, двойная связь будетъ періодически правильно повторяться между четвертымъ и восьмымъ углеродными атомами, образуя улитковидную или спиралевидную формулу съ взаимонасыщенными двойными связями.

Часть звена такой молекулы можетъ быть графически представлена въ видѣ фигуры I, а взаимно соединенные другъ съ другомъ два звена въ видѣ фигуры II:

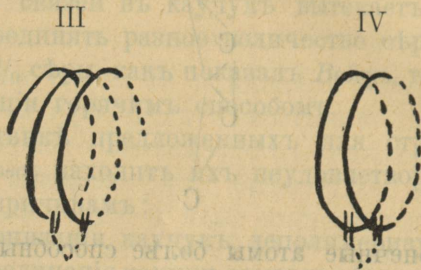
I



II



Такая спиральная или улиткообразная молекула будет стоять въ тѣсномъ соотношеніи къ циклооктадиену, какъ показываютъ двѣ слѣдующія діаграммы:



Изъ нихъ видно, что двойныя связи въ дѣйствительности находятся въ томъ относительномъ расположеніи, въ какомъ они будутъ какъ въ улиткообразной формулѣ III или въ группѣ октадиенной IV.

Иллюстрированіе такой схемой готоваго восьмичленного кольца каучука (*Garrisa*) или могущаго образоваться при извѣстныхъ условіяхъ, дало возможность автору объяснять различіе двойныхъ связей при реакціяхъ присоединенія.

Такъ бромъ можетъ присоединяться къ каждой двойной связи спиральной молекулы безъ деполимеризаціи; такая молекула можетъ совершенно распадаться по мѣстамъ двойныхъ связей съ послѣдующимъ возстановленіемъ кольца, чтобы дать стойкое шестичленное кольцо, она можетъ въ мѣстахъ двойныхъ связей распадаться на различные лады, давая озониды; при пирогенетическомъ разложеніи такая молекула можетъ распадаться въ нѣсколькихъ мѣстахъ по двойнымъ связямъ и дать продукты разной сложности, но всегда съ эмперическимъ составомъ  $(C_5H_8)_x$ . При гидрогенизаціи такая молекула можетъ дать парафиновый углеводородъ.

Конечныя сродства въ такой молекулѣ или свободны или относительно говоря свободны, чѣмъ обуславливается способность ея превращаться въ еще болѣе высокополимеризованные продукты, а на счетъ насыщенія ихъ сѣрой происходитъ вулканизація.

По этому представленію выходитъ, что спиральная формула имѣетъ взаимосоединенныя и взаимнонасыщенныя связи, но только въ такомъ состоянціи, что подѣ вліяніемъ

достаточно энергичныхъ реагентовъ онѣ могутъ проявиться и дать продукты присоединенія, не смотря на то, что двойная связь находится въ такой частицѣ въ измѣненномъ и мало дѣятельномъ состояніи.

Чтобы закончить изложеніе настоящей главы, мнѣ остается еще рассмотретьъ послѣднюю по времени появленія гипотезу о строеніи каучука, принадлежащую *Остромысленскому*<sup>1)</sup>.

Прежде всего еще разъ здѣсь я долженъ напомнить, что этотъ изслѣдователь, какъ было уже сказано выше [стр. 73], изъ тетрабромида пара-каучука отнятіемъ брома регенерировалъ каучукъ, а стщепленіемъ бромистоводородной кислоты какой-то непредѣльный углеводородъ.

Первый изъ этихъ фактовъ имѣетъ значеніе для выясненія строенія каучука, такъ какъ это указываетъ, что при бромированіи каучука не происходитъ деполимеризаціи ни полной, ни частичной, если только дѣйствительно изъ бромида получается обратно каучукъ. Но значеніе этого факта умалывается тѣмъ, что неизвѣстно, какой именно каучукъ *Остромысленскій* получилъ при этомъ. А установленіе этого факта имѣло бы значеніе для оттъненія не только недостатковъ теоріи *Гарриса*, но и для подкрѣпленія остроумныхъ соображеній *Баррвса*, и уясненія, дѣйствительно ли происходитъ частичная деполимеризація каучука при бромированіи, какъ онъ полагаетъ.

Съ теоретической стороны соображенія *Остромысленскаго* обставлены еще хуже, такъ какъ въ нихъ кромѣ недомолвокъ, неопредѣленностей есть по моему глубокія противорѣчія. Такъ онъ напр. полагаетъ, что продуктъ полимеризаціи бромистаго винила „каупренбромидъ“ представляетъ собою четночленное циклическое соединеніе, причеь въ ядрѣ его имѣется во всякомъ случаѣ не меньше 12 атомовъ углерода. Въ общемъ число углеродовъ въ циклическомъ ядрѣ каупренбромида кратно 4“.

А такъ какъ каупренбромидъ тождественъ или изомеренъ съ бутадіенбромидомъ, то предполагается, что и въ немъ 12 атомовъ углерода въ ядрѣ. „Далѣе такъ какъ каупренбромидъ представляетъ собой простѣйшій гомологъ

1) Дневникъ 2-го Мендел. Съезда 21—28 Дек. 1911 г. № 3, стр. 4—6.

бромида естественнаго пара-каучука“, то „естественный каучукъ представляетъ собой циклическій углеводородъ, причѣмъ въ его ядрѣ имѣются во всякомъ случаѣ не меньше 12 атомовъ углерода, по крайней мѣрѣ три этиленовыя связи и не менѣе 4 метиловыхъ группъ“.

