

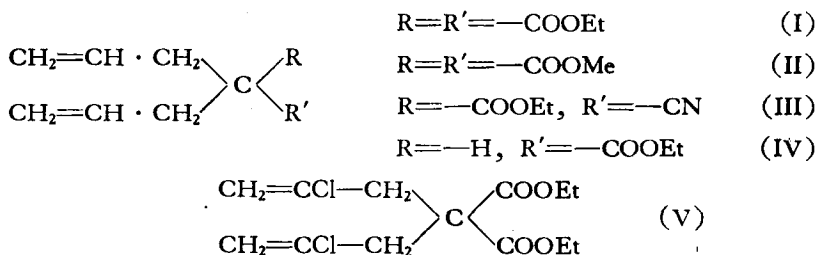
环化聚合的研究一

4-取代 1, 6 二烯类单体的聚合*

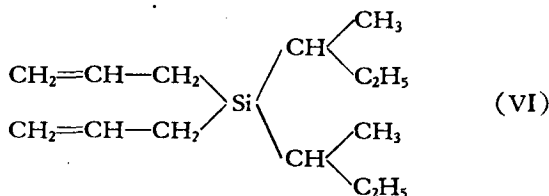
馮新德 張鴻志 曹維孝 沈 鵬
習 復 韓錦芝 紀雪桥

(北京大学化学系)

1953年 Simpson^[1,2] 等最早提出了某些非共轭双烯聚合时有环化现象。Marvel^[3-6] 等曾对 2, 6-取代庚二烯-1, 6 的聚合, 进行研究, 指出一般庚二烯-1, 6 在游离基引发下不易聚合, 而 2, 6-取代庚二烯-1, 6 则可进行聚合, 生成綫型可溶的聚合体, 鏈节中含有六元环结构。但是 4-取代庚二烯-1, 6 是否可以聚合, 文献上尚无报导。作者等合成了二丙烯基丙二酸二乙酯(I), 二丙烯基丙二酸二甲酯(II), 二丙烯基腈基醋酸乙酯(III), 二丙烯基醋酸乙酯(IV), 及 α, α' 二氯代丙烯基丙二酸二乙酯(V)并作了在过氧化苯甲酰(BPO)引发下的聚合研究。



另外, 1957年 Mikulasova 等人^[7] 曾用叔丁基过氧化物(DTBP)作引发剂, 研究二丙烯基二甲基硅烷的聚合, 所得聚合体的平均聚合度为 4.4—9.3。作者等把硅上的二甲基改为体积较大的二仲丁基, 以便观察是否有利于聚合, 为此作者等合成了二丙烯基二仲丁基硅烷(VI)。



丙烯基丙二酸二乙酯(VII), 也在同样条件下进行聚合, 以供比较。

表1列出了所得单体的沸点及折射率数据。除V为略带极淡黄色的油状物外, 其他六种单体都是无色透明液体, 单体II, V, VI在文献中未见报导, 作者等按下列方法合成。

