

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, BRD,
und Sonderforschungsbereich 41, Chemie und Physik der Makromoleküle,
Sektion Mainz

Polymere Ester von Säuren des Phosphors, 5^{*)}

Ringöffnende Polymerisation des 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion

Walter Vogt und Nasim U. Ahmad^{**)}

(Eingangsdatum: 31. August 1976)

SUMMARY:

2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholane (**14**) was polymerized by benzyl halogenides at temperatures between 120 and 200°C. It was found that the main chain consists predominantly of unexpected ethylene 1,2-ethanediphosphonate units **7**; only about 10% of the monomer was incorporated as the expected 2-hydroxyethanephosphonate structure. An insertion mechanism, proposed by *Harwood* and *Patel* for the analogous polymerization of 2-phenyl-1,3,2-dioxaphospholane, does not agree with our experimental results. A hypothesis is developed involving a two step addition process, which exclusively occurs at the chain end. Alternating, one monomer molecule is added by a normal Michaelis-Arbuzov-reaction, and then a second molecule is added followed by an intermediate 1,2-shift of the endstanding halogen cryptoanion. With benzyl bromide as initiator, the growing end shows alternating the sequences CPOCCBr (2-bromoethyl ester) and COPCCBr (2-bromoethanephosphonate).

Einführung

Die ringöffnende Polymerisation cyclischer Triester der phosphorigen Säure ist bisher nur wenig untersucht worden^{1–4)}. Man weiß bis jetzt, daß dieser Prozeß durch eine Vielzahl von Substanzen ausgelöst wird, wobei sowohl Protonensäuren (z. B. Schwefelsäure) und Lewis-Säuren (z. B. Aluminiumchlorid, BF₃-Ätherat) als auch Basen (z. B. Natriummethylat) wirksam sind³⁾. Die Polymerisation gelingt aber auch mit Alkylhalogeniden als Initiatoren, und zwar dann im Sinne der Michaelis-Arbuzov-Reaktion (s. unten).

Die molekulare Struktur der Polymerisate ist bisher in keinem Fall exakt, eindeutig und quantitativ aufgeklärt worden. Es ist aber sicher, daß aus cyclischen Triestern der phosphorigen Säure unter verschiedenen Bedingungen mindestens drei verschiedenartige Grundbausteine gebildet werden können.

Nach *Shimidzu et al.*³⁾ kann das 2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan (Äthylenmethylphosphit) (**2**) übergehen in:

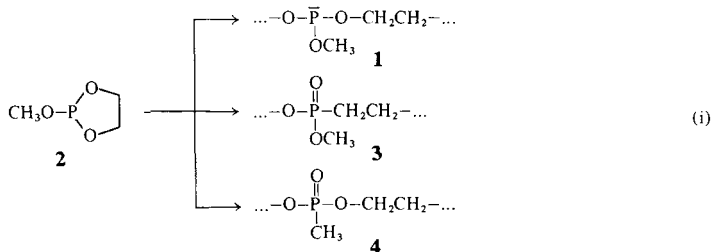
a. Poly[oxy(methoxyphosphindiyloxyäthylen)] (**1**), formal der Methylester eines sauren Polyesters aus phosphoriger Säure und Äthylenglykol.

^{*)} 4. Mitteilung; Makromol. Chem. **177**, 1779 (1976).

^{**)} Teil der Dissertation, Mainz 1976.

b. Poly[oxy(methoxyphosphoryl)äthylen] (**3**), formal der Methylester eines sauren Selbstpolykondensats der 2-Hydroxyäthanphosphonsäure.

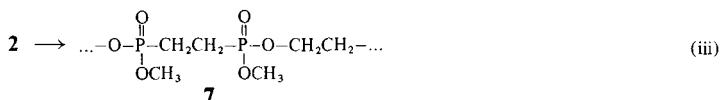
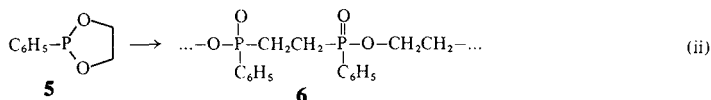
c. Poly[oxy(methylphosphoryl)oxyäthylen] (**4**), formal der Polyester aus Methanphosphonsäure und Äthylenglykol.



Da in keiner der bisher bekannten Arbeiten vollständige analytische Bilanzen bezüglich der Zusammensetzung der Polymeren angeführt wurden, ist die Frage offen, ob die beschriebenen Polymeren einheitliche Homopolymerisate eines der Grundbausteine **1**, **3** oder **4** sind, oder ob diese nebeneinander in einem „Copolymeren“ vorliegen. Dementsprechend sind bis dato keine sicheren Methoden bekannt, um gezielt Homopolymere der Typen **1**, **3** oder **4** herzustellen.

Die Verhältnisse komplizieren sich noch mehr durch die Beobachtung von *Harwood* und *Patel*⁵⁾, die bei der Polymerisation des 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholans (Äthylenbenzolphosphonit) (**5**) die Bildung von Äthylen-äthandiphosphinat-Bausteinen*) des Typus **6** beschreiben.

In Analogie zu dieser Reaktion sollte aus einem cyclischen Phosphit, etwa aus **2**, ein Polymeres mit Diphosphonat-Bausteinen erwartet werden (**7**).



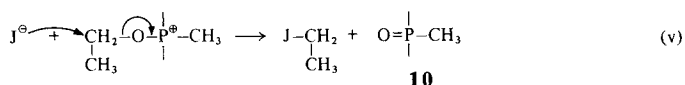
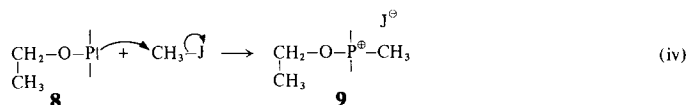
Systematisch wäre das Polymere **7** als Poly[oxy(methoxyphosphoryl)äthylen(methoxyphosphoryl)oxyäthylen] zu bezeichnen. Es ist formal der Methylester eines sauren Polyesters aus 1,2-Äthandiphosphonsäure und Äthylenglykol.

Von den Polymerstrukturen **1**, **3**, **4** und **7** kann nur das Polymere **1** durch einen einfachen Ringöffnungsprozeß entstehen. Die Bildung von **3**, **4** und **7** ist dagegen mit einer Isomerisierung verbunden, bei der, ausgehend von einer Ester-Gruppierung, eine Phosphor-Kohlenstoff-Bindung geknüpft wird, wobei gleichzeitig die besonders energiearme Phosphoryl-Gruppe ($\Rightarrow \text{P}=\text{O}$) entsteht. Es handelt sich bei diesem Prozeß um die sog. Michaelis-Arbuzov-Reaktion, die ganz allgemein in der organischen Chemie des Phosphors von zentraler Bedeutung ist.

*) Systematischer Name: Oxy(phenylphosphoryl)äthylen(phenylphosphoryl)oxyäthylen-Bausteine.

Michaelis-Arbuzov-Reaktionen sind immer dann möglich, wenn ein Phosphor der Koordinationszahl drei vorliegt, der mindestens eine Estergruppe trägt (**8**). Dabei muß das Ester-Kohlenstoffatom dem nucleophilen Angriff durch eine Base im Sinn einer S_N2 -Reaktion zugänglich sein. Dementsprechend reagieren Alkylester primärer Alkohole besonders leicht und bei Arylestern ist die Reaktion normalerweise nicht möglich. Reaktionspartner der trivalenten Phosphorverbindung sind besonders Alkylhalogenide, die ebenfalls einer S_N2 -Reaktion zugänglich sein müssen, d. h. in erster Linie primäre Alkyljodide und Alkylbromide. Weniger reaktionsfähig sind Alkylchloride. Es ist aber auch möglich, Michaelis-Arbuzov-Reaktionen mit den Estern starker Säuren, z. B. mit Alkyltosylaten, auszulösen, d. h. allgemein mit solchen Verbindungen, die eine gute anionische Abgangsgruppe enthalten.

