

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Sonderforschungsbereich Chemie,  
Physik und biologische Funktionen der Makromoleküle, Mainz, BRD

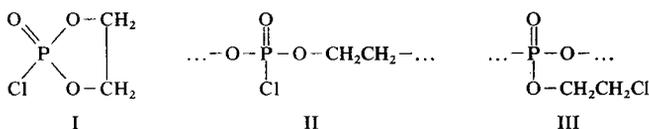
## Über die Polymerisation des 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholans

WALTER VOGT

(Eingegangen am 15. Februar 1972)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Bei der ringöffnenden Polymerisation des 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholans (I) besteht prinzipiell die Möglichkeit zur Bildung zweier verschiedenartiger Polymerer: eines polymeren Säurechlorids, dessen Hauptkette eine Polyesterstruktur aufweist (II), oder eines  $\beta$ -Chloräthylesters der Polyphosphorsäure, d. h. eines Polymeren mit rein anorganischer Hauptkette (III).

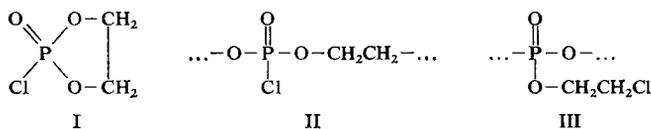


Das Experiment zeigt, daß I durch Erhitzen oder schneller und schonender durch verschiedene Katalysatoren (z. B. NaF, AlCl<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl, Tetraphenylphosphoniumsalze, Triphenylphosphin, Triphenylphosphinoxid) in ein Polymeres übergeht, das in der Hauptkette zu mindestens 90% die Struktur III und zu höchstens 10% die Struktur II aufweist und das stark vernetzt ist.

Kinetische Messungen zeigen, daß die spontane Polymerisation nach einem anderen Mechanismus als die katalytisch beschleunigte ablaufen muß. Die Ergebnisse stehen mit der Annahme in Einklang, daß die rein thermische Polymerisation im Sinne einer Stufenreaktion durch aufeinanderfolgende, voneinander unabhängige Additionsschritte erfolgt, während die katalytisch beschleunigte Reaktion eine über Ionen verlaufende Kettenreaktion ist. Die Wirkung der verschiedenen katalytisch aktiven Substanzen besteht darin, direkt oder indirekt freie Chloridionen zur Verfügung zu stellen, die ihrerseits den eigentlichen Katalysator darstellen.

### SUMMARY:

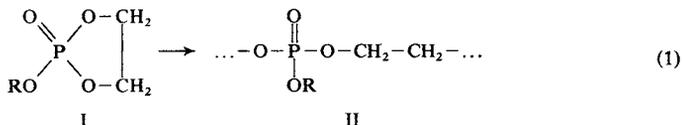
Polymerization by ringopening of 2-chloro-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholane (I) may lead to polymers of two different structures: (i) a polymeric acid chloride possessing a polyester structure of the main chain (II) and (ii) a  $\beta$ -chloroethyl ester of polyphosphoric acid, i. e. a polymer with a pure inorganic main chain (III).



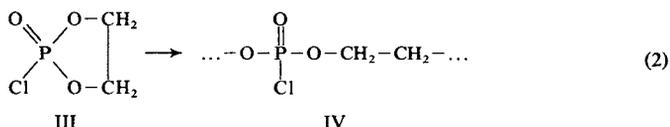
I is transformed into a polymer with at least 90% of structure III and with at most 10% of structure II by heating or more rapid by and under more gentle conditions with various catalysts (e.g. NaF, AlCl<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl, tetraphenylphosphonium salts, triphenylphosphine, triphenylphosphine oxide). The product is branched and crosslinked. Kinetic measurements show that the spontaneous polymerization follows another mechanism than the catalytic reaction. The results are compatible with the assumption that the pure thermal reaction proceeds by successive independent steps, whereas the catalytic process advances via an ionic chain reaction. The effect of the various catalytic active substances consists in the direct or indirect production of chloride ions, which are on their part the real catalytic species.

### I. Einleitung

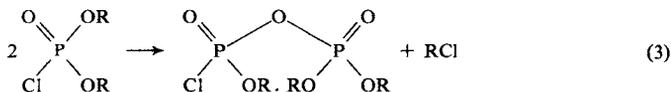
Es ist bekannt, daß cyclische Ester der Phosphorsäure vom Typ der 2-Alkoxy-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholane (I) in Polymere vom Typ II übergehen können<sup>1-3, 7</sup>).



In Analogie zu dieser Reaktion sollte versucht werden, das 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholan (III) in das polymere Säurechlorid (IV) überzuführen.

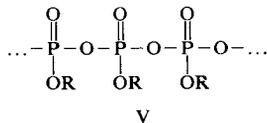


Eine Alternative zu (2) sowie eine Möglichkeit für Nebenreaktionen besteht darin, daß Diester-säurechloride der Phosphorsäure, wie III oder auch IV, gegenüber P-O-C-Esterbindungen als Halogenierungsmittel wirken können. Gemäß der allgemeinen Bruttogleichung (3) entstehen dabei eine Anhydridbindung und ein Alkylhalogenid<sup>4-6</sup>).

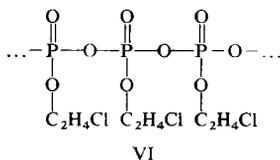


Durch ständige Wiederholung dieses Reaktionsschrittes kann sich schließlich ein Polymeres mit rein anorganischer Hauptkette bilden, d. h. ein Ester der Polyphosphorsäure (V).

Über die Polymerisation des 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholans



Im speziellen Fall der Verbindung III würde so das  $\beta$ -Chloräthylpolyphosphat (VI) entstehen.



Die interessante Frage war also, ob die Verbindung III überhaupt polymerisiert und gegebenenfalls, welche der beiden Alternativ-Strukturen IV bzw. VI dem Polymerisat zukommt, oder ob beide vertreten sind.

## II. Ergebnisse

### 1. Eigenschaften der Polymeren

Wird das 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholan (III) unter Feuchtigkeitsausschluß einige Stunden bei etwas oberhalb 120°C erhitzt, so bildet sich aus der ursprünglichen Flüssigkeit ein farbloses bis schwach gelbliches festes Produkt der Konsistenz eines sehr trockenen, leicht zerreibbaren Gels.

Das Produkt ist außerordentlich hygroskopisch und zerfließt an der Luft zu einer stark sauren, dünnflüssigen wäßrigen Lösung. Offensichtlich tritt dabei ein Abbau ein. In Wasser erfolgt die Auflösung unter Selbsterwärmung. Außerdem tritt der Geruch nach einem chlorierten Kohlenwasserstoff auf, der sich gaschromatographisch leicht als Äthylenchlorid identifizieren läßt. Die Analyse des Gehaltes an Chloridionen in der wäßrigen Lösung zeigt, daß nur ein Bruchteil des gesamten Chlors in ionischer Form vorliegt. Bei einem Produkt, das durch sechsstündige Reaktion bei 150°C hergestellt worden war, waren es nur 18 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Monomere. Andere Produkte, die in Gegenwart von Katalysatoren gewonnen wurden, enthielten sogar nur noch 2 bis 5 Mol-% ionisch abspaltbares Chlor. Erst nach Hydrolyse mit wäßriger Natronlauge bei erhöhter Temperatur findet man wieder die erwartete Menge an Chlorid. Bereits dieser Befund beweist sehr deutlich,

daß das erhaltene Polymere nicht die Struktur eines polymeren Säurechlorids der Formel IV haben kann, denn dieses sollte genauso wie das Monomere III in wäßriger Lösung sofort quantitativ Chloridionen abspalten. Offenbar ist das Chlor nach der Polymerisationsreaktion nicht mehr am Phosphor, sondern am Kohlenstoff gebunden.