* 曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣读。

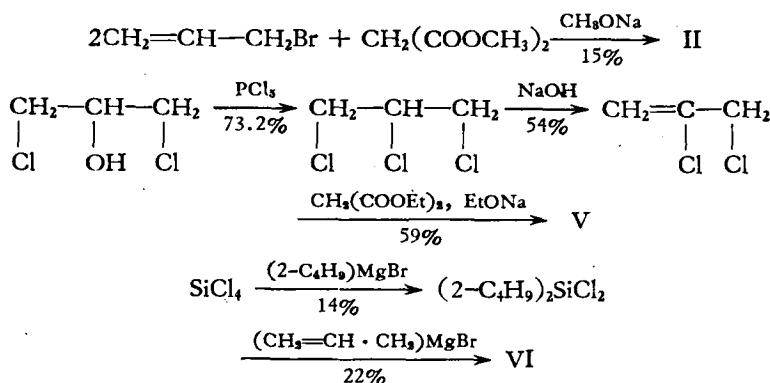


表 1 单体的物理常数

单 体	沸 点 t°C	折 射 率 n_D^{25}	文 献 值	
			沸 点 t°C	折 射 率
I	134°C/15 毫米	1.4440	122—3°C/10 毫米	$n_D^{25} = 1.4447^{[18]}$
II	86—7°C/1.8 毫米	1.4497	—	—
III	131—2°C/21 毫米	1.4510	132—5°C/29 毫米	$n_D^{25} = 1.4111^{[11]}$
IV	80—1°C/15 毫米	1.4340	189—91°C/760 毫米	$n_D^{25} = 1.43638^{[9]}$
V	130—1.5°C/0.5 毫米	1.4739	—	—
VI	67—9°C/3 毫米	1.4528	—	—
VII	107—107.5°C/12 毫米	1.4291	108°C/11 毫米 104—7°C/13 毫米	$n_D^{20} = 1.43048^{[27]}$

表 2 聚合数据

	单体	聚合二天			聚合七天						
		转化率 %	产率 %	环化率 %	转化率 %	产率 %	环化率 %	分子量	$[\eta]^{25^\circ\text{C}}$ 苯	熔 点	聚合体形状
1 ^a	I	21.2 23.2	14.5 14.0	92.0	35.7 38.9	29.0 26.2	93.3 90.0	3.42×10^8	0.06	—	聚合体不流动无色透明半固体
2	II	25.5 23.1	11.3 11.9	92.0 90.3	41.3 42.8	13.3 13.2	96.7 96.0	—	—	76—87°C	白色粉末
3 ^b	III	25.6 25.6	25.0 24.1	68.1 68.0	30.7 31.3	27.3 28.6	66.0	3.00×10^8	0.06	84—87°C	黄色粉末
4	IV	18.7 18.7	6.79 7.04	89.8 89.5	27.6 25.1	12.3 11.7	89.4 91.4	1.89×10^8	0.04	—	难流动无色透明粘稠物
5 ^c	V	—	27.6	—	—	27.1	—	720	0.02 (乙醇)	—	极粘的棕红色胶状物
6	VII	25.4 24.2	10.4 6.8	—	40.3 40.2	16.7 14.8	—	1.29×10^8	0.03	—	不流动, 无色透明半固体
7	VI	以 6%(重量) DTBP 引发在 120—130°C 聚合 60 小时, 得聚合体产率为 45%, 分子量为 1.17×10^8 是无色透明固体。									

a. 在我們这一工作已结束时看到 С. Т. Мацюян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Высокомол, Соед. 4, № 8, 1142 (1962) 报导了这一单体的聚合研究。

b. 聚合七天的样品, 共作了五次, 其中有两次产物交联而不全溶, 用丙酮抽出可溶部分为聚合体总量 48%, 其环化率为 65.3%。

c. 是聚合 2 天及 5 天的数据。

聚合实验除个别注明外,是以 2% (克分子) 的 BPO 为引发剂在 60℃ 及氮气下进行的,所得数据列成表 2。除 III 外,其他六种聚合体是可溶于醇、苯等一般有机溶剂。III 的聚合体可溶于丙酮、苯、醋酸,但不溶于醇、四氯化碳及乙醚。聚合体的可溶性说明其綫型结构。又在前五种聚合体中所含双键值很小(见表 2 中环化率一项),这一现象曾用红外光谱对 I 聚合体进行了验证(见表 3),结果与用溴价法所得的环化率相符。聚合体的綫型结构及所含双键值很小说明了聚合是按环化聚合的机构进行的^[12-14]。

