

β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid, Synthese und Verwendung

VON DR. F. ROCHLITZ UND DR. H. VILCSEK

FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, FRANKFURT/MAIN

Veröffentlicht anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Farbwerke Hoechst AG. am 11. Januar 1963

Äthylen, Phosphortrichlorid und Sauerstoff können in guten Ausbeuten zu β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid umgesetzt werden. Als bifunktionelles Säurechlorid ist diese Verbindung imstande, mit anderen, mindestens bifunktionellen Verbindungen unter Polykondensation zu reagieren, so daß Polyester, Polyamide, Epoxydharze usw. hergestellt werden können. β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid kann aber auch zu Vinylphosphonsäure-dichlorid umgesetzt werden und dient dann als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Vinylphosphonsäure und deren Derivaten. Diese können polymerisiert oder mit Verbindungen, die olefinische Doppelbindungen enthalten, copolymerisiert werden. Die Produkte können auf dem Kunststoffgebiet, zur Textilveredlung und als Oberflächenschutzmittel verwendet werden.

Einleitung

Durch den Einbau von Phosphoratomen in organische Polymere erhält man Produkte, die sich z. B. durch eine hohe Flammfestigkeit auszeichnen oder sogar unbrennbar sind. Zur Herstellung phosphorhaltiger Polymerer kommen in erster Linie die Verbindungen des koordinativ 4-wertigen Phosphors in Frage, und unter diesen die Phosphonsäuren und ihre Derivate, die infolge ihres Gehaltes an funktionellen Gruppen weiter abgewandelt werden können. Eine in diesem Sinne besonders interessante Verbindung ist das Dichlorid der β -Chloräthanphosphonsäure.

Diese Verbindung wurde erstmals von *Kabachnik* und *Rossiiskaya* aus den Estern der β -Chloräthanphosphonsäure mit PCl_5 [1, 2] hergestellt. Später haben *Kinnear* und *Perren* ein Herstellungsverfahren beschrieben, das von Äthylchlorid, PCl_3 und AlCl_3 ausgeht und das über eine intermediäre Komplexverbindung verläuft, die mit Wasser zerlegt werden kann [3]. Ester der β -Chloräthanphosphonsäure waren seit langem durch Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Trialkylphosphiten oder mit Na-Dialkylphosphiten (Arbusow-Reaktion) zugänglich [1, 4, 5]. Der Bis- β -chloräthylester lässt sich verhältnismäßig einfach aus Äthylenoxyd und PCl_3 darstellen: drei Moleküle Äthylenoxyd addieren sich an ein Molekül PCl_3 unter Bildung des Tris-(β -chloräthyl)-phosphits, das dann in einem hochsiedenden Lösungsmittel [6] bei erhöhter Temperatur nach Art einer Arbusowschen Umlagerung [1] in das Phosphonat übergeführt wird.

[1] M. J. Kabachnik u. P. A. Rossiiskaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1946, 403; siehe auch G. M. Kosolapoff: Organo-phosphorus Compounds, John Wiley & Sons, New York. 1950, S. 73.

[2] M. J. Kabachnik u. P. A. Rossiiskaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1946, 515.

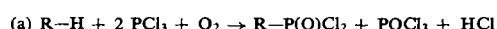
[3] A. Kinnear u. E. A. Perren, J. chem. Soc. (London) 1952, 3437; vgl. F. W. Hoffmann, Th. C. Simmons u. L. J. Glunz, J. Amer. chem. Soc. 79, 3570 (1957).

[4] M. J. Kabachnik u. P. A. Rossiiskaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1948, 95.

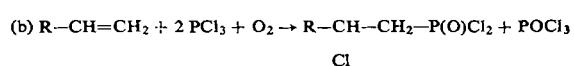
[5] A. H. Foord-Moore u. J. H. Williams, J. chem. Soc. (London) 1947, 1465.

[6] DBP. 964046 (22. Jan. 1955), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: E. O. Leupold, H. Zorn u. W. Denk.