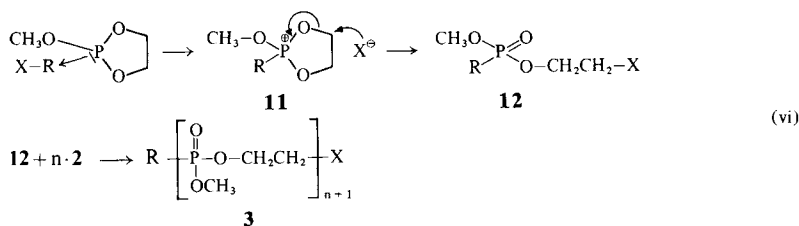
Der Ablauf der Reaktion, wie er heute für den Normalfall angenommen wird, sei am folgenden Beispiel formuliert:



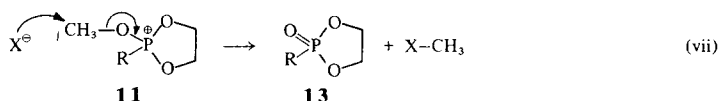
In einer ersten S_N2 -Reaktion substituiert der nucleophile trikovalente Phosphor das Alkylhalogenid. Es entsteht ein sog. Quasiphosphoniumsalz **9**, das in speziellen Fällen isolierbar ist, normalerweise aber sofort in einer zweiten S_N2 -Reaktion zu Alkylhalogenid und tetrakovalenter Phosphorverbindung **10** weiter reagiert.

Es ist einleuchtend, daß die Michaelis-Arbuzov-Reaktion bei der Polymerisation von cyclischen Triestern der phosphorigen Säure ablaufen kann, wenn entweder direkt ein Alkylhalogenid zugegen ist, oder wenn sich ein solches im Reaktionsgemisch bilden kann, wie etwa dann, wenn Aluminiumchlorid als Initiator eingesetzt wird.

Die Bildung der Polymer-Struktur **3** mit einem Alkylhalogenid RX als Initiator ist dann folgendermaßen zu formulieren: RX reagiert zunächst mit dem Monomeren zum Phosphonsäureester **12**. Dieser ist selbst wiederum ein Halogenid und lagert durch eine gleichartige Reaktionsfolge weitere Monomerbausteine am Alkylhalogenid-Kettenende an.



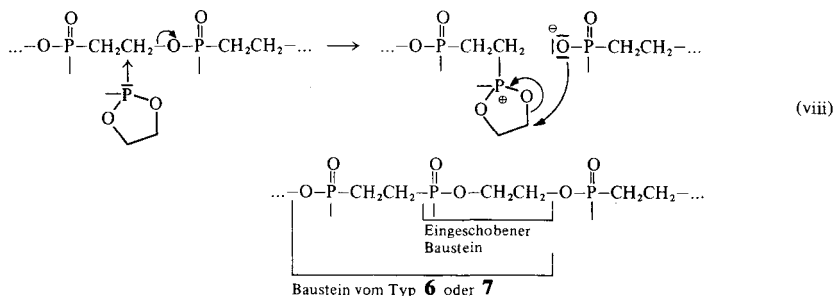
Im Falle der Methoxy-Verbindung **2** führt vom Quasiphosphoniumsalz **11** aus eine (in diesem Fall sogar bevorzugte) Konkurrenzreaktion nicht zum Polymeren, sondern zum cyclischen Phosphonsäureester **13**.



Das hierbei abgespaltene Methylhalogenid kann mit weiterem Monomerem im Sinne der Folge **2**→**11**→**13** reagieren, wobei durch Michaelis-Arbuzov-, „Umlagerung“ eine erhebliche Menge des 2-Methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholans (**13** mit $R = CH_3$) gebildet werden kann. Cyclische Phosphate vom Typ **13** können dann ihrerseits durch einfache ringöffnende Polymerisation in die Polymerstruktur **4** übergehen.

Der Vollständigkeit halber sei gesagt, daß es auch denkbar ist, daß **2** zunächst in das am Phosphor gleichstrukturierte Polymere **1** übergeht, aus dem dann erst durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion am Polymeren die Strukturen **3** oder **4** hervorgehen. Dies erkennt man leicht, wenn man die Michaelis-Arbuzov-Isomerisierung formal als 1,2-Verschiebung eines Alkylrestes vom Sauerstoff zum Phosphor formuliert.

Auch die zunächst noch hypothetische Struktur **7** kann durch einfache Michaelis-Arbuzov-Reaktion erklärt werden. Für den analogen schon genannten Fall der Polymerisation des 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholans **5** schlagen *Harwood* und *Patel*⁵⁾ einen Einschleibsprozeß vor, bei dem die Estergruppen der Hauptkette eines vorher gebildeten Polymeren vom Typ **3** als Reaktionspartner $R-X$ im o. g. Sinne mit dem Monomeren in eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion eintreten. Die Reaktionsfolge (viii) zeigt das für die 1,3,2-Dioxaphospholane in verallgemeinerter Formulierung.



Angeichts der geschilderten Hypothesen und Probleme wollten wir die folgenden Fragen klären.

- Ist es möglich, ein cyclisches Phosphit durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion in ein strukturell eindeutig definiertes Homopolymerisat überzuführen oder entstehen „Copolymere“?
- Werden Diphosphonat-Bausteine des Typus **7** gebildet oder nicht; wenn ja, durch Einschleibsreaktion im Sinne von *Harwood* und *Patel* oder auf andere Weise?
- Entstehen hochmolekulare Produkte, wie es die hier und anderswo formulierten Reaktionsgleichungen vermuten lassen, oder finden Nebenreaktionen statt, die die Polymerisationsgrade niedrig halten, wie es bei Polymerisationsprozessen mit Phosphorverbindungen so häufig der Fall ist?

Als erstes Monomeres wählten wir das 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (**14**), da **14** leicht zugänglich und gut zu reinigen ist, und unter normalen Bedingungen vollkommen stabil ist. Die exocyclische Phenoxy-Gruppe ist aus o. g. Gründen der Michaelis-Arbuzov-Reaktion nicht zugänglich, d. h. Strukturen vom Typ **4** waren von vornherein nicht zu erwarten (und wurden auch nicht beobachtet), wodurch die Strukturuntersuchung wesentlich vereinfacht wurde.

Als Initiatoren wurden verwendet: Benzylbromid, Benzylchlorid und Benzyljodid.

Untersuchungen der Polymerisation

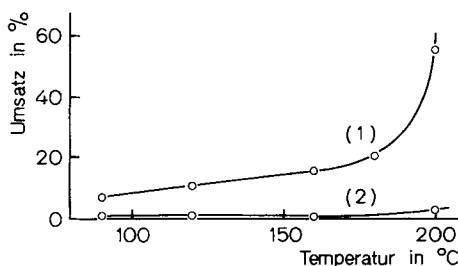
Allgemeines

Alle Untersuchungen wurden mit dem reinen unverdünnten Monomeren **14** durchgeführt. Für die kinetischen Messungen wurde der jeweilige Initiator bei Raumtemperatur im Monomeren gelöst und diese Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß mittels einer Kolbenbürette exakt zu je 200 µl in kleine Glasampullen (Inhalt 500 µl) verteilt. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in einem Ölbad erhitzt, dessen Temperaturkonstanz ± 2 K betrug. Die Umsatzbestimmung wird im Exp. Teil beschrieben. Luftsauerstoff wurde nicht ausgeschlossen. Die geringe noch in der Ampulle verbliebene Menge verursachte keine Störung der Michaelis-Arbuzov-Reaktion.

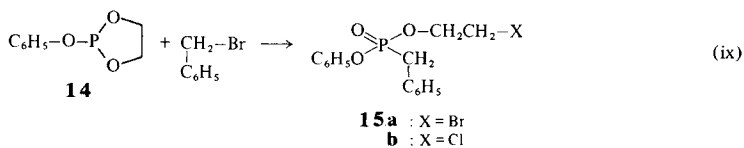
Bei präparativen Ansätzen wurde die Mischung aus Monomerem und Initiator in Schraubfläschchen mit Teflonverschluß umgesetzt.