Außer in Wasser, ist das Polymere auch in Alkoholen löslich, und genau wie in Wasser erfolgt auch hierbei exothermer Abbau unter Bildung stark saurer P-OH-Gruppen.

In anderen, typisch organischen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzol, Chloroform, Aceton, Äther oder Dioxan, ist das Polymere unlöslich. Die Tatsache, daß es in diesen Lösungsmitteln auch nicht merklich quillt und daß es bei starkem Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlt, deutet auf weitgehende Vernetzung.

## 2. Strukturauflärung

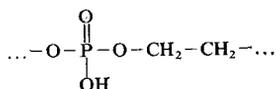
Die folgenden Angaben über die molekulare Struktur des Polymeren gelten sowohl für die Produkte, die durch spontane Polymerisation erhalten wurden, als auch für solche, die bei Anwesenheit von Katalysatoren entstanden. Sie beruhen auf folgenden Analysenverfahren:

- a) Abbauversuche mit Wasser und Methanol und Charakterisierung der Abbauprodukte.
- b) Quantitative Bestimmung der in wäßriger Lösung abspaltbaren Chloridionen, die dem Gehalt an P-Cl-Strukturen im Polymerisationsprodukt entsprechen. Diese P-Cl-Bindungen können im nicht-umgesetzten Monomeren oder im Polymeren enthalten sein; eine Unterscheidung war nicht möglich.
- c) Quantitative Bestimmung des entstandenen Äthylenchlorids durch Gaschromatographie.

### a. Die Struktur der Hauptkette

Die beiden für das Polymere ins Auge gefaßten Strukturen IV und VI müssen gegenüber Wasser oder Methanol sehr verschieden stabil sein, und es müssen ganz verschiedene Abbauprodukte entstehen.

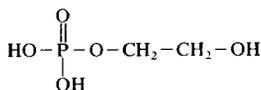
„Säurechlorid-Bausteine“ der Struktur IV sollten mit Wasser sofort quantitativ Chloridionen abspalten und dadurch in eine Polyester-Säure der Struktur VII übergehen:



VII

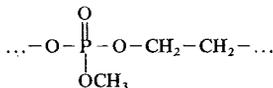
Über die Polymerisation des 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholans

Ein solches Polymeres, das auch auf anderem Wege erhalten wird<sup>7)</sup>, ist in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur relativ hydrolysestabil. Erst bei längerem Kochen wird es über die Stufe des Phosphorsäuremonoglykolesters (VIII) bis zur freien Phosphorsäure und zum Äthylen-glykol abgebaut (s. auch Abb. 1).



VIII

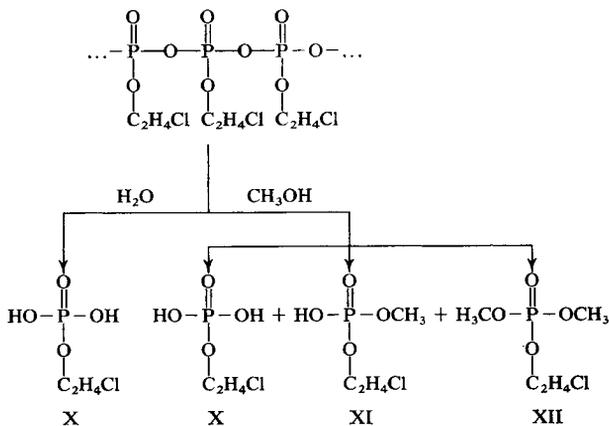
Bei der Einwirkung von Methanol auf das polymere Säurechlorid IV (besonders in Gegenwart von *tert.*-Amin) sollte zunächst der polymere Triester (IX) gebildet werden.



IX

Dieser würde dann bei höherer Temperatur durch Umesterungsreaktionen abgebaut, wobei als Endprodukt ein Gemisch sämtlicher einfachen und gemischten Ester der Phosphorsäure mit Glykol und Methanol entstehen muß.

Ein ganz anderes Verhalten ist für die Grundbausteine der Struktur VI vorherzusehen. Ihre charakteristischen Merkmale sind die  $\beta$ -Chloräthyl-estergruppe und die wichtige Tatsache, daß die Hauptkette nur energie-reiche Anhydridbindungen enthält. Ein Polymeres dieser Struktur muß deshalb ein gutes Phosphorylierungsmittel sein, und demzufolge darf man eine ausgeprägte Solvolyse-Empfindlichkeit gegenüber Wasser oder



(4)

Methanol erwarten. Mit Wasser sollte ein rascher Abbau zum Mono- $\beta$ -chloräthylphosphat (X) erfolgen, und mit Methanol sollte analog ein Gemisch aus Mono- $\beta$ -chloräthylphosphat (X), Methyl- $\beta$ -chloräthylphosphat (XI) und Dimethyl- $\beta$ -chloräthylphosphat (XII) entstehen.

Das Polymere, mit dem die Abbauversuche durchgeführt wurden, war durch 24-stündige Polymerisation mit 0,5 Mol-% Triphenylphosphin als Katalysator bei 100°C hergestellt worden. Es enthielt nur noch 1,5-Mol-% ionisch abspaltbares Chlor.

Die Schnelligkeit des Abbaues in Wasser und in Methanol geht aus den Abb. 1a, b und 2 hervor, die die Zeit-Umsatz-Kurven der Solvolysereaktion bei 90°C zeigen. Durch potentiometrische Titration mit Natronlauge (s. Abschn. III.4.) wurden für verschieden lang erwärmte Proben jeweils zweistufige Titrationskurven erhalten. Die Äquivalenzpunkte lagen bei pH 4,2 und 9,2. Die zeitliche Entwicklung jeder dieser beiden Stufen ist in den Abbildungen getrennt wiedergegeben. Die erste Stufe dieser Titrationsen entspricht dabei der Summe aller Abbauprodukte, die wenigstens eine P-OH-Gruppe enthalten, also der Summe aus Diester, Monoester und freier Phosphorsäure, und die zweite Stufe entspricht der Summe aller Abbauprodukte, die mindestens zwei P-OH-Gruppen enthalten, d. h. der Summe aus Monoester und freier Säure.

Bereits unmittelbar nach der Auflösung in Wasser bzw. Methanol, entsprach die erste Titrationsstufe einem Umsatz von 79,2 bzw. 71,8 %,

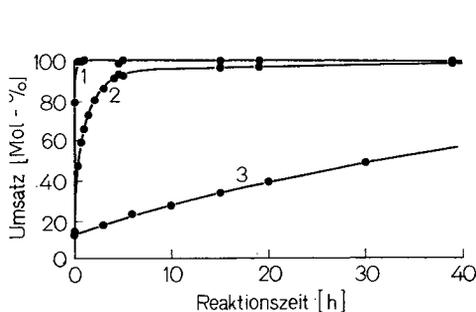


Abb. 1a

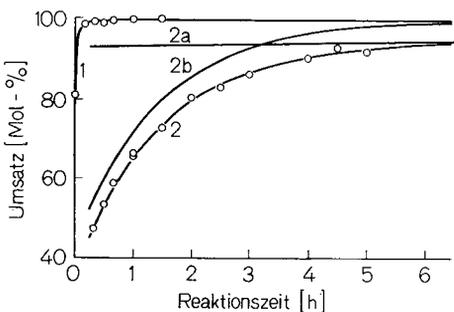


Abb. 1b

Abb. 1a. Hydrolyse von Poly-2-chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholan bei 90°C; die Reaktion wurde bis zur 60. Stunde verfolgt. Kurve 1: Zeitliche Zunahme der 1. Titrationsstufe. Kurve 2: Zeitliche Zunahme der 2. Titrationsstufe. – Weitere Erklärungen im Text. Kurve 3: Hydrolyse von authentischem Poly(dimethylenphosphat) (VII)<sup>7)</sup> bei 100°C