Einen neuen Weg zur Herstellung von Phosphonsäuredichloriden fand 1943 R. Graf [7, 8]. Seine Synthese beruht auf der Umsetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit PCl_3 und Sauerstoff und verläuft im Unterschied zur Sulfochlorierung auch im Dunkeln und ohne Anregung durch radikalbildende Stoffe.



Diese Reaktion wurde später auf Olefine übertragen [9]. Unter Mitwirkung des Sauerstoffs addiert sich das PCl_3 an die olefinische Doppelbindung.



Die Reaktion tritt ein, wenn man Sauerstoff in eine Olefin/ PCl_3 -Mischung oder – bei leichtflüchtigen Olefinen – ein Olefin/Sauerstoff-Gemisch in PCl_3 einleitet. Bezogen auf das Olefin konnten besonders bei höheren Olefinen, wie Butylen, Ausbeuten um 50 % erzielt werden. Die Umsetzung von Äthylen jedoch nach Reaktion (b) führt nur zu sehr schlechten Ausbeuten.

A. Herstellung von β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid und Folgeprodukten

I. β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid

1. Herstellung aus Äthylen, PCl_3 und Sauerstoff

Leitet man Äthylen und Sauerstoff bei Raumtemperatur in PCl_3 ein, so wird der Sauerstoff unter Temperaturanstieg und unter Bildung von POCl_3 verbraucht, das

[7] DRP. 910649 (5. Jan. 1943), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: R. Graf.

[8] R. Graf, Chem. Ber. 85, 9 (1952).

[9] L. Z. Soborovsky, Y. M. Sinowjeff u. M. A. Englin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 67, 293 (1949).

Äthylen aber nimmt nur in ganz geringem Umfang an der Reaktion teil. Nur bei sehr sorgfältiger Arbeitsweise und großen Ansätzen ist es möglich, geringe Mengen Chloräthanphosphonsäure-dichlorid zu isolieren. Die Ausbeuten liegen bei 2 %, bezogen auf umgesetztes PCl_3 .

Es gelang uns, durch Erhöhung der Äthylenkonzentration im Reaktionsraum die Bildung des Chloräthanphosphonsäure-dichlorids in annehmbaren Ausbeuten zu erzwingen. Messungen der Löslichkeit des Äthylen im PCl_3 zeigten, daß die Äthylenkonzentration mit steigendem Druck und sinkender Temperatur stark zunimmt.

a) Einleiten von Sauerstoff in Lösungen von PCl_3 in flüssigem Äthylen

Die Umsetzung in flüssigem Äthylen [10] gelingt entweder unter Rückfluß in einem geschlossenen Gefäß, oder auch im offenen Behälter. Für Laborversuche hat sich das Arbeiten in einem Dewar-Gefäß bewährt. Man löst das Phosphortrichlorid in einem Überschuß von flüssigem Äthylen und leitet durch die Lösung einen fein verteilten, gleichmäßigen Sauerstoffstrom. Auf 1 Mol PCl_3 sollen 3 bis 20 Mol Äthylen kommen. An Stelle des Sauerstoffs können auch Sauerstoff enthaltende Gase, wie Luft, verwendet werden, doch verschlechtern sich dann die Ausbeuten.

Die Reaktion setzt unter Abgabe von Wärme sofort ein. Den Überschuß an Äthylen kann man beim Arbeiten in einer geschlossenen Apparatur zurückgewinnen und ohne Reinigung für weitere Versuche verwenden. Zur Gewinnung des Chloräthanphosphonsäure-dichlorids werden nicht umgesetzte Ausgangsstoffe und das bei der Reaktion entstandene Phosphoroxychlorid bei Normal- oder Unterdruck entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Phosphortrichlorid, liegt zwischen 38 und 40 %.

b) in Gegenwart von Lösungsmitteln

Das eben beschriebene Verfahren hat den Nachteil, daß man bei -104°C , dem Siedepunkt des Äthylen, arbeiten muß, was nicht ganz einfach ist, da die Reaktion von einer positiven Wärmetönung begleitet ist. Wir versuchten daher, bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Lösungsmitteln zu gleich guten Resultaten zu gelangen [11].

