

Spontan ablaufende alternierende Copolymerisation über Zwitterion-Zwischenstufen

Von Takeo Saegusa^[*]

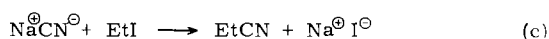
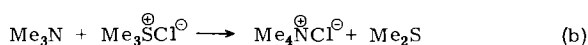
In diesem Aufsatz wird ein neuer Copolymerisationstyp beschrieben, der sich dadurch auszeichnet, daß das Kettenwachstum spontan ohne Zusatz eines Katalysators abläuft. Ein nucleophiles (M_N) und ein elektrophiles Monomer (M_E) reagieren zu einem Zwitterion ($^+M_N-M_E^-$), von dem Start- und Wachstumsreaktionen ausgehen. 23 neuartige Copolymerisationen wurden auf der Basis dieses Konzepts ausgearbeitet. Als M_N -Monomere wurden fünf- und sechsgliedrige cyclische Iminoether, Dihydro-2(3H)-furanimin, ein Azetidin, ein cyclischer Phosphinsäureester und eine Schiff-Base untersucht, als M_E -Monomere β -Propiolacton, ein cyclisches Dicarbonsäureanhydrid, ein Sulton, Acrylsäure, Acrylamid, ein β -Hydroxyalkylarylät und Ethylensulfonamid. Bei den meisten Kombinationen entstehen alternierende 1:1-Copolymere. Außerdem wurde die alternierende 1:1-Copolymerisation eines cyclischen Phosphits mit α -Ketosäuren entdeckt.

1. Allgemeines Schema

Der Start einer Polymerisationsreaktion erfordert gewöhnlich einen Katalysator, einen Initiator oder sehr energiereiche Strahlung. In diesem Aufsatz wird ein neues Konzept der Copolymerisation ohne zugefügten Initiator beschrieben^[1]. Durch Reaktion zweier Monomermoleküle wird ein Zwitterion gebildet; es ist die für die Copolymerisation verantwortliche Spezies.

In der organischen Chemie ist die Reaktion zwischen einem Nucleophil und einem Elektrophil ein typisches Beispiel für eine Umsetzung, die ohne Katalysatorzugabe abläuft. Die Nucleophil-Elektrophil-Reaktionen lassen sich in drei Kategorien einteilen, die sich nach der Ladung der Reaktanden richten:

1. Beide Reaktanden tragen eine Ladung [z. B. Gl. (a)],
2. ein Reaktand trägt eine Ladung, der andere nicht [z. B. Gl. (b) und (c)],
3. beide Reaktanden sind ungeladen [z. B. Gl. (d)].

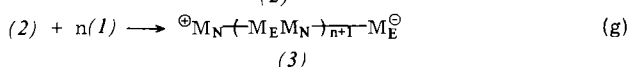
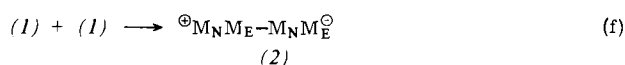


Das hier beschriebene Konzept der spontan ablaufenden alternierenden Copolymerisation basiert auf dem Reaktionsmuster der dritten Kategorie. Demnach entsteht beim Zusammengeben eines Monomers mit nucleophilen (M_N) und eines Monomers mit elektrophilen Eigenschaften (M_E) ein Zwitterion (1), das als „genetisches Zwitterion“ bezeichnet wird.

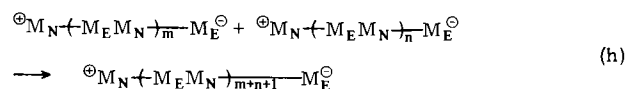


Das genetische Zwitterion sorgt sowohl für den Start als auch für das Wachstum der Kette. Die Reaktion von zwei

Molekülen (1) [Gl. (f)] führt zur ersten, die Kette fortpflanzenden Spezies (2), die dann durch sukzessive Anlagerung von (1) weiterwächst [Gl. (g)]. Die wachsenden Spezies (2) und (3) werden „Makrozwitterionen“ genannt.

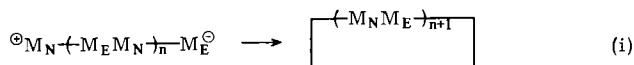


Die Reaktion zwischen zwei Makrozwitterionen (3) führt zu einem steilen Anstieg des Polymerisationsgrades der wachsenden Moleküle [Gl. (h)].

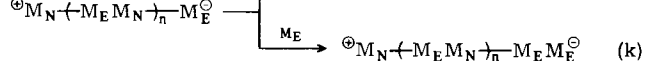
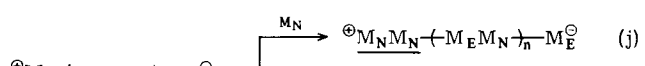


Bei hohen Umsätzen, wenn die Konzentration an (3) recht groß geworden ist, trägt die Reaktion nach Gl. (h) wesentlich zur Gesamtreaktion bei.

Intramolekulare Reaktionen zwischen dem kationischen und dem anionischen Ende eines Makrozwitterions können zu „Makrocyclen“ führen [Gl. (i)]. Der Anteil dieser Reaktion ist normalerweise jedoch gering.



Eine Aufeinanderfolge der – in den Gleichungen (g), (h) und (i) dargestellten – Reaktionen führt zur Bildung eines Copolymers mit der alternierenden Struktur $\dots M_N M_E M_N M_E \dots$. Neben den oben angeführten Elementarreaktionen kommt es manchmal auch zur Reaktion zwischen freiem Monomer und einer der beiden ionischen (kationischen oder anionischen) Endgruppen der genetischen Zwitterionen oder der Makrozwitterionen [Gl. (j) und (k)].



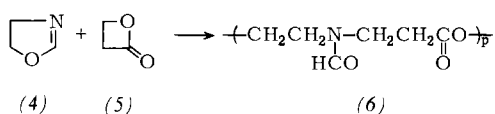
Derartige Homo-Wachstumsreaktionen stören die alternierende Anordnung der M_N - und M_E -Einheiten im Produkt. Alternierendes [Gl. (e) und (f)] und nicht-alternierendes

[*] Prof. Dr. T. Saegusa
Department of Synthetic Chemistry
Kyoto University, Kyoto 606 (Japan)

Wachstum [Gl. (j) und (k)] konkurrieren miteinander. Dabei hängt es von den Reaktivitätsparametern des Monomers ab, ob Homo-Wachstumsreaktionen stattfinden oder nicht. Tritt eine Dipol-Dipol-Reaktion von M_N - mit M_E -Monomeren zu (1) eher ein als eine Ion-Dipol-Reaktion zwischen den Zwitterionen und den Monomeren, so entsteht ein Copolymer mit alternierender Sequenz.

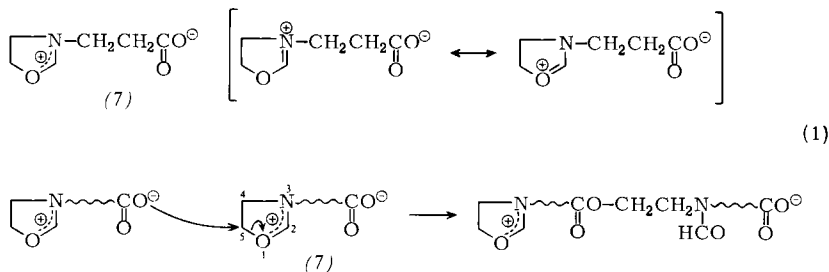
2. Alternierende Copolymerisation von 2-Oxazolin mit β -Propiolacton^[2]

Die neue Copolymerisationsart wird im folgenden am Beispiel der alternierenden Copolymerisation von 2-Oxazolin (4) mit β -Propiolacton (5) erläutert.