Abb. 1b. Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 1a. Die Kurve 2 wurde berechnet, und zwar als Überlagerung der beiden pseudomonomolekularen Zeit-Umsatz-Kurven 2a und 2b. Die Punkte sind experimentelle Meßwerte. Weitere Erklärung im Text

## Über die Polymerisation des 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholans

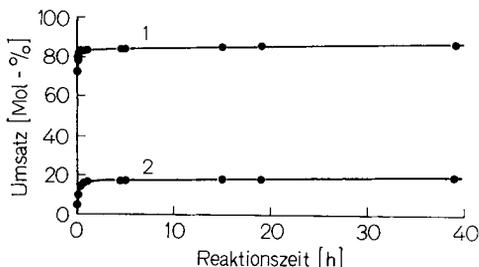


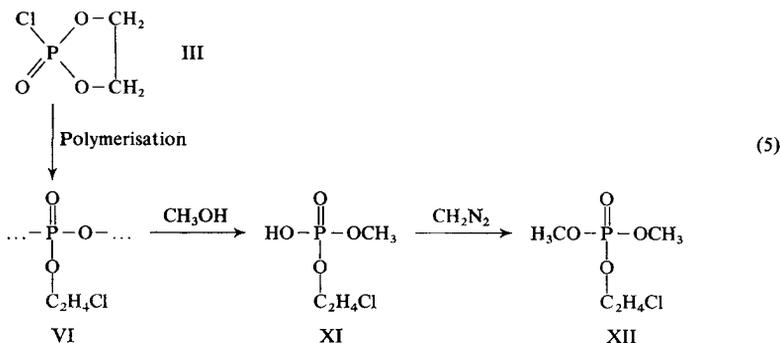
Abb. 2. Methanolyse von Poly-2-chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholan bei 90°C; die Reaktion wurde bis zur 60. Stunde verfolgt. Kurve 1: Zeitliche Zunahme der 1. Titrationsstufe, Kurve 2: Zeitliche Zunahme der 2. Titrationsstufe.  
– Weitere Erklärungen im Text

d. h., diese molaren Anteile des vorhandenen Phosphors trugen mindestens eine saure  $-OH$ -Gruppe; das Polymere wurde also schon beim Lösen weitestgehend abgebaut. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung auf 90°C (Abb. 1) erreichte der Umsatz bis zur ersten Titrationsstufe nach 10 Minuten 98% und nach spätestens einer Stunde 100%. Die Entwicklung der zweiten Stufe bis ebenfalls zum Umsatz von 100% erforderte eine wesentlich längere Zeit.

Zum Vergleich mit dem Polymerisat aus 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholan ist in Abb. 1 auch das Hydrolyseverhalten einer authentischen Probe der Polyestersäure VII wiedergegeben, die in eindeutiger Weise auf anderem Wege gewonnen wurde<sup>7)</sup>. Die abgebildete Kurve veranschaulicht, wie langsam bei diesem Polymeren der Kettenabbau durch Spaltung der Esterbindungen fortschreitet. Daraus ersieht man, daß der Unterschied zu den in dieser Arbeit behandelten Polymeren außerordentlich groß ist. Dieser Befund und die nur geringe Menge an ionisch abspaltbarem Chlor lassen den Schluß zu, daß die Struktur VI zumindest weitaus überwiegend in den Produkten verwirklicht ist.

Das Ergebnis der Methanolyse-Versuche ist in Abb. 2 dargestellt. Zu Anfang stiegen die Zeit-Umsatz-Kurven für beide Titrationsstufen steil an, und zwar weitgehend parallel. Nach etwa 2 Stunden wurde dann aber für beide Kurven nur noch eine sehr langsame Zunahme festgestellt. Während der langen Reaktionszeit von 63 Stunden erreichte dabei keine der beiden Kurven den Wert von 100% Umsatz. Dieser Befund entspricht Gl. (4). Nach 5 Stunden lag zu etwa 67% das einbasige XI als Hauptprodukt vor (Differenz zwischen 1. und 2. Titrationsstufe). Daneben hatten sich etwa 17% des zweibasigen X gebildet (2. Stufe). Der bis zu 100% fehlende Rest von 16% entfiel auf das neutrale XII. Freie Phosphorsäure wurde im Methanolyseprodukt nur in sehr kleiner Menge qualitativ nachgewiesen. Der Beweis für diese Deutung der Methanolyse-Kurven und damit auch für die Struktur VI, wurde schließlich durch totale Methylierung des Solvolysegemisches mit Diazomethan erbracht.

Nach dieser Behandlung konnten über 60 % des ursprünglich zur Polymerisation eingesetzten Monomeren als XII wiedergewonnen werden. Gl. (5) veranschaulicht die gesamte Reaktionsfolge.



Bemerkenswert ist der geringe Anstieg beider Kurven der Abb. 2 nach 5 Stunden, der nach 60 Stunden noch nicht beendet ist und eine stetige Bildung von neuen sauren P-OH-Gruppen anzeigt. Es wird angenommen, daß es sich dabei um eine langsame Bildung von Ätherstrukturen handelt. Eine solche Ätherbildung bedeutet formal eine stetige Wasserabspaltung aus dem vorhandenen Alkohol, und dieses Wasser bewirkt eine langsam fortschreitende Hydrolyse der vorhandenen Phosphorsäureesterbindungen zu P-OH-Gruppen.

Aufgrund der beschriebenen Befunde darf als gesichert gelten, daß die Hauptkette der Polymeren zumindest überwiegend die Struktur VI aufweist. Bausteine der Struktur IV mit Glykolestergruppierungen in der Hauptkette lassen sich allerdings nicht vollständig ausschließen.

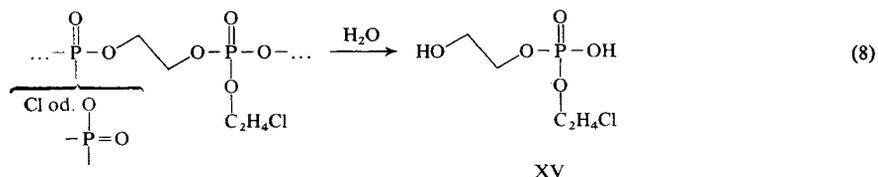
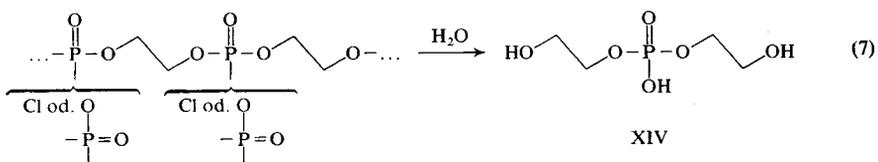
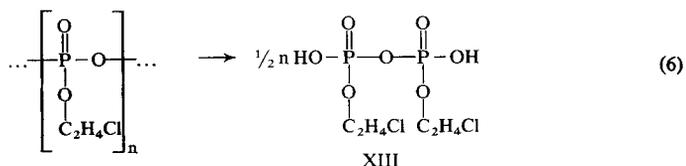
Das Argument, daß für jede derartige Struktur ein ionisch abspaltbares Chloratom in Form der hydrolytisch labilen P-Cl-Struktur vorliegen müßte, ist nämlich dann nicht mehr unbedingt stichhaltig, wenn nur ein geringer Prozentsatz an Bausteinen vom Typ IV gebildet wurde, denn diese wenigen könnten durch Vernetzungsreaktionen im Laufe der Zeit vollständig verschwinden (s. Abschn. II.2.b., Gln. (11) und (12)).