Der Bereich günstiger Reaktionstemperaturen liegt für die Alkylhalogenide als Initiatoren oberhalb von 160°C. Abb. 1 zeigt für eine Mischung des Monomeren mit Benzylbromid im Molverhältnis 10:1 die Umsätze, die innerhalb von fünf Stunden erreicht wurden, wenn die Reaktionstemperatur zwischen 90 und 200°C variierte.

Abb. 1. Polymerisation von 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (**14**) in Substanz mit Benzylbromid als Initiator. Abhängigkeit des nach 5 h erreichten Umsatzes von der Temp. Kurve (1): Molverhältnis Monomeres/Initiator = 10:1; Kurve (2): ohne Initiator



Umsätze bis zu ca. 10% beinhalten dabei noch keine Polymerisation, sondern lediglich die Reaktion des Monomeren mit dem Initiator zum 2-Bromäthyl-phenyl-(phenylmethanphosphonat) (**15a**), (das bei einem Molverhältnis 1:1 der Ausgangsverbindungen auch präparativ erhalten wurde).



Wie später gezeigt wird, ist diese einleitende Reaktion mit Benzylbromid mindestens zehnmal schneller als die anschließende Polymerisation.

Erst bei 180°C wurde innerhalb von fünf Stunden ein Umsatz des Monomeren von 20,3% beobachtet, was einem Umsatz zum Polymeren von ca. 10% entspricht. Mit zunehmender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit dann schnell an.

Ebenfalls aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß das reine Monomere ohne zugesetzten Initiator auch bei hoher Temperatur fast vollkommen stabil ist; eine spontane Reaktion kann deshalb bei den folgenden Überlegungen vernachlässigt werden.

Aufgrund der Ergebnisse aus Abb. 1 wurde für die meisten Polymerisationsversuche dieser Arbeit eine Temperatur von 180°C gewählt.

Polymerisation mit Benzylhalogeniden als Initiatoren

Abb. 2 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurven für Mischungen von **14** mit Benzylbromid und Benzylchlorid, und zwar für ein Molverhältnis des Monomeren zum Initiator von 10:1 und für die Reaktionstemperatur 180°C. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Experimente sind die folgenden:

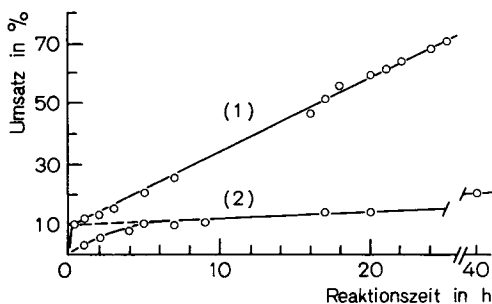


Abb. 2. Polymerisation von 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (**14**) in Substanz bei 180°C. Zeit-Umsatz-Kurven für Benzylbromid (1) und Benzylchlorid (2) als Initiatoren. Molverhältnis Monomeres/Initiator = 10:1

a. Qualitativ sind die Kurven für Benzylbromid und Benzylchlorid gleich. Einer schnelleren Reaktion zu Beginn folgt eine Phase geringerer Geschwindigkeit, während der der Umsatz linear mit der Reaktionszeit zunimmt; d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zu hohen Umsätzen innerhalb der Meßgenauigkeit konstant.

b. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit Benzylbromid als Initiator ist wesentlich höher als mit Benzylchlorid. Die Art des Anions spielt also eine erhebliche Rolle.

c. Die Extrapolation der linearen Äste liefert für die Reaktionszeit Null einen Umsatz von ca. 10%. Dieser Befund besagt, daß das Benzylhalogenid zunächst in einer schnellen Reaktion praktisch quantitativ mit dem Monomeren zum ersten Addukt vom Typ **15** reagiert und daß erst dann die wesentlich langsamere Polymerisation beobachtet wird.

Mit Benzyljodid als Initiator wurden unübersichtliche Nebenreaktionen beobachtet. Im Molverhältnis 1:10 dem Monomeren zugemischt und auf 180°C erhitzt, setzte die Polymerisation wie erwartet mit höherer Geschwindigkeit ein als beim Benzylbromid, bereits nach drei Stunden hatte sich das Reaktionsgemisch aber schwarz verfärbt und der alkalimetrisch bestimmte Umsatz stagnierte. Bei diesem Prozeß wurde weder freies Jod noch Jodwasserstoff gebildet. Mit weniger Initiator und bei niedrigeren Temperaturen ließen sich jedoch auch mit Benzyljodid farblose Polymerisate erhalten, wenn auch erst nach langen Reaktionszeiten. Z. B. wurden mit 1% Benzyljodid zur Initiierung bei 140°C nach 250 Stunden 63% Umsatz erreicht.

Polymerisation im präparativen Maßstab

In Tab. 1 sind die Bedingungen zusammengestellt, unter denen Polymerisate im präparativen Maßstab, d. h. in Mengen zwischen 20 und 50 g hergestellt wurden.

Tab. 1. Polymerisation von 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (**14**) in Substanz und im präparativen Maßstab. Molverhältnis Initiator/Monomeres = 1:99

Polymeres	Initiator	Temp. in °C	Zeit in h	Umsatz in %	gef. ^{a)}	P_n ber.
P1	Benzylbromid	180	190	83	12	83
P2	Benzyljodid	135	262	35	14	35

^{a)} Durch Dampfdruckosmometrie in Chloroform bei 38°C; nach Abtrennung niedermolekularer Anteile.

Untersuchung der Polymeren

Löslichkeit und Reinigung der Polymeren

Die im präparativen Maßstab erhaltenen Rohpolymerisate waren alle hochviskos und farblos. Sie waren löslich in Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylenchlorid, Benzol. Nicht sichtbar löslich waren sie in Diäthyläther. In Wasser ging ein Teil des Rohpolymerisates langsam in Lösung, und zwar handelte es sich dabei um das nicht umgesetzte Monomere, das sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse ist.

Eine Abtrennung des nicht umgesetzten Monomeren durch Umfällungsprozesse gelang nicht, da kein geeignetes Lösungsmittel/Fällungsmittel-System gefunden wurde. Zum Ziel führte dann das im Exp. Teil beschriebene Verfahren der selektiven Hydrolyse, das auf der im Vergleich zum Polymeren um Größenordnungen schnelleren Hydrolyse des Monomeren basiert. Bei diesem Reinigungsprozeß wurden etwa 20% der Phenoxy-Gruppen abgespalten. Für die Strukturuntersuchung der Hauptkette ist das aber ohne Belang.

Die gereinigten Polymeren waren farblose, praktisch nicht mehr fließende Harze.

Molekulargewichte der Polymeren

Die Molekulargewichte der im präparativen Maßstab hergestellten Polymeren wurden nach der Reinigung durch Dampfdruckosmometrie bestimmt (in Chloroform bei 38°C). Sie wurden zu 2170 (P1) und 2500 (P2) gefunden, was mittleren Polymerisationsgraden von 12 bzw. 14 entspricht (s. Tab. 1).

¹H NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Polymeren

Das NMR-Spektrum des Monomeren **14** zeigt zwei sehr komplexe aber gut auflösbare Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 5:4, und zwar zwischen $\delta = 6,8$ und $7,6$ die Signale der Phenylprotonen und zwischen $\delta = 3,9$ und $4,6$ das Multipllett der Ring-Methylengruppen (zur Diskussion der Spektren von 1,3,2-Dioxaphospholanen cf.⁶⁾).