Wenn äquimolare Mengen (4) und (5) in einem aprotischen polaren Lösungsmittel wie DMF bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, so erhöht sich allmählich die Viskosität dieser Lösung. Nach einem Tag ist das alternierende Copolymer (6) in fast quantitativer Ausbeute entstanden^[2].

Bei dieser Copolymerisation reagiert (4) als M_N und (5) als M_E . Das Zwitterion (7) ist das entscheidende Zwischenprodukt für die Polymerisation. Der sich von (4) ableitende Oniumring wird durch den nucleophilen Angriff des Carboxylat-Anions auf C-5 geöffnet [Gl. (l)].



Aus Abbildung 1 geht die Änderung zweier Parameter während des Fortschreitens der Copolymerisation hervor. Hierbei zeigt die durchgezogene Kurve die Beziehung zwischen dem Molekulargewicht des Copolymers und dem Umsatz, während die gestrichelte Kurve den Quotienten aus Umsatz und Molekulargewicht – bezogen auf den Umsatz – angibt. Dieser Quotient ist der Anzahl der Copolymermoleküle proportional. Die Anzahl der Makrozwitterionen, also der Copolymermoleküle, steigt zunächst an (Punkt 1–3), erreicht dann ein Maximum (Punkt 4) und sinkt schließlich bei zunehmendem Umsatz wieder (Punkt 5–7). Die Kurvenform spiegelt das Verhältnis der Geschwindigkeiten für die Bildung und den Verbrauch der Makrozwitterionen wider [Gl. (f) bzw. (h)].

Vor Punkt 4 verläuft die Reaktion nach Gl. (f) schneller als die Reaktion nach Gl. (h), da die Konzentration an beiden Monomeren hoch und die Bildung des genetischen Zwitterions (7) entsprechend begünstigt ist. Das Geschwindigkeitsverhältnis kehrt sich nach Punkt 4 um, da die Konzentration an Makrozwitterionen größer wird, die Monomerkonzentration abnimmt und die Makrozwitterionen bevorzugt miteinander

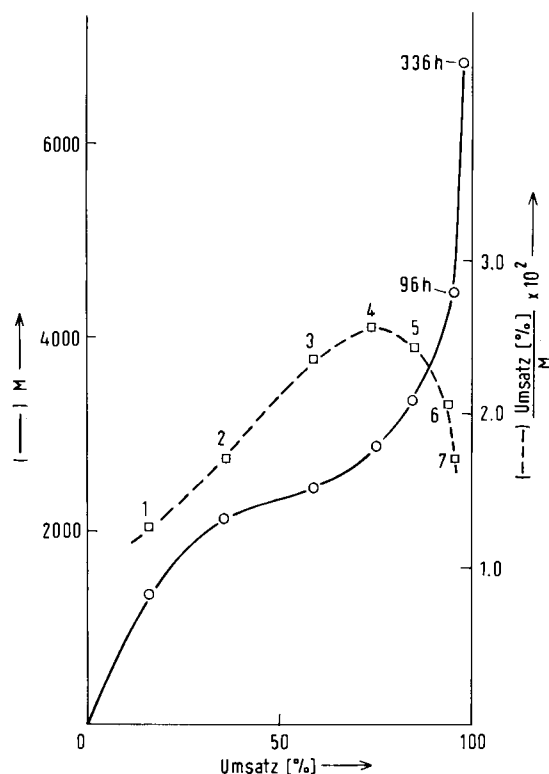


Abb. 1. Copolymerisation von 2-Oxazolin (4) mit β -Propiolacton (5) in DMF bei 40°C [2]. 1 bis 7 siehe Text.

reagieren. Im Übergangsbereich (Punkt 3–5), in welchem die Polyadditionsreaktion nach Gl. (g) dominiert, ändert sich die Anzahl an Makrozwitterionen kaum.

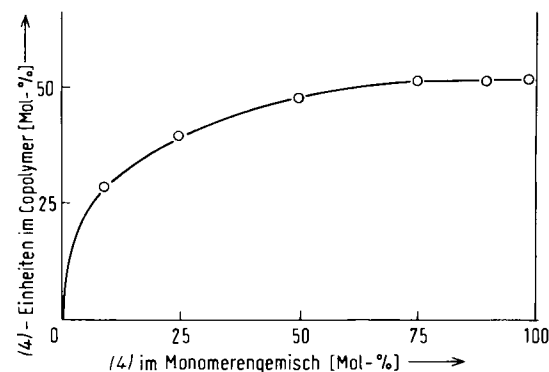


Abb. 2. Copolymerisation von 2-Oxazolin (4) mit β -Propiolacton (5) in Acetonitril bei 25°C [1a].

In Abbildung 2 ist die Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit vom Monomerenverhältnis dargestellt. Bei weniger als 50 Mol-% 2-Oxazolin (4) in der Monomerenmischung [und dementsprechend bei mehr als 50 Mol-% β -Propiolacton (5)] reagiert die Carboxylatendgruppe des Zwitterions nicht nur mit den cyclischen Oniumgruppen der Zwitterionen, son-

dern auch mit freiem β -Propiolacton (5) zu Copolymeren, die mehr als 50 % (5)-Einheiten enthalten. Die Reaktion von Carboxylat-Anionen mit (5) entspricht der Wachstumsreaktion der anionischen Polymerisation von (5), die unter den Bedingungen der alternierenden Copolymerisation, also bei Raumtemperatur in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, recht gut möglich ist. Die kationische Homo-Polymerisation von 2-Oxazolin (4) läuft dagegen in Mischungen mit mehr als 50 % (4) unter diesen Bedingungen nur sehr langsam ab^[3,4]; demgemäß führt das Wachstum eines genetischen Zwitterions ausschließlich zu einem alternierenden Copolymer.

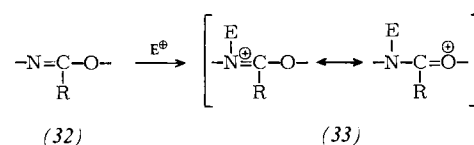
Copolymerisationen von 2-Oxazolin (4) mit α -Methyl- β -propiolacton und mit α,α -Dimethyl- β -propiolacton verliefen ähnlich^[5]. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit folgt dabei der Reihe (5) > α -Methyl- > α,α -Dimethyl- β -propiolacton. Diese Reihenfolge entspricht der Abstufung in der Reaktivität, die β -Lactone gegenüber Nucleophilen zeigen^[6].

3. Anwendungsbereich der Copolymerisation

Bis jetzt sind sechs Monomere vom Typ M_N und sieben Monomere vom Typ M_E als Teilnehmer der neuartigen Copolymerisation untersucht worden. Die Zahl der Copolymerisationsmöglichkeiten beträgt demnach 6·7, also 42. Hiervon wurden 23 wesentliche geprüft. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Alle 23 Kombinationen copolymerisierten wie erwartet ohne Katalysatorzugabe.

Ob nun eine alternierende oder eine nicht alternierende Copolymerisation eintritt, hängt, wie schon oben dargelegt, von den Reaktivitätsparametern der Monomere ab. In Tabelle 1 bedeutet ein eingeklammertes A, daß unter vielfältig variierten Reaktionsbedingungen alternierende Copolymerisation möglich ist. Ein B zeigt an, daß alternierende Copolymerisation unter geeigneten Reaktionsbedingungen erreicht werden kann, während C darauf hinweist, daß bisher noch keine alternierende Copolymerisation beobachtet werden konnte.