表 3 用红外光法检验溴价法测定 I 聚合体的环化率

样 品 编 号	环 化 率 (%)	
	溴 价 法	红 外 光 法
P 103—1	91.6	91.9
P' 106—3	94.1	94.7

庚二烯-1,6 及丁烯-1, 在游离基引发下一般不易聚合^[6,15],这使我们想到是否由于双键旁的 α -氢原子很易被游离基攻击而引起所谓“退化键转移”^[16] 的缘故所致。作者等在这两个单体双键的 β -位置上引入了取代基(即 I, II, III, IV, VII) 则可以聚合。这说明了 4-取代基的引入有可能保护了双键旁 α -氢原子,减轻了“退化键转移”。同时,值得注意的是取代基虽在 β -位置上,仍有可能活化双键,这一方面作者等正在作进一步的研究。

Marvel^[4,5] 在庚二烯-1,6 的 2,6 位置,引入了负性取代基,结果在游离基引发下很易聚合成高分子量的产物。我们在单体 I 的 2,6 位置上,引入氯原子(即 V),所得聚合体分子量只有 720 (见表 2),并有分解现象,产物为棕红色,在开启聚合管时,有氯化氢气体放出(使石蕊试纸变色),随聚合时间加长,产物颜色加深,聚合体中含氯量下降(在 60℃ 聚合 2 天及 7 天,产物颜色分别是深黄、棕黑色,聚合体中含氯量分别为 21.4% 及 14.7%)。曾改用较低温度下(45℃)作乳液聚合,情况未见转好。

另外单体 VI 在 DTBP 引发下聚合,所得产物分子量只为 1.17×10^3 (见表 2),折合平均聚合度约为 5.2,与 Mikulasova 等人^[7] 对二丙烯基二甲基硅烷的聚合研究所得的产物平均聚合度 4.4—9.3 相比,并无明显改进。

实 验 部 分

二丙烯基丙二酸二乙酯 (I) 的合成

Conradu 等人^[17] 曾用过量碘丙烯与丙二酸二乙酯在醇钠作用下得到了接近理论产量的 (I)。1958 年,英国专利^[8] 上报导以溴丙烯作烷基化试剂先合成了一丙烯基丙二酸二乙酯,再进一步合成了 (I),但未报导产率。作者等以溴丙烯为烷基化试剂一步合成了 (I),产率 75%。

取一升三口瓶,配上搅拌器,迴流冷凝管及滴液漏斗。装入 550 毫升(约 10 克分子)无水乙醇,慢慢加入 23 克(1 克分子)切细的钠,待钠溶完后,由滴液漏斗滴加 80 克(0.5 克分子)丙二酸二乙酯,并不断搅拌,反应温度保持在 70℃ 左右。将 150 克(1.2 克分子)溴丙烯,于 1 小时内滴入。水浴迴流 1 小时,冷却后将反应物吸滤,在常压下蒸去乙醇后,

減壓分餾,收集 125—136°C/16 毫米(分餾柱高約 20 厘米,內徑約 8 毫米),得產率為理論產量的 75%。再次分餾收集 134°C/15 毫米穩定餾分,以供分析及聚合用, $n_D^{25.0} = 1.4440$ (文獻值^[8] $b_{10} = 122—123^\circ\text{C}$, $n_D^{25.0} = 1.4447$),用溴價法測定雙鍵值為 1.88, 1.88 (理論值為 2)。

二丙烯基丙二酸二甲酯(II)的合成^[29]

仿照 I 的合成方法,使溴丙烯與丙二酸二甲酯反應,在甲醇鈉作用下制得了 II,為無色透明液體,產率為 15%,沸點為 86—87°C/1.8 毫米, $n_D^{25.0} = 1.4497$, $d_4^{25} = 1.0373$, $M_R = 55.08$ (計算值 55.66),用溴價法測定雙鍵值為 1.96, 1.98, 1.98 (理論值為 2)。

二丙烯基氰基醋酸乙酯(III)的合成^[28]

