

Die Struktur von angularem Polycycloisopren*

Von

F. T. Wallenberger

Pioneering Research Division, Textile Fibres Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington 98 (Del.), USA

(Eingegangen am 21. November 1961)

Ein erster chemischer Strukturbeweis für das Cyclisierungsprodukt von cis-1,4- und trans-1,4-Polyisopren wird vorgelegt.

Lewis- und *Brönsted*-Säuren, Hitze, stille elektrische Entladungen und Kathodenstrahlen bewirken die fortschreitende Isomerisierung von synthetischem und natürlichem cis-1,4-Polyisopren, die zu einem Polymeren der empirischen Formel $(C_5H_8)_n$, welche mit der empirischen Formel des ursprünglichen Gummi-Kohlenwasserstoffes identisch ist, führt. Die Reaktion¹, die üblicherweise in benzolischer Lösung mit Zinn(IV)-chlorid als Katalysator ausgeführt wird, wird vom Ansteigen des spezifischen Gewichtes, des Brechungsindex und der Schmelztemperatur und der Abnahme des ungesättigten Charakters, der Viskositätszahl und des Molekulargewichtes begleitet. Das entstehende Polymere, leicht löslich in einer Zahl von Lösungsmitteln, ist als cyclisierter Gummi, Cyclokautschuk oder „Pliolite-NR“** bekannt.

*Staudinger*² erkannte bereits 1926, daß die Reaktion durch Isomerisierung und intramolekulare Cyclisierung fortschreitet. *D'Ianni*¹ postulierte die Bildung von Cyclohexanringen innerhalb der Polymerenkette, während *Veersen*³, die Vorschläge *D'Iannis* erweiternd, statistisch verteilte Protonisierungen von Bindungen annahm, die zu intramolekularen

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Markenbezeichnung für Goodyear's cyclisierten Naturgummi.

¹ *J. D. D'Ianni, F. J. Naples, J. W. Marsh und J. L. Zarney*, Ind. Engng. Chem. **38**, 1171 (1946).

² *H. Staudinger und E. Geiger*, Helv. Chim. Acta **9**, 189 (1926).

³ *G. J. van Veersen*, Rec. trav. chim. **69**, 1365 (1950).

Verknüpfungen und mono-, di- und polycyclischen Polymeren führen müßten. Eine ideal vollständig und stereoselektive Cyclisierung müßte angulARES Polycycloisopren ergeben. Zwei zusammenfassende Übersichten über die Chemie der Cyclisierung stammen von *Reese*^{4a} und *Bloomfield*^{4b}.

Mit der vorliegenden Arbeit wird der erste chemische Strukturbeweis für das Cyclisierungsprodukt erbracht. Er basiert auf der Cyclisierung von cis-1,4- und trans-1,4-Polyisopren. Die hierbei gebildeten Produkte sind identisch und ihre Eigenschaften stehen mit den Literaturdaten¹⁻⁵ in Übereinstimmung. Die Cyclisierung muß daher über eine gemeinsame Zwischenstufe erfolgen.

Polycycloisopren, auf diesem Wege hergestellt, konnte nicht durch Dehydrierungsmittel wie Schwefel oder Selen aromatisiert werden. Die Produkte zeigten keine Fluoreszenz und ihre Spektren waren nicht für aromatische Strukturen charakteristisch. Bei Anwendung von Rhodium oder Palladium als Katalysator trat Aromatisierung ein. In einer ausgedehnten Versuchsreihe wurden Proben (5 bis 50 g) cyclischen Polyisoprens in geschlossenen Gefäßen und bei Atmosphärendruck mit 0,5 bis 5 g eines 5proz. Rhodium/Tonerde- oder Palladium/Aktivkohle-Katalysators bei 285—300° C während 1 bis 7 Tagen behandelt. Das Produkt jedes einzelnen Versuches, gewöhnlich kontinuierlich in einem Bereich von 30 bis 250° C bei 0,1 mm siedend, wurde bei der Destillation in 3 bis 5 Fraktionen unterteilt. Diese Fraktionen zeigten nahezu immer starke Fluoreszenz; ihre IR- und UV-Spektren enthielten die für aromatische Strukturen charakteristischen Frequenzen. Jede der so erhaltenen Fraktionen wurde gesondert aufgearbeitet und mit Pikrinsäure behandelt. Häufig ergaben sich bei dieser Behandlung charakteristische Farbänderungen der Lösung, gelegentlich wurden Pikratgemische erhalten.