Такое утверждение совершенно неприемлемо, потому что оно противорѣчитъ слѣдующимъ прочно установленнымъ фактамъ :

- 1) бутадиенкаучукъ имѣеть эмпирической составъ  $(C_8H_{12})_x$ , а не  $(C_{12}H_{18})_x$ , какъ полагаетъ *Остромысленскій*.
- 2) изопренкаучукъ имѣеть эмпирической составъ  $(C_{10}H_{16})_x$ , а не  $(C_{12}H_{14}(CH_3)_4)_x$ .

Слѣдовательно по *Остромысленскому* выходить, что ядро бутадиенкаучука образовалось изъ трехъ частицъ бутадиена, а не изъ двухъ, какъ общепринято, также точно и пара-каучукъ образовался изъ трехъ частицъ изопрена, а не изъ двухъ, какъ принималось и принимается. Если признать предположеніе *Остромысленскаго* вѣрнымъ, то ядро пара-каучука состоитъ изъ трехъ частицъ изопрена, въ которыхъ должно-бы быть всего три метиловыхъ группы, а не четыре, какъ онъ думаетъ.

Если-же въ частицѣ каучука дѣйствительно находится четыре метила, то одинъ лишній метиль могъ образоваться на счетъ уменьшенія углеродныхъ атомовъ ядра. Въ такомъ случаѣ въ ядрѣ каучука должно быть 11 углеродовъ, а не 12. Наконецъ по всѣмъ фактическимъ даннымъ звено каучука и его гомологовъ имѣеть двѣ двойныхъ связи, а не три, какъ предполагали еще раньше *Остромысленскаго* и другіе.

По этимъ уже однимъ противорѣчіямъ надо думать, что предложеніе этихъ нововведеній основано на какихъ-то невѣрныхъ посылкахъ или уменьшенныхъ недомолвкахъ, до выясненія которыхъ нельзя руководствоваться его взглядами.

Разборъ вышеприведенныхъ гипотезъ о строеніи каучука показываетъ, что наиболѣе охватывающей всѣ свойства каучука является гипотеза *Барровса*.

Что-же касается возрѣній *Гарриса*, то они въ виду глубокихъ противорѣчій съ общепринятыми химическими положеніями нуждаются въ основательной провѣркѣ и дополненіи.

Представленіе его о механизмѣ образованія сложнаго комплекса каучука изъ отдѣльныхъ звеньевъ физической полимеризаціей составляетъ самую слабую сторону его воззрѣній.

Неодинаковое отношеніе каучуковой молекулы къ различнымъ реакціямъ, въ однихъ напр. случаяхъ реагировать не подвергаясь деполимеризаціи, а въ другихъ съ предварительнымъ распаденіемъ, дѣлаетъ гипотезу *Гарриса* также мало обоснованной и стоящей совершенно особнякомъ.

Деполимеризація каучука при кипяченіи въ различныхъ растворителяхъ на дипентенъ, а не на октадиенъ, по мнѣнію критиковъ гипотезы *Гарриса* является тоже одной изъ ея слабыхъ сторонъ.

Впрочемъ на мой взглядъ факты эти не противорѣчатъ этой гипотезѣ, если допустить, какъ я сдѣлалъ выше, что какъ при полимеризаціи бутадіеновъ, такъ и при деполимеризаціи ихъ полимеровъ въ промежуточной фазѣ непременно образуются олефиновые углеводороды различной сложности, легко превращающіеся въ циклическія соединенія, или въ димеры терпенные, или въ полимеры октадиенные и распадающіеся на мономеры-бутадіены. Послѣдніе могутъ помимо того сами полимеризоваться въ этихъ условіяхъ и давать иные виды каучука.

Такъ что въ конечномъ результатѣ превращенія окажется смѣсь различныхъ видовъ каучука и продуктовъ деполимеризаціи.

Указаніе изслѣдователей, подвергавшихъ критикѣ гипотезу *Гарриса*, на то, что ею не объясняется образованіе парафиноваго углеводорода, я считаю не особенно серьезной, такъ какъ пока неизвѣстно, что это за параффиновый углеводородъ.

Не приведено никакихъ фактовъ ни въ опроверженіе того, что это не параффинъ съ циклическимъ строеніемъ, съ другой стороны ни въ пользу того, что параффинъ этотъ имѣетъ строеніе цѣпеобразное.

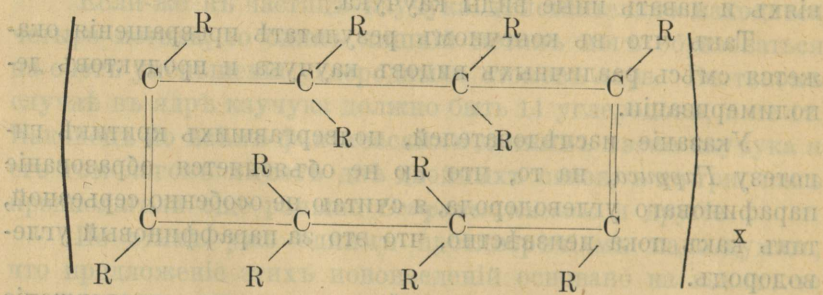
Возраженіе самого *Гарриса* и допущеніе имъ при составленіи каучука въ параффинъ различныхъ перегруппировокъ нельзя признать серьезнымъ доводомъ противъ своихъ оппонентовъ.

Большимъ камнемъ преткновенія для принятія гипо-

тезы *Гарриса* является тотъ фактъ, что ни глюкозуки, [глюкозиды?], представляющіе продукты вулканизации, ни озониды, представляющіе продукты озонизации и по всей вѣроятности имѣющіе одинаковое строеніе, ни нитрозиты, пока никѣмъ еще не переведены ни въ каучукъ, ни въ октадиены, ни въ другія близкія къ нимъ соединенія. Усиліе изслѣдователей должно быть направлено къ выясненію этихъ слабыхъ пунктовъ гипотезы.

