

Homolytische aromatische Substitution als Nebenreaktion der Aralkylierung von 1,4-Polybutadien mit Cumol

Herbert Griebler, Klaus Hummel* und Hans Demel

Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe,
Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 12. Februar 1981. Angenommen 15. Mai 1981)

Homolytic Aromatic Substitution as a Side Reaction of the Aralkylation of 1,4-Polybutadiene with Cumene

1,4-Polybutadiene was allowed to react with cumene and di-*tert*-butyl peroxide as radical source. The modified polymer was crosslinked with dicumyl peroxide and degraded by olefin metathesis with 4-octene in the presence of $WCl_6/(CH_3)_4Sn$. Degradation products consisted of products with cumyl substituents but also of products with isopropylphenyl substituents proving aromatic substitution.

(*Keywords: Free radicals; Olefin metathesis; Polymer degradation*)

Einleitung

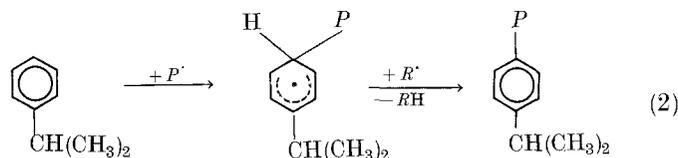
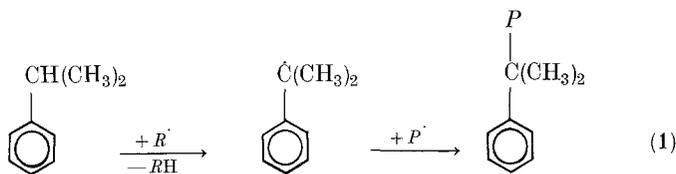
In früheren Untersuchungen¹⁻⁴ wurde gezeigt, daß die Olefin-Metathese zur Strukturaufklärung von Polymeren mit C=C-Doppelbindungen in der Hauptkette angewandt werden kann. Die Makromoleküle wurden durch Umsetzung mit einem symmetrischen Monoolefin zu niedermolekularen Produkten abgebaut, die gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert wurden. Diese analytische Methode ist bei der Untersuchung von Copolymeren mit einer größeren Anzahl verschiedener Struktureinheiten der Polymerspektroskopie, die Strukturen nur summarisch erfassen kann, in vielen Fällen überlegen. Die Olefin-Metathese ist hier eine geeignetere Abbaumethode als z.B. die Ozonolyse, weil sie die Struktur der Polymereinheiten im Idealfall unverändert läßt.

Wir haben die gaschromatographische Polymeranalyse nach Abbau durch Olefin-Metathese vor allem zur Untersuchung der nachträglichen Modifizierung von Polyalkenylenen eingesetzt. Die Methode ist auch

zum Nachweis der in geringem Umfang ablaufenden Nebenreaktionen geeignet. Die durch diese gebildeten Einheiten abweichender Struktur sind häufig für die anwendungstechnischen Eigenschaften des Polymers (Alterungsverhalten, Gelbildung) wichtig.

Nachstehend wird untersucht, inwieweit bei der partiellen radikalischen Aralkylierung von 1,4-Polybutadien mit Cumol als Nebenreaktion auch eine homolytische aromatische Substitution^{5,6} abläuft. 1,4-Polybutadien wird mit Cumol und Di-*tert*-butylperoxid als Radikaldonor umgesetzt. Es wird dann mit Dicumylperoxid vernetzt; diese Vernetzungsreaktion verläuft ohne Einführung von aromatischen Resten in das Polymer. Danach wird das Vernetzungsprodukt durch Extraktion gereinigt und mit 4-Octen am Katalysator $WCl_6/(CH_3)_4Sn$ abgebaut, worauf die niedermolekularen Produkte untersucht werden.

Die Modifizierungsreaktion beginnt mit dem thermischen Zerfall des Di-*tert*-butylperoxides in Radikale R' [$(CH_3)_3C-O'$ und $CH_3\cdot$]. Diese spalten aus den Methylengruppen von 1,4-Polybutadien Wasserstoff unter Bildung von Polymer-Radikalen P' ab. Bei der Aralkylierung findet bevorzugt Reaktion (1) statt. Durch Umsetzung von R' mit den Isopropylgruppen des Cumols entstehen Cumyl-Radikale, die mit P' kombinieren. Als Nebenreaktion wird Reaktion (2) beobachtet. Für diese homolytische aromatische Substitution wird eine Anlagerung von P' an den Benzolring des Cumols angenommen, worauf die entstehenden Isopropylcyclohexadienyl-Radikale durch R' dehydriert werden; die hier für die 4-Position formulierte Substitution kann analog in 2- oder 3-Position stattfinden.



Ergebnisse und Diskussion

Bei der Modifizierung von 1,4-Polybutadien mit Cumol und Di-*tert*-butylperoxid fand eine teilweise Substitution an den Methylengruppen

des Polymers nach (1) und (2) statt. Wie bei anderen radikalischen Aralkylierungsreaktionen⁴ wurde auch eine Doppelbindungsverschiebung beobachtet; die hierbei entstandenen substituierten Pentandiyliden-Einheiten cyclisierten zum Teil zu Cyclopentenylverbindungen^{4,7}.