Einen Hinweis auf die Existenz solcher Strukturen kann man aus der Beobachtung ableiten, daß die zweite Titrationsstufe bei der Hydrolyse des Polymeren bei 90°C zwar relativ schnell 95% erreicht, die verbleibenden 5% jedoch eine sehr lange Reaktionszeit benötigen (s. Abb. 1). Die bekannte Hydrolyse-Empfindlichkeit rein anorganischer Polyphosphate im sauren pH-Bereich und bei erhöhter Temperatur läßt nämlich vermuten, daß die P-O-P-Bindungen eines Polymeren vom Typ VI genauso leicht gespalten werden, d. h., alle Bausteine des Polyphosphatgerüsts sollten nach relativ kurzer Zeit als zweibasiges Mono-β-chlor-

äthylphosphat vorliegen (oder nach weiterer Hydrolyse als freie Phosphorsäure) (s. auch<sup>5)</sup>).

Die Zeit-Umsatz-Kurven der Abb. 1 wären dann folgendermaßen zu interpretieren:

Das Polymere zerfällt zunächst vollständig in Pyrophosphatbruchstücke (XIII) (Gl. (6)) und in Diesterbruchstücke der Struktur XIV oder XV (Gln. (7) und (8)). Solche Diesterstrukturen können entweder von Sequenzen des reinen Typs IV oder von gemischten Diaden aus je einem Baustein des Typs IV und des Typs VI stammen.



Diese erste Abbaureaktion ist nach maximal einer Stunde beendet. Dies gibt sich dadurch zu erkennen, daß nach dieser Zeit für die erste Titrationsstufe ein Umsatz von 100 % erreicht ist, was bedeutet, daß jedes Phosphoratom mindestens eine OH-Gruppe trägt, so wie die Gln. (6) bis (8) es verlangen<sup>\*)</sup>.

Etwas langsamer als dieser primäre Zerfall der Polyphosphathauptkette ist die weitere Hydrolyse der Bruchstücke XIII zu je zwei Molekülen Mono-β-chloräthylphosphat. Aus der Zeit-Umsatz-Kurve für die 2. Titrationsstufe kann man entnehmen, daß dafür unter den angewandten Reaktionsbedingungen 8 bis 10 Stunden erforderlich sind.

<sup>\*)</sup> Die beiden P-OH-Gruppen in Pyrophosphorsäure-PP'-diestern haben praktisch gleiche pK-Werte, d. h., sie weisen nur eine einzige Titrationsstufe auf.

Die ca. 5 %, die dann noch bis zum Umsatz von 100 % fehlen, müssen den Bruchstücken XIV und XV zugeordnet werden, die unter diesen Bedingungen nur sehr langsam weiterhydrolysieren.

Obwohl vorläufig noch keine Versuche unternommen wurden, diese zunächst qualitative Deutung durch Isolierung der Diester-Zwischenkörper chemisch zu beweisen, so wird sie doch dadurch stark gestützt, daß der zeitliche Verlauf der Hydrolyse mit der Annahme zweier sich überlagernder pseudomonomolekularer Reaktionen auch quantitativ richtig beschrieben werden kann.

Die für die 2. Titrationsstufe ausgezogene Zeit-Umsatz-Kurve in Abb. 1b wurde mit folgenden Daten berechnet:

Es wurde angenommen, daß nach 15 Minuten 48 % des gesamten Phosphors als Pyrophosphatester (XIII) und 7 % in Form der Diester XIV und XV vorliegen. (Die restlichen 45 % sind zu diesem Zeitpunkt bereits bis zum Mono- $\beta$ -chloräthylphosphat abgebaut.) Für die Geschwindigkeitskonstante der Pyrophosphathydrolyse wurde der Wert  $0,70 \text{ h}^{-1}$  und für die der Diesterhydrolyse der Wert  $0,05 \text{ h}^{-1}$  angenommen. Die Gleichung der Gesamtkurve lautet dann ab der 15. Minute:

$$x = 100 - (48 \cdot e^{-0,70(t-0,25)} + 7 \cdot e^{-0,05(t-0,25)})$$

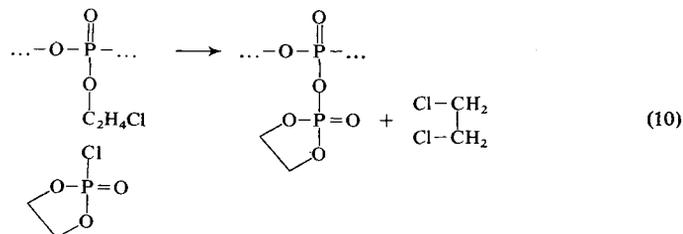
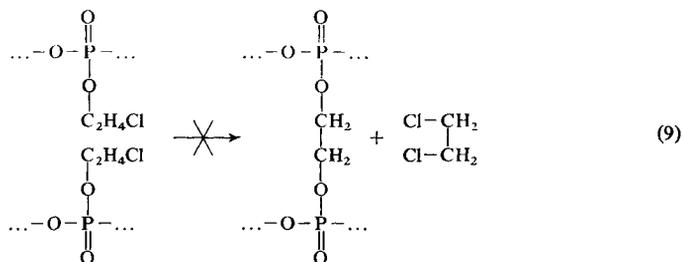
$x$  ist die analytisch bestimmbare Summe aller zumindest zweibasigen Hydrolyseprodukte. Die Übereinstimmung der so berechneten Kurve mit den gemessenen Werten ist sehr gut.

#### b. Die Vernetzungsreaktion

Die Unschmelzbarkeit des Polymeren sowie seine Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, in denen Pyrophosphatbindungen bei Raumtemperatur stabil sind, sprechen bereits für eine weitgehende Vernetzung, die mit der Bildung des Äthylenchlorids bewiesen wird.

Es ist sinnvoll, anzunehmen, daß das Äthylenchlorid nicht direkt aus dem Monomeren entsteht, sondern aus den  $\beta$ -Chloräthylestergruppen. Für ein Polymeres, dessen Hauptkette ausschließlich die Struktur VI aufweist, sind dafür im Prinzip zwei Reaktionen denkbar, die beide bereits bei  $\beta$ -Chloräthylestern auch anderer Säuren des Phosphors beobachtet worden sind. Analog dem Di- $\beta$ -chloräthylphosphit<sup>6)</sup>, dem Tri- $\beta$ -chloräthylphosphat<sup>8)</sup> oder den  $\beta$ -Chloräthylestern von Phosphonestern könnten entweder zwei  $\beta$ -Chloräthylestergruppen miteinander reagieren, wobei im vorliegenden Fall nach Gl. (9) eine Dimethylenbrücke zwischen zwei Hauptketten entstehen sollte, oder es könnte analog zu Gl. (3) eine Reaktion zwischen einer  $\beta$ -Chloräthylestergruppe und der Säurechlorid-

## Über die Polymerisation des 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholans



gruppe eines Monomermoleküls erfolgen (Gl. (10)), wobei wieder eine Anhydridbindung geknüpft würde. Von dem so entstandenen Verzweigungspunkt aus kann eine Seitenkette heranwachsen.

