

А. А. ПЕТРОВ и Р. А. ШЛЯХТЕР

О СОВМЕСТНОЙ „ДИМЕРИЗАЦИИ“ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 11 X 1950)

В результате классических исследований С. В. Лебедева (¹) в области термической полимеризации индивидуальных диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями было установлено, что в процессе полимеризации одновременно и независимо образуются циклические димеры и высокомолекулярные полимеры, причем соотношение между этими веществами зависит от температуры: с повышением температуры относительный выход димеров увеличивается.

В последние годы в химической литературе уделялось большое внимание совместной полимеризации диеновых соединений. Однако целью всех этих работ было изучение условий образования новых видов синтетического каучука, и потому реакция всегда проводилась при низких температурах, когда возникают лишь ничтожные количества циклических димерных форм.

Представляло значительный интерес исследование совместной полимеризации диеновых соединений в таких условиях, когда происходит образование не только полимеров, но и значительных количеств циклических димеров.

Занявшись этим вопросом мы поставили себе целью, во-первых, доказать возможность образования совместных „димеров“ и, во-вторых, установить строение некоторых из них. Установление строения циклических „димеров“ представляло особенный интерес, так как на основании этих данных можно было сделать выводы об относительной реакционной способности диеновых соединений и, следовательно, о строении их совместных полимеров.

Исследование совместной термической полимеризации дивинила с пипериленом, изопреном, дипропенилом, диизопропенилом, циклогексадиеном-(1,3), хлоропреном и алкоксипренами привело к выводу, что во всех перечисленных случаях имеет место образование совместных циклических „димеров“, которые легко отделяются при перегонке от димеров исходных соединений и от полимеров. Константы полученных нами совместных „димеров“ даны в табл. 1.

Таким образом, было доказано, что диеновые углеводороды и их производные реагируют между собою по схеме „диеновых синтезов“ и что, следовательно, димеризация диеновых соединений и диеновые синтезы должны быть объединены в одну общую группу химических превращений.

В этом сообщении мы описываем результаты опытов по определению строения совместных „димеров“ дивинила с изопреном, диизопропенилом и хлоропреном.

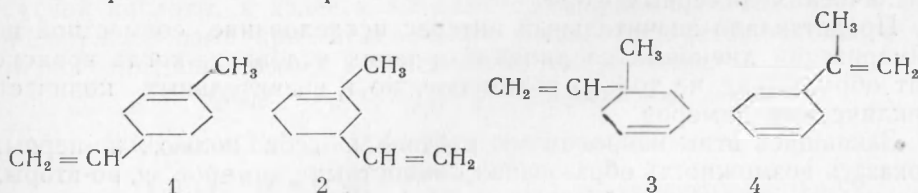
Вещество, полимеризующееся с дивинилом	Константы совместных „димеров“					
	Т. кип.	Р в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
					найд.	вычисл.
Пиперилен	148—152°	760	0,8389	1,4712	40,73	40,63
Изопрен	152—155	760	0,8456	1,4719	40,37	40,63
Дипропенил	169—172	760	0,8455	1,4729	45,19	45,25
Диизопренил	172—176	760	0,8483	1,4763	45,32	45,25
Циклогексадиен	105—115	100	0,9213	1,4972	42,64	43,05
Хлоропрен	78,5—80,5	17	1,0063	1,4908	41,03	40,88
Метоксипрен	72—77	20	0,9285	1,4792	42,22	42,27
Этоксипрен	84—86	20	0,9086	1,4730	46,99	46,89

1. Дивинил полимеризовался с изопреном при 150° в стальном автоклаве в течение 60 час. в присутствии пирогаллола, причем на 3 моля дивинила мы брали 1 моль изопрена. Димеры отделялись от каучукоподобных полимеров перегонкой с водяным паром и затем фракционировались.

Из 162 г дивинила и 68 г изопрена в одном из опытов было получено 70 г полимеров, 90 г димера дивинила и 25,2 г совместного „димера“. Константы последнего даны в табл. 1.

Найдено %: С 87,98, Н 11,53¹
 С₉Н₁₄. Вычислено %: С 88,45; Н 11,55

В результате совместной „димеризации“ дивинила с изопреном могли образоваться четыре вещества:



Строение главной части совместного „димера“ было определено следующим путем. Вещество подвергалось каталитической дегидрогенизации по Н. Д. Зелинскому⁽²⁾ на палладированном угле при 300°, и полученные углеводороды окислялись слабо щелочным раствором перманганата калия. В результате была получена смесь трудно растворимых в воде кислот (выход около 50% на подвергавшиеся окислению углеводороды), которые обычным способом переводились в метиловые эфиры. Последние разделялись дробной кристаллизацией.

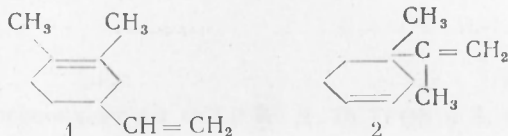
При этом в качестве основного продукта был получен диметиловый эфир терефталевой кислоты с т. пл. 140°, наряду с небольшим количеством диметилового эфира изофталевой кислоты. Бензойная кислота обнаружена не была.

Таким образом, было доказано, что в совместном „димере“ в качестве главного продукта присутствует 1-метил-4-винилциклогексен-1 наряду с 1-метил-5-винилциклогексен-1. Низкий выход кислот, возможно, объясняется присутствием в смеси и изомера с формулой 3, который не способен к каталитической дегидрогенизации по Н. Д. Зелинскому.

2. Из 72 г дивинила и 36 г диизопропенила указанным выше путем было получено около 40 г полимеров, 32 г димера дивинила и 13,7 г совместного „димера“. Константы последнего даны в табл. 1.

Найдено %: С 87,80; Н 12,01
 $C_{10}H_{16}$. Вычислено %: С 88,16; Н 11,84

Совместный димер мог иметь одну из следующих двух формул:



Строение основной части вещества устанавливалось так же, как и в предыдущем опыте. В результате окисления продуктов дегидрогенизации мы получили с выходом 61% тримелитовую кислоту с т. пл. 228—232° в запаянном капилляре. Формула кислоты подтверждена анализом.

Таким образом, было доказано, что совместный „димер“ дивинила и диизопропенила состоит, главным образом, из 1,2-диметил-4-винилциклогексена-1 (формула 1).

3. При нагревании 6 г-мол. дивинила с 2 г-мол. хлоропрена при 150° в течение 50 час. (в присутствии пирогаллола) было получено около 300 г полимеров, 66 г димера дивинила и 39 г совместного „димера“. Повторная перегонка последнего дала 32 г вещества с константами, приведенными в табл. 1.

Найдено %: Cl 24,72
 $C_8H_{11}Cl$. Вычислено %: Cl 24,86

Строение вещества окончательно доказано не было. Установлено только, что хлор находится при двойной связи, так как вещество устойчиво по отношению к спиртовой щелочи. При пропускании над палладием вещество полностью теряет хлор и дает с выходом 60% этилбензол (т. кип. 134—136°, $n_D^{20} = 1,4913$).

Поступило
 1 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Лебедев, Исследование в области полимеризации, 1931. ² Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 1941.