Äthylen und Sauerstoff wurden zwischen -40 und -70°C in eine Lösung von Phosphortrichlorid in einem Halogenkohlenwasserstoff, Phosphoroxychlorid oder einem Carbonsäureester eingeleitet. Bei der Verwendung von Carbonsäureestern als Lösungsmittel treten Nebenprodukte auf, was die Ausbeute beeinträchtigt. Von den Halogenkohlenwasserstoffen sind Methylenchlorid, Methylchlorid und Äthylchlorid besonders geeignet. In Fluorkohlenwasserstoffen trat überhaupt keine Phosphorylierung ein und es wurde auch keine Phosphoroxychlorid-Bildung beobachtet. Unter den Carbonsäure-

[10] DBP. 1103922 (20. Juni 1959), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: H. Vilcek u. F. Rochlitz.

[11] DBP. 1108687 (31. Juli 1959), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: F. Rochlitz u. H. Vilcek.

estern ist vor allem der Essigsäuremethylester brauchbar. Auch Schwefelkohlenstoff, Benzol, Acetonitril und Äther können verwendet werden. Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute von Lösungsmitteln.

Tabelle 1. Einfluß des Lösungsmittels auf die Ausbeute an Chloräthanphosphonsäure-dichlorid bei $\sim 65^\circ\text{C}$. Mengenverhältnis Lösungsmittel : $\text{PCl}_3 = 2 : 1$.

Lösungsmittel	Ausbeute [Mol-%]
Ohne	5
Schwefelkohlenstoff	5
Äthylbromid	6
Propylchlorid	6
Methylacetat	15
Methylenchlorid	28
Methylchlorid	30
Äthylchlorid	34

Die Reaktion ist auch in Gegenwart von Lösungsmitteln stark temperaturabhängig, die Ausbeute nimmt mit sinkender Temperatur zu. Am günstigsten sind Temperaturen zwischen -60 und -70°C . Das Verhältnis Äthylen:Sauerstoff kann in weiten Grenzen variiert werden. Es soll 2:1 betragen oder größer sein. Wichtig ist eine feine Verteilung der Gase im Reaktionsraum. Das Reaktionsgemisch wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Das abdestillierte Lösungsmittel kann für weitere Versuche verwendet werden.

c) unter Anwendung von Druck

Auch in Gegenwart von Lösungsmitteln muß man noch bei -50 bis -70°C arbeiten, um zu optimalen Ausbeuten zu gelangen. Dagegen genügt im Autoklaven eine Temperatur von 20°C [12]; man leitet in einen Autoklaven, der Phosphortrichlorid enthält, unter Röhren Äthylen ein, bis sich ein konstanter Druck von 40 atm eingestellt hat. Über eine Druckschleuse wird dann Sauerstoff in mehreren Portionen zugefügt, bis keine Wärmetönung mehr zu beobachten ist. Nach dem Entspannen des Autoklaven wird durch Destillation aufgearbeitet. Die Ausbeute liegt bei 40 %, bezogen auf umgesetztes Phosphortrichlorid.

Sauerstoff kann dem Reaktionsgemisch auch kontinuierlich zugesetzt werden. Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise muß man zur Vermeidung eines zu heftigen Reaktionsablaufes darauf achten, daß die zugeführten Sauerstoffmengen klein sind. In jedem Fall ist es notwendig, für eine gute Durchmischung zu sorgen.

2. Eigenschaften und Reaktionen des β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorids

β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid ist eine wasserklare, stechend riechende, die Schleimhäute angreifende Flüssigkeit, die bei $81^\circ\text{C}/5$ Torr oder bei $120^\circ\text{C}/14$ Torr siedet und deren Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4980$ ist. Die Dichte beträgt 1,5448 bei 20°C .