Мало обоснованной оказывается октадиенная гипотеза *Гарриса* и потому еще, что озониды октадиеновъ и каучуковъ не тождественны. Возникаетъ поэтому вопросъ, суть ли это продукты присоединенія озона по мѣсту двойныхъ связей къ каждому изъ гипотетическихъ звеньевъ каучука или суть какіе-то замѣщенные пероксидныя производныя, или какія-либо двойныя соединенія неизвѣстной категоріи. Несмотря на всѣ вышеотмѣченные недостатки гипотезы *Гарриса*, она оказала услугу для уясненія нѣкоторыхъ неясныхъ свойствъ каучука и какъ наиболѣе простая, является наиболѣе распространенной.

По этой гипотезѣ всѣ полимеры вышеразсмотрѣнныхъ бутадиеновъ и природный каучукъ съ его стереоизомерами имѣютъ такое общее строеніе:



Въ этой формулѣ подъ R надо подразумѣвать или атомы водорода, или различные радикалы.

## ГЛАВА VI.

### Приложение первое.

При изложении настоящей монографии мнѣ пришлось не разъ сослаться на фактическую и теоретическую часть изслѣдованій *Кондакова* надъ метилизопреномъ и прослѣдить шагъ за шагомъ то вліяніе, какое они оказали на работы послѣдняго десятилѣтія въ области синтетическаго каучука и установить наконецъ, насколько эти изслѣдованія неразрывно и тѣсно связаны съ изслѣдованіями новѣйшаго періода въ этой области.

Чтобы дать возможность самому читателю взвѣсить значеніе этихъ работъ въ исторіи разбираемаго вопроса и судить, насколько былъ правъ *Веберъ*, придававшій столь важное значеніе для синтеза каучука одной лишь фактической части этихъ работъ, я счелъ необходимымъ приложить къ монографіи эти работы въ подлинникъ.

Такимъ способомъ я желалъ дать вмѣстѣ съ тѣмъ возможность читателю судить о значеніи и теоретическихъ выводовъ этой работы для даннаго вопроса.

#### I.

### „Ein bemerkenswerther Fall von Polymerisation des Diisopropenyls [Dimethyl-2,3-Butadien-1,3]“

von  
J. Kondakow.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut zu Dorpat.)

Journal prakt. Chem. [2] 64, 109, 1901.

„Vor einiger Zeit wurde von mir über einen Polymerisationsfall des Dimethyl-2,3-Butadien-1,3 durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge berichtet<sup>1)</sup>. Jetzt möchte ich in

<sup>1)</sup> Journ. prk. Chem. [2] 62, 176 (1900).

einigen Worten einen anderen Polymerisationsfall desselben Kohlenwasserstoffs anführen, welcher bei folgender Gelegenheit beobachtet wurde. Im Februar vorigen Jahres wurden von mir in zwei eingeschmolzenen Glasflaschen von 50 Ccm. Inhalt je 20,0 Grm. Diisopropenyl stehen gelassen. In einem Gläschen befand sich ein Kohlenwasserstoff, welcher vordem mit alkoholischer Kalilauge bei  $130^{\circ}$  bearbeitet war, er siedete bei  $69^{\circ}$ — $69,5^{\circ}$  bei 754 Mm., im anderen befand sich derselbe Kohlenwasserstoff, dieser war aber aus dem Pinakon dargestellt und siedete über Natrium bei  $69,5^{\circ}$ — $70^{\circ}$ . Beide Gläschen, etwa bis zu  $\frac{2}{5}$  mit dem Diisopropenyl angefüllt, standen in einem Glasschrank bei zerstreutem Tageslicht bis zum Februar dieses Jahres. Jetzt befand sich in den Gläsern anstatt der Flüssigkeit eine ganz weisse feste Masse, die die ganzen Fläschchen in Form eines Schwammes erfüllte. Beim Oeffnen der Flaschen war weder ein Druck noch eine Luftverdünnung zu bemerken, ebenso wenig befand sich eine Spur des Kohlenwasserstoffs darin. Dieser Körper erscheint unter dem Mikroskop amorph, er ist sowohl geschmack- als auch geruchlos und elastisch wie Kautschuk, beim Kauen erinnert er gleichfalls an diesen und verändert sich, wie es scheint, an der Luft nicht; er löst sich gar nicht in Benzin, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol, Aceton und Terpentinöl, im Benzol quillt er nur auf; durch sein Verhalten gegen diese Lösungsmittel unterscheidet er sich vom Kautschuk. Von den chemischen Eigenschaften dieses Körpers ist bis jetzt sein Verhalten zum Brom geprüft worden, mit welchem er unter Bromwasserstoffentwicklung reagirt.

Da ich jetzt durch andere Arbeiten sehr in Anspruch genommen bin, so habe ich nicht die Möglichkeit, mich eingehend mit der Untersuchung dieses Körpers zu beschäftigen. Daher kann ich vorläufig keinerlei Erklärung über diese Umwandlung geben. Ich kann nur darauf hinweisen, dass das beschriebene Polymere sich scharf von dem früher beschriebenen durch seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet; wie es scheint, ist es ein höheres Polymerisationsprodukt, als das erstere. Zweitens muss bemerkt werden, dass im gegebenen Fall die Umwandlung des Diisopropenyls in das feste Polymere in Abwesenheit von Luft, also von Sauerstoff vor sich ging. Ob wir es hier aber mit einer Autopolymerisation oder mit einer Photopoly-

merisation zu thun haben, lässt sich noch nicht sagen. Zur Entscheidung dieser Fragen werden die entsprechenden Versuche ausgeführt, und zwar sowohl im Dunkeln, als auch bei Tageslicht, in der Atmosphäre indifferenten Gase und ebenso mit Sauerstoff<sup>4</sup>.