Im Metathese-Reaktionsgemisch wurden die folgenden unsubstituierten Abbauprodukte nachgewiesen¹⁻⁴: 4,7-Undecadien (**1**), 4,8-Dodecadien (**2**), 4,9-Tridecadien (**3**), 4,7,11-Pentadecatrien (**4**), 4,8,12-

Tabelle 1. *Metathese-Abbau des durch radikalische Modifizierung von 1,4-Polybutadien mit Cumol erhaltenen Polymers mit 4-Octen: relative gaschromatische Retentionszeiten t_R (bezogen auf *n*-Tetradecan) und Mengen (in Prozent der Struktureinheiten des Polymers) der Abbauprodukte*

Abbauprodukt	t_R	Menge (%)
1	0,60	5,94
2	0,73	55,47
3	0,85	1,49
4	1,07	1,19
5	1,17	8,97
6	1,48	1,22
7	1,02	4,46
8	1,04	0,10
9	1,39	<0,30
10	1,46	0,45
11	1,51	<0,30
12	1,65	<0,30
13	1,74	4,54
14	1,85	<0,30
15	2,12	<0,30
16	2,32	<0,30

Hexadecatrien (**5**) und 4,8,12,16-Eicosatetraen (**6**). Daneben wurden substituierte Abbauprodukte identifiziert: 3-Cumylcyclopenten (**7**), 3-(*X*-Isopropylphenyl)cyclopenten (**8**, *X* = 2,3,4), 6-Cumyl-4,7-undecadien (**9**), 6-Cumyl-4,8-dodecadien (**10**), 6-Cumyl-4,9-tridecadien (**11**), 7-Cumyl-4,8,11-pentadecatrien (**12**), 7-Cumyl-4,8,12-hexadecatrien (**13**), 7-(*X*-Isopropylphenyl)-4,8,12-hexadecatrien (**14**), 10-Cumyl-4,8,12,16-eicosatetraen (**15**) und 10-(*X*-Isopropylphenyl)-4,8,12,16-eicosatetraen (**16**).

In Tabelle 1 sind für ein experimentelles Beispiel die gaschromatographisch bestimmten Produktmengen in Prozent der auf sie entfallenden Struktureinheiten des Polymers zusammen mit den relativen gaschromatographischen Retentionszeiten t_R (bezogen auf *n*-Tetradecan

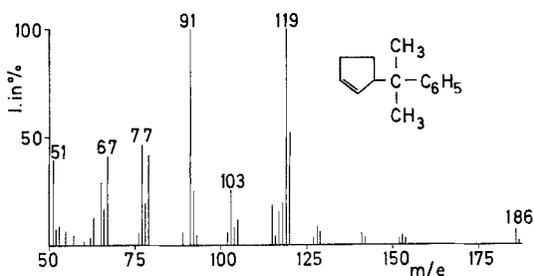


Abb. 1. Massenspektrum von 3-Cumylcyclopenten (7)

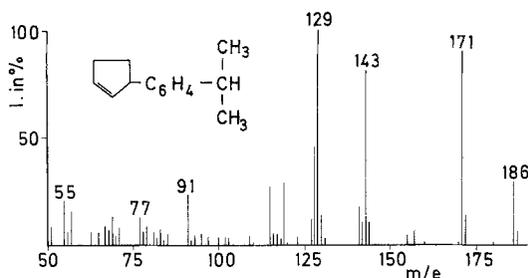


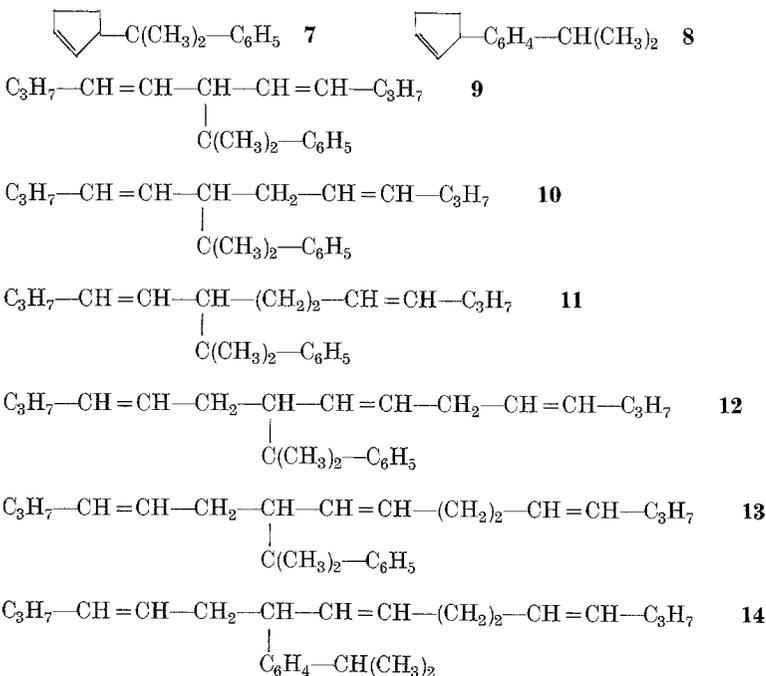
Abb. 2. Massenspektrum von 3-(X-Isopropylphenyl)cyclopenten (8, X = 2,3,4)