Umsetzungen der am Phosphor gebundenen Chloratome und die Beweglichkeit des am Äthylrest β -ständigen Chloratoms machen es zu einer interessanten Verbindung. Die zugrundeliegende Säure, ihre Ester, Mercaptide und Amine lassen sich leicht herstellen. Die Ester können am β -ständigen Chlor-

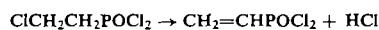
[12] DBP. 1123667 (16. Febr. 1960), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: C. Heuck, F. Rochlitz u. H. Vilcek.

atom mit Alkoholen, Mercaptanen, Alkalisulfiden und Aminen in Gegenwart basischer Verbindungen umgesetzt werden. Besonders wichtig ist die Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung von Vinylphosphonsäure-dichlorid.

II. Vinylphosphonsäure-dichlorid

1. Herstellung

Aus β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid läßt sich Chlorwasserstoff abspalten, wobei Vinylphosphonsäure-dichlorid entsteht.



Die Verbindung wurde erstmalig von Schimmelschmidt et al. aus Vinylphosphonsäure-bis-(β -chloräthylester) und Phosphorpentachlorid hergestellt [13, 14]. Die Abspaltung von HCl aus Chloräthanphosphonsäure-dichlorid gelingt allein schon durch Erhitzen [15] oder durch die Einwirkung von tertiären Aminen bei Raumtemperatur [16].

a) HCl-Abspaltung mit tert. Aminen

β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid wird in Äther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenechlorid, Nonylnaphthalin oder Dodecylbenzol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur allmählich die stöchiometrische Menge eines tert. Amins, z. B. Trimethylamin, Triäthylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Pyridin oder N-Methylchinolin. Wurde ein Lösungsmittel verwendet, dessen Siedepunkt niedriger liegt als der des Vinylphosphonsäure-dichlorids, so filtriert man vom Amin-hydrochlorid, destilliert das Lösungsmittel ab und destilliert das Vinylphosphonsäuredichlorid im Vakuum. Siedet das Lösungsmittel höher als Vinylphosphonsäuredichlorid (z. B. Phenylcyclohexan, Dodecylbenzol oder Dimethylnaphthalin) und ist das Amin-hydrochlorid thermostabil, so kann man das Vinylphosphonsäure-dichlorid sofort abdestillieren. Die tertiäre Base gewinnt man aus ihrem Hydrochlorid mit 10- bis 30-proz. Lösungen von Alkali- oder Erdalkali-hydroxyden oder den entsprechenden Carbonaten zurück.

b) HCl-Abspaltung durch Erhitzen

β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid wird ohne Lösungsmittel auf 200 bis 280 °C erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung destilliert man den Rückstand im Vakuum. Oder das Vinylphosphonsäure-dichlorid wird in dem Maße, in dem es entsteht, über eine Kolonne mit genügend hoher Trennwirkung abgetrennt. Auf diese Weise erhält man ein sehr reines Produkt. Das Verfahren kann so modifiziert werden,

[13] DBP 1020019 (14. März 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: K. Schimmelschmidt u. W. Denk.

[14] DBP. 1023034 (24. Mai 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: K. Schimmelschmidt u. W. Denk.

[15] DAS 1138770 (21. Okt. 1959), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: F. Rochlitz u. H. Vilcek.

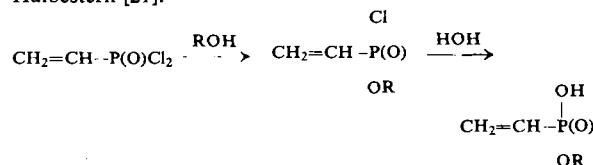
[16] Franz. Pat. 1269130 (20. Juni 1960), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: F. Rochlitz u. H. Vilcek.

dass man Stickstoff oder CO₂ durch zum Sieden erhitztes Chloräthanphosphonsäure-dichlorid leitet und den so erhaltenen Dampfstrom durch ein auf 240–270 °C erhitztes Rohr führt. Die Ausbeuten liegen zwischen 85 und 95 %.