Eines dieser Pikrate wurde aus einer vorher chromatographierten Fraktion des Aromatisierungsproduktes hergestellt und als Pikrat des 1,2,5-Trimethylnaphthalins durch Schmelzpunkt (136—138,5° C; Lit.⁶: 137,5° C) und Mikroanalyse ($C_{13}H_{14} \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber.: C 57,12; H 4,28; N 10,52. Gef.: C 57,20; H 4,18; N 10,43). identifiziert. Ein weiteres Pikrat wurde in geringer Menge in Form roter Nadeln erhalten; es konnte nicht weiter identifiziert oder gereinigt werden. Das UV-Spektrum der rohen Dehydrierungsfraction, aus welcher es isoliert worden war, besaß jedoch acht Banden (Inflexionen), welche denen des 1,2,8-Trimethylphenanthrens entsprechen: gef. [in Äther]: 220, 255, (265), (279), (289),

^{4a} *J. Reese*, Farbe und Lack **61**, 502 (1955).

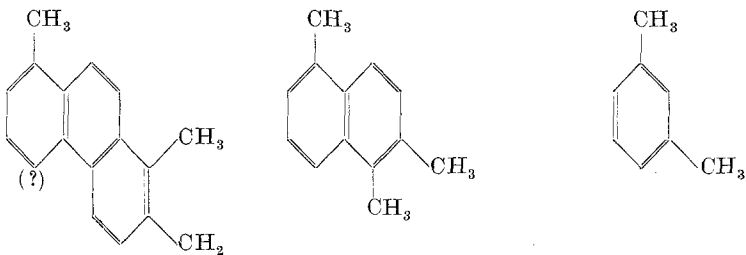
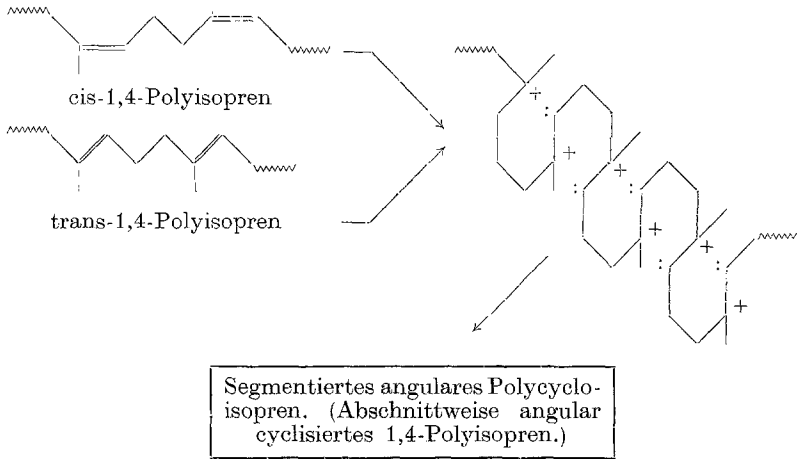
^{4b} *G. F. Bloomfield*, „The Applied Science of Rubber“. W. J. S. Naunton, Editor, London, 1961.

⁵ *M. Gordon*, Ind. Engng. Chem. **43**, 386 (1951).

⁶ *Th. Wagner-Jauregg*, Ann. Chem. **496**, 52 (1932).

(303), (322), 338 m μ ; — Lit.⁷ [in Alkohol]: 254, 262, 282, 294, 307, (320), 338 m μ .