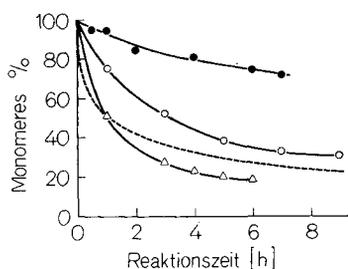


Abb. 3

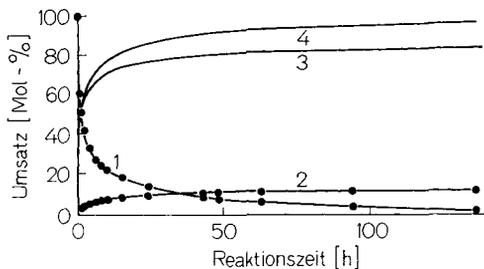


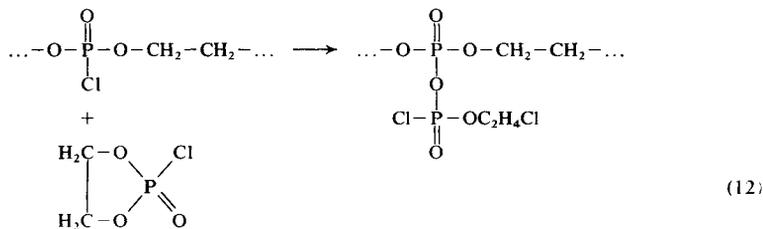
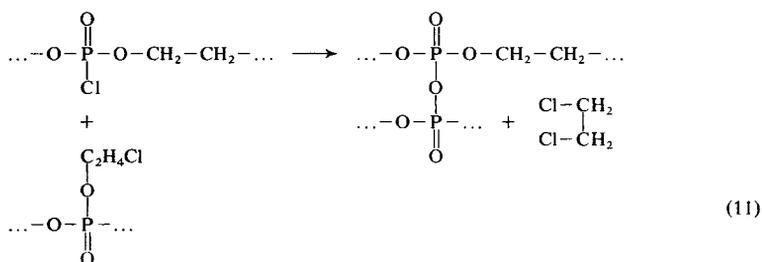
Abb 4

Abb. 3. Zeit-Umsatz-Kurven für die nicht katalysierte Polymerisation von 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholan in Substanz bei 80°C —●—, 130°C —○— und 150°C —△—. Gemessen wurde die zeitliche Abnahme des ionisch abspaltbaren Chlors, die in erster Näherung dem Monomerumsatz entspricht. Zum Vergleich ist die Zeit-Umsatz-Kurve für eine Polymerisation mit 0,5 Mol-% Triphenylphosphin als Katalysator bei 80°C mit eingezeichnet (---)

Abb. 4. Polymerisation von 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholan in Masse bei 80°C und mit 0,5 mol-% Triphenylphosphin als Katalysator. Kurve 1: Abnahme des ionisch abspaltbaren Chlors; sie entspricht in erster Näherung dem Monomerumsatz. Kurve 2: Zunahme der Menge an Äthylchlorid; sie ist ein Maß für Verzweigungsreaktionen. Kurve 3: Zunahme der β-Chloräthylphosphat-Gruppierungen. Kurve 4: Summe der Kurven 2 und 3; sie ist ein Maß für die Bruttopolymerisationsreaktion, d. h. für Kettenwachstum, Verzweigung und Vernetzung

Die Art der zeitlichen Zunahme des Äthylenchlorids spricht eindeutig für die Reaktion (10). Man erkennt aus Abb. 4, daß die Bildung des Äthylenchlorids mit fortschreitender Reaktionszeit immer langsamer wird. Das entspricht der Abnahme des Gehaltes an P-Cl-Gruppen im Reaktionsgemisch. Die gebildete Menge strebt einem Grenzwert zu, der im dargestellten Beispiel bei etwa 13 Mol-%  $C_2H_4Cl_2$  liegt. Würde die Reaktion (9) ablaufen, dann müßte das Umgekehrte eintreten. Die Bildungsgeschwindigkeit des Äthylenchlorids müßte im selben Maße stetig zunehmen, in dem die Menge der  $\beta$ -Chloräthylestergruppen anwächst. Abgesehen von diesem experimentellen Befund, verläuft die Reaktion zwischen niedermolekularen  $\beta$ -Chloräthylestern, die zu  $-P-O-C_2H_4-O-P-$  Strukturen führt, nach einem Mechanismus, der wahrscheinlich bei den hier angewandten niedrigen Temperaturen nicht möglich ist. Die Reaktion wird nämlich durch den energetisch sehr ungünstigen Angriff einer  $P=O$ -Gruppe auf die  $\beta$ -C-Cl-Bindung eingeleitet.

Nimmt man an, daß die primär entstehende Hauptkette der Polymeren nicht ausschließlich nach VI konstruiert ist, sondern daß auch ein gewisser Anteil der Struktur IV in ihr enthalten ist, dann wären noch zwei weitere Verzweigungsreaktionen möglich: Wiederum analog zu Gl. (3) könnten zwei Hauptketten über eine Anhydridbindung verknüpft werden (Gl. (11)), oder es könnte durch Reaktion mit einem Monomermolekül eine wachstumsfähige Seitenkette entstehen (Gl. (12)). Diese letzte Reaktion wäre eine Verzweigungsreaktion ohne Bildung von Äthylenchlorid.



### 3. Ablauf der Polymerisationsreaktion und mutmaßlicher Mechanismus

Das Fortschreiten der Polymerisationsreaktion läßt sich leicht durch Bestimmung des ionisch abspaltbaren Chlors verfolgen.

Bei solchen Untersuchungen wird eine langsame Polymerisation des reinen Monomeren bereits bei 80°C beobachtet. Durch Erhöhung der Temperatur oder durch Zusatz von Katalysatoren läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich steigern. Die Abb. 3 und 4 zeigen solche Zeit-Umsatz-Kurven. Streng genommen beinhalten diese Kurven nur die Übertragungsreaktion des Chlors vom Phosphor auf den Kohlenstoff. Da diese Reaktion aber offensichtlich mit der eigentlichen Polymerisation gekoppelt ist, so geben diese Kurven auch den Polymerisationsverlauf wieder; jedes übertragene Chloratom entspricht einem Polymerisationsschritt oder einem Verzweigungsvorgang.

Als Katalysatoren wirken viele Stoffe, z. B.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaF}$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ . Kinetische Messungen wurden mit Phosphoniumsalzen, wie Tetraphenylphosphoniumchlorid, -bromid, -jodid, mit Triphenylphosphin und mit Triphenylphosphinoxid durchgeführt.

Abb. 4 zeigt ein Beispiel. Alle diese Verbindungen verursachen bei 80°C, in gleicher molarer Menge zugesetzt, eine fast gleiche Beschleunigung der Reaktion und bis zu hohen Umsätzen eine, innerhalb der Fehlergrenze, gleiche Zeit-Umsatz-Kurve. Nur das Tetraphenylphosphoniumjodid ist etwas weniger aktiv. Daß bei ihm wahrscheinlich noch besondere Effekte eine Rolle spielen, geht daraus hervor, daß seine Lösung im Monomeren tiefgelb gefärbt ist, im Gegensatz zu allen anderen Katalysatoren, deren Lösungen farblos sind.