2. Eigenschaften und Umsetzungen

Vinylphosphonsäure-dichlorid ist eine wasserklare, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 57 °C/5,5 Torr. Der Brechungsindex beträgt $n_D^{20} = 1,4818$, die Dichte ist 1,405 bei 20 °C. Bei der Umsetzung von Vinylphosphonsäuredichlorid mit Alkoholen und Phenolen entstehen die Ester [17]. Sie lassen sich zum Teil auch auf anderen Wegen darstellen: durch HCl-Abspaltung aus β -Chloräthanphosphonsäure-estern [5, 18, 19] oder durch HBr-Abspaltung aus β -Bromäthanphosphonsäure-estern [20]. Der Vinylphosphonsäure-bis-(β -chloräthylester) ist besonders einfach aus Tris-(β -chloräthyl)-phosphit [6] zugänglich.

Aus einem Mol Vinylphosphonsäure-dichlorid und einem Mol Alkohol erhält man die Halbesterchloride, die weiter umgesetzt werden können, beispielsweise mit Wasser zu den Halbestern [21].



Auch mit Aminen bilden sich zuerst die Amidchloride und dann die Diamide.

Mit Wasser reagiert Vinylphosphonsäure-dichlorid nahezu quantitativ [22, 23] zu sehr reiner Vinylphosphonsäure. Diese leicht kristallisierende Verbindung (Fp ca. 42 °C) ist eine mittelstarke Säure ($\text{pK}_S = 1,70$ und 7,10) und gut löslich in Wasser, Aceton, Äthylacetat sowie niederen Alkoholen.

An der Doppelbindung reagieren Vinylphosphonsäureester mit Alkoholen [24], Mercaptanen [25], Aminen [26] und Natriumbisulfit [17]. Ester und Säurechloride der Vinylphosphonsäure können als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen verwendet werden [27, 28].

[17] DBP 1041045 (17. Juli 1957), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: K. Schimmelschmidt u. W. Denk.

[18] G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. 70, 1971 (1948); DBP 1006414 (22. Jan. 1955), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: O. Leupold u. H. Zorn; E. L. Gefter, J. allg. Chem. (russ.) 28, 2500 (1958).

[19] G. S. Kolesnikov, E. F. Rodionova u. L. S. Fedorova, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 1, Nr. 3, 367 (1959).

[20] J. G. Cadogan, J. chem. Soc. (London) 1957, 4154.

[21] Belg. Pat. 600543 (17. Febr. 1961), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: F. Rochlitz u. H. Vilcek.

[22] DBP. 1023033 (25. Apr. 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: K. Schimmelschmidt u. W. Denk.

[23] Belg. Pat. 596622 (31. Okt. 1960), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: F. Rochlitz u. H. Vilcek.

[24] US.-Pat. 2535172 (25. Febr. 1949), United States Rubber, Erf.: P. O. Tawney.

[25] US.-Pat. 2535174 (26. Dez. 1950), United States Rubber, Erf.: P. O. Tawney.

[26] US.-Pat. 2570503 (11. Mai 1949), United States Rubber, Erf.: P. O. Tawney; A. N. Pudowik, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 80, 65 (1951); J. allg. Chem. (russ.) 23 (85), 263 (1953); A. N. Pudowik u. G. M. Denisova, ibid. 23, 263 (1953).

[27] A. N. Pudowik u. M. G. Imajew, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1952, 916.

[28] DBP. 1044074 (1. Aug. 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: H. Krämer, G. Meßwarb u. W. Denk.

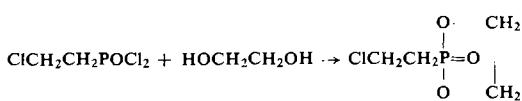
Alle hier genannten Vinylphosphonsäure-Derivate lassen sich mit Olefinen copolymerisieren, einige sind zur Homopolymerisation befähigt.

B. Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen

I. Polykondensationen

1. Phosphorhaltige Polyester

Unterhalb 25 °C reagiert β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid – wie andere Phosphonsäure-dichloride – mit Glykolen zu cyclischen Estern.