## II.

„Замѣчательный случай полимеризаціи дізопропенила (диметиль 2.3, бутадіена 1.3)“.

И. Кондакова.

Учен. Зап. Имп. Ю. У. 1902 № 2.

Journal prak. Chemie [2] Bd. 64, 109, 1901.

„Нѣсколько времени тому назадъ мною былъ описанъ случай полимеризаціи диметиль 2.3, бутадіена 1.3 подѣ влияніемъ спиртового ѣдкаго кали<sup>1</sup>). Теперь я хочу сказать нѣсколько словъ о другомъ случаѣ полимеризаціи того же углеводорода, имѣвшемъ мѣсто при слѣдующихъ обстоятельствахъ.

13-го февраля прошлаго года мною было оставлено въ двухъ запаянныхъ баллонахъ, емкостью въ 50 к. с., по 20 грм. дізопропенила. Въ одномъ баллонѣ находился углеводородъ, обработанный предварительно спиртовымъ ѣдкимъ кали при 130°, съ точкой кипѣнія 69°—69,5° при 745 мм., а въ другомъ тотъ же углеводородъ, не бывшій въ реакціи, а полученный изъ пинакона<sup>2</sup>) съ точкой кипѣнія 69,5°—70° надъ натріемъ. Оба эти баллона, на  $\frac{2}{5}$  наполненные дізопропениломъ, стояли въ стекляномъ шкафу на разсѣянномъ свѣтѣ до 20 февраля этого года т. е. почти годъ. Теперь въ баллонахъ этихъ оказалось вмѣсто жидкости совершенно бѣлая твердая масса, заполнившая весь баллонъ въ видѣ губки. При вскрытіи баллоновъ не было замѣчено ни давленія, ни разрѣженія, ни слѣда жидкаго углеводорода. Вещество это имѣетъ подѣ микроскопомъ аморфный видъ, безъ всякаго запаха и вкуса, упруго какъ каучукъ, при жеваніи тоже напоминаетъ каучукъ и подѣ влияніемъ воздуха, видимо, не измѣняется.

1) Journl f. prakt. Chemie Bd. 62, 176, 1900.

2) тотъ же журналъ 62, 172, 1900.

Полимеръ этотъ совершенно не растворяется въ бензинѣ, лигроинѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, эфирѣ, спиртѣ, ацетонѣ и терпентинномъ маслѣ, а въ бензолѣ только набухаетъ.

Такъ что по отношенію къ вышеперечисленнымъ растворителямъ вещество это рѣзко отличается отъ каучука. Изъ химическихъ отношеній этого вещества испытано пока отношеніе его къ бромѣ, съ которымъ оно реагируетъ съ выдѣленіемъ бромистаго водорода.

Отвлеченный въ настоящее время другими работами, я не имѣлъ возможности заняться подробнымъ изслѣдованіемъ описываемаго вещества и потому высказывать какія либо вѣскія соображенія объ этомъ превращеніи за недостаткомъ фактическихъ данныхъ не рѣшаюсь. Однако считаю возможнымъ теперь же указать, что описываемый полимеръ отъ прежде указаннаго весьма рѣзко отличается по своимъ физическимъ свойствамъ и представляетъ, по-видимому, продуктъ болѣе высокой полимеризаціи, чѣмъ первый, а во-вторыхъ отмѣтить, что превращеніе диизопропенила въ твердый полимеръ въ данномъ случаѣ произошло самопроизвольно, въ отсутствіи воздуха или вѣрнѣе въ отсутствіи кислорода. Но имѣемъ ли мы здѣсь дѣло съ автополимеризаціей или фотополимеризаціей, сказать пока нельзя. Для рѣшенія этихъ вопросовъ предприняты соответствующіе опыты въ отсутствіи и въ присутствіи свѣта, въ атмосферѣ индифферентныхъ газовъ, а также и кислорода“.

„Вышеуказанная полимеризація диизопропенила не стоитъ однако внѣ аналогій и этому явленію можно подыскать не только подобныя, но даже дать ему нѣкоторое довольно правдоподобное объясненіе.

Диизопропениль, будучи однимъ изъ простѣйшихъ представителей углеводородовъ ряда дивинила, и какъ ближайшій гомологъ метиль 2 бутадіена 1.3 и бутадіена 1.3 и по способности своей полимеризоваться долженъ бы былъ прежде всего подходить къ этимъ двумъ углеводородамъ. Къ сожаленію мы не знаемъ, способны ли эти послѣдніе въ чистомъ состояніи къ превращеніямъ подобнаго рода. Только относительно такъ наз. „изопрена“, получаемаго какъ при разложеніи терпентиннаго масла (Глазивецъ и Тильденъ), такъ и при сухой перегонкѣ каучука (Gregory, Himly, Vou-

*chardat, Williams*), намъ извѣстно, что этотъ углеводородъ, состоящій, какъ теперь выяснено изслѣдованіями *Ипатьева* и *Мокіевского*, изъ смѣси метиль 2 бутадіена 1.3 съ амиле- номъ, способенъ въ зависимости отъ условій опыта или пре- вращаться въ динентенъ (*Бушарда, Валлахъ*), или же пере- ходитъ обратно въ каучукъ.

Преображеніе послѣдняго рода происходитъ подъ влія- ніемъ соляной кислоты (*Бушарда*)<sup>1)</sup>, хлористаго нитрозила (*Тильденъ*)<sup>2)</sup> или при стоянці на свѣту въ запаянныхъ труб- кахъ (*Валлахъ*)<sup>3)</sup>. Но разъ изопренъ, какъ вышеуказано, со- стоитъ изъ смѣси углеводородовъ, то въ образованіи поли- мера — каучука можетъ участвовать не одинъ только  $\beta$  ме- тилдивинилъ, но и примѣшанный къ нему амилень, что вполне напоминало бы общеизвѣстные синтезы углево- дородовъ изъ ацетилену и олефиновъ, (*Бертелло*). Кромѣ того полимеры изопрена могутъ содержать и кислородныя соеди- ненія, какъ то позволительно ожидать, имѣя въ виду усло- вія ихъ образованія.