在 2 升的三口瓶中(裝有汞封攪拌器,迴餾冷凝管,滴液漏斗)放入 285 毫升無水乙醇,加入 16.5 克鈉,溶完後控制水浴溫度為 90°C,於 10 分鐘內滴加 90 克氰基醋酸乙酯。迴餾 5 分鐘。在另一反應瓶中以 355 毫升無水乙醇與 20.1 克鈉製成醇鈉溶液。將此醇鈉溶液滴入上三口瓶中,反應液漸變成玫瑰色。再滴加 106 克溴丙烯,約 10 分鐘加完。放置隔夜,再迴餾 4 小時,冷卻過濾,濾液以無水硫酸鈉乾燥,減壓分餾(分餾柱內徑約 8 毫米,高 20 厘米),收集 109—111°C/3.5—7 毫米餾分,重 121 克(產率為 78.5%),再重複分餾二次,收集 131—132°C/21 毫米(或 110°—111°C/2 毫米)的餾分,產品為無色透明液體,有似丙烯酸的不愉快氣味。 $n_D^{25} = 1.4510$ (文獻值^[11]: $b_{29} = 132—135^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.4111$),用溴價法測定雙鍵值為 2.04, 2.00, 2.00 (理論值為 2)。

分析: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$

計算值%: C, 68.35; H, 7.83

實驗值%: C, 68.72, 68.91; H, 8.41, 8.26

二丙烯基醋酸乙酯(IV)的合成^[28]

仿照 Cope 等人^[18]以二元取代丙二酸二乙酯的直接脫脂基制备二元取代的醋酸乙酯方法,我們用二丙烯基丙二酸二乙酯脫脂基制备了 IV。

在二升三口瓶中(裝有汞封攪拌器,迴餾冷凝管及滴液漏斗)放入 1,000 毫升無水乙醚,加入 70 克粉末狀鈉,滴加 140 克無水乙醇,控制滴加速度以維持迴餾,加完後,水浴迴餾,直到所有鈉溶完。改為蒸餾裝置,蒸出乙醚(500—600 毫升)至醇鈉保持濕潤狀,傾于蒸發皿中,減壓抽去乙醚,得白色粉末醇鈉備用。

于 500 毫升三口瓶上裝上汞封攪拌器,蒸餾冷凝接受設備,放入 120 克 I 及 34 克固體醇鈉,開動攪拌器,混合均勻後,以砂浴大火加熱,於 20 分鐘內使溫度升至 210°C,保持溫度在 210—220°C 直至無物蒸出為止(約 20 分鐘),蒸出物約 120 克,減壓分餾,收集 79—95°C/20 毫米(83°C 以上蒸出量很少),得粗產品 62 克(產率 72%),再經兩次分餾,收集 80—81°C/15 毫米餾分,產品為無色透明液體,具有酯香味。 $n_D^{25} = 1.4368$, $n_D^{25} = 1.4363$, $n_D^{25} = 1.4340$ (文獻值^[9]: $b_{760} = 189—191^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.43638$),用溴價法測定其雙鍵值為 1.93, 1.93 (理論值為 2)。

α, α' -二氯代二丙烯基丙二酸二乙酯(V)的合成^[30]

三氯丙烷,是由二氯異丙醇與五氯化磷作用,按照 Berlin 及 Butler^[12]的方法制备的,產率由文獻值的 57% 提高到 73.2%。

2,3-二氯丙烯,是由三氯丙烷在氢氧化钠作用下制备的。我們按 Henne 等人^[21]的方法获得产率为 51%;按 Hurd 等人^[20]的方法获得产率为 54%。

V 是仿照 III 的合成方法,使 2,3-二氯丙烯与丙二酸二乙酯在醇钠作用下制得 V,产率为 59%,为略带有极淡黄色的油状物,在冰水冷却时能凝成针状结晶。沸点 130—131.5°C/0.5 毫米。 $n_D^{20} = 1.4739$, $D_4^{20} = 1.1805$, $MR = 73.48$ (理論值,按原子折射为 69.50,按键折射为 74.60)。用溴价法测定其双键值为 1.97, 1.98 (理論值为 2.00)。

分析: $C_{13}H_{18}O_4Cl_2$

計算值 %: Cl, 22.95

实验值^[25] %: Cl, 22.4, 22.7

二丙烯基二仲丁基硅烷(VI)的合成^[31]