Die Ausbeuten können durch Zugabe von tertiären Aminen verbessert werden [29]. Bei höheren Temperaturen entstehen in zunehmendem Maße polymere, in Wasser schwer- bis unlösliche Massen [30]. Mit mehrwertigen Alkoholen, etwa Glycerin, erhält man je nach Mengenverhältnis wasserlösliche bis schwerlösliche Produkte. Diese polymeren Phosphorverbindungen können, wenn sie noch freie alkoholische Hydroxylgruppen besitzen, mit Carbonsäuren zu Polyester kondensiert werden [30].

Da Polyesterharze häufig in der Bauindustrie, in der Elektrotechnik oder im Karosseriebau verwendet werden, hat man versucht, sie schwer entflammbar zu machen, z. B. durch den Einbau von Halogencarbonsäuren [31] oder durch den Zusatz von Antimon- [32] oder Phosphorverbindungen [33, 34]. Auch ungesättigte Phosphonsäureverbindungen, wie Phosphonsäure-diallylester [35] und Vinylphosphonsäure-ester [36, 37] sind als flammwidrig machende monomere Verbindungen vorgeschlagen worden.

Teilweiser Ersatz der Dicarbonsäuren eines Polyesters durch β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid führt gleichfalls zu schwer entflammbaren Produkten [37]. Man setzt entweder Polyester, die einen Überschuß an Glykolen enthalten, mit dem Phosphonsäuredichlorid um, oder läßt dieses zunächst mit einem Überschuß an Glykolen reagieren und verestert die noch freien Hydroxylgruppen anschließend mit Dicarbonsäuren. Solche

[29] W. Korschak, J. A. Gribowa u. M. A. Andrejewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1957, 631.

[30] Franz. Pat. 1 196 971 (29. Nov. 1957), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: W. Starck, H. Vilcek, J. Winter u. F. Rochlitz.

[31] U.S.-Pat. 2 783 215 (10. Sept. 1952), Hooker El. Chem. Corp., Erf.: P. Robitschek; P. Robitschek, Ind. Engng. Chem. 46, 1628 (1954).

[32] U.S.-Pat. 2 680 105 (28. Sept. 1951), Allied Chemical and Dye Corp., Erf.: Th. Baker.

[33] U.S.-Pat. 2 819 247 (10. Juni 1953), American Cyanamid, Erf.: L. A. Lundberg; vgl. DBP. 1 060 136 (10. Juni 54), American Cyanamid, Erf.: L. A. Lundberg.

[34] Franz. Pat. 1 213 171 (7. Nov. 1958), American Cyanamid, Erf.: L. A. Lundberg.

[35] U.S.-Pat. 2 586 884 (11. Okt. 1947), Victor Chemical, Erf.: A. Fon Toy; U.S.-Pat. 2 586 885 (11. Okt. 1947), Victor Chemical, Erf.: A. Fon Toy; U.S.-Pat. 2 918 449 (27. Jan. 1955), Victor Chemical, Erf.: A. Fon Toy; vgl. DBP. 1 041 251 (19. Dez. 1955), Victor Chemical, Erf.: A. Fon Toy.

[36] Brit. Pat. 866 384 (5. Juni 1958), Monsanto Chem. Corp.

[37] DBP. 1 128 652 (31. Dez. 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: W. Starck, H. Vilcek, J. Winter u. F. Rochlitz.

phosphorhaltigen Polyester lassen sich mit Styrol mischen und in der Form härten. Zur Erzielung eines ausreichenden Flammenschutzes ist ein Phosphorgehalt von mindestens 1,5 % erforderlich. Im allgemeinen verwendet man 3–5 %. So aufgebaute Polyesterharze sind selbstverlöschend, besitzen gute mechanische Eigenschaften und sind lichtbeständig.