Въ силу вышесказаннаго разъясненію этой темной ре- акціи могутъ помочь правильно поставленные опыты съ чи- стымъ  $\beta$  — метилдивиниломъ прежде всего въ отсутствіи кислорода, а потомъ при различныхъ другихъ условіяхъ, что и предпринято мною въ настоящее время въ видахъ сравненія съ полимеризаціей диизопропенила. Чистый ме- тилдивинилъ, какъ теперь нами установлено, при стоянці на свѣту заполимеризовался въ кристаллическое соединеніе.

Подобной постановкой опытовъ я расчитываю прибли- зиться къ рѣшенію вопроса о составѣ безкислородной части каучука — полипренъ, составляющемъ, какъ извѣстно въ на- стоящее время изъ изслѣдованій *Adriany, Gladstone-Hebbert, Seeligmann, Carl Otto Weber* и другихъ, главную массу при- роднаго каучука.

Для выясненія же природы кислородной части каучука придется обратиться къ опытамъ въ присутствіи воздуха или кислорода. При этомъ, конечно, прежде всего будутъ образовываться, надо думать, тѣ вещества, которыя по на-

1) C. R. 89, 1120.

2) Chem. News. 46, 120, 1892.

3) Liebig's Annalen 238, 88, 1887.

блюдениямъ *Глазивеца*, *Тильдена*, *Мокіевскаго* при нагрѣваніи взрываютъ и которыя, вѣроятно, относятся къ перекисямъ, принимающимъ столь дѣятельное участіе въ т. н. самоокислительныхъ процессахъ (активированный кислородъ *Engler'a*<sup>1)</sup>.

Изученіемъ такого рода превращеній изопрена (метилдивинила), можетъ быть, удастся легко и просто выяснить съ одной стороны механизмъ полимеризаціи его въ полипрены или углеводороды съ открытой цѣпью углеродныхъ атомовъ (?), какъ то теперь предполагается<sup>2)</sup>, а съ другой стороны разъяснить и тотъ рядъ превращеній изопрена, который приводитъ къ терпенымъ углеводородамъ, какъ мы знаемъ изъ изслѣдованій *Бушарда*, получившаго изъ изопрена дипентенъ и высшіе его полимеры. Изъ валерилена или диметилаллена этотъ изслѣдователь получилъ иной терпennyй углеводородъ.

Промежуточной стадіей образованія этихъ двухъ рядовъ углеводородовъ, по всей вѣроятности, будутъ углеводороды димеры изопрена съ нѣсколькими двойными связями, въ настоящее время приготовляемые мною синтетическимъ путемъ.

Что же касается основной причины вышеотмѣченной способности углеводородовъ ряда дивинила полимеризоваться, то она, вѣроятно, находится въ значительной мѣрѣ, если не исключительно, въ зависимости отъ электроотрицательныхъ свойствъ частицы такихъ непредѣльныхъ углеводородовъ.

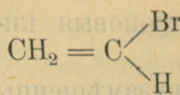
Такого рода соображенія основываются на слѣдующихъ фактахъ.

Извѣстно, напр. что бромистый виниль<sup>3)</sup> (*Львовъ*) весьма

1) Ann. 154, 215. Berichte 29, 1929; 80, 1669; 31, 3046, 3055; 33 1090, 34, 2933. Мною было указано, (Journal f. p. C. 59) что этиленъ и тетраметилэтиленъ, при перегонкѣ надъ натріемъ, даютъ натровыя соединенія, при разложеніи водой переходящія въ третичные спирты. Эти натровыя соединенія, можетъ быть, и образуются на счетъ перекисей, которыя недавно описаны *Engler'омъ* для тѣхъ же углеводородовъ, а не на счетъ способности ихъ образовывать съ натріемъ соединенія, какъ прежде я думалъ.

2) Berl. Ber. 33, 779, 1901.

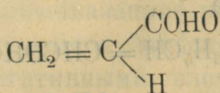
3) Ber. 11, 1258, 1878; Ж. 10, 236, 1878.



легко полимеризуется на свѣту въ твердое соединеніе, ни свойства, ни частичный вѣсъ, ни строеніе котораго не извѣстны.

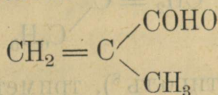
Такая способность производныхъ этилена, содержащихъ электроотрицательныя группы, подобныя брому въ бромистомъ винилѣ, сохраняется въ громадномъ количествѣ другихъ случаевъ.

Извѣстно напр., что акриловая кислота (и ея эфиры)



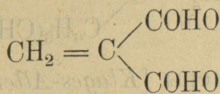
полимеризуется въ ді- и триакриловыя кислоты [Дехманъ *Röhm*<sup>1)</sup> Вислиценусъ<sup>2)</sup>] и въ паракриловую кислоту [Клименко<sup>3)</sup>],

Метакриловая кислота



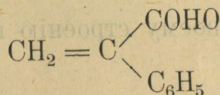
даетъ октополимеръ *Mjöen*<sup>4)</sup>.

Метилемалоновая кислота



превращается въ пара и метаполимеры [Haworth — W. H. Perkin<sup>5)</sup>, Зелинскій<sup>6)</sup>, Компра<sup>7)</sup>, Perkin-Bottomley<sup>8)</sup>].

Атроповая кислота



1) Berl. Ber. 34, 427, 1901.