Unter den Monomeren vom Typ M_N sind 2-Oxazoline (8), 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (10), 4,5-Dihydro-2(3H)-furanimin (12) und 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholan (16) recht reaktiv. Verantwortlich dafür ist bei (8), (10) und (12) die Iminoethergruppierung (Imidsäureestergruppierung) (32), die mit einem Elektrophil ein Kation (33) ergibt, das durch Ammonium-Oxonium-Resonanz stabilisiert wird. Cyclische Iminoether sind infolgedessen stark polarisierbare und reaktive Nucleophile.



Von den dreibindigen Phosphorverbindungen wie (16) ist ebenfalls bekannt, daß sie starke Nucleophile hoher Polarisierbarkeit sind. Anders ausgedrückt: M_N -Monomere des Typs (8), (10), (12) und (16) sind weiche Nucleophile. Sie ziehen weiche Elektrophile den harten Elektrophilen des Onium-

Tabelle 1. Monomere vom M_N - und M_E -Typ, kationische und anionische Gruppen sowie Copolymerisationskombinationen. Leere Kästchen: nicht geprüft. (A): Alternierende Copolymerisation unter fast allen Bedingungen, (B) alternierende Copolymerisation unter speziellen Bedingungen, (C) keine alternierende Copolymerisation.

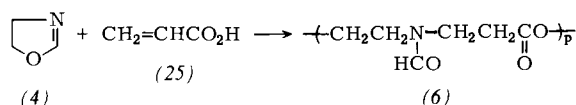
<div><div><div><div><div><div></div><div>M_E</div></div></div><div><div><div>M_N</div><div>$\oplus M_N-$</div></div></div></div><div><div><div>$-M_E^{\oplus}$</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>O</div></div><div><div>O</div><div>C</div></div></div><div><div>C</div><div>O</div></div></div><div><div>(5)</div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>O</div></div><div><div>O</div><div>C</div></div></div><div><div>C</div><div>O</div></div></div><div><div>(21)</div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>S</div></div><div><div>O</div><div>C</div></div></div><div><div>C</div><div>O</div></div></div><div><div>(23)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$CH_2=CHCO_2H$</div><div>(25)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$CH_2=CHCONH_2$</div><div>(26)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$CH_2=CHCOCH_2CH_2OH$</div><div>(28)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$CH_2=CHSO_2NH_2$</div><div>(30)</div></div></div></div>	
	<div><div><div><div>$-CH_2CH_2CO_2^{\oplus}$</div><div>(20)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$-C(=O)CH_2CH_2CO_2^{\oplus}$</div><div>$(22)$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$-(CH_2)_3SO_3^{\oplus}$</div><div>(24)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$-CH_2CH_2CO_2^{\oplus}$</div><div>(20)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$-CH_2CH_2C(=O)NH^{\oplus}$</div><div>$(27)$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$-CH_2CH_2COCH_2CH_2O^{\oplus}$</div><div>$(29)$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$-CH_2CH_2S(=O)(=O)NH^{\oplus}$</div><div>$(31)$</div></div></div></div>	
<div><div><div><div><div><div></div><div>R</div></div><div><div>O</div><div>N</div></div></div><div><div>(8)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>R</div></div><div><div>O</div><div>N^+</div></div></div><div><div>(9)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[2, 5]$ $R = H \text{ [}\equiv (4)\text{] (B)}$ $R = Me \text{ (C)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[7]$ $R = H \text{ (A)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[8]$ $R = H \text{ (C)}$ $R = Me \text{ (B)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[9]$ $R = H \text{ (A)}$ $R = Me \text{ (A)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[10]$ $R = H \text{ (A)}$ $R = Me \text{ (A)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[11]$ $R = Me \text{ (A)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[12]$ $R = Me \text{ (B)}$</div></div></div></div>
<div><div><div><div><div><div></div><div>R</div></div><div><div>O</div><div>N</div></div></div><div><div>(10)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>R</div></div><div><div>O</div><div>N^+</div></div></div><div><div>(11)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[13]$ $R = H \text{ (B)}$ $R = Me \text{ (C)}$ $R = Ph \text{ [}\equiv (34)\text{] (C)}$</div></div></div></div>		<div><div><div><div>$[13]$ $R = H \text{ (A)}$ $R = Me \text{ (A)}$ $R = Ph \text{ (A)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[10]$ $R = H$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[11]$ $R = H \text{ (A)}$</div></div></div></div>		
<div><div><div><div><div><div></div><div>NR</div></div><div><div>O</div><div>N</div></div></div><div><div>(12)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>R</div></div><div><div>O</div><div>N^+</div></div></div><div><div>(13)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[14]$ $R = CH_2Ph \text{ (B)}$</div></div></div></div>		<div><div><div><div>$[14]$ $R = CH_2Ph \text{ (A)}$</div></div></div></div>				
<div><div><div><div><div><div></div><div>Me</div></div><div><div>Me</div><div>$N-Me$</div></div></div><div><div>(14)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>R</div></div><div><div>Me</div><div>N^+-Me</div></div></div><div><div>(15)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[15]$</div></div></div></div>		<div><div><div><div>$[15]$</div></div></div></div>				
<div><div><div><div><div><div></div><div>Ph</div></div><div><div>O</div><div>P</div></div></div><div><div>(16)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div><div><div></div><div>Ph</div></div><div><div>O</div><div>P^+</div></div></div><div><div>(17)</div></div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[16]$ (A)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[17]$ (A)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[16]$ (A)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[16]$ (A)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[17]$ (A)</div></div></div></div>		
<div><div><div><div>$ArCH=NAr'$</div><div>(18)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$ArCH=N^+-Ar$</div><div>(19)</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[18]$ $Ar = Ar' = Ph \text{ (C)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[18]$ $Ar = Ar' = Ph \text{ (A)}$</div></div></div></div>	<div><div><div><div>$[18]$ $Ar = Ar' = Ph \text{ (B)}$</div></div></div></div>				

Zwitterionen-Typs vor. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß Kombinationen zwischen weichen M_N -Monomeren [(8), (10), (12) und (16)] und weichen M_E -Monomeren [(25), (26), (28) und (30)] eine starke Tendenz zur Bildung alternierender Copolymere besitzen. Bei diesen Kombinationen sind Dipol-Dipol-Reaktionen begünstigt.

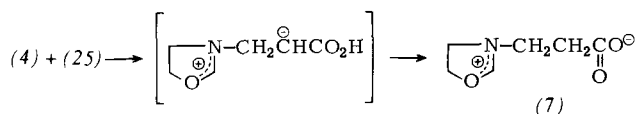
Die Studien an M_N - und M_E -Monomeren haben zu neuen Erkenntnissen geführt, die nicht nur für die Polymerchemie bedeutsam sind, sondern auch für organisch-chemische Synthesereaktionen. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit diesen neuen Entwicklungen.

4. Copolymerisation von Acrylmonomeren mit stickstoffhaltigen, nucleophilen Monomeren

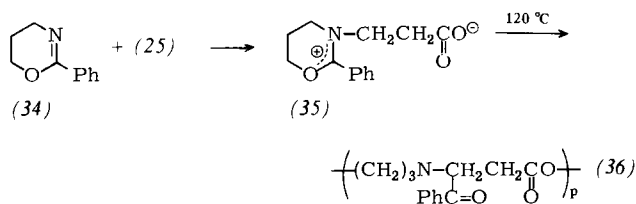
Eine äquimolare Mischung von 2-Oxazolin (4) und Acrylsäure (25) wurde in Acetonitril in Gegenwart geringer Mengen *p*-Methoxyphenol als Radikalfänger auf 60°C erhitzt. Hierbei erhöhte sich die Viskosität der Mischung, und es entstand das alternierende Copolymer (6)^[9].