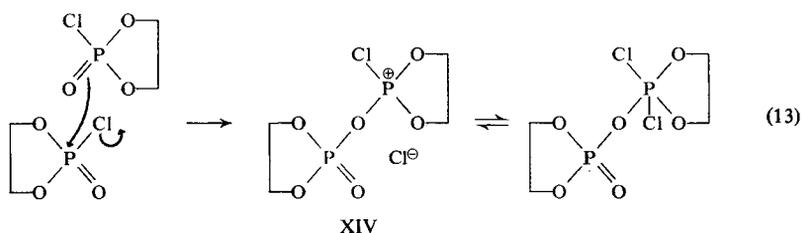
Den Befund, daß diese verschiedenen Stoffe in gleicher molarer Menge gleiche katalytische Wirksamkeit entfalten, könnte man mit dem Auftreten einer aktiven Spezies erklären, die in all diesen Fällen entsteht und die unabhängig vom speziellen Katalysator für die Polymerisationsreaktion verantwortlich wäre.

Aus der Tatsache, daß verschiedene Salze gute Katalysatoren sind, kann man weiter auf einen ionischen Mechanismus der Polymerisation schließen.

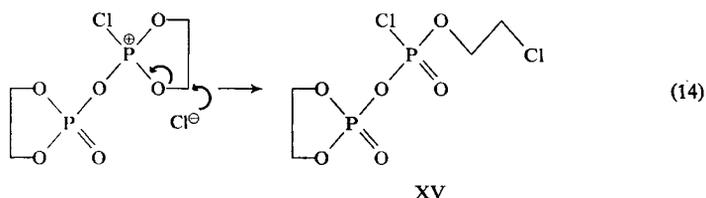
Diese beiden Gesichtspunkte sollen bei der folgenden Diskussion des Reaktionsverlaufs berücksichtigt werden. Es handelt sich dabei um Hypothesen, die einer weiteren experimentellen Prüfung bedürfen.

Zunächst soll die nicht katalysierte Reaktion des reinen Monomeren betrachtet werden. In Analogie zu nucleophilen Reaktionen der Phosphorylgruppe<sup>9)</sup> erfolgt als Primärschritt ein Angriff auf das elektrophile

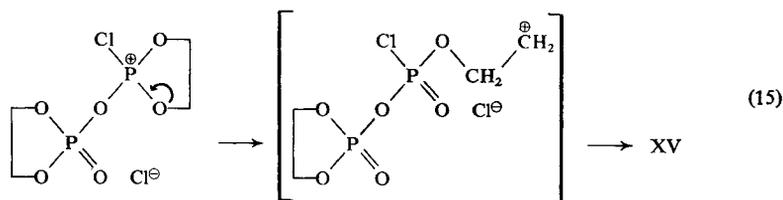
Zentrum des Phosphoratoms eines anderen Monomermoleküls, unter Abspaltung eines Chloridions.



Das entstehende „Phosphoniumsalz“ (XIV), vergleichbar mit den Zwischenprodukten der ARBUSOV- oder der PERKOW-Reaktion, kann nach einem  $S_N2$  oder  $S_N1$  Mechanismus zum  $\beta$ -Chloräthyl-Ester (XV) weiterreagieren. Im ersten Fall erfolgt ein nucleophiler Angriff eines Chloridions am Kohlenstoffatom des Dioxaphospholan-Ringes:



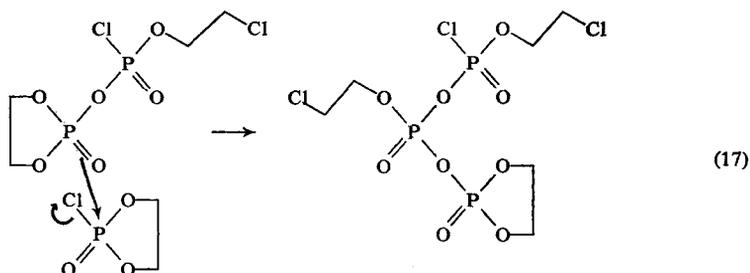
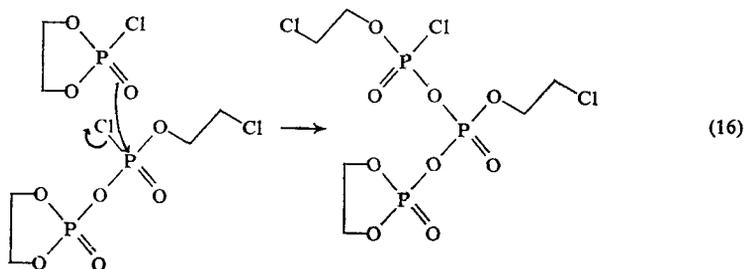
während im anderen Fall zuerst Ringöffnung unter Ausbildung eines Carboniumions stattfindet:



Im Falle der PERKOW- und ARBUSOV-Reaktion konnte, abhängig von den Substituenten, jeweils der Nachweis für einen der beiden Mechanismen geliefert werden<sup>10</sup>).

Eine Stabilisierung durch Protoneliminierung des Carboniumions unter Olefinbildung, wie sie bei der Reaktion des Tributylphosphits mit Methyljodid nachgewiesen wurde<sup>11</sup>), konnte nicht beobachtet werden. Andererseits begünstigt die von EBERHARD und WESTHEIMER<sup>12</sup>) aufgezeigte Spannung im Dioxaphospholan-Ring die Ringöffnung, und das Chloridion entfaltet bekanntlich eine relativ schwache nucleophile Ak-

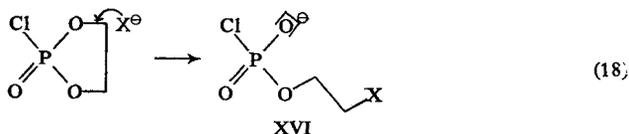
tivität. Die Ergebnisse der katalytischen Polymerisation werden jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, am besten mit dem Chloridion als aktiver Spezies gedeutet.



In der unkatalysierten Reaktion wird das Polymere stufenweise aufgebaut. So kann nun das Dimere XV nach Gleichung (16) oder nach Gleichung (17) mit weiterem Monomeren analog weiterreagieren, wobei in beiden Fällen das gleiche Trimere mit den Strukturmerkmalen des Dimeren entsteht, und dieses kann in gleicher Weise weiterwachsen.

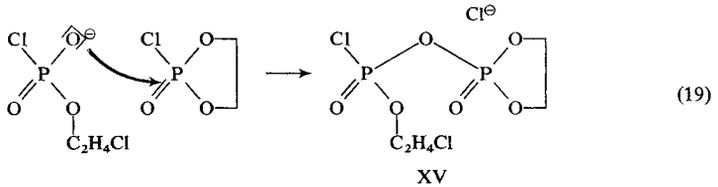
Der geschwindigkeitsbestimmende „langsame“ Reaktionsschritt ist wohl in jeder Stufe der Angriff einer Phosphorylgruppe auf das Phosphoratom eines zweiten Moleküls.

Die Wirkung der verschiedenen Katalysatoren beruht nun darauf, daß sie, direkt oder indirekt, freie Ionen, und zwar besonders Chloridionen, zur Verfügung stellen. Besonders übersichtlich ist die Reaktion, wenn die genannten Phosphoniumsalze oder das NaF als Katalysatoren eingesetzt werden. Das jeweilige Anion  $X^{\ominus}$  greift am Ring des Monomeren an\*).



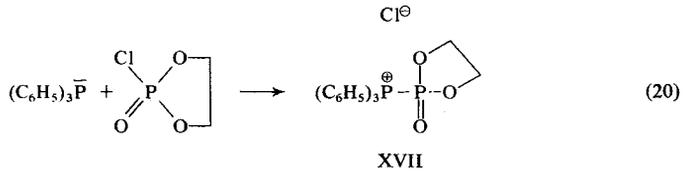
\*) Bei NaF als Katalysator erfolgt wahrscheinlich zunächst eine Substitution des Chloratoms am Phosphor gegen ein Fluoratom, und erst das so gebildete Chloridion reagiert nach Gl. (18).