2) Ann. 174, 292 (1874).

3) Ж. Р. Ф. Х. О. 12, 120 1880; 22, 200. 1890.

4) Berl. Ber. 30, 1227, 1897.

5) Chem. Society 73, 330—345.

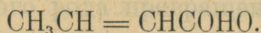
6) Berl. Ber. 22, 3294, (1889).

7) Chem. Central 1898 II, 168.

8) Chem. Society 77, 294—309 (1900).

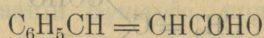
полимеризуется въ діатроповыя кислоты [*Фиттигъ*<sup>1)</sup>], *Либерманъ*<sup>2)</sup>].

При симметричнодвузамѣщенныхъ электроотрицательными группами производныхъ этилена способность полимеризоваться также остается. Такъ кротоновая кислота



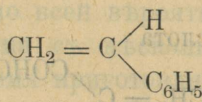
[*Дехманъ*<sup>3)</sup>], [*Фиттигъ*<sup>4)</sup>], глытаконовая и дикарбокси-глытаконовая кислоты и изаконитовая кислота въ видѣ эфировъ [*Gutzeit*<sup>5)</sup>] полимеризуются въ двумолекулярныя производныя [*Дехманъ*<sup>6)</sup>].

Коричная кислота

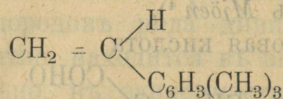


даетъ труксильныя кислоты [*Либерманъ*<sup>7)</sup>], *Эрленмейеръ* и другіе].

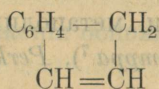
Затѣмъ общеизвѣстны превращенія стирола



въ дистироль и метастироль<sup>8)</sup>, триметилвинилбензоловъ



въ аналогичныя полимеры [*Klages-Allendorff*<sup>9)</sup>], индена



представляющаго по своему строенію къ извѣстной степени

1) Ann. 206, 34.

2) Berl. Ber. 28, 137, 1895.

3) Berl. Ber. 33, 3323, 1900.

4) Ann. 227, 258; 256, 76. Ber. 33, 3519. 1900.

5) Berl. Ber. 34, 675, 1901.

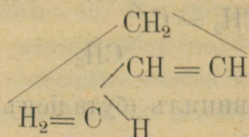
6) Berl. Ber. 32, 2301, 1899.

7) Ber. 22, 2256, 23, 2516.

8) C. R. 125, 530.

9) Berl. Ber. 31, 1009. 1898.

симметрично замѣщенный стироль, [*Kraemer-Spilker*]<sup>1)</sup> въ полимеры (смолы), циклопентадіена,

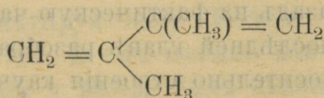


превращающагося сполна въ димеръ [*Etard-Lambert, Kraemer-Spilker*]<sup>2)</sup> и другіе.

Всѣ вышеприведенные факты, взятые мною изъ немага числа другихъ подобныхъ, какъ болѣе типичные, вполне подтверждаютъ вышевысказанное положеніе, что производныя этилена, образующіяся замѣщеніемъ въ немъ атомовъ водорода электронегативными элементами или группами, особенно склонны къ полимеризаціи на свѣту (фотополимеризація), или самопроизвольно [автополимеризація]<sup>3)</sup>, или при нагрѣваніи (пирополімеризація), или подѣ вліяніемъ кислотъ, щелочей, солей и т. д.

А такъ какъ по представленіямъ *Марквальда*<sup>4)</sup>, *Heinricha*<sup>5)</sup>, *Charon*<sup>6)</sup>, *Тиле*<sup>7)</sup> и другихъ этиленная двойная связь имѣетъ электронегативныя свойства, то надо ожидать, что и этиленъ, замѣщенный такими электронегативными непредѣльными остатками, также будетъ склоненъ къ полимеризаціи подобно всѣмъ вышеприведеннымъ соединеніямъ.

Дѣйствительно, изъ вышеприведеннаго оказывается, что диизопропениль (диметиль-2.3 бутадіенъ 1.3)



полимеризуется и на свѣту, и подѣ вліяніемъ спиртовой щелочи.

1) Berl. Ber. 33, 2258. 1900.

2) Ann. 232, 348. C. R. 112, 945. Berl. Ber. 29, 557. 1896.

3) Автополимеризація, можетъ быть, связана съ автоизомеризаціей, происходящей подѣ изомеризующимъ вліяніемъ одной частицы даннаго вещества на другую того же вещества.

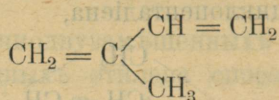
4) Ber. Ber. 28, 1501. 1894.

5) Тамъ же 31, 2103; 32, 668.

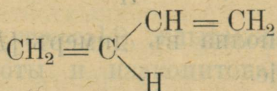
6) C. R. 128, 736. These

7) Ann. d. 306, 114; Ber. Ber. 33, 668.

Точно также и чистый  $\beta$ -метилдивиниль (метил-бутадиенъ)



и, вѣроятно, самъ дивиниль (бутадиенъ)



затѣмъ и различныя другія замѣщенные производныя этого углеводорода, будутъ давать такіе же полимеры.

Кромѣ того разборъ вышеприведенныхъ фактовъ въ связи съ другими аналогичными приводитъ къ мысли, что полимеризація свѣтовая даетъ болѣе сложные полимеры, чѣмъ полимеризація при другихъ условіяхъ.

Въ настоящее время въ моей лабораторіи ведутся опыты для разъясненія вышенамѣченныхъ вопросовъ и синтетически приготавливаются олефиновые терпены изъ дивинила, метилдивинила, диметилдивинила и другихъ непредѣльныхъ углеводородовъ, содержащихъ нѣсколько двойныхъ связей“.