二仲丁基二氯硅烷: Hurd 等人^[22]曾用异丙基镁 Grignard 试剂和四氯化硅在乙醚和苯之混合溶剂中合成了二异丙基二氯硅烷,产率为 11%。我們仿照他們的方法合成了二仲丁基二氯硅烷,产率为 14%,沸点为 75—76°C/13 毫米。以氢氧化钾的醇溶液水解,再以 0.2N 的盐酸滴定^[23],测定其可水解的氯原子为 1.87, 1.92 (理論值为 2)。

VI, 是仿照 Яковлев^[26] 合成二丙烯基二乙基硅烷的方法合成的。其中迴馏时间延长为 20 小时。經两次蒸餾得产物沸点为 67—69°C/3 毫米。 $n_D^{20} = 1.4545$, $n_D^{25} = 1.4528$, 产率为 22%,为无色透明液体,用溴价法测定双键值为 2.00, 2.07 (理論值为 2.00)。

丙烯基丙二酸二乙酯(VII)的合成^[28]

仿照 I 的合成方法,使 176 克丙二酸二乙酯与 121 克溴丙烯在由 25.3 克钠制成的乙醇钠作用下反应,制得了 VII,經過三次分餾后得产物 43 克,沸点 107—107.5°C/12 毫米, $n_D^{20} = 1.4291$ (文献值: $b_{11} = 108^\circ C^{[10]}$, $b_{13} = 104—7^\circ C^{[8]}$; $n_D^{20} = 1.43048^{[27]}$), 用溴价法测定其双键值为 1.06, 1.06, 1.06 (理論值为 1)。

聚合方法

单体 I, II, III, IV, V, VII 的聚合是在 15 × 150 毫米試管中进行的,称入 2 克单体及 2% (克分子) 的 BPO (曾在乙醇-氯仿混合溶剂中重结晶两次), 通氮約 5 分钟, 封管, 于 60 ± 0.5°C 恆溫槽中聚合 2 天或 7 天。开管后称取約 0.1 克聚合混合物作溴价法滴定 (簡称“开管滴定”), 将所得聚合混合物溶于溶剂中 (見表 4), 加沉淀剂沉淀, 用离心机 (4000 轉/分钟) 以加速沉降分离。如此重复共四次, 将所得聚合体在 50°C 及 3—5 毫米压力下以五氧化二磷干燥至恆重 (約 24 小时) 得聚合体产率。

单体 VI 的聚合是在試管中称入約 1 克单体及 6% (重量百分数) 的 DTBP, 通氮 20 分钟, 封管, 在 120—130°C 进行的。經 60 小时后成无色透明粘液, 在苯-氯仿中溶解, 用苯-甲醇沉淀, 重复 5 次, 于五氧化二磷作用下, 在 3—5 毫米压力及 50°C 干燥至恆重, 产

表 4 聚合体分离时溶剂及沉淀剂的选择

聚合体	I	II	III ^a	IV	V	VI
溶 剂	5 毫升甲醇加 1 毫升丙酮		3 毫升甲醇加 3 毫升丙酮	6 毫升甲醇	6 毫升甲醇	
沉 淀 剂	2 毫升水		2 毫升水	1 毫升水	1.8 毫升水	2 毫升水

a. 沉淀甚难分离, 故溶解沉淀一次以后则采用 3:3:2 的甲醇:丙酮:水的混合溶液洗涤 (于水浴中加热) 共六次。

率为 45%，为无色透明体。

分析方法

溴价法测定双键值：

单体：准确称量单体 0.1 克，放入碘滴定瓶中，加入 15 毫升氯仿及约 25 毫升的 0.1N 溴化钾-溴酸钾溶液，再加 5 毫升 10% 硫酸，在暗处经常摇动，按表 4 的时间取出，加入 7 毫升的 15% 碘化钾溶液，加 100 毫升蒸馏水以 0.1N 硫代硫酸钠溶液滴定（以淀粉溶液为指示剂）。