can) zusammengestellt. Es werden ca. 85% des Polymers in Form niedermolekularer Abbauprodukte wiedergefunden. Während der unsubstituierte Polymeranteil im wesentlichen als Produkt **2** mit einer Struktureinheit des Polymers vorliegt, ist das entsprechende substituierte Produkt **10** in geringerer Menge als das Produkt **13** mit einer substituierten und einer unsubstituierten Struktureinheit vorhanden. Eine Substitution in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Doppelbindung verlangsamt die Metathese-Reaktion an dieser Doppelbindung vermutlich aus sterischen Gründen⁸. Bei der betrachteten Reaktionsmischung ist also das Metathese-Gleichgewicht noch nicht erreicht. Bemerkenswert ist die starke Cyclisierung der 2-Cumylpentandiyliden-Einheit zur Cyclopentenylverbindung **7**. Die Menge der Isopropylphenylverbindungen macht nur 2 bis 3% der Menge der entsprechenden Cumylverbindungen aus. t_R ist für die Isopropylphenylverbindungen etwas größer als für die entsprechenden Cumylverbindungen.

Die Verbindungen wurden über ihre Massenspektren identifiziert. In Abb. 1 und 2 sind die Massenspektren der strukturisomeren Cyclopentenylverbindungen **7** und **8** wiedergegeben. Für **7** fand man

$m/e = 186$ (M^+), 119 (Cumyl bzw. $M^+ - C_5H_7$), 91 ($C_7H_7^+$), 67 ($M^+ - \text{Cumyl}$), und für **8** ergab sich $m/e = 186$ (M^+), 171 ($M^+ - CH_3$), 143 ($M^+ - C_2H_4 - CH_3$), 129 ($M^+ - C_3H_6 - CH_3$), 119 ($M^+ - C_5H_7$), 115 ($M^+ - C_4H_8 - CH_3$), 91 ($C_7H_7^+$). Auch die linearen Abbauprodukte mit Cumyl- bzw. Isopropylphenylgruppen **13** ($m/e = 338, 295, 255, 218, 201, 157, 119, 91$) und **14** ($m/e = 338, 323, 295, 255, 213, 157, 143, 129, 119, 91$) sowie **15** ($m/e = 392, 309, 272, 255, 189, 157, 119, 91$) und **16** ($m/e = 392, 377, 309, 295, 255, 213, 157, 143, 129, 119, 91$) unterschieden sich charakteristisch. Die Substanzen mit Cumylrest fragmentieren etwas anders als die früher beschriebenen Benzylverbindungen¹⁻⁴. Während bei diesen Fragmente auftreten, die durch alleinige Abspaltung des Substituenten entstanden sind, wird zusammen mit dem Cumylrest zugleich ein H-Atom abgespalten, vgl. $m/e = 218$ bei **13**. Dies ergibt sich auch aus den Massenspektren von **9** ($m/e = 270, 201, 159, 150, 145, 119, 91$), **10** ($m/e = 284, 241, 201, 164, 159, 145, 119, 91$), **11** ($m/e = 298, 255, 201, 178, 159, 145, 119, 91$) und **12** ($m/e = 324, 281, 241, 204, 157, 119, 91$) mit dem Auftreten der Fragmente $m/e = 150$ bei **9**, 164 bei **10**, 178 bei **11** und 204 bei **12**.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Wien) für die Unterstützung der Untersuchungen.



Literatur

- ¹ *Hummel K., Demel H., Wewerka D.*, Makromol. Chem. **178**, 19 (1977).
- ² *Demel H., Hummel K.*, Makromol. Chem. **178**, 1699 (1977).
- ³ *Hummel K., Wedam O. A., Kathan W., Demel H.*, Makromol. Chem. **179**, 1159 (1978).
- ⁴ *Hummel K., Heiling P., Karaoulis Ch., Kathan W., Stelzer F.*, Makromol. Chem. **181**, 1847 (1980).
- ⁵ *Nonhebel D. C., Walton J. C.*, Free-radical Chemistry, S. 447—452. Cambridge: University Press. 1974.
- ⁶ *Cowley B. R., Norman R. O., Waters W. A.*, J. Chem. Soc. (London) **1959**, 1799.
- ⁷ *Heiling P., Hönig H., Hummel K.*, Mh. Chem. **111**, 575 (1980).
- ⁸ *Demel H.*, Dissertation, Techn. Univ. Graz, 1977.