Die Struktur des Produktes (6) stimmt mit derjenigen von 2-Oxazolin-β-Propiolacton-Copolymeren überein. Acrylsäure wurde also in die gleiche Wiederholungseinheit umgewandelt, die sich bei der Ringöffnung von β-Propiolacton (5) bildet. Es wurde ein Reaktionsschema vorgeschlagen, das zum Zwitterion (7) führt; dabei ist ein nucleophiler Angriff von (4) an der Acrylsäure (25) und anschließende Protonenwanderung vorgesehen.

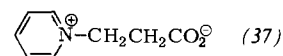


Aus einem äquimolaren Ansatz von 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin (34) und Acrylsäure (25) in Acetonitril bei 5°C wurde tatsächlich das Zwitterion (35) in fester, kristalliner Form isoliert^[19]. (35) ist sehr hygroskopisch, läßt sich aber in eine weniger hygroskopische Form überführen, die ein mol Kristallwasser enthält und bei 145–146°C schmilzt. Polymerisierte man (35) in Substanz bei 120°C, so bildete sich (36). Bei der alternierenden Copolymerisation von (34) mit (25) entsteht das gleiche Produkt. Diese Befunde stützen das Reaktionsschema mit intermediären Zwitterionen. – Die Copolymerisation von Acrylsäure mit cyclischen Phosphorverbindungen wird in Abschnitt 5 besprochen.

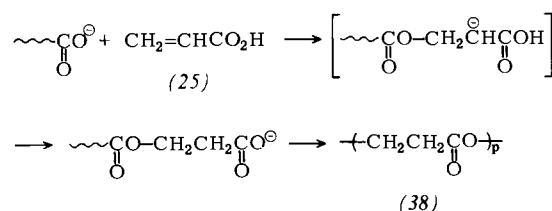


Das hier beobachtete Reaktionsmuster der Acrylsäure – Addition eines Nucleophils an die elektronenarme Doppelbindung und anschließende Protonenwanderung –, war vorher

nicht geläufig. Nach unseren Versuchen ist das Reaktionsmuster jedoch ziemlich allgemeingültig. So entsteht beispielsweise aus Pyridin und Acrylsäure das Zwitterion (37), das üblicherweise aus Pyridin und β-Propiolacton (5) hergestellt wird^[20].

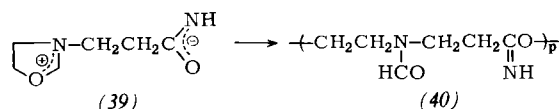
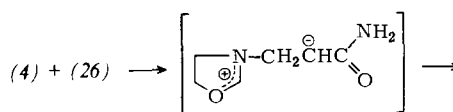


Noch interessanter ist die Polymerisation von Acrylsäure, bei der unter Wanderung eines Protons Poly-β-propiolacton (38) entsteht. Diese Reaktion wird durch Phosphan, Pyridin oder andere basische Katalysatoren gestartet, zu denen sogar Alkalimetallhydroxide zählen^[21]. Die Wachstumsreaktion besteht aus der sich wiederholenden Addition eines Carboxylat-Anions an die Doppelbindung des Monomers mit anschließender Wanderung eines Protons.



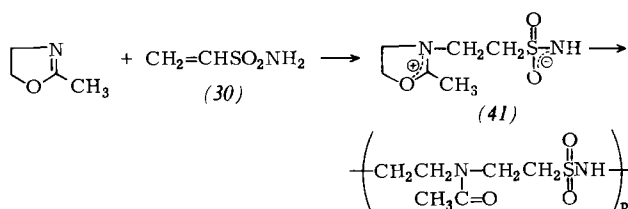
Das oben beschriebene Reaktionsmuster der Acrylsäure wird interessanterweise auch bei der Bildung von Poly-β-alanin aus Acrylamid (26) beobachtet^[22].

Copolymerisationen von Acrylamid (26) mit cyclischen Iminoethern verlaufen ähnlich^[10], also durch Addition des Iminoether-Monomers an die olefinische Doppelbindung von (26) und anschließende Protonenwanderung. So ist beispielsweise das Zwitterion (39) das entscheidende Zwischenprodukt bei der Copolymerisation von (26) mit (4)^[10].



Die anionische Gruppierung von (39) ist ambifunktionell, d.h. sie kann, je nach Art des Elektrophils, am Sauerstoff- oder am Stickstoffatom reagieren. Die Analyse des Copolymers hat gezeigt, daß in diesem Fall die Reaktion über den Sauerstoff abläuft. – Die Copolymerisation von Acrylamid mit cyclischen Phosphorverbindungen wird in Abschnitt 5.1 beschrieben.

In diesem Zusammenhang sei auch das Schema der Copolymerisation von Ethylensulfonamid (30) mit 2-Methyl-2-oxazolin angeführt^[12]. In diesem Fall reagiert die ambifunktionelle anionische Gruppe des Zwitterions über das Stickstoffatom.

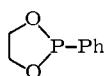


Die Reaktionen der anionischen Gruppen sowohl von (39) als auch von (41) (und den entsprechenden Makrozwitterionen) sind regiospezifisch, obwohl die Reaktionszentren sich stark unterscheiden. Das Verständnis dieser Regiospezifität erfordert weitere Untersuchungen.

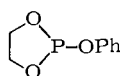
Copolymerisationen von β -Hydroxyalkylacrylaten wie (29) mit cyclischen Iminoethern verlaufen ähnlich. Auch hier wird durch nucleophile Addition des cyclischen Iminoethers an die CC-Doppelbindung zunächst das genetische Zwitterion gebildet; die Übertragung des Protons von der Hydroxygruppe zur jeweiligen Carbanionposition schließt sich an^[11].

5. Copolymerisation von cyclischen Phosphorverbindungen mit elektrophilen Monomeren

Die Umsetzung zweier cyclischer Phosphorverbindungen, 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholan (16) und 2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (42), mit mehreren M_E -Monomeren führte zu neuen Copolymerisationen. Hierbei wurden interessante Reaktionsmuster entdeckt, und zwar sowohl für die Polymerisation als auch für die Synthese von Phosphorverbindungen.



(16)

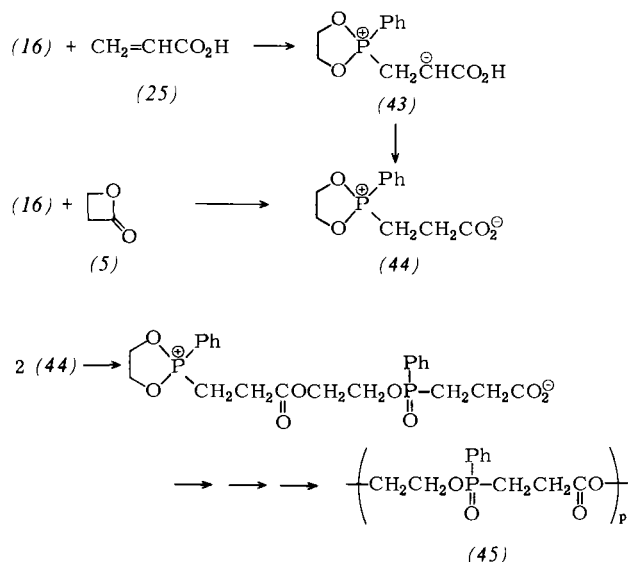


(42)

5.1. Copolymerisation des Dioxaphospholans (16) und verwandte Synthesereaktionen

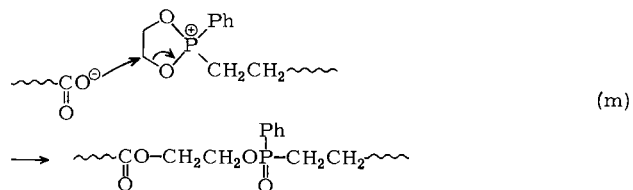
2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholan (16) ist mit den elektrophilen Monomeren (5)^[16], (23)^[17], (25)^[16], (26)^[16], (30)^[17], Acrylsäureestern^[23] und Vinylketonen^[23] sowie *o*- und *p*-Formylbenzoesäure^[24] copolymerisiert worden, wobei alternierende 1:1-Copolymere entstanden. Diese Reaktionen liefen ohne Katalysatorzugabe ab.