Das „Phosphat-Anion“ (XVI) reagiert dann mit einem weiteren Monomermolekül, wodurch dasselbe Dimere XV wie bei der nichtkatalysierten Reaktion entsteht.

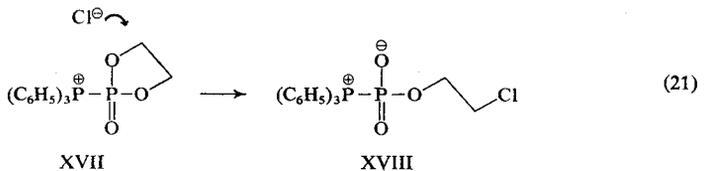


Außerdem wird jedoch ein Chloridion regeneriert, das die Reaktion weitertragen kann, indem es entweder wieder das Monomere oder aber den Fünfring von XV attackiert.

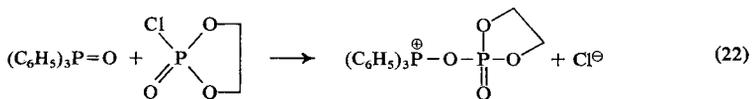
Die Bildung von Chloridionen bei der Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator erfolgt indirekt. Es ist bekannt, daß Triphenylphosphin mit Phosphorylhalogeniden unter Bildung von „Phosphoniumsalzen“ mit einer P–P-Bindung reagiert<sup>13</sup>). Entsprechend ist die analoge Reaktion zu erwarten :



Das so entstandene Chloridion reagiert entweder nach Gl. (18), oder es bildet mit der Verbindung XVII ein Zwitterion XVIII, das analog zu Gl. (19) den Polymerisationsprozeß fortführen kann.

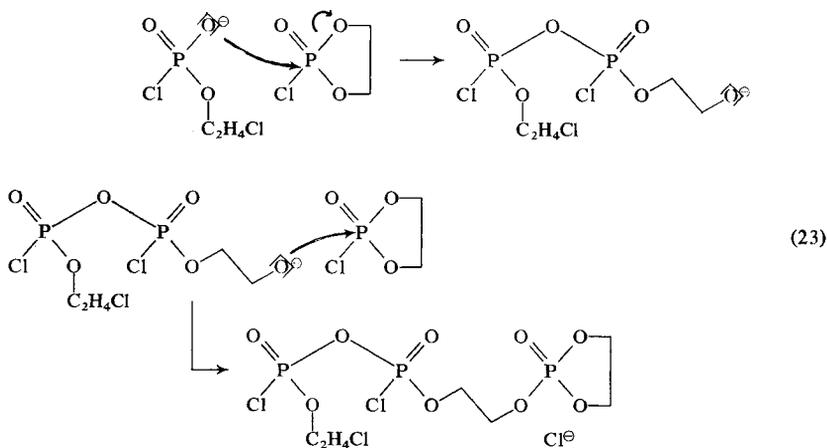


Im Falle von Triphenylphosphinoxid erfolgt die Bildung der freien Ionen sehr wahrscheinlich nach Gl. (22) :

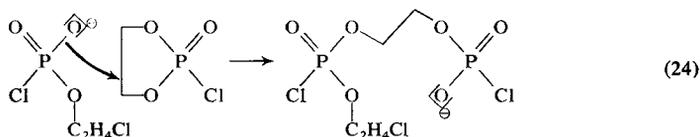


Dieser Mechanismus der katalytischen Polymerisation ist im Einklang sowohl mit der oben postulierten Ionenreaktion als auch mit der Hypothese einer gemeinsamen aktiven Spezies. Im Falle der unkatalysierten Polymerisation wird das Chloridion nach seiner Bildung sofort wieder verbraucht und muß in einer langsamen Reaktion nachgebildet werden. Bei der katalytisch beschleunigten Reaktion sind die Chloridionen von vornherein vorhanden, oder sie werden in einer Startreaktion gebildet, und dann werden sie immer wieder in einem schnellen Reaktionsschritt regeneriert.

Die Polyesterstruktur (IV) entsteht möglicherweise so, daß statt der Abspaltung eines Chloridions nach Gl. (13) oder Gl. (19) eine Ringöffnung unter Bildung eines Alkoholatanions erfolgt, das dann seinerseits am zentralen Phosphoratome eines weiteren Monomermoleküls angreift:



Wesentlich wahrscheinlicher ist allerdings der Angriff eines Anions vom Typ XVI an einem Dioxaphospholan-Ring in Konkurrenz zum Chloridion. Die Reaktionskette wird dadurch nicht unterbrochen, denn es entsteht wieder ein „Phosphatanion“:



Die nicht katalysierte Polymerisation des reinen Monomeren und die katalytisch beschleunigte Reaktion sollten sich kinetisch deutlich unterscheiden. Der nicht katalytische Prozeß nach den Gln. (13) und (14) bzw.

(15) ist eine echte Mehrstufenreaktion mit einzelnen unabhängigen Reaktionsschritten. Die Polymerisation durch Katalysatoren ist demgegenüber eine Art Kettenreaktion.

Obwohl das experimentelle Material für eine eingehende kinetische Analyse noch nicht ausreicht, kann dieser Unterschied belegt werden.

Wir betrachten dazu die nicht katalysierte Polymerisation. Dabei ist wichtig, daß alle im Verlauf der Reaktion entstehenden Moleküle, vom Dimeren (XV) über das Trimere bis zu hohen Polymerisationsgraden, die gleichen Strukturmerkmale aufweisen wie das Monomere, d. h., sie enthalten sowohl eine P-Cl-Gruppe als auch einen Ring. Kinetisch darf man sie deshalb alle dem Monomeren (M) gleichsetzen, d. h., durch Reaktion zweier Monomermoleküle miteinander entsteht immer wieder ein Monomermolekül. Die Bruttoreaktion lautet dann:



Dieser Beziehung entspricht die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k \cdot [M]^2 \quad (26)$$

Durch Integration folgt hieraus für die noch vorhandene Menge des Monomeren  $[M_t]$  zum Zeitpunkt  $t$ :

$$\frac{1}{[M_t]} = k \cdot t + \frac{1}{[M_0]} \quad (27)$$

wobei  $[M_0]$  die Monomerkonzentration (oder Menge) zu Beginn der Reaktion ist. Durch Umformung dieser Gleichung folgt für die Bruttogeschwindigkeitskonstante  $k$  der Ausdruck:

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{[M_t]} - \frac{1}{[M_0]} \right] \quad (28)$$

Da  $k$  definitionsgemäß eine echte Konstante ist, so muß auch der rechte Ausdruck von Gl. (28) von der Reaktionszeit und weitgehend auch vom Umsatz unabhängig sein, wenn eine Bruttoreaktion vom Typ der Gl. (25) verwirklicht ist. Das läßt sich nachprüfen, denn alle nötigen Größen sind meßbar:  $[M_0]$  bzw.  $[M_t]$  entsprechen dem ionisch abspaltbaren Chlorid im reinen Monomeren bzw. in der polymerisierenden Probe zum Zeitpunkt  $t$ .