按下列公式计算单体的双键数：

$$\text{双键数} = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{2000 \times w} \times M$$

其中 N_1, V_1 为溴化钾试剂的浓度及体积。

N_2, V_2 为硫代硫酸钠的浓度及体积。

w 为单体重量。

M 为单体的分子量。

对所有单体作了不同的溴化时间试验，当继续延长溴化时间，所得双键数基本上不再增大时，选为其最宜的溴化时间，列为表 5。

表 5 单体分析时的溴化时间

单 体	I	II	III	IV	V	VI	VII
溴化时间	15 分	50 分	4 小时	45 分	12 小时	3 小时	30 分

聚合体的分析方法同单体^[12,13]。聚合体取样为 0.2—0.3 克，标准溶液改为 0.05N。

聚合体 I 的红外光谱法的定量分析：

先将单体 I 溶于二硫化碳中，配成 0.01—0.1 克分子双键/升的 6 个不同浓度溶液。在 Veb Care Zeiss Jena 厂出品的 UR 10 型的红外光谱仪上，吸收池厚度为 1.02 毫升，狭缝程序为 4，在 920 厘米⁻¹（碳碳键的次甲基特征吸收波位^[6,24]）处作光密度对浓度的图，得一标准曲线（近似通过零点的直线）。再作聚合体二硫化碳溶液在 920 厘米⁻¹ 处的光密度，由标准曲线上求得浓度，计算出环化率值。

聚合体 V 含氯量是按燃烧方法测定的^[25]。

聚合体分子量是用苯作溶剂的冰点下降法测定的。

聚合转化率是以单体双键值 (N_0)，开管滴定所得聚合混合物双键值 (N_1) 及聚合体双键值 (N_2) 按如下计算求得：

若：聚合前单体重 w_0 克，

聚合后聚合体重 w_x 克，

单体分子量为 M ，

则：

$$\left(\frac{w_x}{M} N_2 + \frac{w_0 - w_x}{M} N_0 \right) / \frac{w_0}{M} = N_1$$

$$\therefore \text{转化率} = \frac{w_x}{w_0} \times 100\% = \frac{N_0 - N_1}{N_0 - N_2} \times 100\%$$

摘 要

合成了二丙烯基丙二酸二乙酯, 二丙烯基丙二酸二甲酯, 二丙烯基膦基醋酸乙酯, 二丙烯基醋酸乙酯, α, α' 二氯代丙烯基丙二酸二乙酯, 二丙烯基二仲丁基硅烷及一丙烯基丙二酸二乙酯, 并在游离基引发下进行了环化聚合。其中二丙烯基丙二酸二甲酯, α, α' 二氯代丙烯基丙二酸二乙酯及二丙烯基二仲丁基硅烷三者为文献上未见报导的新单体。所得聚合体可溶在有机溶剂中。测定了聚合体的环化率、分子量、特征粘度等数据。