Die Copolymerisation von (16) mit β -Propiolacton (5) und mit Acrylsäure (25) lieferte das gleiche alternierende Copolymer (45)^[16]. Das Zwitterion (44) ist in beiden Fällen das entscheidende Zwischenprodukt.



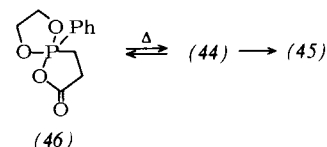
Bei der Reaktion mit (5) wird (44) unmittelbar durch Ringöffnung gebildet. Im Falle der Acrylsäure (25) entsteht

zunächst das carbanionische Zwitterion (43), das durch Wanderung eines Protons rasch in (44) übergeht. Ein analoges Reaktionsschema für die Acrylsäurekomponente ist bereits in Abschnitt 4 erwähnt worden. Die Reaktion zwischen Phosphoniumring und Carboxylat-Anion, die für das Wachstum der genetischen Zwitterionen und der Makrozwitterionen verantwortlich ist, läuft nach dem Schema der Arbuzov-Reaktion ab [Gl. (m)].



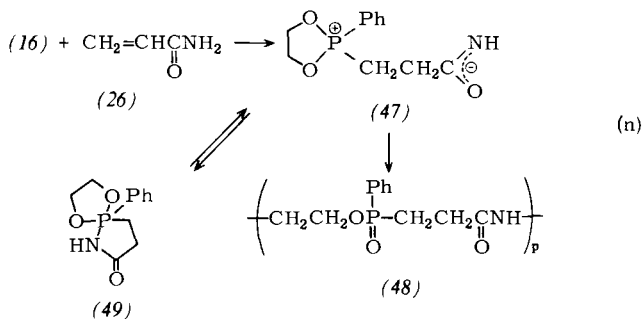
Es sei angemerkt, daß der Phosphor in (16) bei der Copolymerisation vom dreibindigen in den fünfbindigen Zustand übergeht.

Die oben angeführten Copolymerisationen gelingen nur bei 100°C oder höheren Temperaturen^[16]. Bei Raumtemperatur entsteht aus einer äquimolaren Mischung von (16) und (25) in Ether in fast quantitativer Ausbeute ein kristallines Material, Fp=80°C, mit der Struktur (46)^[25].



Es besteht Grund zur Annahme, daß (46) durch kovalente Bindung zwischen der Phosphonium- und der Carboxylatgruppe von (44) entsteht; die Reaktion ist wahrscheinlich reversibel. Eine Probe von (46) ergibt beim Erhitzen auf 150°C in DMF oder in Substanz das Copolymer (45)^[16]. Bei höheren Temperaturen wird die P—OC(O)-Bindung von (46) heterolytisch gespalten, wobei das Zwitterion (44) entsteht. Dadurch kommt die Polymerisation in Gang. Diese Reaktion ist also ein neuer Typ einer ringöffnenden Polymerisation: Sie wird thermisch initiiert und verläuft über Zwitterionen.

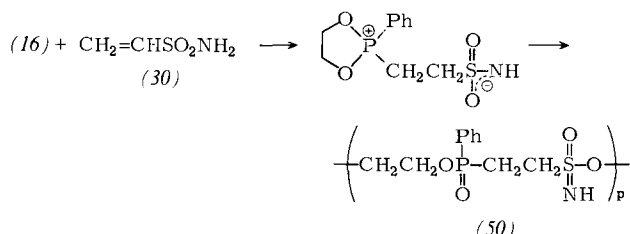
Eine ähnliche Copolymerisation von (16) wird mit Acrylamid (26) beobachtet [Gl. (n)]^[16]. Wie Verbindung (46) konnte Verbindung (49) (Fp=158°C, fünfbindiger Phosphor) bei



niedriger Temperatur, z. B. 50°C, isoliert und bei 120°C polymerisiert werden^[16]. Dies ist das zweite Beispiel einer „thermisch initiierten ringöffnenden Polymerisation über Zwitterion-Zwischenstufen“.





Die ambifunktionelle anionische Gruppe des Zwitterions (47) reagiert bei der Copolymerisation von (16) mit (26) ausschließlich am Stickstoff. Bei der Copolymerisation von (4) mit (26) (Abschnitt 4) findet die Reaktion dagegen am Sauerstoff statt.

Die Copolymerisation von (16) mit Ethylensulfonamid (30) ergibt das alternierende Copolymer (50). Hierbei reagiert das Sulfonamid-Anion über den Sauerstoff^[17].

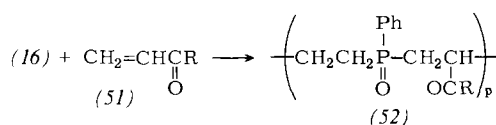


In Tabelle 2 sind die reaktiven Zentren zweier ambifunktionaler Anionen für die Umsetzung mit dem Oxoniumring aus cyclischen Iminoethern und dem Phosphoniumring angegeben. Die Regiospezifität der Reaktionen war in allen Fällen recht hoch. Diese Phänomene sind ein interessantes Problem für die zukünftige Forschung.

Tabelle 2. Reaktive Zentren bei der Umsetzung ambifunktionaler Anionen mit Kationen.

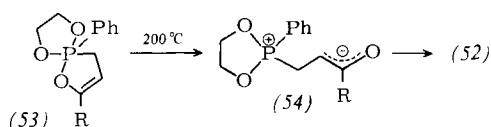
	Kation	
Anion		
	Sauerstoff	Stickstoff
	Stickstoff	Sauerstoff

Die alternierende Copolymerisation von (16) mit Methylacrylat (51a) und mit den Vinylketonen (51b) und (51c) lieferte bei 130°C alternierende Copolymere (52) mit niedrigen Molekulargewichten (700–1600)^[23].



(a), R = OMe; (b), R = Me; (c), R = Ph

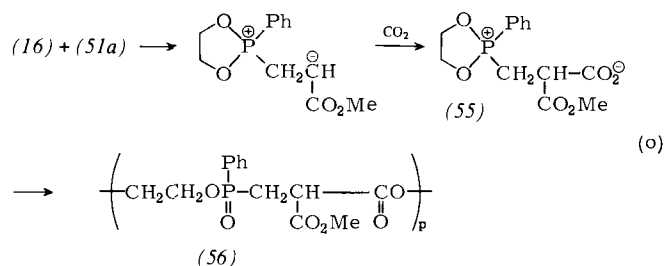
Bei Raumtemperatur oder 50°C wurden aus äquimolaren Ansätzen der Kombinationen (16)/(51a) und (16)/(51b) die Verbindungen (53a) bzw. (53b) mit fünfbindigem Phosphor isoliert^[23]. (53a) und (53b) ergeben bei Erhitzen auf 200°C in Substanz die Polymere (52a) bzw. (52b). Dies sind also zusätzliche Beispiele für eine „thermisch induzierte ringöffnende Copolymerisation“. Bei der alternierenden 1:1-Copolymerisation von (16) mit (51a) bis (51c) und bei der Homopolymerisation von (53a) und (53b) werden Zwitter-



(a), R = OMe; (b), R = Me

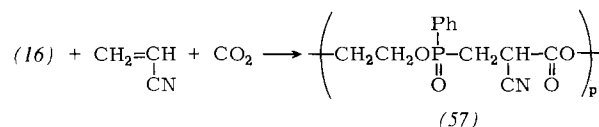
terionen (54) mit Enolat-Teilstruktur als Zwischenstufen angenommen.