Das in Abb. 3 wiedergegebene Spektrum des in CDCl₃ gelösten Polymeren P1 (s. Tab. 1) zeigt demgegenüber nur breite und nicht aufgelöste Signale. Vorhanden sind nach wie vor ein Phenyl-H-Signal bei $\delta = 6,8$ – $7,6$ und ein P—O—CH₂-Signal bei $\delta = 3,9$ – $4,6$, wobei letzteres aber relativ abgenommen hat. Hinzugekommen ist statt dessen bei $\delta = 1,9$ – $2,9$ ein Signal, das

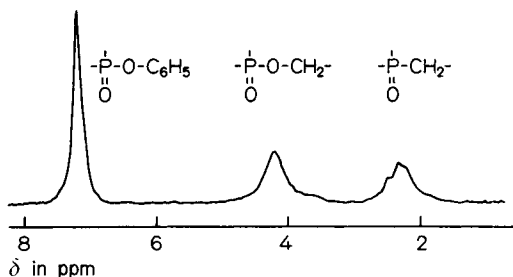


Abb. 3. Poly(2-phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan). 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Polymeren P1 (s. Tab. 1) in CDCl_3 bei Raumtemp. (TMS innerer Standard)

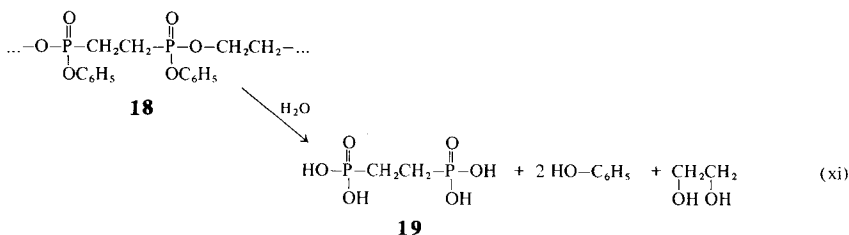
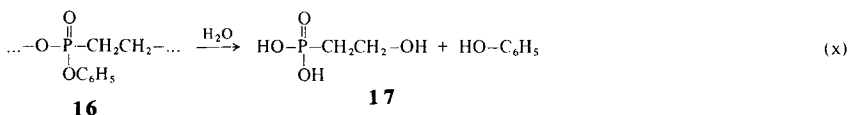
aufgrund vieler Vergleichsspektren bekannter Substanzen den $\text{P}-\text{CH}_2$ -Gruppen zuzuordnen ist. $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$ - und $\text{P}-\text{CH}_2$ -Signale stehen dabei in Intensitätsverhältnis 1:1.

Das NMR-Spektrum beweist somit, daß die angestrebte Polymerisation nach Arbuzov tatsächlich abgelaufen ist, in deren Verlauf die Hälfte aller $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppen des Dioxaphospholan-Ringes in $\text{P}-\text{CH}_2$ -Gruppen umgewandelt werden muß.

Aus den NMR-Spektren läßt sich jedoch nicht ableiten, ob in der Hauptkette des Polymeren die 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur vom Typ **3** oder die Äthylendiphosphonat-Struktur vom Typ **7** (beide mit $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ statt $-\text{O}-\text{CH}_3$, **16** und **18**) vorliegt, da beide gleiche Mengen $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$ - und $\text{P}-\text{CH}_2$ -Gruppen in das Polymere einbringen.

Hydrolytischer Abbau und Kettenstruktur der Polymeren

Die Unterscheidung zwischen den Strukturtypen **3** und **7** ist, wie am Beispiel von Poly[oxy(phenoxyphosphoryl)äthylen] (**16**) und von Poly[oxy(phenoxyphosphoryl)äthylen(phenoxyphosphoryl)oxyäthylen] (**18**) gezeigt wird, durch totalen hydrolytischen Abbau möglich, da aus **16** 2-Hydroxyäthanphosphonsäure (**17**), aus **18** dagegen 1,2-Äthandiphosphonsäure (**19**) hervorgehen muß.



17 und **19** lassen sich analytisch leicht unterscheiden. Abb. 4 zeigt die NMR-Spektren der Anionen von **17** und **19** im Bereich $\delta = 1,0$ bis 2,5.

Die 2-Hydroxyäthanphosphonsäure ist durch ein breites Multipllett bei $\delta = 1,4\text{--}2,1$ ($\text{P}-\text{CH}_2$ -) gekennzeichnet (ein zweites Multipllett liegt bei $\delta = 3,4\text{--}4,1$ ($-\text{CH}_2-\text{OH}$)). Die 1,2-Äthandiphosphonsäure zeigt dagegen ein schmales, sehr charakteristisches Multipllett bei $\delta = 1,4\text{--}1,7$.

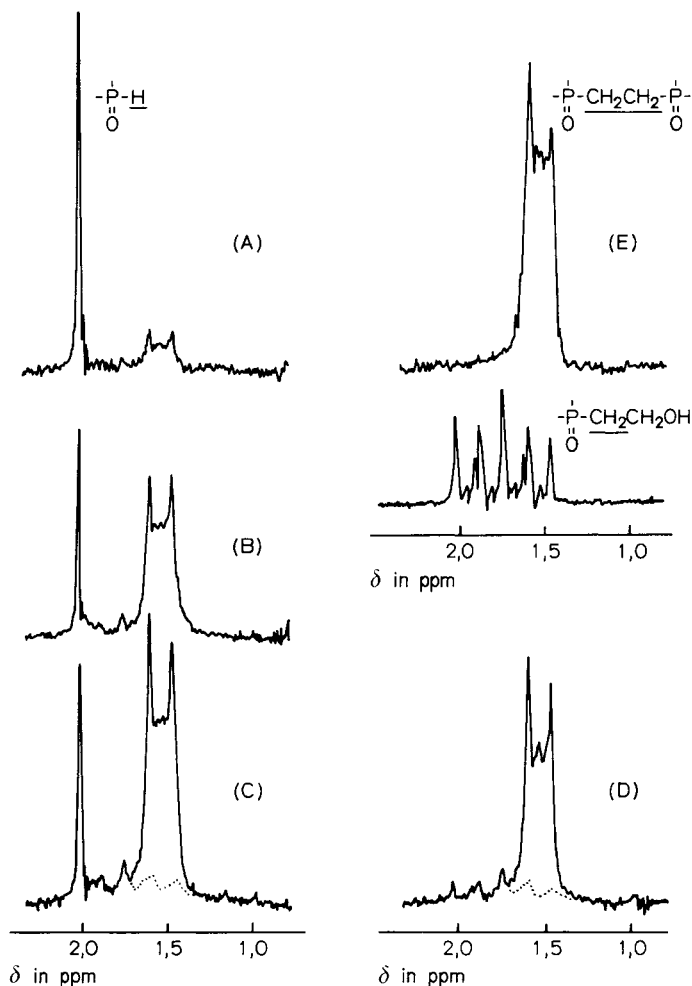


Abb. 4. 60 MHz ^1H -NMR-Spektren der alkalischen Hydrolysate von Rohpolymeren bei der Polymerisation von 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (**14**) nach 18% (A), 58% (B) und 74% (C) Umsatz. (E) und (F) sind Spektren der Anionen von 1,2-Äthandiphosphonsäure (**19**) bzw. 2-Hydroxyäthanphosphonsäure (**17**). (D) ist das Spektrum einer Mischung von **17** und **19** im Molverhältnis 1:3,1, d. h. 14% des Gesamtphosphors liegen als **17** vor. In (C) und (D) ist das durch **19** überlagerte Spektrum von **17** punktiert ergänzt

Zur Untersuchung der Kettenstruktur wurden die Polymerproben mit Wasser total hydrolysiert, und zwar bei 150°C während 24 Stunden in einer „Aufschlußapparatur nach Tölg“^{*)}. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand mit $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Abb. 4 zeigt Ausschnitte der so erhaltenen Spektren dreier Rohpolymerisate, die mit 2% Benzylbromid als Initiator erhalten wurden, und zwar für Umsätze

^{*)} Hersteller: Forschungsinstitut Berghof, Tübingen.

von 18, 58 und 74%. In diesen Spektren erscheint zusätzlich ein Signal bei $\delta=2,00$ für die P—H-Gruppe der phosphorigen Säure, die aus der Hydrolyse des nicht umgesetzten Monomeren stammt. Man erkennt folgendes:

- a. Hauptprodukt ist die 1,2-Äthandiphosphonsäure (**19**).
- b. 2-Hydroxyäthanphosphonsäure (**17**) wird zwar gebildet, wie der Vergleich der Spektren (C), (E) und (F) zeigt, ihre Menge ist jedoch gering. Die quantitative Abschätzung aufgrund des Vergleichs mit dem Spektrum einer bekannten Mischung der authentischen Säuren **17** und **19** (Abb. 4, (D)) zeigt, daß nach 74% Umsatz nur etwa 10% des umgesetzten Monomeren als **17** im Hydrolysat erscheinen.
- c. Schon nach einem Polymerisationsumsatz von 18% ist die Diphosphonsäure **19** im Hydrolysat vorhanden, d. h. Diphosphonat-Strukturen vom Typ **18** werden sofort bei Beginn der Polymerisation gebildet.

