

142,340 ¹⁶/₁₀₀

О

ТЕТРАМЕТИЛ-ЭТИЛЕНЪ

И

ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

ДИССЕРТАЦІЯ

на степень

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Лейба Левитеса.

Изъ лабораторіи Юрьевского Фармацевтическаго Института.

ОППОНЕНТЫ :

Проф. В. Курчинскій. — Проф. В. Афанасьевъ. — Проф. И. Кондаковъ.

ЮРЬЕВЪ.

Типографія А. Шнакенбургъ.

1899.

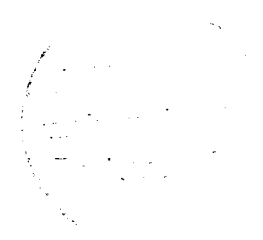
Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета ИМПЕРАТОР-
СКАГО Юрьевскаго Университета.

ЮРЬЕВЪ, 18 Мая 1899 года.

№ 521.

Деканъ **Игнатовскій.**

Дорогимъ родителямъ.



2154924

Разставаясь со здѣшнимъ Университетомъ, считаю долгомъ выразить глубокую благодарность моимъ бывшимъ учителямъ — профессорамъ этого Университета, которымъ я обязанъ своей научной подготовкой.

Тема эта была мнѣ предложена многоуважаемымъ профессоромъ И. Л. Кондаковымъ, руководствомъ, совѣтами и указаніями котораго я пользовался во время исполненія этой работы. Поэтому, считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить профессору И. Л. Кондакову особенную искреннюю благодарность и признательность.

Настоящая работа занимается однимъ изъ трехъ соответствующихъ третичнымъ гексилowymъ спиртамъ гексиленовъ — тетраметил-этиленомъ. Цѣль этой работы заключается въ томъ, чтобы, съ одной стороны, прослѣдить и сравнить между собою извѣстные до сихъ поръ способы полученія этого гексилена, такъ какъ они представляютъ много неяснаго и даже запутаннаго, а съ другой, — изслѣдовать способность этого углеводорода къ полимеризаціи, равно какъ и получающіеся при этой полимеризаціи продукты.

Прежде чѣмъ приступить къ самому изслѣдованію, я позволю себѣ предпослать нѣсколько словъ о гексиленахъ вообще.

Теорія химическаго строенія, исходя изъ гипотезы о четырехатомности и равнозначности четырехъ сродствъ углерода, предполагаетъ для формулы C_6H_{12} 13 изомерныхъ формъ.

До сихъ поръ гексилены были получаемы слѣдующими лицами:

1) Fremy'мъ — посредствомъ сухой перегонки гидроолеиновой кислоты¹⁾.

2) Williams'омъ — изъ Boghead'ваго угля²⁾.

1) Annal. chim. phys. (2) 65, 139.

2) An. 108, 384.

- 3) Pelouse и Cahours'омъ — изъ петролеваго гексана¹⁾.
 4) Erlenmeyer'омъ и Wanklyn'омъ — изъ β гексилового іодюра²⁾.
 5) Carius'омъ — изъ бензола³⁾.
 6) Würtz'омъ — изъ амиловаго спирта⁴⁾.
 7) Würtz'омъ — изъ діаллила⁵⁾.
 8) Geibel'омъ и Buff'омъ — изъ двухлористаго гексана⁶⁾.
 9) Thorpe и Joung'омъ — изъ параффина⁷⁾.
 10) Le Bel'омъ — изъ Пехельбронской каменной смолы⁸⁾.
 11) Чайковскимъ — изъ іодюра диэтил-метил-карбинола⁹⁾.
 12) Prunier'омъ — изъ пропилену¹⁰⁾.
 13) Friedel'омъ и Silva — изъ третичнаго гексилового спирта, полученнаго возстановленіемъ пинаколину¹¹⁾.
 14) Silva — изъ хлористаго діизопропила¹²⁾.
 15) Павловымъ — изъ іодюра диметил-изопропилъ карбинола¹³⁾.
 16) Явейномъ — изъ іодюра диметил-пропил-карбинола¹⁴⁾.

1) Annal chim. phys. (4) 1, 27.

2) An. 135, 141.

3) An. 136, 71 и 333.

4) An. 128, 228.

5) An. 132, 306.

6) An. 145, 110.

7) An. 165, 8.

8) Bullet. soc. chim. 1872, 18, 147--165.

9) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 330.

10) Compt. rend. 76, 98.

11) Compt. rend. 76, 229.

12) Ber. 6, 147.

13) An. 196, 124.

14) An. 195, 254.