Dieser Strukturbeweis bestätigt die *D'Ianni-Veersen*-Struktur:



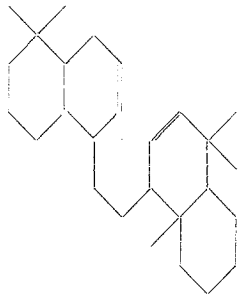
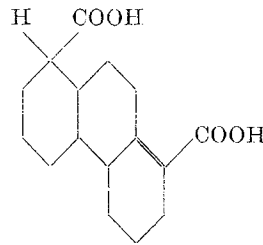
*Midgley und Henne*⁹

Die Gegenwart von Naphthalin- und die spektrale Indikation von Phenanthrenderivaten unter den Aromatisierungsfragmenten deutet darauf hin, daß die Cyclisierung an mehreren Stellen entlang der Molekülkette unter Bildung eines abschnittsweise angular cyclisierten Polyisoprens vor sich geht. Das Cyclisierungsprodukt von 1,4-cis- oder 1,4-trans-Polyisopren besitzt vor der Aromatisierung noch einen Rest an ungesättigtem Charakter, der sich im IR-Spektrum äußert und der auf weniger als 25% des ursprünglichen Wertes geschätzt werden kann. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer

⁷ E. Heilbronner, H. U. Däniker und P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **32**, 1723 (1949).

Autoren^{4a}, besonders mit denen von *Evans, Higgins, Lee* und *Watson*⁸. Solch ein geringer Rest an ungesättigtem Charakter ist ebenfalls für die Struktur eines Polyisoprens mit statistisch verteilten oligo- oder polycyclischen Abschnitten kennzeichnend, weil die ausschließliche Bildung von Monocyclen einen Rest von 50% an ungesättigtem Charakter fordern würde.

Die folgenden indirekten Nachweise solcher mono-, di- und oligocyclischer Segmente stützen den oben berichteten Strukturbeweis. *Midgley* und *Henne*⁹ erhielt nm-Xylol bei der trockenen Destillation von Crepe-Gummi, bei welcher thermische Cyclisierung dem Abbau vorausgeht. *Büchi* (zitiert von *Ruzicka*^{10a}) und *Van Duuren* und *Schmitt*^{10b} zeigten, daß die Cyclisierung des C₃₀-isoprenoiden Squalens mittels konz. Ameisensäure zum Tetracyclosqualen führt, einem Produkt, das eher zwei dicyclische als monocyclische Segmente enthält. *Wagner-Jauregg*⁶ hat über eine überaus interessante Cyclopolymerisation von Isopren mit Zinn(IV)-chlorid berichtet, bei welcher ein benzollösliches Harz entstand, das bicyclische, wenn nicht sogar oligocyclische Segmente besessen haben mußte, weil es bei der Aromatisierung 1,2,5-Trimethylnaphthalin lieferte.

Tetracyclosqualen^{10 a, b}Oxydationsfragment von
Cyclobutadien¹¹

Schließlich isolierten *Shelton* und *Lee*¹¹ ein Perhydrophenanthrenderivat aus den Oxydationsprodukten eines zuvor mittels Schwefelsäure cyclisierten 1,4-Polybutadiens.

Der Autor ist Herrn Dr. *Roe C. Blume* für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, und Herrn *Alfred J. Prucino* für seine wertvolle technische Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

⁸ *M. B. Evans, G. M. C. Higgins, D. F. Lee* und *W. F. Watson*, *J. Appl. Polymer Sci.* **4**, 367 (1960).

⁹ *T. Midgley* und *A. L. Henne*, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1215, 1294 (1929); **53**, 203 (1931).

^{10a} *L. Ruzicka*, *Experientia* [Basel] **9**, 357 (1953).

^{10b} *B. L. Van Duuren* und *F. L. Schmitt*, *J. Org. Chem.* **25**, 1761 (1960).

¹¹ *J. R. Shelton* und *L. H. Lee*, *Rubber Chem. and Technol.* **31**, 416 (1958).