Diskussion

Argumente gegen den Einschiebungsmechanismus

Die experimentellen Ergebnisse zeigen klar, daß eine Polymerisation von **14** mit Benzylbromid als Initiator möglich ist. Eine einfache „Michaelis-Arbuzov-Polymerisation“ im Sinne der Gl. (vi) zu Produkten mit der 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur **3** bzw. **16** findet dabei aber nur in untergeordnetem Maße statt. Es entsteht vielmehr ein Polymeres, das überwiegend die Äthylen-1,2-äthandiphosphonat-Struktur **7** bzw. **18** aufweist. Dies steht in Analogie zu den Ergebnissen mit dem 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholan⁵⁾ (die durch eigene Untersuchungen bestätigt wurden⁷⁾). Der zuvor zitierte, von *Harwood* und *Patel*⁵⁾ vorgeschlagene Einschiebungsmechanismus zur Erklärung der unerwarteten Diphosphinat- bzw. Diphosphonat-Struktur erscheint aber zumindest im Falle von **14** sehr unwahrscheinlich, und zwar aus folgenden Gründen:

- a. Der Einschiebungsmechanismus setzt voraus, daß zunächst durch „normale“ Reaktion nach Gl. (vi) ein Polymeres entsteht, das nur 2-Oxyäthanphosphonat-Bausteine enthält, die erst dann durch weitere Reaktion mit Monomerem in Diphosphonat-Bausteine übergehen.

Abb. 4, Spektrum (A), zeigt nun aber klar, daß bei 18% Umsatz bereits Diphosphonsäure **19** im Hydrolysat vorliegt, wogegen **17** innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nachweisbar ist. Dieser Befund wäre mit dem Einschiebungsmechanismus nur bei der zusätzlichen Annahme vereinbar, daß die 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur *sofort* nach ihrer Bildung die Einschiebungsreaktion erleiden und in die Diphosphonat-Struktur übergehen würde. Das ist jedoch sehr unwahrscheinlich, denn es würde außerdem noch voraussetzen, daß die 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur viel schneller mit dem Monomeren reagieren würde als die endständige Alkylbromid-Gruppe, die durch „normales“ Wachstum im Sinne der Gl. (vi) dauernd neue 2-Oxyäthanphosphonat-Bausteine bilden sollte. Alkylbromide sind aber bessere Alkylierungsmittel als Phosphonsäureester, und demnach wäre zu erwarten, daß trotz eventueller Einschiebungsprozesse eine schnelle Zunahme der 2-Oxyäthanphosphonat-Bausteine verglichen mit den Diphosphonat-Bausteinen erfolgt. Da dies nicht beobachtet wird, schließen wir, daß die Diphosphonat-Struktur auf andere Weise gebildet wird.

- b. Ein Beweis dafür, daß eine Phosphonsäureester-Struktur mit dem Monomeren wesentlich langsamer reagiert, als das Alkylbromid-Kettenende folgt unmittelbar aus Abb. 2. Wie vorne beschrieben, reagieren Benzylhalogenid und das Monomere in eindeutiger Weise zum 2-Halogen-

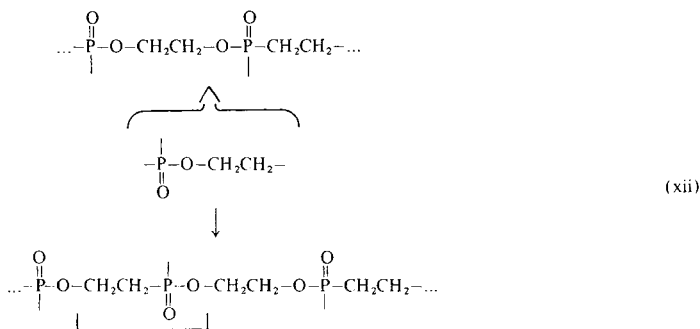
äthylester vom Typ **15**, und zwar mit höherer Geschwindigkeit als der der weiteren Polymerisation. Für die in Abb. 2 wiedergegebenen Experimente liegen dementsprechend nach etwa 10% Umsatz als Reaktionsprodukte praktisch ausschließlich die Verbindungen **15a** bzw. **15b** vor, die beide Phosphonsäureester sind, die sich nur durch die Art des endständigen Halogenatoms unterscheiden.

Wäre nun die Reaktivität der P—O—C-Alkylester-Gruppierung gegenüber dem Monomeren wesentlich höher als die der CH₂Br-Gruppe (und erst recht als der —CH₂Cl-Gruppe), dann müßte die Reaktionsgeschwindigkeit ab 10% Umsatz unabhängig vom endständigen Halogen werden, d. h. die Zeit-Umsatz-Kurven für Benzylbromid und Benzylchlorid als Initiatoren sollten sich nur in der Anfangsphase unterscheiden. Abb. 2 zeigt dagegen ganz klar, daß die Art des Halogens auch später von entscheidendem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, was bedeutet, daß die Halogenid-Endgruppe immer, also auch bei hohen Umsätzen, am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sein muß.

Besonders dieser letzte Schluß spricht unseres Erachtens entschieden gegen den Einschiebungsmechanismus.

c. Die 2-Oxyäthanphosphonsäureester-Struktur **16** und die Äthylen-Diphosphonat-Struktur **18** sind sehr ähnlich; beide sind Phosphonsäure-alkylester und beide beinhalten die Atom-Sequenz CCOPCC. Es ist deshalb plausibel anzunehmen, daß auch beide ähnliche Reaktivitäten bei gleichen chemischen Reaktionen zeigen. Das bedeutet aber, daß, wenn überhaupt, dann auch *beide* mit dem Monomeren die Einschiebungsreaktion eingehen müßten, und zwar mit ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Aus sterischen Gründen ist sogar zu erwarten, daß das Äthylendiphosphonat leichter reagieren könnte als der 2-Oxyäthanphosphonsäureester, der nur drei Kettenglieder zwischen den räumlich anspruchsvollen Phosphorzentren enthält.

Wie Gl. (xii) zeigt, wird nun bei einer Einschiebungsreaktion am Äthylendiphosphonat eine 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur zurückgebildet. (Man beachte, daß das eingeschobene Monomermolekül nicht selbst als Ganzheit in Form eines 2-Oxyäthanphosphonat-Bausteins eintritt, sondern daß nur die Phosphoryl-Gruppe zusammen mit dem angegriffenen 1,2-Dioxyäthylen-Baustein Bestandteil dieser neu gebildeten Gruppe wird.)



Aus dieser Reaktionsmöglichkeit folgt, daß durch eine Einschiebungsreaktion, wenn sie tatsächlich stattfinden sollte, nicht nur Diphosphonat-Strukturen **18** aus **16** gebildet werden, sondern daß *beide* Strukturtypen dauernd gegenseitig ineinander umgewandelt werden müssen, und zwar sehr wahrscheinlich mit ähnlicher Geschwindigkeit. Dies führt zwangsläufig dazu, daß beide Strukturen in vergleichbarer Menge nebeneinander im Polymerisat zu erwarten sind.

