

Untersuchungen zur Autoxidation von 1,3-Dienen**

Ulrich Schädeli und Markus Neuenschwander*

Abstract: 1,3-Dienes **4-9** react with oxygen in benzene solution. O₂-incorporation (Fig. 1) is characterized by an induction period, a nearly linear oxygen uptake during several days, and a limit of 1 mol O₂ per 1 mol diene. ¹³C-NMR spectra (Fig. 2) and molecular-weight determinations show that oligomeric 1:1 copolymers of type **11** are formed. Similarly alloocimene **2** gives 1:1 copolymers **12**.

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. M. Neuenschwander
Institut für Organische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Teil der Dissertation von U.S., Universität Bern (1986). Diese Arbeit wurde von der Ciba-Geigy AG, Basel und Marly, unterstützt.

Bei der kationischen Polymerisation von 6,6-Dimethylfulven in CH₂Cl₂ entstehen lösliche Polymere mit hohem Molekulargewicht^[1], die aus Strukturelementen **1** aufgebaut sind^[2]. Diese Polymerisate lassen sich durch Eintropfen in CH₃OH ausfällen und annähernd quantitativ als feinteiliges

Pulver isolieren. Solches Pulver ist extrem sauerstoffempfindlich und nimmt (im Dunkeln oder im Tageslicht) innerhalb von 4 Tagen rund 1.1 Moläquivalente O₂ pro Strukturelement auf. Dabei entstehen vernetzte unlösliche Produkte unbekannter Struktur.

Es lag nahe, die O₂-Empfindlichkeit des Polymers **1** auf die Dien-Einheit der Strukturelemente zurückzuführen. Daher stellten wir uns die Aufgabe, eine Reihe ausgewählter Diene **4-9** und einige Triene **2, 3** auf ihr Verhalten gegenüber O₂ zu untersuchen. Die Autoxidation von Dienen wurde schon früher von Kern et al.^[3,4] und Hock et al.^[5] studiert, doch konnte die Struktur der Reaktionsprodukte damals nicht bestimmt werden.

Zur Ermittlung der O₂-Aufnahme wurden benzolische Lösungen der Edukte **2-9** in einer «Schüttelente» mit O₂ geschüttelt, was eine einfache Bestimmung des zeitlichen Verlaufs des O₂-Verbrauchs ermöglichte. Eine typische Kurve ist in Fig. 1 wiedergegeben. Sie durchläuft zu Beginn eine ausgeprägte Induktionsphase, was in Übereinstimmung mit früheren Beobach-

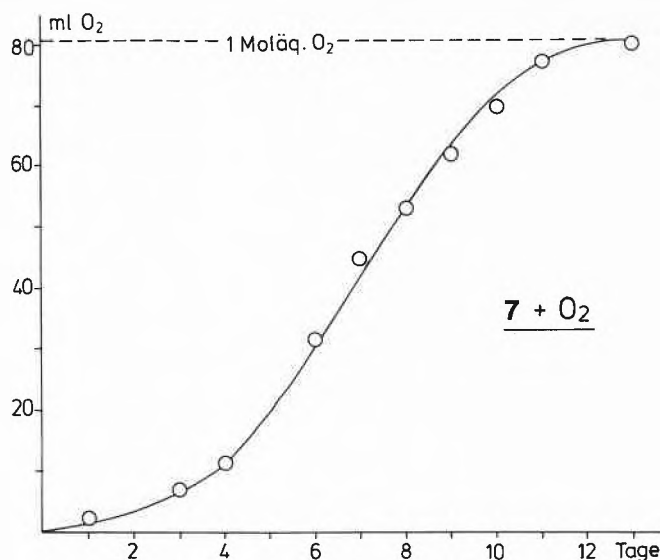


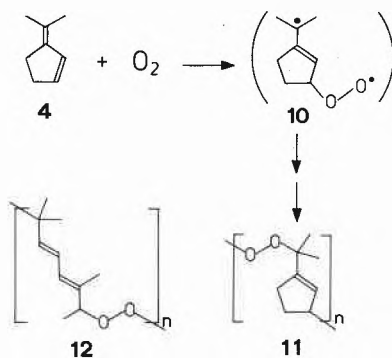
Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der O_2 -Aufnahme von 3-Isopropylidencyclohepten **7** (3.6 mmol **7**, gelöst in 20 mL C_6H_6 , werden unter Belichtung mit einer 75W-Tageslichtlampe mit O_2 geschüttelt).

tungen^[3] auf einen autokatalytischen Mechanismus hinweist. Sodann verläuft die O_2 -Aufnahme über weite Bereiche linear, um schliesslich einen Sättigungswert zu erreichen, der für die meisten Diene und Triene bei 1 mol O_2 pro 1 mol Olefin liegt.