2. Phosphorhaltige Epoxidharze

Auch Epoxidharze, die noch freie OH-Gruppen enthalten, reagieren mit β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid, und zwar so, daß die Epoxydringe nicht angegriffen werden: Man setzt die Komponenten bei 0–20 °C in Gegenwart von tertiären Aminen miteinander um [38]. Die phosphorhaltigen Polykondensate sind je nach der Ausgangsverbindung flüssig bis fest und meist nur schwach gefärbt. Sie können mit den üblichen Härtungsmitteln, wie Säureanhydriden oder Aminen, in vernetzte, unlösliche und unschmelzbare Massen übergeführt werden, die gute mechanische Eigenschaften haben und schwer brennbar sind.

3. Phosphorhaltige Polyamide

Durch Polykondensation von β -Chloräthanphosphonsäure-dichlorid mit mehrwertigen Aminen erhält man Polyphosphoramido. In eine wäßrige Lösung des Amins läßt man das Phosphonsäurechlorid (gelöst in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid) und eine wäßrige Alkalilösung tropfen. Der pH-Wert der wäßrigen Phase soll während der Reaktion größer als 7 sein. Das Produkt scheidet sich dann ölig oder fest ab. Natürlich kann man auch in die Lösung des Phosphonsäurechlorids Amin und Natronlauge eintropfen. Die Reaktion gelingt prinzipiell mit allen mehrwertigen Aminen. Besonders glatt verläuft sie mit höheren Aminen, wie Hexamethylen-diamin.

Die Phosphorpolyamide sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich. Sie sind etwas löslich und quellen in Methanol, Äthanol und Butanol. In Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, lösen sie sich gut und können durch Neutralisieren mit Alkali wieder ausgefällt werden. Sie lassen sich an den Amid-Wasserstoffatomen mit Aldehyden und Isocyanaten weiter umsetzen, wobei mehr oder weniger stark vernetzte Produkte entstehen, die nicht mehr quellen, jedoch noch in Säuren, wie Essigsäure, unter Salzbildung löslich sind.

II. Polymerisationsreaktionen

1. Polymerisation von Vinylphosphonsäure-dichlorid

Vinylphosphonsäure-dichlorid ist, im Gegensatz zu anderen ungesättigten Phosphonsäure-dichloriden, etwa Propenphosphonsäure-dichlorid, eine recht polymerisationsfreudige Verbindung. Sie kann sowohl mit sich selbst als auch mit anderen einfach oder mehrfach un-

[38] DBP. 1 113 826 (13. Febr. 1958), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: O. Mauz, F. Rochlitz u. D. Schleede.

gesättigten Verbindungen polymerisiert werden [39, 40]. Polymerisation und Copolymerisation treten bereits beim Erwärmen auf über 100 °C ein; es ist jedoch günstiger, Radikalbildner (Peroxyde oder Azoverbindungen) als Initiatoren zu verwenden. Besonders geeignet ist das Azodiisobutyronitril.

Die Polymerisate und Copolymerisate, z. B. mit Styrol oder Methacrylsäure-estern, sind viscose bis harte, transparente Produkte, die an der Luft rauchen (Chlorwasserstoff-Entwicklung) und mit Wasser heftig reagieren. Die Homopolymerisate sind in vielen Lösungsmitteln, beispielsweise in Aceton und Methylchlorid, gut löslich, während die Copolymerisate zumeist vernetzt sind und sich nur noch teilweise oder überhaupt nicht mehr lösen. Auf Grund ihrer Säurechlorid-Struktur reagieren diese Polymeren zwischen –20 und 100 °C mit Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen, Aminen, Ammoniak oder Silanolien [41]. Die Umsetzungen können mit Metalloxyden, Aminen oder Metallchloriden katalysiert werden.

2. Polymerisation von Vinylphosphonsäure

Auch die Vinylphosphonsäure ist, wiederum im Gegensatz zu anderen ungesättigten Phosphonsäuren, eine polymerisationsfreudige Verbindung. Sie ist sehr leicht zur Homopolymerisation anzuregen (Erhitzen auf 170 °C, UV-Bestrahlung, Zusatz von Radikalbildnern [42]), während sich Propen- oder Allylphosphonsäure nur mit anderen Monomeren copolymerisieren lassen.