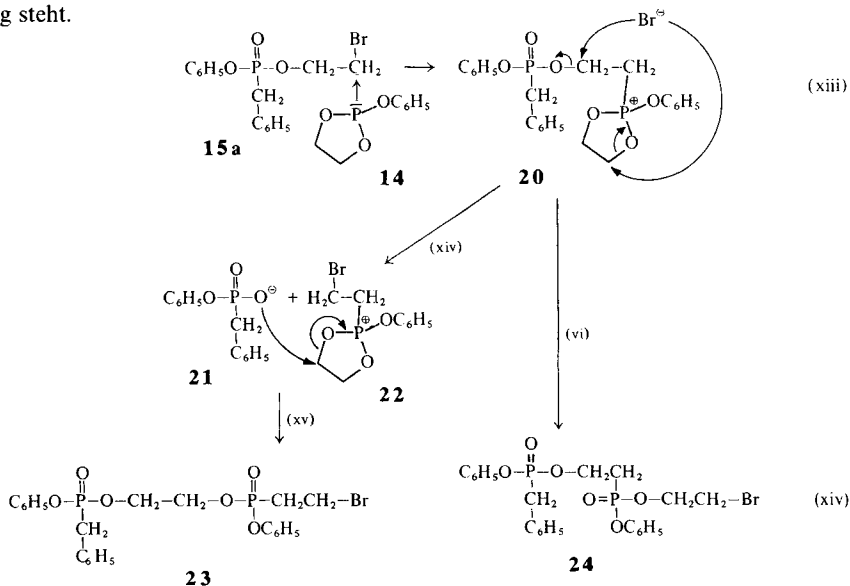
Wie in der folgenden Mitteilung ausführlich gezeigt werden wird⁸⁾, muß unter der Annahme gleicher Reaktivität der beiden Ester-Typen ein Polymeres entstehen, bei dem unabhängig vom Umsatz die Strukturen **16** und **18** im Molverhältnis 1:1 vorliegen, oder anders gesagt, von dem umgesetzten Monomeren erscheint ein Drittel als 2-Oxyäthanphosphonsäureester und zwei Drittel als Äthylen-1,2-äthandiphosphonat im Endprodukt.

Da die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß das Polymere nur sehr wenig 2-Oxyäthanphosphonat-Strukturen enthält, trifft entweder der Einschiebungsmechanismus nicht zu oder die Reaktivitäten der beiden Ester-Typen gegenüber dem Monomeren müßten entgegen der Erwartung sehr unterschiedlich sein.

d. Wenn man dem Argument folgt, daß dann, wenn die Einschiebungsreaktion stattfindet, beide Strukturtypen **16** und **18** mit ähnlicher Geschwindigkeit an ihr teilnehmen, wobei entsprechend Argument a. diese Reaktion deutlich schneller sein müßte als das Wachstum am Alkylhalogenid-Kettenende, dann ist ein autokatalytischer Verlauf der Polymerisation zu erwarten, da die Menge der reaktiven Ester-Gruppen in der Hauptkette mit fortschreitendem Umsatz dauernd zunimmt. Dementsprechend müßte die Zeit-Umsatz-Kurve zu Beginn eine Aufwärtskrümmung zeigen, dann bei höheren Umsätzen (wenn die Monomerkonzentration stark abgenommen hat) einen Wendepunkt durchlaufen und schließlich asymptotisch gegen quantitativen Umsatz gehen. Abb. 2 zeigt, daß ein derartiger S-Verlauf nicht beobachtet wird, sondern daß die Zeit-Umsatz-Kurve bis zu hohen Umsätzen linear ist. Diese kinetische Messung beweist, daß die Hypothese vom Einschiebungsmechanismus nur haltbar wäre mit der unwahrscheinlichen Annahme, daß jede nach Gl. (vi) am Kettenende entstandene 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur sofort zur Diphosphonat-Struktur weiter reagiert und daß dann die Diphosphonat-Struktur gegenüber dem Monomeren vollständig inaktiv ist.

Alternative zum Einschiebungsmechanismus

Im folgenden wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der mit allen bisherigen Beobachtungen in Einklang steht.



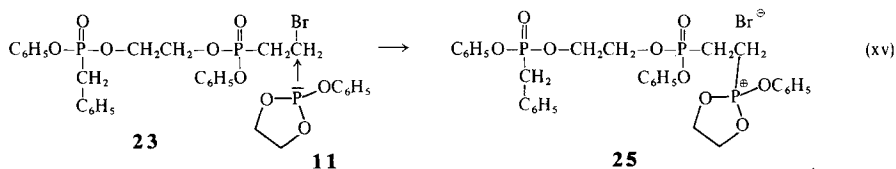
Der Polymerisationsprozeß beginnt mit der gesicherten Michaelis-Arbuzov-Reaktion (ix) unter Bildung der Verbindung **15a**. **15a** wird dann wieder entsprechend der Michaelis-Arbuzov-Reaktion durch ein weiteres Molekül des Monomeren an der Alkylbromid-Gruppe angegriffen, wodurch die Quasiphosphonium-Zwischenstufe **20** entsteht (Gl. (xiii)). Dem hierbei verdrängten Bromid-Anion stehen zwei Möglichkeiten für Folgereaktionen offen.

a. Es kann im Sinn der Gl. (vi) den 1,3,2-Dioxaphospholanring öffnen und somit die Bildung einer 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur vom Typ **16** bewirken (Verbindung **24**) mit der End-Sequenz P—O—CCBr .

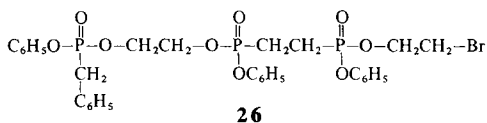
b. Es kann im Sinn der Gl. (xiv) die benachbarte P—O—C -Ester-Bindung angreifen. Dabei wird ein Phosphonat-Anion **21** verdrängt und eine 2-Bromäthanphosphonsäure-Gruppe **22** der Sequenz P—CCBr gebildet. Dann schließt sich ein Angriff des Phosphonat-Anions **21** auf den aktivierten Phospholanring des Kations **22** an, wodurch unter Ringöffnung das stabile Endprodukt **23** entsteht (Gl. (xv)).

Im nächsten Polymerisationsschritt würde aus dem Dimeren **24** durch Wiederholung der Reaktionsfolge (vi) ein Trimeres mit wiederum 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur **16** entstehen und so fort. Die experimentellen Ergebnisse zeigen aber, daß das nicht so ist.

Ganz anders liegen die Dinge, wenn das Dimere **23** mit weiterem Monomeren reagiert. Wiederum im Sinne der Michaelis-Arbuzov-Reaktion entsteht zunächst das Quasiphosphonium-Zwischenprodukt **25**.



Im Gegensatz zum Kation **20** gibt es hier aber nur eine günstige Folgereaktion mit dem Bromid-Anion, nämlich analog (vi) den Angriff auf den Phospholan-Ring unter Bildung des Trimeren **26**.



Man erkennt sofort, daß dieses Trimere die experimentell gefundene Äthylen-1,2-äthanphosphonat-Gruppierung vom Typ **18** enthält.

Selbst der denkbare aber sicherlich ungünstige Angriff von Br^- auf eine Estergruppe der Kette von Verbindung **25** führt schließlich zu einer Diphosphonat-Struktur mit der Sequenz OPCCPO.

Die Halogenid-Endgruppe in **26** ist wieder ein 2-Bromäthyl-Ester mit der Endsequenz P—O—CCBr wie in **15a**. Das bedeutet, daß bei Anlagerung des vierten Monomerbausteins wieder ein Kation vom Typ **20** entstehen muß, das prinzipiell sowohl nach (vi) als auch nach (xiv) weiter reagieren kann, und zwar nach (vi) unter Bildung einer 2-Oxyäthanphosphonat-Struktur und nach (xiv) zu einem 2-Bromäthanphosphonat vom Typ **23**, das, wie eben geschildert, Vorstufe für einen Diphosphonsäure-Baustein ist.