Abb. 5 zeigt für die spontane Reaktion bei 80, 130 und 150 °C und für eine mit Triphenylphosphin katalysierte Reaktion bei 80 °C, wie diese



### III. Experimenteller Teil

#### 1. Herstellung des 2-Chlor-2-oxo-1.3.2-dioxaphospholans

Das Monomere wurde in Anlehnung an die Vorschrift von EDMUNDSON<sup>14)</sup> durch Oxydation des leicht zugänglichen 2-Chlor-1.3.2-dioxaphospholans mit Sauerstoff in benzolischer Lösung gewonnen. Es empfahl sich, das Produkt im Hochvakuum einer Diffusionspumpe bei maximal 90°C Badtemperatur zu destillieren. Bei höherer Temperatur waren die Verluste durch vorzeitige Polymerisation sehr groß, zumal diese durch sehr viele Substanzen, die als Verunreinigungen vorliegen können, katalytisch beschleunigt wurde. Die Verbindung destillierte ungewöhnlich schwer und langsam. Bei sorgfältigem Arbeiten ließ sich jedoch eine Ausbeute von 70% erzielen. Im kristallinen Zustand bei Temperaturen unter 0°C war die reine Verbindung unbegrenzt haltbar.

#### 2. Polymerisationsversuche

Da der Phosphor im Monomeren bereits die höchste Oxydationsstufe aufweist, bedurfte es keines Inertgasschutzes. Versuche, mit sorgfältig i. Vak. entgasten Ampullen, erbrachten grundsätzlich dieselben Ergebnisse. Wegen der Hydrolyse-Empfindlichkeit mußte Feuchtigkeit ausgeschlossen werden.

Die Polymerisationsversuche wurden grundsätzlich in abgeschmolzenen Glasampullen mit unverdünntem Monomeren durchgeführt. Bei Verwendung von Katalysatoren wurden die Lösungen in normalen Meßkölbchen bei Raumtemperatur hergestellt und innerhalb von 10 Min. abgefüllt, eingeschmolzen und auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Für die kinetischen Messungen wurden exakt gleiche Mengen von 100, 200 oder 500 µl mittels Kolbenbüretten (Dosimat d. Firma Metrohm AG) in besonders kleine Ampullen dosiert. Diese Ampullen hatten genau gleiches Gewicht, um bei der anschließenden Verarbeitung im 10- oder 20-cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen eine immer gleiche Volumenkorrektur zu ermöglichen (s. Abschn. III.5.). Die Erwärmung dieser Ampullen erfolgte im Thermostaten auf ±0,1°C. Die dem Thermostaten entnommenen Proben wurden bis zur Weiterverarbeitung im Dewargefäß über Trockeneis gelagert. Vorversuche zeigten, daß dabei keine weitere Reaktion mehr abläuft.

#### 3. Chloridtitration

Sie erfolgte potentiometrisch mit 0,1 n AgNO<sub>3</sub>. Als Meßelektrode diente eine amalgamierte Silberelektrode, die wesentlich weniger störanfällig war als eine einfache Silberelektrode. Referenzelektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode mit 2 n KNO<sub>3</sub>-Lösung als Elektrolyt. Zwischen Referenzelektrode und Probelösung war zusätzlich eine 2 n KNO<sub>3</sub>-Elektrolytbrücke geschaltet. Die Titrationskurven wurden mit einem Potentiographen der Firma Metrohm AG aufgenommen.

Durchführung der Bestimmungen: Eine Probe mit einem Cl<sup>-</sup>-Gehalt von maximal 500 µmol wurde in Wasser gelöst und ohne Zusatz von weiterer Säure mit der AgNO<sub>3</sub>-Lösung titriert. Bei Proben mit weniger als 100 µmol Cl<sup>-</sup> wurde eine 1-cm<sup>3</sup>-Bürette verwendet.

Nach Abschluß der Chloridtitration wurde NaCl zugegeben, um das überschüssige Silber zu fällen. Danach konnte mit der gleichen Probelösung eine alkalimetrische Titration angeschlossen werden.

#### 4. Alkalimetrische Titration

Sie erfolgte potentiometrisch mit 1 n NaOH unter Verwendung einer Glaselektrode (Mikro-Einstabmeßkette Typ X der Firma Metrohm AG). Zur Registrierung der Titra-

tionskurven diente das gleiche Gerät wie bei der Chloridtitration; dabei wurde eine 1-cm<sup>3</sup>-Bürette benutzt.

## 5. Bestimmung des Äthylenchlorids

Diese Bestimmung wurde gaschromatographisch vorgenommen. Die bei den kinetischen Versuchen angefallenen Ampullen (s. Abschn. III.2.) wurden geöffnet und sofort in 10-cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen gegeben, die bereits etwa 5 cm<sup>3</sup> Wasser enthielten. Nach vollständiger Auflösung der Proben wurde unter Berücksichtigung des Glasvolumens der Ampullen aufgefüllt. Mit aliquoten Teilen dieser Lösungen wurden die Chloridbestimmungen und, wenn erforderlich, die alkalimetrischen Titrationen vorgenommen. Vom Rest wurden genau 5 cm<sup>3</sup> in ein 5-cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen gegeben und aus einer 0,5-cm<sup>3</sup>-Kolbenbürette mit genau 200  $\mu$ l Toluol versetzt, das etwa 0,5 Vol.-% *n*-Heptan als inneren Standard enthielt. Nach 1 Min. kräftigen Schüttelns wurde die Toluollösung im Gaschromatographen untersucht.

Die Bedingungen waren: Trennsäule 1,5 m,  $\frac{1}{8}$  Zoll, Siliconöl DC 11 auf Chromosorb W; T = 70°C; Trägergas = N<sub>2</sub>; Flammenionisationsdetektor. Die Peaks erschienen in der Reihenfolge: Äthylenchlorid, *n*-Heptan (Standard), Toluol. Bei absoluten Mengen an Äthylenchlorid von 20 bis 200  $\mu$ mol in 10 ml der wäßrigen Lösung betrug der relative Fehler etwa  $\pm 1\%$ . Die Eichkurve, die nach derselben Prozedur mittels wäßriger Lösungen bekannten Gehaltes an Äthylenchlorid erhalten wurde, war streng linear.

Für vielseitige Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. W. KERN und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT auch an dieser Stelle danken.

- 1) K. A. PETROV, E. E. NIFANTEEV und L. V. FEDORCHUK, *Vysokomol. Soedin.* **2** (1960) 417; *Polymer Sci. (USSR)* **2** (1961) 303; *C. A.* **54** (1960) 24372.
- 2) A. MUNOZ und J. P. VIVES, *C. R. Acad. Sci. [Paris]* **253** (1961) 1693.
- 3) M. F. MUNOZ, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 4455.
- 4) G. SCHRADER, *Angew. Chem.* **22** (1950), Beiheft 62: *Org. Phosphorverbindungen als neuartige Insektizide.*
- 5) A. SIMON und C. STÖLZER, *Chem. Ber.* **89** (1956) 2253.
- 6) S. M. SHNER, I. K. RUBTSOVA und E. L. GEFTER, *Vysokomol. Soedin.* **7** (1965) 1684, *Polymer Sci. (USSR)* **7** (1966) 1856.
- 7) R. PFLÜGER, Dissertation Mainz, noch nicht veröffentlicht.
- 8) V. V. KORSHAK, I. A. GRIBOVA und V. K. SHITIKOV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.* (1958) 210, *C. A.* **52** (1958) 12804.
- 9) A. J. KIRBY und S. G. WARREN, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Publ., Amsterdam 1967, S. 229, 283, 327.
- 10) R. F. HUDSON, *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*, Academic Press, New York 1965, S. 281 ff.
- 11) G. M. KOSOLAPOFF, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4953.
- 12) A. EBERHARD und F. H. WESTHEIMER, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 253.
- 13) E. LINDNER und H. SCHLEES, *Chem. Ber.* **99** (1966) 3331, sowie F. RAMIREZ und E. A. TSOLIS, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7553.
- 14) R. S. EDMUNDSON, *Chem. and Ind.* **1962**, 1828; s. auch *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. 12 II, S. 284, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.