17) Baeyer'омъ и Thiele — изъ двубромистаго пинакона разложениемъ его цинкомъ въ уксуснокисломъ растворѣ¹⁾.

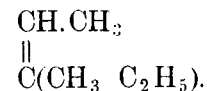
18) Эльтековымъ — изъ триметил-этилена и іодистаго метила при помощи окиси свинца²⁾.

19) Couturier — изъ двубромистаго пинакона разложениемъ послѣдняго спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия³⁾.

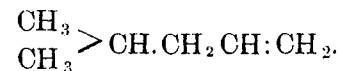
Изъ этихъ гексilenовъ тождественны между собою полученные Williams'омъ изъ богеевскаго угля, Würtz'омъ изъ діаллила и Thorpe и Joung'омъ изъ параффина и представляютъ изъ себя нормальный или α — гексилень $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$.

Тождественны также между собою и гексилены, полученные Erlenmeyer'омъ и Wanklyn'омъ изъ β -іодистаго гексила и Cahours'омъ и Pelouze — изъ петролеваго гексана; оба они представляютъ симметричный метил-пропил-этиленъ или β -гексилень $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH} : \text{CHCH}_3$.

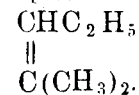
Полученный Le Bel'омъ изъ каменной смолы гексилень представляетъ изъ себя смѣсь двухъ только что упомянутыхъ изомеровъ: нормальнаго гексилена съ симметричнымъ метил-пропил-этиленомъ. Полученный Чайковскимъ гексилень есть α -метил-этил-этиленъ



Гексилень, приготовленный Friedel'омъ и Sylva, есть псевдобутил-этиленъ



Гексилень Явейна представляетъ диметил-этил-этиленъ



1) Berl. Ber. 26, 2563; 27, 454.

2) Ж. Р. Ф. Х. (I). т. 14, 380.

3) Annal. de chim. et de phys. (6) XXVI, 446.

Гексилены, полученные Павловымъ, Baeyer'омъ и Thiele, Эльтековымъ и Couturier, тождественны между собою и представляютъ тетраметил-этиленъ. — До сихъ поръ, слѣдовательно, извѣстны слѣдующіе изомеры:

I. Соотвѣтствующій первичному спирту — α гексилень $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2$.

II. Соотвѣтствующіе вторичнымъ спиртамъ — β гексилень $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}:\text{CHCH}_3$ и псевдобутил-этиленъ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{CH}.\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2 \end{array}$.

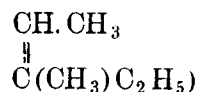
III. Соотвѣтствующіе третичнымъ спиртамъ — диметил-этил-этиленъ $\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{CH}_3 \\ || \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5), \end{array}$

диметил-этил-этиленъ со строеніемъ $\text{CH}_3.\text{C}_2\text{H}_5$

и тетраметил-этиленъ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} < \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} || \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$.

Изъ этихъ изомеровъ наибольшій интересъ для насъ представляютъ послѣдніе три, такъ какъ они способны къ полимеризаціи.

Относительно способности къ полимеризаціи болѣе подробно изслѣдованы только первые два изъ этихъ гексilenовъ. Явейномъ¹⁾ изъ углеводорода Чайковскаго



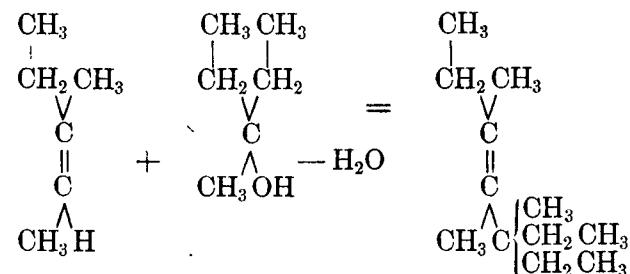
обработываніемъ послѣдняго сѣрной кислотой при охлажденіи былъ полученъ продуктъ, кипящій послѣ перегонки надъ металлическимъ натріемъ 196°—199°, а изъ своего

гексилена $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ || \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ тѣмъ-же способомъ продуктъ уплотненія

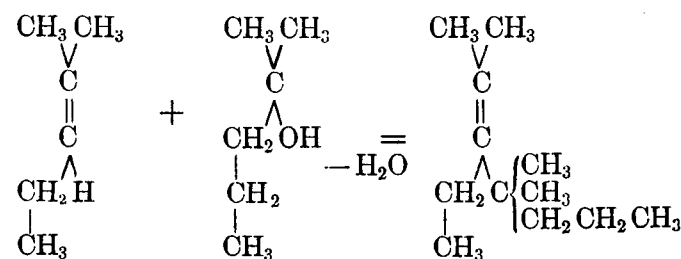
1) Ап. 195, 261.