Nach der hier vorgeschlagenen Hypothese hängt also die Struktur des Polymeren davon ab, ob ein Kation des Typs **20** vom Bromid-Anion am Ring oder an der Ketten-Ester-Gruppe angegriffen wird bzw. vom Verhältnis dieser beiden Konkurrenzreaktionen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß bei der Polymerisation von **14** die zweite Reaktion stark begünstigt ist. Dies ist zunächst überraschend, denn eigentlich ist vorauszusehen, daß die durch die positive Ladung am Phosphor stark polarisierten Ester-Bindungen des Ringes viel reaktiver sein sollten als die neutrale exocyclische Ester-Bindung. Darüber hinaus ist der Phospholan-5-Ring generell viel reaktiver als eine offenkettige Verbindung. Der Grund dafür, daß diese energetisch zweifellos günstigere Reaktion so sehr benachteiligt ist, liegt vermutlich in einer extremen sterischen Bevorzugung der Alternative (xiv).

Nach den Vorstellungen über die nucleophile Substitution vom Typ S_N2 , tritt die angreifende Base, hier das Monomere, bezüglich der Abgangsgruppe von der Gegenseite her an das Reaktionszentrum heran. Das bedeutet hier aber, daß das austretende Bromid-Anion maximal weit von den reaktiven Estergruppen des Ringes entfernt ist. Die, wenn auch weniger reaktive, exocyclische Ester-Gruppe steht dagegen in unmittelbarer Nachbarschaft zum austretenden Bromid-Anion. Es ist unseres Erachtens sogar wahrscheinlich, daß bereits während des Ablösungsprozesses eine Wechselwirkung des Broms mit der benachbarten Ester-Gruppe nach Art einer inneren Substitution (S_Ni -Prozeß) eintritt, und zwar besonders dann, wenn Brom und Ester-Sauerstoff im Augenblick des Angriffs durch das Monomere eine transoide Konformation einnehmen. Abb. 5 demonstriert diese Vorstellung. Nur dann, wenn das verdrängte Bromid-Anion wirklich „frei“ wird, kann über einen Angriff auf den Ring ein 2-Oxyäthanphosphonat-Baustein gebildet werden.

Kurz zusammengefaßt nehmen wir an, daß die Diphosphonat-Struktur **18** durch einen zweistufigen Prozeß entsteht, bei dem alternierend ein Molekül des Monomeren durch „normale“

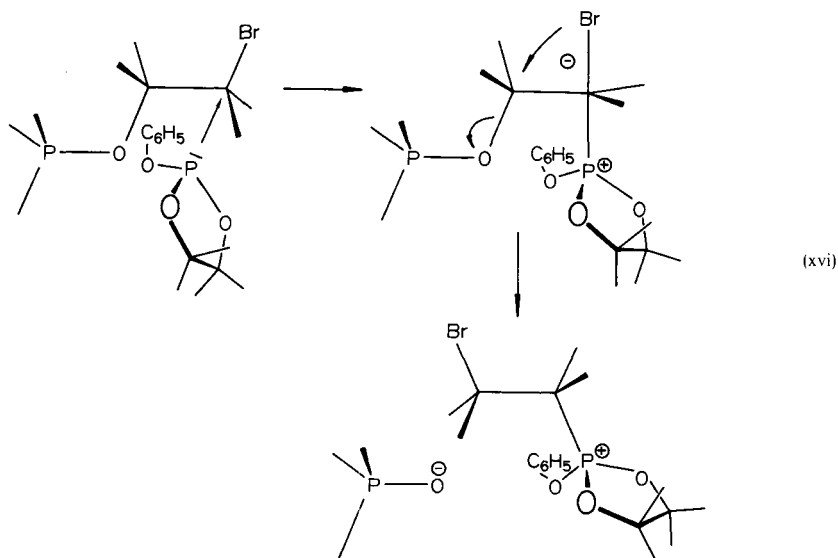


Abb. 5. Sterische Verhältnisse bei der in dieser Arbeit postulierten S_{Ni} -1,2-Verschiebung des Broms. Zur Erklärung s. Text

Michaelis-Arbuzov-Reaktion und dann ein zweites Molekül unter zwischengeschalteter S_N1 -1,2-Verschiebung des endständigen Kryptoanions $\text{Br}^\ominus$ angelagert wird. Das wachsende Kettenende weist dabei alternierend einmal die Sequenz CPOCCBr (2-Bromäthylester) und zum anderen die isomere Sequenz OPCCBr (2-Bromäthanphosphonat) auf.

Durch Modellversuche wurde gezeigt, daß bei der Umsetzung des Monomeren mit 2-Bromäthyl-phenyl-(phenylmethanphosphonat) (**15a**, Sequenz CPOCCBr) 2-Bromäthanphosphonsäure-Gruppen (Sequenz OPCCBr) in vergleichbarer Menge gebildet werden. Dabei konnte auch wahrscheinlich gemacht werden, daß die Endgruppe OPCCBr etwas schneller mit dem Monomeren reagiert als die Endgruppe CPOCCBr ⁹⁾.

Diese Hypothese über den Reaktionsverlauf erklärt:

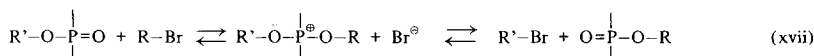
- den Befund, daß die Diphosphonat-Struktur von Beginn der Reaktion an gebildet wird, denn bereits nach drei Additionsschritten ist eine Diphosphonat-Struktur entstanden.
- den Befund, daß 2-Oxyäthanphosphonat nur in untergeordneter Menge gefunden wird, denn der S_N1 -Prozeß ist begünstigt.
- den Befund, daß die Art des Halogens von entscheidendem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, denn das Halogen ist an jedem einzelnen Wachstumsschritt beteiligt.
- den Befund, daß keine Autokatalyse vorliegt, wie sie die Einschiebungsreaktion fordert, denn das Wachstum erfolgt nur am Kettenende.

Nicht ohne weiteres kann unsere Hypothese erklären, warum die Zeit-Umsatz-Kurve bis zu hohen Umsätzen (70%) linear ist, bzw. warum die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Umsatz, d. h. bezüglich der Monomerkonzentration von der Ordnung Null ist, denn formalkinetisch sollte die bimolekulare Michaelis-Arbuzov-Reaktion konzentrationsabhängig sein. Dieser Widerspruch kann durch die Zusatzhypothese gelöst werden, daß das wachsende Kettenende bevorzugt vom Monomeren solvatisiert wird, so daß die Zahl der potentiellen Reaktionspartner am Reaktionsort bis zu hohen Umsätzen unabhängig von der Globalkonzentration ist. Ein Beweis für diese zusätzliche, aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitete Annahme kann vorläufig nicht erbracht werden. Aufklärung können kinetische Messungen der Polymerisation mit verschiedenartigen Lösungsmitteln bringen.

Polymerisationsgrade

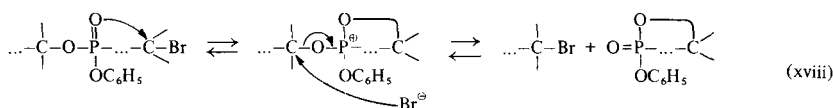
Weitgehend ungeklärt ist noch die Frage, warum die Polymerisationsgrade niedriger sind, als theoretisch aufgrund des Verhältnisses von Umsatz und Initiatormenge zu erwarten ist (s. Tab. 1). Zwei Gründe kommen in Betracht:

- Während der Abtrennung des nicht umgesetzten Monomeren könnte ein geringfügiger Kettenabbau erfolgen (s. Exp. Teil).
- Durch einen back-biting-Mechanismus könnten niedermolekulare ringförmige Oligomere vom Polymeren abgespalten werden. Es ist bekannt, daß bei höheren Temperaturen Brom-Alkyl-Gruppen durch den Phosphoryl-Sauerstoff nucleophil angegriffen und gespalten werden können^{10,11)}. Als Zwischenprodukt ist dabei ein Quasiphosphonium-Kation derselben Art zu formulieren, wie bei der Michaelis-Arbuzov-Reaktion.