Wurde die Copolymerisation von (16) mit (52a) unter CO₂ (Atmosphärendruck) durchgeführt, entstand ein alternierendes 1:1:1-Terpolymer (56)^[26]. Gleichung (o) erklärt diese

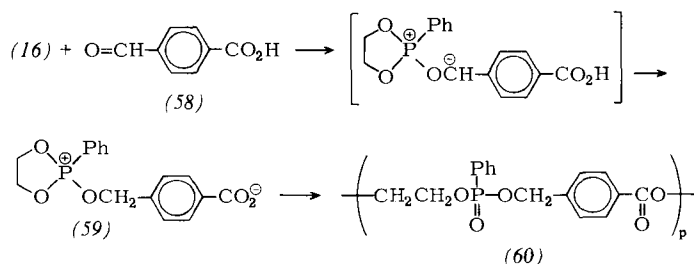


neuartige alternierende Terpolymerisation, bei der das Zwitterion (55) als entscheidendes Zwischenprodukt auftritt.

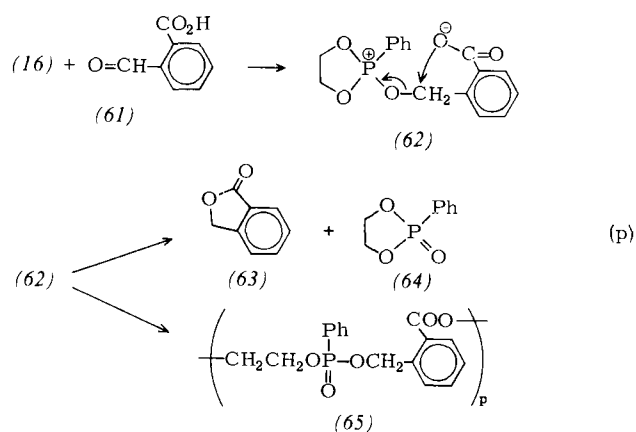
So außergewöhnlich wie die Bildung eines alternierenden 1:1:1-Terpolymeren ist der Einbau von CO₂ ohne Zuhilfenahme eines Katalysators. Eine Probe von (53a), in Acetonitril gelöst, ließ sich leicht mit CO₂ bei Raumtemperatur zum Produkt (56) copolymerisieren. Darüber hinaus bildete sich aus (16) und Acrylnitril unter CO₂-Atmosphäre ebenfalls ein alternierendes Terpolymer (57).



Eine weitere interessante Copolymerisation geht (16) mit *p*-Formylbenzoesäure (58) ein. Das hierbei entstehende Copolymer hatte die Struktur (60)^[24]. Die entscheidende Zwischenstufe ist das genetische Zwitterion (59); es entsteht durch Bindung des Phosphoratoms von (16) an den Formylsauerstoff von (58) und anschließende Wasserstoffübertragung.



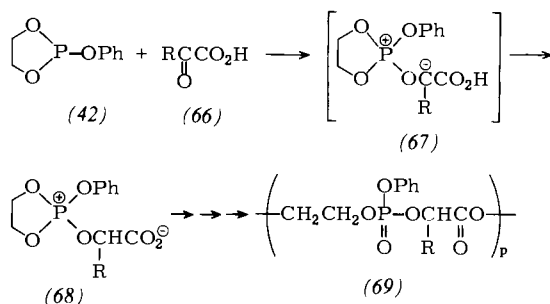
Bei der Reaktion von (16) mit *o*-Formylbenzoesäure (61) entstand jedoch das Lacton (63) als Hauptprodukt. Das lineare alternierende Copolymer (65) war nur ein Nebenprodukt.



Die Bildung des Lactons (63) wird der intramolekularen Cyclisierung des Zwitterions (62) zugeschrieben [in Formel (62) durch Pfeile angedeutet]. Das cyclische Phosphonat (64) konnte tatsächlich in der nach Gl. (p) erwarteten Menge isoliert werden. – Zwischen den Copolymerisationen von (16) mit (58) oder (61) einerseits und (42) mit α -Ketosäuren andererseits bestehen enge Beziehungen, die aus Abschnitt 5.2 hervorgehen.

5.2. Copolymerisation des Dioxaphospholans (42) mit α -Ketosäuren und verwandte Synthesereaktionen

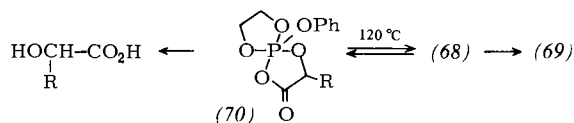
2-Phenoxy-1,3,2-dioxaphospholan (42), das sich nicht in Tabelle 1 einordnen läßt, zeigt ein interessantes Polymerisationsverhalten: Die Verbindung copolymerisiert oberhalb 120°C leicht mit α -Ketosäuren (66) ohne Zugabe eines Katalysators^[27].



(a), R = Me; (b), R = Ph

Es ist anzumerken, daß der im Monomer (42) dreibindige Phosphor in der Copolymerwiederholungseinheit fünfbändig vorliegt; entsprechend dieser Oxidation wird die α -Ketosäure (66) in reduzierter Form als α -Hydroxysäure im Copolymer (69) eingebaut. Darüber hinaus wurde hier zum erstenmal eine α -Ketosäure unter Öffnung der Carbonyldoppelbindung polymerisiert.

Bei niedrigeren Temperaturen, z. B. –20°C in Diethylether, konnten die Pentaoxyphosphorane (70a) und (70b) (Fp = 87 bzw. 60–62°C) isoliert werden^[28]. Beim Erhitzen von (70a) in Substanz auf 120°C entstand das Polymer (69a)^[27]. Auch dies ist wieder ein Beispiel für die „thermisch induzierte ringöffnende Polymerisation über Zwitterionen“. Hierbei wird eine reversible Umwandlung von (70) und (68) angenommen.

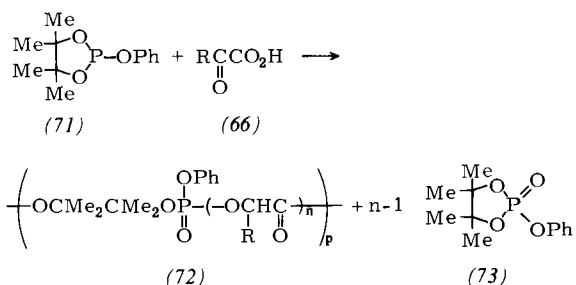


(a), R = Me; (b), R = Ph

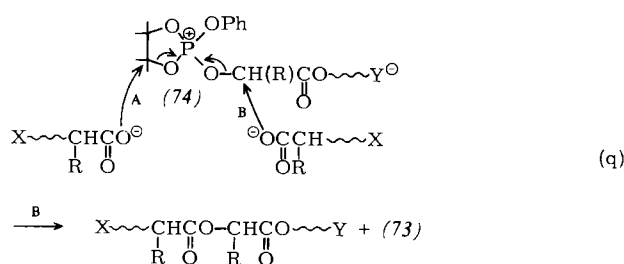
Die Synthese von Pentaoxyphosphoranen (70) ist nicht nur vom Standpunkt der Polymerchemie, sondern auch aus der Sicht der Phosphorchemie sehr wichtig. (70) läßt sich leicht zur α -Hydroxysäure hydrolysieren. Es handelt sich hier also um eine neue, sehr milde Methode für die Reduktion von α -Keto- zu α -Hydroxysäuren. Für präparative Zwecke ist es nicht notwendig, (70) zu isolieren^[29]. Ferner kann (70) als gemischtes Anhydrid angesehen werden und fällt als solches in die Kategorie der „energiereichen“ Verbindungen, die bei biologischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielen. Umsetzungen von (70) mit nucleophilen und elektrophilen

len Reagentien führten zu mehreren neuen Synthesen^[30]. Darüber hinaus kann (70) leicht bei Raumtemperatur und unter anionischer Katalyse homopolymerisiert werden^[31].