参 考 文 献

- [1] W. Simpson, J. Polymer Sci. **10**, 489 (1953); W. Simpson, T. Holt, R. J. Zeite, J. Polymer Sci. **10**, 497 (1953).
- [2] C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **48**, 101 (1960).
- [3] G. B. Butler, J. Polymer Sci. **48**, 279 (1960).
- [4] C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5771 (1957).
- [5] C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc. **81**, 984 (1959).
- [6] C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1740 (1958).
- [7] D. Mikulasova, A. Hrivik, Chem. Zvesti **11**, 708 (1957).
- [8] Abbott Laboratories, Brit., 798, 563 (1958); C. A. **53**, 2096.
- [9] I. Heilbron, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", Eyre & Spottiswoode, London, 1953.
- [10] V. H. Wallingford, A. H. Homeyer, U. S. **2**, 358, 768 (1944); C. A. **39**, 1879².
- [11] R. Paul, H. Cottin, Bull. Soc. Chim. France [5], **4**, 933 (1937).
- [12] C. S. Marvel, W. E. Garrison Jr., J. Am. Chem. Soc. **81**, 4739 (1959).
- [13] M. D. Barnett, A. Crawshaw, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5946 (1959).
- [14] С. Т. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Т. Восканян, Выходом. Соед. **3**, 1140 (1961).
- [15] H. Mark, R. Raff, "High Polymeric Reactions, their Theory and Practice", Interscience, New York, 1941, p. 255, p. 297.
- [16] R. C. Laible, Chem. Rev. **58**, 807 (1958).
- [17] Conradu, Bischoff, Ann. **104**, 166, (1880).
- [18] A. C. Cope, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4320 (1932).
- [19] K. D. Berlim, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2712 (1960).
- [20] C. D. Hurd, C. N. Webb, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2191 (1936).
- [21] A. L. Henne, F. W. Haackl, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2692 (1941).
- [22] C. D. Hurd, W. A. Yarnall, J. Am. Chem. Soc. **71**, 255 (1949).
- [23] 柯列士柯夫, "砂有机化合物分析" (陈演汉译) 科学出版社, 北京, 1958, 178 页.
- [24] C. S. Marvel, W. E. Garrison, Jr., J. Am. Chem. Soc. **81**, 4743 (1959).
- [25] A. S. T. M. D 1303—55.
- [26] Б. И. Яковлев, Ж. Общ. Хим. **19**, 1969 (1949).
- [27] G. H. Geffery, A. I. Vogel, J. Chem. Soc. **1948**, 658.
- [28] 沈 鵬, 北京大学化学系毕业论文, 1962.
- [29] 韓錦芝, 北京大学化学系毕业论文, 1962.
- [30] 习 复, 北京大学化学系毕业论文, 1962.
- [31] 紀雪桥, 北京大学化学系毕业论文, 1962.

报 告 会 上 的 讨 论

沈家骝: 对双分子历程不容易理解。是否可以用一种历程统一起来, 单分子历程分两步走, 当第二步反应速度很快的时候, 这就是双分子历程。

张鸿志: 我們也曾用分两步走的反应历程而单分子环化一步进行得很快的假定, 作了动力学计算, 所得

結果与麻生忠二的結果相似,直綫截距应为一,且斜率应較大,这都与我們的实验不符。关于双分子历程的理解問題,我們倾向于 1960 G. B. Butler 提出的庚二烯型单体的两个非共軛双鍵的电子云相互作用而有成环趋势的假定,但对这一現象的証据目前只有聚合活化能及紅外光譜等的初步数据尙不充分,另外成十一元环及十二元环的单体我們的实验也能够与这种电子云相互作用的假定符合,但需要进一步用实验証明。

STUDIES ON CYCLOPOLYMERIZATION OF 4-SUBSTITUTED 1,6-DIENE MONOMERS

VOONG SING-TUH, CHANG HUNG-TSE, CHAO VE-HSIAO, SHEN BUN,
SHI FU, HANG JEN-TSE AND CHI HSÜ-CHAO

(Chemistry Department, Peking University)

ABSTRACT

Six monomers of 4-substituted 1,6-dienes: diethyl 1,1-diallyl-malonate (I), dimethyl 1,1-diallyl-malonate (II), ethyl 1,1-diallyl-cyano-acetate (III), ethyl 1,1-diallyl-acetate (IV), 1,1- α,α' -dichloro-diallyl-diethylmalonate (V) and diallyl-disec-butylsilane (VI) (in which (II), (V) and (VI) were unknown in literature) have been synthesized and cyclo-polymerized successfully with benzoyl peroxide as initiator. The efficiency of cyclo-polymerization, average molecular weight and intrinsic viscosity of these organic-solvent soluble polymers were determined. It was also found that monoallyl monomer of such structure as diethyl 1-allyl-malonate could be polymerized without serious "degradation transfer" as usually expected.