Юрьевъ, 1-го ноября 1901 г.

### Приложеніе второе.

Въ экспериментальной части настоящей монографіи [стр. 67, 76, 81] я указалъ на фактическую часть работъ *Остромысленскаго*, а въ послѣдней главѣ разобралъ теоретическія соображенія его относительно строенія каучука, сообщенныя имъ въ видѣ выводовъ на 2-мъ Менделѣевскомъ съѣздѣ 21—28 Декабря прошлаго года.

Тѣ замѣчанія, которыя мною уже были сдѣланы выше, [стр. 133] я могу теперь дополнить новыми, основываясь на напечатанной имъ подробной статьѣ въ первой книжкѣ Ж. Р. Ф. Х. О. за 1912 г., вышедшей, на этихъ дняхъ, когда окончено было печатаніе настоящей монографіи<sup>1)</sup>.

Фактическая часть статьи *Остромысленскаго* касается полимеризаціи бромистаго винила и регенераціи изъ поли-

1) Ж. 44, 204, 1912. Книжка получена здѣсь 27 февраля.

мера бутадиенкаучука, приготовления бромида пара-каучука и регенерации изъ него пара-каучука, отщепления отъ упомянутыхъ двухъ бромидовъ бромистоводородной кислоты и превращеніи ихъ въ дегидропроизводныя. Въ теоретической части этой статьи *Остромысленскій* касается строенія пара-каучука и бутадиенкаучука, и вновь повторяетъ тѣ обобщенія и выводы, о которыхъ уже было упомянуто выше [стр. 133].

Чтеніе объемистой статьи *Остромысленскаго* указываетъ на довольно поверхностное знакомство его съ литературой трактуемаго имъ вопроса; экспериментальная сторона работы въ громадной своей части состоитъ въ провѣркѣ и повтореніи уже давно извѣстныхъ фактовъ, получившихъ отъ нѣкоихъ новизны лишь за отсутствіемъ надлежащихъ ссылокъ на прежнихъ изслѣдователей, теоретическіе же выводы самаго автора представляютъ отчасти пересказъ своими словами уже давно извѣстнаго, отчасти соображенія не свободныя отъ противорѣчій и путаницы и мало что прибавляющія къ давно уже извѣстнымъ наблюдениямъ и выводамъ.

При всемъ этомъ бросается въ глаза неправильная терминологія<sup>1)</sup> съ отождествленіемъ автополимеризации съ фотополимеризацией, невнимательность автора, доходящая до смѣшенія агличанина *Пиклеса* съ американцемъ, и та еще особенность, что онъ ссылается на печатные труды изслѣдователей, указывая только страницы и упуская упомянуть, гдѣ и въ какихъ изданіяхъ искать эти страницы.

Такъ онъ, цитируя напр. Вебера, ссылается на страницы 787, 791, 792, а гдѣ именно найти эти страницы не говорить. Если-бы у *Вебера* былъ какой-либо одинъ трудъ, то такая манера цитирования была бы еще понятна, но дѣло то въ томъ, что статей у *Вебера* цѣлый десятокъ по мимо его сочиненія специально посвященнаго каучуку въ 300 стр.

При такихъ условіяхъ неудивительно, что *Остромысленскій* „внезапно“ открылъ то, что уже открыто до него и высказалъ новости давно извѣстныя.

Приводя и разбирая литературу, касающуюся полимеризации бромистаго винаила, *Остромысленскій* цитируетъ

1) Заимствована она у меня.

только статьи и изслѣдованія *Гофмана*<sup>1)</sup> и *Баумана*<sup>2)</sup> и при томъ не съ надлежащей полнотой.

*Остромысленскому* очевидно остались неизвѣстны весьма существенныя данныя, дополняющія съ фактической стороны изслѣдованія *Баумана*, принадлежащія покойному *Львову*<sup>3)</sup> и теоретическаго характера *Кондакову*<sup>4)</sup>.

Не могу допустить, чтобы *Остромысленскій*, занимаясь химическими изслѣдованіями, не зналъ хоть въ общихъ чертахъ литературы изучаемой имъ области, и тѣмъ паче не зналъ того, что напечатано по этому вопросу на русскомъ языкѣ. Повидимому *Остромысленскій* не далъ себѣ труда заглянуть ни въ журналы, ни въ словари химическіе, ни даже въ болѣе или менѣе полные учебники органической химіи.

Въ данномъ же случаѣ онъ вѣроятно всего изслѣдованія *Львова* замолчалъ потому, что тамъ какъ разъ говорится о полимеризаціи бромистаго винила ультрафіолетовыми лучами, а статью *Кондакова* потому, что тамъ разсматривается полимеризація бромистаго винила и другихъ соединений, между прочимъ и тѣхъ, которыя *Остромысленскій* собирается изучать [стироль, метастироль, эфиры акриловой кислоты], въ связи съ полимеризаціей бутадиеновъ, такъ-же указывается на сходство явленій полимеризаціи во всѣхъ этихъ случаяхъ съ синтезами каучука и его гомологовъ.

Поэтому кажется нѣсколько страннымъ утвержденіе автора, что яко-бы процессъ полимеризаціи изопрена "протекаетъ аналогично-полимеризаціи бромистаго винила: фактъ доказывается данными нашей работы". Эта новость уже десять лѣтъ тому назадъ была предметомъ обсуждения *Кондакова* на стр. 4 и 7 вышецитированной его статьи.

Описывая физическія и химическія свойства полимеровъ бромистаго винила, *Остромысленскій* повторяетъ или то, что извѣстно изъ статей вышеприведенныхъ авторовъ *Баумана* и *Львова*, или высказываетъ такія положенія, которыя извѣстны изъ элементарныхъ учебниковъ, какъ напр.