Wird ein vollständig substituiertes cyclisches Phosphit, z. B. (71), mit α -Ketosäuren umgesetzt, so resultiert ein Copolymer (72), das als Hauptbestandteil die α -Hydroxysäureester-Einheit enthält^[32].

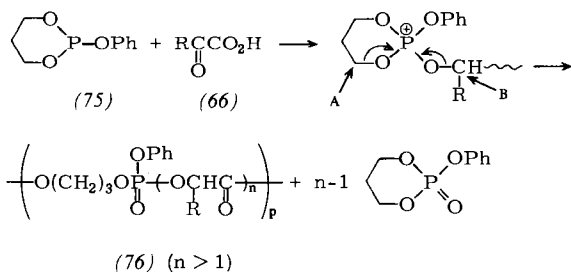


Dieses Ergebnis läßt sich anhand von Gl. (q) erklären. Das Carboxylat-Anion greift hauptsächlich dasjenige C-Atom des Zwitterions (74) an, das außerhalb des Phosphoniumringes liegt (Reaktionsfolge B), denn der Angriff an den C-Atomen des Ringes (Reaktionsfolge A) wird durch die Methylgruppen stark behindert.



Die Polymerisation nach B ist das erste Beispiel eines neuen Typs, der als „Reduzierende Polymerisation von α -Ketosäuren“ bezeichnet werden könnte.

Bei der Copolymerisation von sechsgliedrigen cyclischen Phosphiten (75) mit α -Ketosäuren (66) tritt die Wachstumsreaktion nach B [siehe Gl. (q)] als Konkurrenzreaktion auf. Die so entstehenden Copolymere (76) enthalten überschüssige α -Hydroxysäureester-Einheiten^[33].



Da der sechsgliedrige Phosphoniumring sich nicht leicht öffnen läßt, kann die Wachstumsreaktion nach Typ B nicht unterdrückt werden.

6. Verwandte Copolymerisationen

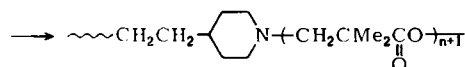
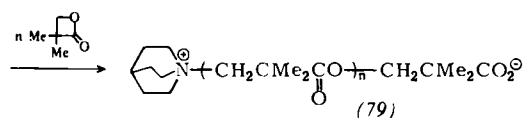
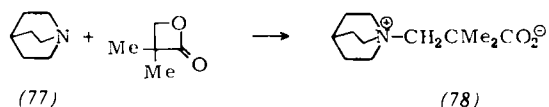
In diesem Zusammenhang sei zunächst die spontane Copolymerisation zweier Arten von Vinylmonomeren angeführt. Beispiele für spontan copolymerisierende Monomere mit Elek-

tronenacceptor- und Elektronendonoreigenschaften sind die Kombinationen Vinylidencyanid/Vinylisobutyl-ether und -butoxyethyl-ether^[34], 2,4,6-Trinitrostyrol/4-Vinylpyridin^[35] und Acrylnitril/Vinyl-isobutyl-ether^[36]. Man nahm an, daß diese Copolymerisationen über Radikale verlaufen und Charge-Transfer-Komplexe aus den beiden Arten von Monomeren beteiligt sind.

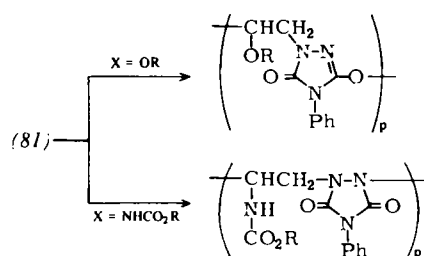
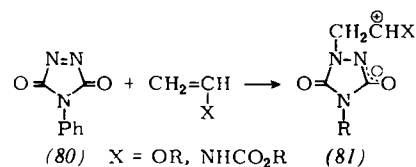
Außerdem berichteten Hayashi et al.^[37] kürzlich über die spontane Copolymerisation von Nitroethylen und Vinylisobutyl-ether, wobei drei grundlegende Reaktionen abliefen:

1. Cycloaddition zwischen zwei Monomeren,
2. durch dieses Cycloaddukt initiierte anionische Polymerisation von Nitroethylen und
3. ringöffnende Polymerisation des Cycloaddukts.

Vor Abschluß unserer Untersuchungen der spontanen Copolymerisation mit Zwitterion-Zwischenstufen wurde über mehrere Copolymerisationen berichtet, die in enger Beziehung zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Konzept stehen. Wilson und Beaman^[38] berichteten über die Polymerisation von Pivalolacton, initiiert durch cyclische Amine wie Chinuclidin (77), *N*-substituierte Aziridine und *N*-Methylazetidin. Hierbei beobachteten die Autoren, daß mehr als ein Molekül des als Initiator verwendeten cyclischenamins in ein Polymermolekül eingebaut wird. Diese Befunde wurden damit erklärt, daß das cyclische Amin an der Copolymerisation teilnimmt. Für (77) wurden beispielsweise die Zwitterionen (78) und (79) postuliert.



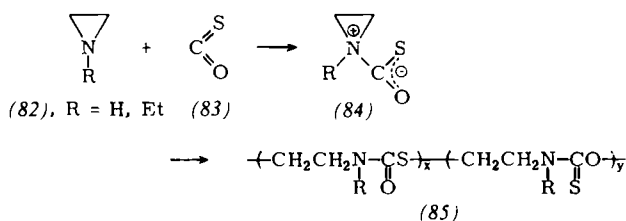
Butler et al.^[39-41] haben die alternierende Copolymerisation von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (80) mit Vinylthern und mit Vinylcarbamaten beschrieben. Als entscheidende



Zwischenstufen beim Aufbau dieser Polymere sollen Zwitterionen des Typs (81) auftreten.

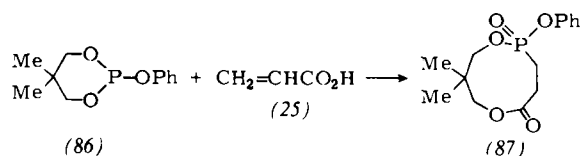
Der anionische Teil des Zwitterions (81) ist ambifunktionell. Welches der beiden Zentren reagiert, hängt von der Art des elektrophilen Monomers ab (vgl. auch Tabelle 2).

Von Interesse ist auch die spontan verlaufende alternierende Copolymerisation zwischen Aziridinen (82) und Carbonylsulfid (83)^[42]. Ein Zwitterion der Struktur (84) kann als entscheidende Zwischenstufe angenommen werden. Das anioni-

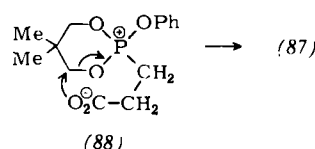


sche Zentrum von (84) ist ambifunktionell; es bilden sich COS-Wiederholungseinheiten mit zwei isomeren Strukturen.