Um die Wärmeabfuhr zu erleichtern, polymerisiert man besser in Lösung. Als Lösungsmittel eignen sich Wasser, Ester oder Alkohole. Man kann ein Lösungsmittel verwenden, in dem das Monomere und das Polymere löslich ist, und muß das Polymerisat dann ausfällen. In vielen Fällen ist es jedoch vorteilhaft, ein Lösungsmittel, z. B. Äthylacetat, zu wählen, in dem sich nur das Monomere löst. Man erhält so nahezu quantitativ pulverförmige Polyvinylphosphonsäure.

[39] DBP 1027874 (7. Mai 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: G. Meßwarb, W. Denk u. H. Scherer; DBP 1032537 (20. Sept. 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: H. Krämer, G. Meßwarb u. W. Denk.

[40] E. F. Rodionowa u. G. S. Kolesnikow, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 3, 459 (1961).

[41] DBP 1029156 (21. Sept. 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: H. Krämer, G. Meßwarb u. W. Denk.

[42] DBP. 1106963 (11. Nov. 1959), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: W. Herbst, F. Rochlitz u. H. Vilcsek.

Die Polyvinylphosphonsäuren sind, je nach dem Polymerisationsgrad, sehr zähflüssige bis feste, pulverförmige Massen, die sich in Wasser und Alkoholen lösen. Sie werden u.a. für den Oberflächenschutz [43] und für die Flammfestaurüstung [44] verwendet.

Vinylphosphonsäure läßt sich in Gegenwart der üblichen Polymerisationsbeschleuniger mit Vinylchlorid [39, 40] und anderen Monomeren [45] copolymerisieren. Die Produkte verbessern die Anfärbarkeit und die Flammfestigkeit von Textilien und dienen als Lackbestandteile.

3. Polymerisation von Vinylphosphonsäure-estern

Vinylphosphonsäure-ester sind für sich allein nur relativ schwer zur Polymerisation anzuregen. So muß man z. B. den Vinylphosphonsäure-dimethylester 80 Stunden unter Stickstoff mit 2 % Benzoylperoxyd auf 50 °C erhitzen, um das Polymerisat mit 90 % Ausbeute zu erhalten [46]. Für die Polymerisation des Diäthylesters benötigt man nahezu 200 Stunden. Mit länger werdendem Alkylrest polymerisieren die Verbindungen dann etwas rascher. Das Polymere des Bis-(β-chloräthylesters) ist zähflüssig und durchsichtig [47].

Bedeutend besser lassen sich die Ester copolymerisieren. Als Comonomere kommen u. a. Acrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylsäureester, Styrol [48] oder Vinylacetat in Frage. Besonders vielseitig ist die Polymerisation in wäßriger Phase [49]. Bei der Copolymerisation von Vinylphosphonsäure-dimethylester mit anderen Monomeren entstehen flammwidrige Kunststoffe. Die Copolymerisation von höheren Estern der Vinylphosphonsäure, etwa des Isooctylesters, führt zu innerlich weichgemachten Produkten.

Eingegangen am 5. Juli 1962 [A 246]

[43] Belg. Pat. 597237 (18. Nov. 1960), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: W. Herbst, F. Rochlitz, H. Vilcsek u. E. Wagner.

[44] Belg. Pat. 604 507 (31. Mai 1960), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: H. Sommer, W. Schubert, F. Rochlitz u. H. Vilcsek.

[45] DAS 1 135 176 (8. Jan. 1960) Farbwerke Hoechst AG., Erf.: F. Rochlitz, H. Vilcsek u. G. Koch.

[46] G. S. Kolesnikov u. J. F. Rodionowa, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 1, 641 (1959).

[47] M. J. Kabatschnik, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1947, 233.

[48] C. L. Arcus u. G. L. Matthews, J. chem. Soc. (London) 1956, 4607; Chem. and Ind. 28, 890 (1958).

[49] DBP. 1125658 (28. Aug. 1959), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: G. Koch, M. Lederer u. F. Rochlitz.