Im Hinblick auf mechanische Überlegungen sind folgende Beobachtungen von Interesse:

- Von reaktiven Dienen (z.B. **1** (Pulver) und **3**) sowie Trienen (z.B. **2**) wird O_2 sowohl im Dunkeln wie auch im Tageslicht aufgenommen, wobei die O_2 -Aufnahme unter Einwirkung von Tageslicht schneller verläuft. Zur Erreichung identischer Bedingungen wurden 75W-Tageslichtlampen verwendet.
- Die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme wird von der Struktur des Diens (Triens) beeinflusst und fällt in der Reihe von **1** (Pulver^[6]) bis **9** (Tabelle 1). Noch langsamer als **9** reagieren unter gleichen Bedingungen 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (4 mL O_2 /d) und 3-Methylencyclohexen (4 mL/d).
- Die Reihe $4 > 5 > 7$ lässt einen deutlichen Einfluss der Ringgrösse auf die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme erkennen. Ausserdem zeigen die Sequenzen $5 > 9 > 3$ -Methylencyclohexen und $8 > 2,4$ -Dimethyl-1,3-pentadien, dass die O_2 -Aufnahme bei Verringerung der Zahl von Methylgruppen an der Dien-Einheit langsamer wird. Ferner erhöht eine zusätzliche Doppelbindung die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme deutlich ($2 \gg 8$).
- Bei fast allen untersuchten Dienen (sowie bei **2**) liegt der Grenzwert der O_2 -Aufnahme recht genau bei 1 mol O_2 pro 1 mol Dien. Leicht erhöhte Werte ergeben Polydimethylfulven-Pulver und Cyclopentadien, während 6,6-Dimethylfulven **3** recht genau 2 mol O_2 pro 1 mol Fulven aufnimmt, wobei vernetzte Produkte entstehen.

Zur Strukturaufklärung wurden die Reaktionslösungen eingengt, bei 10^{-2} Torr/20°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Produkte wenn möglich in einem Fällungsmittel ausgefällt. Die gelchromatographisch bestimmten Molekulargewichtsverteilungen (Tabelle 1)^[7] zeigen, dass Gemische niedriger Oligomere mit einem mittleren Polymerisationsgrad P_n von 4 bis 10 vorliegen. Einzig das Reaktionsprodukt von Alloocimen **2** weist einen Polymerisationsgrad P_n von rund 20 auf. Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, dass alle Diene **4** bis **9** mit Sauerstoff alternierende Copolymere bilden, welche Strukturelemente des Typs **11** aufweisen. Auch das Trien **2** reagiert überwiegend terminal mit Sauerstoff, wobei Polymere der Struktur **12** entstehen.



Für die Strukturaufklärung von Oligomergemischen sind die 1H -NMR-Spektren nicht besonders instruktiv, da z.B. Kopplungsinformationen durch Envelopenbildung verlorengehen. Immerhin sind die Signallagen der 1H -NMR-Spektren aller Reaktionsprodukte mit Strukturelementen des Typs **11** in Übereinstimmung. Beweisend sind hingegen die ^{13}C -NMR-Spektren, obwohl gleiche Strukturele-

mente, die sich in anderer chemischer Umgebung befinden, leicht verschiedene Signallagen hervorrufen (vgl. z.B.^[8]).

Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Oligomergemischs **11** (Fig. 2) geht zunächst hervor, dass alle Oligomere vorwiegend aus einem Strukturelement aufgebaut sind, welches nur noch eine Doppelbindung enthält. Die Signale bei 158–155 ppm entsprechen einem quartären, diejenigen bei 125–122 ppm einem tertiären Vinyl-C-Atom. Abschätzungen nach Inkrementenregeln^[9] (C-3 : 156.4, C-2 : 127.1 ppm) stimmen mit dem Strukturvorschlag **11** überein. Ein Nachweis für **11** sind insbesondere die Signale bei 89.5 und 82.1/80.9/80.1 ppm, die für hochsubstituierte Alkyl-C-Atome mit einem elektronegativen Substituenten typisch sind und aufgrund der Off-Resonance-Entkopplung C-1 und C-6 zugehören. Den Ring- CH_2 -Gruppen entsprechen die Signale bei 29.0 und 30.2 ppm, während die beiden Methylgruppen das Signal bei 24.9 ppm erzeugen.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass bei der Umsetzung der Diene **4** bis **9** bzw. des Triens **2** oligomere Peroxide des Typs **11** bzw. **12** gebildet werden. Somit wird verständlich, weshalb bei der analogen Umsetzung von hochmolekularem Polydimethylfulven **1** vernetzte Produkte entstehen.

Tabelle 1. O_2 -Aufnahme ausgewählter Diene und Triene^[a].