съ точкой кипѣнія 193°—197°. Опираясь на гипотезу Бутлерова о механизмѣ полимеризаціи, высказанной имъ при изслѣдованіи полимеризаціи изобутилена въ диизобутиленъ, Явейнъ выражаетъ образованіе этихъ дигексilenовъ слѣдующими уравненіями:

Гексилень Чайковскаго



Гексилень Явейна



Слѣдовательно, оба эти дигексилены представляютъ, по его мнѣнію, этиленъ, въ которомъ два атома водорода замѣщены метильными группами, третій атомъ-этильной группой и четвертый-третичной гексильной группой. Отличаются же они другъ отъ друга тѣмъ, что въ продуктѣ, полученномъ изъ гексилена Чайковскаго, съ каждымъ углеродомъ этилена соединена только одна метильная группа, между тѣмъ какъ въ продуктѣ изъ его гексилена обѣ метильныя группы соединены съ однимъ и тѣмъ-же углеродомъ, кромѣ того строеніе третичной гексильной группы въ обоихъ этихъ случаяхъ-различно.

Что касается тетраметил-этилена, то полимеризація его до сихъ поръ еще очень мало изслѣдована: существуетъ

только краткое указание Павлова¹⁾, что под влиянием серной кислоты из него получается продукт уплотнения, который, насколько можно судить по точке кипения, представляет из себя по всей вероятности дигексилень. Более подробное исследование хода и продуктов полимеризации этого углеводорода, в особенности под влиянием хлористого цинка, и составляет задачу этой работы. Теперь же, прежде чем перейти к специальной части, мне остается еще сделать несколько общих замечаний относительно полимеризации олефинов.

Способностью к полимеризации, как известно, отличаются альдегиды, кетоны, терпены и, в особенности — углеводороды ацетиленового и этиленового ряда.

Последние переходят обыкновенно, уже под влиянием слабых реактивов, в полимерные формы, т. е. в высшие гомологи. Таковыми реактивами служат: серная кислота, хлористый цинк, галоидные соли алюминия и некоторые другие вещества, по словам Кондакова, одаренные сильным средством к водю.

Исследованием полимеризации олефинов до сих пор занимались Schneider, Berthelot, Butlerow, Lwow, Walz и другие. В последнее же время, как указывает Bischoff²⁾, разъяснением хода этой реакции в ряду олефинов экспериментальным путем особенно занимается И. Л. Кондаков.

Schneider исследовал полимеризацию амилена, Berthelot — пропилена; Бутлеров попытался полимеризовать этилен, что ему однако не удалось; кроме того, он особенно подробно исследовал полимеризацию изобутилена.

Явейн занимался исследованием продуктов полимеризации двух несимметричных третичных гексilenов;

1) An. 196, 128.

2) Jahrb. d. Chem. 1896, 153.

Кондаков исследовал полимеризацию изобутилена, амилена, несимметричного метил-этил-этилена и других олефинов. Настоящая работа, выполненная мною по любезному предложению и под руководством Проф. И. Л. Кондакова, тоже относится к только-что перечисленным, так как она, как уже выше указано, занимается полимеризацией тетраметил-этилена.

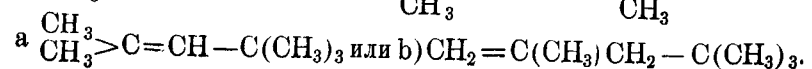
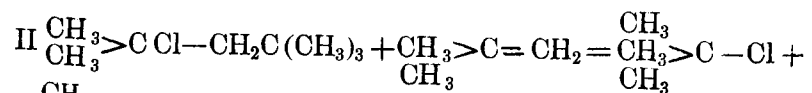
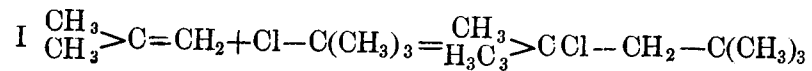
Обращаясь к обзору тех гипотез, которыми руководствовались различные исследователи при объяснении полимеризации олефинов, я должен отметить из них, главным образом, две, из которых самая распространенная была предложена Berthelot и принята была впоследствии Бутлеровым. При установлении этой гипотезы оба автора основывались на переход, при действии серной кислоты, амилена в диамилень. По мнению их, амилень, соединяясь с серной кислотой, дает первоначально амилосерную кислоту, которая, реагируя затем с другой частью амилена, дает диамилень и серную кислоту. Кроме серной кислоты, для полимеризации олефинов употребляли и окиси металлов. Роль, которую играют эти соединения при образовании полиолонов из олефинов и соответствующих им третичных галоидных алкилов, Бутлеров объясняет так: из олефина выделяется водород, а из галоидоалкила галоид, которые образуют галоидоводород; последний связывает окись металла, между тем как оба углеводородные остатка образуют полимерный олефин.