Dieses Quasiphosphonium-Kation kann durch das Brom-Anion entweder im Sinne der Rückreaktion zu den Ausgangsstoffen oder, bei Vorhandensein einer zweiten Ester-Gruppe, zu anderen Produkten gespalten werden (Gl. xvii).

Erfolgt diese Reaktion intermolekular zwischen Makromolekülen, so ändert sich zwar die Molekulargewichtsverteilung, nicht aber das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades. Erfolgt diese Reaktion aber intramolekular, dann können Ringe abgespalten werden, wie schematisch in Gl. (xviii) gezeigt ist.



Zur Klärung dieser Frage sind weitere Experimente notwendig.

Experimenteller Teil

Synthesen

2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (14): Es wurde analog der Methode von Cason et al.¹²⁾ dargestellt. Zu einer Lösung von 126,5 g (1 mol) 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan¹³⁾ und 60 g (0,6 mol) trockenem Triäthylamin in 400 ml absolutem Benzol wurde ein Gemisch aus 94 g (1 mol) Phenol, 60 g (0,6 mol) Triäthylamin und 200 ml absolutem Benzol unter Rühren bei 0–10°C innerhalb von 3 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch stand über Nacht bei Raumtemp. und wurde dann noch 1 h auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde vom Aminhydrochlorid abgesaugt und das Filtrat unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp 94–96°C im Ölpumpen-Vakuum. Ausb. nach zweimaliger Destillation 140–160 g (76–86%). Farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Durch totale Hydrolyse und alkalimetrische Titration wurde ein Phosphorgehalt von 16,6% gefunden (ber.: 16,8%).

2-Hydroxyäthanphosphonsäure (17): Der Dimethylester¹⁾ wurde in konzentrierter wäßriger Lösung 20 Tage bei 80°C hydrolysiert und die entstandene Säure über das Bariumsalz gereinigt¹⁴⁾.

1,2-Äthandiphosphonsäure (19): Sie wurde aus Hydrolysaten der Polymeren isoliert und durch NMR-Spektroskopie identifiziert. Authentische Substanz wurde durch Hydrolyse des Tetraäthylesters erhalten, der seinerseits durch Michaelis-Becker-Reaktion aus Kalium-diäthylphosphit und 1,2-Dichloräthan hergestellt wurde. Schmp 213–216°C.

2-Bromäthyl-phenyl-(phenylmethanphosphonat) (15a): Ein Gemisch aus 18,4 g (0,1 mol) 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (14) und 17,2 g (0,1 mol) Benzylbromid wurde in einem verschlossenen Kolben 3 h auf 180°C erhitzt. Anschließend wurde im Ölpumpen-Vakuum zweimal destilliert; Sdp 195°C. Ausb. 24 g (68%). Farblose, ölige Flüssigkeit.

Durch alkalische Hydrolyse und argentometrische Titration wurde ein Bromgehalt von 22,5% gefunden (ber. 22,4%).

Umsatzbestimmung

Sie beruht auf der Beobachtung, daß das Monomere **14** mit Wasser bereits nach 10 min in der Kälte quantitativ zum Monoester gespalten wird, der alkalimetrisch titriert werden kann. Das Polymere ist unter diesen Bedingungen für Tage stabil gegen Hydrolyse.

Methode: Ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Probe (200 mg) wurde mit 5 ml Dioxan im 10-ml-Meßkölbchen verdünnt. Dann wurden 2 ml Wasser zugegeben und mit Dioxan aufgefüllt. 2,00 ml dieser Lösung wurden in das mit Wasser beschickte Titrationsgefäß übergeführt. Dabei fiel das Polymere als

¹⁾ Von Farbenfabriken Bayer AG zur Verfügung gestellt.

Emulsion aus. Danach wurde 10 min gerührt und mit 1 M NaOH titriert. Die Titrationskurve wurde automatisch aufgezeichnet (Potentiograph, Firma Metrohm). Indiziert wurde über eine Glaselektroden-Einstabmeßkette.

Die Methode wurde anhand bekannter Mischungen aus Monomerem und monomerfreiem Polymerem überprüft.

Aufarbeitung der Rohpolymerisate

Zur Abtrennung des nicht umgesetzten Monomeren wurde das Rohpolymerisat in etwa der zehnfachen Menge Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde mit wenig Wasser versetzt (Abschätzung der nötigen Menge anhand der Umsatzbestimmung) und 10 min gerührt. Dann wurde festes Natriumhydrogencarbonat zugegeben und das Rühren so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung mit Wasser keine saure Reaktion mehr zeigte. Nach Abfiltrieren der ungelösten Salze wurde unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels wurde das Polymere durch Zugabe von absolutem Äther ausgefällt. Die Umfällung mit Chloroform/Äther wurde wiederholt. Das so gereinigte Polymere wurde bei 40°C im Hochvakuum getrocknet. Es stellt ein farbloses, praktisch nicht mehr fließendes Harz dar. Bei diesem Reinigungsprozeß werden etwa 20% der Phenoxy-Gruppen abgespalten.

Aus der ätherischen Lösung wurde nach Eindampfen ein weißes, festes Produkt erhalten, das nach der Umkristallisation aus Acetonitril bei 151–152°C schmolz. Dieses Produkt wurde durch NMR- und Massen-Spektroskopie als 1,2-Äthanphosphonsäuretetraphenylester identifiziert. Sehr wahrscheinlich entstand es erst unter den schwach alkalischen Bedingungen bei der Aufarbeitung der Rohpolymerisate und nicht bereits während der Polymerisation.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, die diese Arbeit wesentlich gefördert haben. Weiter danken wir der *Firma Bayer*, Leverkusen, für die Überlassung einer Probe des 2-Hydroxyäthanphosphonsäure-dimethylesters.

- ¹⁾ U. S. Pat. 2893961 (1959); Erf.: R. J. McManimie; C. A. **53**, 20908 (1959)
- ²⁾ K. A. Petrov, E. E. Nifanteev, L. V. Khorkhoyanu, M. I. Merkulova, Vysokomol. Soedin. **4**, 246 (1962); C. A. **56**, 15669 (1962)
- ³⁾ T. Shimidzu, T. Hakozaiki, T. Kagiya, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 562 (1966)
- ⁴⁾ B. P. Stark, A. J. Duke, R. J. Martin, J. Appl. Chem. **17**, 127 (1967)
- ⁵⁾ H. J. Harwood, N. K. Patel, Macromolecules **1**, 233 (1968)
- ⁶⁾ P. Haake, J. P. McNeal, E. J. Goldsmith, J. Am. Chem. Soc. **90**, 715 (1968)
- ⁷⁾ A. R. Ghaemi, Dissertation, Mainz 1976
- ⁸⁾ W. Vogt, Makromol. Chem. im Druck
- ⁹⁾ N. U. Ahmad, Dissertation, Mainz 1976
- ¹⁰⁾ „Methoden der organischen Chemie“, Houben-Weyl, Hrsg. Eu. Müller, Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Bd. 12/1, p. 500
- ¹¹⁾ H. J. Harwood, D. W. Grisley, Jr., J. Am. Chem. Soc. **82**, 423 (1960)
- ¹²⁾ J. Cason, W. N. Baxter, W. DeActis, J. Org. Chem. **24**, 247 (1959)
- ¹³⁾ H. J. Lucas, F. W. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5491 (1950)
- ¹⁴⁾ W. Vogt, Tetrahedron Lett. **15**, 1281 (1970)