Olefin	O_2 -Aufnahme ^[b] [mL/Tag]	Grenzwert [mol O_2 / mol Edukt]	M_n ^[c] M_w
1	110 ^[d]	1.15 (4 Tage)	^[e]
2	90	0.95 (11 Tage)	3410 15580
3	46	2.10 (7 Tage)	^[e]
4	27	0.88 (6 Tage)	780 5410
5	16	0.89 (12 Tage)	790 1380
6	12	1.38 (13 Tage)	850 1800
7	10	0.98 (13 Tage)	550 1280
8	8	0.93 (13 Tage)	1400 2620
9	7	0.95 (15 Tage)	560 1050

^[a]3.6 mmol Edukt in 20 mL C_6H_6 bei 25°C mit O_2 geschüttelt, unter Belichtung mit einer 75W-Tageslichtlampe. ^[b]Bestimmt aus der Steigung des linearen Astes der O_2 -Aufnahmekurve (vgl. Fig. 1). ^[c]Bestimmt durch GPC-Messungen in Tetrahydrofuran^[7], Eichung mit Polystyrol. ^[d]Polymer-Pulver, gravimetrische Bestimmung der O_2 -Aufnahme. ^[e]Vernetztes Produkt.

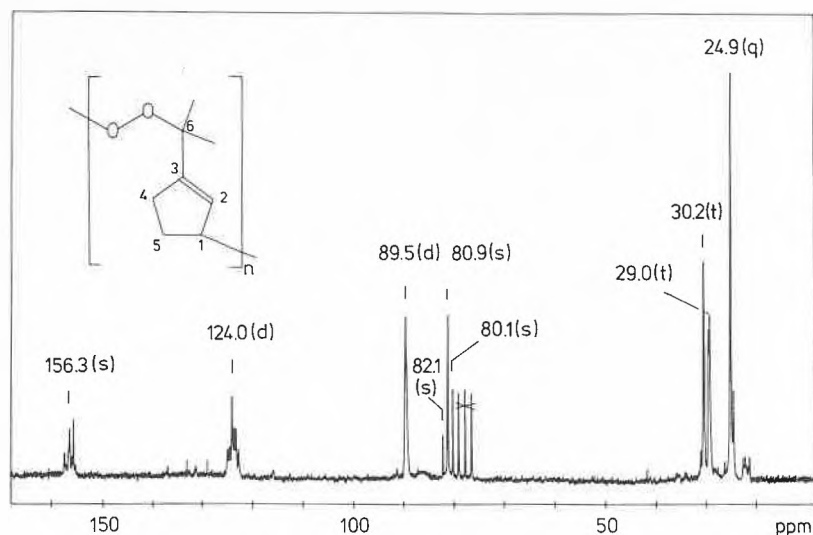


Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** (25 MHz, CDCl_3 , ^1H -Bereich rauschentkoppelt; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett: Aufspaltungen bei Off-Resonance- ^1H -Entkopplung).

Auch wird klar, weshalb bei der Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven **3** zwei Moläquivalente O_2 aufgenommen werden, wobei wiederum vernetzte Produkte entstehen: Bei der Umsetzung einer Dien-Einheit von **3** (analog zu **4**) werden Oligomere mit

Cyclopentadien-Einheiten gebildet, die analog zu **6** erneut mit O_2 reagieren können. – Obwohl bisher radikalische Zwischenstufen des Typs **10** nicht nachgewiesen worden sind, sprechen die kinetischen Befunde (Dunkelreaktion, Induktionspe-

riode, Reaktivitätsreihe nach Tabelle 1) dafür, dass Umsetzungen des Typs **4** + $\text{O}_2 \rightarrow \text{---11}$ in einem endständigen Angriff von Triplett-Sauerstoff an der Dien-Einheit bestehen, der um so leichter abläuft, je besser das entstehende Allylradikal durch π - oder σ -Donorgruppen stabilisiert wird.

Eingegangen am 2. Juni 1986 [FC 70]

- [1] C. Rentsch, M. Slongo, S. Schönholzer, M. Neuenchwander, *Makromol. Chem.* **181** (1980) 19.
- [2] M. Slongo, S. Schönholzer, C. Rentsch, M. Neuenchwander, *Makromol. Chem.* **181** (1980) 31; S. Schönholzer, M. Slongo, C. Rentsch, M. Neuenchwander, *ibid.* **181** (1980) 37.
- [3] W. Kern, J. Stallmann, *Makromol. Chem.* **7** (1951) 199; W. Kern, A.R. Heinz, *ibid.* **16** (1955) 81; W. Kern, A.R. Heinz, D. Höhr, *ibid.* **18** (1956) 406.
- [4] W. Kern, F. Sietz, H. Willersinn, *Makromol. Chem.* **22** (1957) 47.
- [5] H. Hock, F. Depke, *Chem. Ber.* **84** (1951) 349, 356.
- [6] Dagegen verläuft die O_2 -Aufnahme von Polydimethylfulven **1** in Benzol-Lösung sogar langsamer als diejenige von **9** (3 mL O_2/d): Zum einen ist die Viskosität von Polymerlösungen wesentlich höher als diejenige von Monomerlösungen, zum anderen verläuft die O_2 -Aufnahme unter Bildung vernetzter Polymer-Gele.
- [7] Wir danken Dr. B. Kilchör, Ciba-Geigy AG, Marly für die GPC-Messungen.
- [8] F.W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13-NMR Spectra*, Heyden, London (1976), p. 215.
- [9] D.E. Dorman, M. Jautelat, J.D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2757.