Вторая, менее известная гипотеза, была предложена Львовым. По его мнению, реакция полимеризации во втором случае протекает в двух фазах: в первой — олефин и галоидоалкиль дают полимерное предельное галоидосоединение, а во второй — это соединение распадается на галоидоводород и полимерный олефин. Самой важной опорой для этой гипотезы служило Львову то

обстоятельство, что Эльтековъ изъ триметил-этилена и йодистаго метила подѣ влияніемъ окиси свинца получилъ, кромѣ гексилена, и гептиленъ $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{smallmatrix}$, образование котораго противорѣчило бы представленію Бутлера о ходѣ полимеризаціи, вполне согласуясь въ то же время съ его собственнымъ представленіемъ.

Но доказательство это, какъ говоритъ Кондаковъ, потеряло всякое значеніе послѣ того, какъ Эльтекову удалось доказать въ исходномъ триметил-этиленѣ присутствіе несимметричнаго метил-этил-этилена. Такъ какъ Львову не удалось затѣмъ подтвердить свою гипотезу никакими другими фактами, то она не приобрѣла дальнѣйшаго распространенія.

Новѣйшая гипотеза о полимеризаціи олефиновъ, въ особенности подѣ влияніемъ хлористаго цинка, была предложена Кондаковымъ въ 1891 г.; по этой гипотезѣ реакція протекаетъ въ трехъ фазахъ. Въ первой — образуется соединеніе изъ олефина и хлористаго цинка, во второй — при дѣйствіи на это цинко-органическое соединеніе соотвѣствующихъ хлорангидридовъ третичныхъ спиртовъ образуется хлоруръ полимернаго олефина и, наконецъ, въ третьей фазѣ — новое количество олефина дѣйствуетъ на этотъ хлоруръ, отнимая отъ него галоидоводородъ, такъ что остается смѣсь полимернаго олефина съ третичнымъ хлористымъ алкиломъ и съ хлоруромъ полимернаго олефина. Процессъ этотъ можетъ быть представленъ на специальномъ случаѣ, напр. — полимеризаціи изобутилена, слѣдующей схемой:



Какъ видно изъ этой схемы, изобутиленъ и третичный хлористый бутиль соединились, подѣ влияніемъ хлористаго цинка, сперва въ третичный хлористый октиль, а отъ послѣдняго уже слѣдующая частица изобутилена отняла хлористый водородъ, образовавъ третичный хлористый бутиль.

Такимъ образомъ, въ результатѣ получилась смѣсь октиленовъ съ третичнымъ хлористымъ бутиломъ. Строеніе полученнаго при этой реакціи октилена можетъ быть различное, смотря по тому, по какому направленію присоединяется третичный хлоруръ и въ какомъ направленіи отщепляется хлористый водородъ отъ хлористаго октила, выражаясь формулами а и в.

Въ заключеніе, я позволю себѣ привести здѣсь нѣкоторыя общія представленія Bischoff'a относительно полимеризаціи со стереохимической точки зрѣнія.

Авторъ этотъ говоритъ: „Не удивительно, что явленія полимеризаціи еще пока мало разъяснены и что въ особенности стереохимическія представленія не нашли еще къ нимъ примѣненія, если принимать во вниманіе, что, какъ величина молекулы, такъ и строеніе принадлежащихъ сюда различныхъ соединеній въ большинствѣ случаевъ — не извѣстны“. „Однако“, продолжаетъ онъ, „и тутъ уже положено начало. Такъ, напр., V. Meyer приводитъ (А. 180, 192) слѣдующее: то обстоятельство, что углеродъ содержитъ большое количество атомовъ въ частицѣ, можно принимать, какъ слѣдствіе обращенной къ угламъ тетраэдра главной притягательной силы, такъ какъ въ такомъ случаѣ можетъ произойти полное насыщеніе связанныхъ между собою углеродныхъ атомовъ и, такимъ образомъ, вызывается сильная конденсація.

Въ этихъ словахъ V. Meyer'a высказывается тотъ принципъ, что причину того, что реагирующие атомы иногда