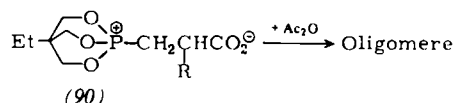
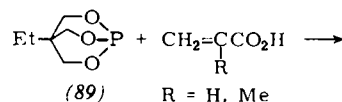
Auch die Reaktion von 5,5-Dimethyl-2-phenoxy-1,3,2-dioxaphosphorinan (86) mit Acrylsäure zum neungliedrigen cyclischen Phosphonat (87) sei hier erwähnt^[43], da diese Reaktion Beziehungen zur Copolymerisation der cyclischen Phos-



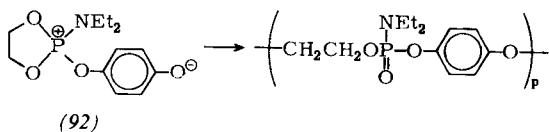
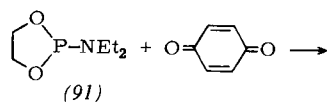
phorverbindungen (16), (42) und (75) mit elektrophilen Monomeren aufweist. Die Bildung von (87) kann als intramolekulare Reaktion eines Zwitterions der Struktur (88) erklärt werden.



In zwei Patentschriften wird die spontane Copolymerisation von cyclischen Verbindungen mit dreibändigem Phosphor im Ring beschrieben. Die eine Patentschrift^[44] behandelt die Herstellung von Cooligomeren durch Reaktion von bicyclischen Phosphiten (89) mit Acryl- oder Methacrylsäure in Gegenwart von Acetanhydrid. Dabei wird u. a. das intermediäre Auftreten des Zwitterions (90) postuliert. Die Produkte werden als Flammenschutzmittel vorgeschlagen.



Die andere Patentschrift^[45] beschreibt die alternierende Copolymerisation der cyclischen Phosphorverbindung (91) mit *p*-Benzochinon. Diese Copolymerisation läßt sich gut durch das intermediäre Auftreten des Zwitterions (92) erklären.



7. Schlußbetrachtung

In diesem Aufsatz wurde ein neues Konzept für die spontane Copolymerisation beschrieben, auf dessen Basis eine Reihe neuer Copolymerisationsreaktionen entdeckt wurde. Dieses neue Konzept erwies sich auch für organisch-chemische Synthesereaktionen als sehr brauchbar. Von Bedeutung für die Weiterentwicklung des Gebietes ist jetzt das Auffinden neuer Monomere vom M_N - und M_E -Typ. Es ist zu hoffen, daß sich auf der Grundlage dieses neuen Konzepts der Copolymerisation besondere Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

Eingegangen am 30. November 1976 [A 189]

Übersetzt von Dr. V. Rossbach und Dipl.-Chem. F. P. Schmitz, Aachen

- [1] Übersichtsaufsätze: a) T. Saegusa, Chem. Technol. 5, 295 (1975); b) T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, H. Ikeda, J. Macromol. Sci., Chem. A-9, 641 (1975); c) T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Pure Appl. Chem. 48, 307 (1976).
- [2] T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Macromolecules 5, 354 (1972).
- [3] T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Polym. J. 3, 35 (1972).
- [4] T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Macromolecules 6, 315 (1973).
- [5] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules 7, 1 (1974).
- [6] Y. Yamashita, Y. Ishikawa, T. Tsuda, Kogyo Kagaku Zasshi 66, 104 (1963).
- [7] T. Saegusa, Y. Kimura, S. Kobayashi, Vortrag beim 23. Jahrestreffen der Soc. Polymer Sci., Japan, April 1973.
- [8] T. Saegusa, H. Ikeda, S. Hirayanagi, Y. Kimura, S. Kobayashi, Macromolecules 8, 259 (1975).
- [9] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules 7, 139 (1974).
- [10] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules 8, 374 (1975).
- [11] T. Saegusa, Y. Kimura, S. Kobayashi, Vortrag beim 25. Jahrestreffen der Soc. Polymer Sci., Japan 1975; Macromolecules 10, 239 (1977).
- [12] T. Saegusa, S. Kobayashi, J. Furukawa, Macromolecules 9, 728 (1976).
- [13] T. Saegusa, Y. Kimura, S. Kobayashi, Vortrag beim 23. Jahrestreffen der Soc. Polymer Sci., Japan 1973; Macromolecules 10, 236 (1977).
- [14] T. Saegusa, Y. Kimura, K. Sano, S. Kobayashi, Macromolecules 7, 546 (1974).
- [15] T. Saegusa, Y. Kimura, S. Sawada, S. Kobayashi, Macromolecules 7, 956 (1974).
- [16] T. Saegusa, Y. Kimura, N. Ishikawa, S. Kobayashi, Macromolecules 9, 724 (1976).
- [17] T. Saegusa, S. Kobayashi, J. Furukawa, Macromolecules 10, 73 (1977).
- [18] T. Saegusa, S. Kobayashi, J. Furukawa, Macromolecules 8, 703 (1975).
- [19] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules 10, 236 (1977).
- [20] T. Saegusa, Y. Kimura, S. Kobayashi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules 7, 256 (1974).
- [22] D. S. Breslow, G. E. Hule, A. S. Mallach, J. Am. Chem. Soc. 79, 3760 (1957).
- [23] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules 10, 64 (1977).
- [24] T. Saegusa, T. Yokoyama, Y. Kimura, S. Kobayashi, Vortrag beim 26. Jahrestreffen der Soc. Polymer Sci., Japan, Mai 1976.
- [25] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 443.
- [26] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules 10, 68 (1977).
- [27] T. Saegusa, T. Yokoyama, Y. Kimura, S. Kobayashi, Vortrag beim 26. Jahrestreffen der Soc. Polymer Sci., Japan, Mai 1976 in Tokio; Macromolecules, im Druck.
- [28] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, T. Yokoyama, J. Am. Chem. Soc. 98, 7843 (1976).
- [29] T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, T. Yokoyama, noch unveröffentlicht.
- [30] T. Saegusa, T. Hashimoto, S. Kobayashi, noch unveröffentlicht.
- [31] T. Saegusa, T. Yokoyama, noch unveröffentlicht.
- [32] T. Saegusa, T. Yokoyama, K. Kawabe, noch unveröffentlicht.
- [33] T. Saegusa, T. Yokoyama, Y. Kimura, S. Kobayashi, Vortrag beim 25. Polymer-Symposium der Soc. Polymer Sci., Japan, Oktober 1976 in Nagoya.
- [34] F. F. Miller, H. Gilbert, Can. Pat. 569262 (1959), B. F. Goodrich Co.; H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, E. J. Carlson, V. L. Folt, H. Heller, F. D. Stewart, R. F. Schmidt, H. L. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. 78, 1669 (1956).
- [35] N. C. Yang, Y. Gaoni, J. Am. Chem. Soc. 86, 5023 (1964).
- [36] S. Tazuke, S. Okamura, J. Polym. Sci. A-1, 7, 715 (1969).
- [37] N. Kushibiki, M. Irie, K. Hayashi, J. Polym. Sci. A-1, 13, 77 (1975).
- [38] D. R. Wilson, R. G. Beaman, J. Polym. Sci. A-1, 8, 216 (1970).
- [39] G. B. Butler, L. J. Guilbault, S. R. Turner, J. Polym. Sci. B, 9, 115 (1971).
- [40] L. J. Guilbault, S. R. Turner, G. B. Butler, J. Polym. Sci. B, 10, 1 (1972).
- [41] K. B. Wagener, G. B. Butler, J. Org. Chem. 38, 3070 (1973).
- [42] H. Yokota, M. Kondo, J. Polym. Sci. A-1, 9, 13 (1971).
- [43] J. S. Clovis, F. R. Sullivan, Tetrahedron Lett. 1971, 2263.
- [44] J. S. Clovis, F. R. Sullivan, US-Pat. 3755270 (1973), Rohm and Haas; Chem. Abstr. 80, 27846 (1974).
- [45] H. Kobayashi, H. Ohama, Y. Kodaira, Jap. Pat. 71-02352 (1971), Asahi Chem. Ind.; Chem. Abstr. 74, 14269 (1971).