1) Ann. Chem. 115, 271, 1860.

2) — — 163, 315, 1872.

3) Ж. 10, 236. 1878: Berl. Ber, 11, 1258. 1878.

4) Уч. Зап. И. Ю. У. 1902. № 2.

положеніе, что бромидъ каучука или бутадіенкаучука суть предѣльные соединенія, какъ будто - бы въ этомъ было когда-либо сомнѣніе.

Полученіе дегидробутадіенкаучука отщепленіемъ бромистоводородной кислоты отъ полимеровъ бромистаго винила *Остромысленскій* склоненъ повидимому приписать исключительно себѣ, тогда какъ это уже извѣстно изъ цитированной имъ же самимъ работы *Баумана*<sup>1)</sup>.

Ссылки на литературу, касающуюся полимеризаціи изопрена и разсужденія самаго автора къ этимъ ссылкамъ прибавленныя указываютъ на его полное незнакомство съ обширной специальной литературой трактуемаго вопроса, иначе врядъ-ли бы онъ сталъ напр. утверждать, что „полученіе такъ называемаго „тетрабромида“ каучука нигдѣ не описано съ достаточной обстоятельностью; поневолѣ пришлось посвятить нѣкоторое время выработкѣ наиболѣе подходящихъ условій для полученія этого по существу легко доступнаго препарата“.

Напрасно *Остромысленскій* тратилъ время на выработку (!) условій бромированія каучука, такъ какъ это столь давно и столь хорошо извѣстно, что составляетъ основу одного изъ общеизвѣстныхъ такъ наз. дериватныхъ методовъ опредѣленія различныхъ видовъ каучука и издѣлій изъ него, о чемъ *Остромысленскій* могъ - бы прочесть въ любомъ календарѣ или въ цитированныхъ мною на стр. 18 изданіяхъ.

Выработанный самимъ авторомъ методъ бромированія напоминаетъ какъ разъ методъ давно описанный Веберомъ<sup>2)</sup>.

Въ результатѣ оказывается, что *Остромысленскій* указалъ только нѣсколько сомнительной цѣнности „красочныхъ реакцій“, поверхностно изучилъ отношеніе полимеровъ бромистаго винила и бромида каучука къ аминамъ, да регенерировалъ бутадіенкаучукъ и паракаучукъ изъ ихъ бромидовъ, пользуясь методомъ *Густавсона*. Эта часть работы могла-бы имѣть извѣстную цѣнность, если-бъ была обставлена и съ экспериментальной, и съ теоретической стороны болѣе или менѣе основательно. Но такъ какъ этого какъ разъ

1) Ann. Chem. 163, 316. 1872.

2) Berl. Ber. 33, 786. 1900.

нѣтъ, то сдѣланныя мною выше [стр. 133—134] замѣчанія остаются въ полной силѣ впредь до опубликованія болѣе или менѣе обоснованныхъ данныхъ.

Наконецъ что касается соображеній *Остромысленскаго* насчетъ строенія каучука и его гомологовъ, то они кромѣ противорѣчій, неопредѣленностей и сбивчивыхъ выводовъ ничего сколько нибудь цѣннаго не содержатъ.

*Остромысленскій* на одной страницѣ<sup>1)</sup> говорить напр.: „Въ ядрѣ каучука имѣется не меньше 15 атомовъ углерода (изъ которыхъ три принадлежатъ метиловымъ группамъ въ боковой цѣпи), шесть атомовъ брома и 24 атома водорода и по крайней мѣрѣ три этиленовыя связи“, а нѣсколько дальше на другой страницѣ<sup>2)</sup>.

„Естественный каучукъ представляетъ собою циклическій углеводородъ, при чемъ въ его ядрѣ имѣется во всякомъ случаѣ не меньше 12 атомовъ углерода, по крайней мѣрѣ три этиленовыхъ связи и не меньше четырехъ метиловыхъ группъ“.

Спрашивается, сколько же въ концѣ концовъ метиловыхъ группъ въ каучукѣ, три или четыре?

Предположеніе *Остромысленскаго* о присутствіи въ ядрѣ каучуковъ трехъ этиленовыхъ связей во-первыхъ фактически совершенно необосновано, во-вторыхъ не ново, такъ какъ еще *Гладстонъ-Гиббертъ*<sup>3)</sup> признавали въ каучукѣ три этиленовыхъ связи. Взглядъ этотъ, какъ противорѣчающій всей совокупности данныхъ о каучукѣ, давно призналъ невѣрнымъ.

На основаніи всего вышеизложеннаго мы имѣемъ полное основаніе утверждать, что открытіе *Остромысленскаго* ничего новаго и неожиданнаго не представляетъ, что отмѣчено уже въ *Gummi Zeitung*<sup>4)</sup>, не представляетъ потому, что является лишь подтвержденіемъ уже десять лѣтъ тому назадъ установленныхъ фактовъ и сдѣланныхъ предвидѣній.

Поэтому мнѣ не понятна ни та реклама, которую этотъ изслѣдователь старается создать около этого дѣла какъ въ

1) Ж. 44, 236. 1912.

2) тамъ же стр. 239.

3) Journ. Chem. Soc. 1886, 679.

4) Gummi Z. 26, 889, 1912.

спеціальною такъ и въ періодической прессѣ, ни тѣмъ паче то, что находятся фирмы какъ „Богатырь“, отпускающія тысячи рублей мало свѣдущимъ лицамъ на опыты въ такихъ областяхъ техники, для овладѣнія которыми требуется серьезное и основательное знаніе, коего у *Остромысленскаго* повидимому не имѣется.

[Конецъ.]

---

