

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Vorgelegt von:
Dipl.-Chem. Patrick Müller
aus Marienberg

Tag der mündlichen Prüfung:
25. 06. 2013

Mehrfunktionelle phosphorhaltige Flammschutzmittel für Epoxidharze

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

„Die Knechte des Königs, die die drei Männer in den Ofen geworfen hatten, hörten inzwischen nicht auf, den Ofen mit Harz und Werg, Pech und Reisig zu heizen. So schlugen die Flammen bis zu neunundvierzig Ellen hoch aus dem Ofen hinaus. Sie griffen um sich und verbrannten jeden Chaldäer, den sie im Umkreis des Ofens erfassen konnten. Aber der Engel des Herrn war zusammen mit Asarja und seinen Gefährten in den Ofen hinabgestiegen. Er trieb die Flammen des Feuers aus dem Ofen hinaus und machte das Innere des Ofens so, als wehte ein taufrischer Wind. Das Feuer berührte sie gar nicht; es tat ihnen nichts zuleide und belästigte sie nicht.“

Die Bibel (Einheitsübersetzung); Daniel 3, 46-50.

für Tina

Inhalt

I.	DANKSAGUNG	VII
II.	KURZZUSAMMENFASSUNG	X
III.	ABSTRACT	XI
IV.	WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE	XII
V.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XIII
1.	EINLEITUNG	1
1.1.	ÜBERBLICK	1
1.2.	AUFGABENSTELLUNG	4
2.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1.	EPOXIDHARZE	5
2.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	5
2.1.2.	Verarbeitungsmethoden und Anwendungsgebiete	8
2.1.3.	Ausgewählte Epoxidharzsysteme	10
2.2.	BRANDVERHALTEN VON POLYMEREN.....	12
2.3.	FLAMMSCHUTZMITTEL FÜR KUNSTSTOFFE	14
2.3.1.	Wirkungsmechanismen von Flammenschutzmitteln	14
2.3.2.	Arten von Flammenschutzmitteln	16
2.3.3.	Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet phosphorbasierter Flammenschutzmittel	19
2.4.	UNTERSUCHUNG DES BRANDVERHALTENS UND DER MATERIALEIGENSCHAFTEN	23
2.4.1.	UL 94-V Test.....	23
2.4.2.	LOI und Cone-Kalorimetrie.....	25
2.4.3.	TGA.....	26
2.4.4.	DSC.....	27
2.5.	PHOSPHORHALTIGE CHINONDERIVATE	28
3.	ERGEBNISSE	29
3.1.	NEUE FLAMMSCHUTZADDITIVE MIT STERNFÖRMIGER GRUNDSTRUKTUR	29
3.1.1.	Synthese durch Phospha-Michael-Addition.....	29
3.1.2.	Synthese durch nucleophile Substitution	33
3.1.3.	Weitere Synthesemethoden	36
3.1.4.	Flammschutzuntersuchung und T _g -Bestimmung der Epoxidharzpolymere.....	38
3.1.5.	Thermogravimetrische Untersuchung der Epoxidharzpolymere	46
3.1.6.	Zusammenfassung.....	52
3.2.	NEUE POLYMERE FLAMMSCHUTZADDITIVE	54
3.2.1.	Synthese phosphorhaltiger Polyether	54

3.2.2.	Synthese phosphorhaltiger Polyacrylate	60
3.2.3.	Synthese phosphorhaltiger Novolake.....	62
3.2.4.	Flammschutzuntersuchung und T _g -Bestimmung der Epoxidharzpolymere.....	65
3.2.5.	Thermogravimetrische Untersuchung der Epoxidharzpolymere	68
3.2.6.	Zusammenfassung.....	69
3.3.	NEUE MONOMERE FÜR INHÄRENT FLAMMGESCHÜTZTE POLYMERE	71
3.3.1.	Synthese diphosphorylierter Pentaerythritolderivate	71
3.3.2.	Synthese phosphorhaltiger Chinonderivate	73
3.3.3.	Zusammenfassung.....	85
4.	ZUSAMMENFASSUNG	86
5.	EXPERIMENTELLER TEIL	89
5.1.	MATERIALIEN UND REAGENZIEN	89
5.2.	ANALYSEMETHODEN	90
5.2.1.	Schmelz- und Zersetzungspunkte	90
5.2.2.	TGA.....	90
5.2.3.	DSC.....	90
5.2.4.	NMR.....	90
5.2.5.	IR	91
5.2.6.	HRMS	91
5.2.7.	Elementaranalyse	91
5.2.8.	SEC	91
5.2.9.	Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse	92
5.2.10.	UL 94-V Tests	92
5.3.	HÄRTUNG DER EPOXIDHARZSYSTEME	93
5.4.	SYNTHESEN.....	94
5.4.1.	Vorstufen.....	94
5.4.2.	Neue Flammschutzadditive mit sternförmiger Grundstruktur	101
5.4.3.	Neue polymere Flammschutzadditive	115
5.4.4.	Neue Monomere für inhärent flammgeschützte Polymere	126
6.	KRISTALLOGRAFISCHE DATEN	147
7.	LITERATURVERZEICHNIS	168

I. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2009 bis November 2012 am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), konkret am Institut für Technische Chemie, Bereich chemisch-physikalische Verfahren (ITC-CPV).¹ Mein Dank gilt darum zu allererst dem KIT für die Bereitstellung seiner Räumlichkeiten und Ressourcen.

Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung, die im Rahmen eines gemeinsamen Projektes mit der Universität Bayreuth (Abteilung Polymer Engineering) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) erteilt wurde.² An dieser Stelle bedanke ich mich ausdrücklich bei den Arbeitskreisen von Prof. Dr. Volker Altstädt sowie Dr. habil. Bernhard Schartel, insbesondere bei Johannes Krämer und Dr. Birgit Perret für die sehr gute Zusammenarbeit und die positive Atmosphäre während der zahlreichen Projekttreffen. In diesem Zusammenhang gebührt mein Dank auch in hohem Maße Dr. Sebastian Wagner für seine wertvollen Vorarbeiten auf dem Gebiet der sternförmigen Flammenschutzadditive, die im Zuge des genannten Projektes zur Basis für einen Teil dieser Arbeit wurden.

Meinen Kollegen bzw. den Mitarbeitern des Instituts danke ich vielmals für die umfangreiche technische, logistische, fachliche und moralische Unterstützung im gesamten Zeitraum meiner Arbeit am KIT sowie darüber hinaus.

Mein Dank gilt Frau Sigrid Silbernagel-Donath und in besonderem Maße Frau Rebecca Lauber für ihre tatkräftige Hilfe bei der Präparation und Flammenschutzprüfung zahlreicher Probenkörper sowie der Reproduktion einiger Synthesen. Des Weiteren danke ich Frau Rebecca Lauber sowie auch Herrn Christoph Schulten für die Aufnahme etlicher IR-Spektren sowie die Bestimmung mehrerer Schmelzpunkte.

Frau Marion Lenzner gilt mein Dank für die Durchführung aller TGA- und DSC-Untersuchungen für diese Arbeit sowie für die zuverlässige Abwicklung der Bestellung von Chemikalien und anderen Gütern. Des Weiteren danke ich ihr für wertvolle Gespräche und Ratschläge, auch nichtfachlicher Natur.

¹ Dem späteren Institut für Katalyse-Forschung und -Technologie (IKFT), Umstrukturierung zum 01.01.2011.

² Siehe Abschnitt IV.

Bei Frau Ilona Schmelcher und Frau Christiane Altesleben bedanke ich mich für die Betreuung und Durchführung der Elementaranalytik.

Herrn Gilbert Zwick danke ich für die Beratung in MS-Fragen und die Aufnahme aller EI-TOF Spektren in dieser Arbeit; außerdem auch für die unverzichtbare Wartung unserer Vakuumpumpen. Dank ebenso an Frau Iris Mitsch für die Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren am MSOCI Heidelberg.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Olaf Walter und in ganz besonderem Maße bei Dr. Olaf Fuhr für die Durchführung der Röntgen-Einkristall-Strukturanalysen.

Mein Dank gilt Herrn Nicola Gramegna und dem Team der Glasbläserei für die Herstellung etlicher sondergefertigte Kolben und Vollglasrührer. Dank ebenso an Herrn Egbert Kehrwecker und seine Mitarbeiter von der mechanischen Werkstatt für die Maßanfertigung verschiedener kleinerer und größerer Metallteile, die für diese Arbeit benötigt wurden.

Ich bedanke mich bei Dr. Thomas Zevaco für die technische Betreuung der NMR-Geräte, bei Herrn Holger Kahrau und Herrn Roland Fritz für die Unterstützung in allen EDV-bezogenen Angelegenheiten, bei Frau Maike Schröder für die Englischkorrektur mehrere Manuskripte sowie bei Dr. Ulrich Arnold, Frau Pia Griesheimer, Herrn Wilhelm Habicht, Herrn Volker Meinzer, Herrn Bernd Powietzka, Herrn Gerd-Hans Ullrich und Herrn Carsten Weiss für verschiedene weitere Dinge.

Dank auch an Frau Erika Scharfe und ihren Mitarbeiterinnen vom Reinigungspersonal, insbesondere Frau Elvira Stolzenberger, für die regelmäßige und zuverlässige Säuberung unserer Räumlichkeiten.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei all meinen jetzigen und ehemaligen Büro- und Laborpartnern, bzw. bei der gesamten Arbeitsgruppe für die sehr gute Arbeitsatmosphäre, die produktive Zusammenarbeit und die zahlreichen gemeinsamen Unternehmungen in der Freizeit. Neben den bereits genannten Personen geht mein herzlicher Dank darum auch an (in alphabetischer Reihenfolge): Michael Adolph, Ruaa Ahmad, Philipp Becker, Chiara Boscagli, Dr. Muriel Chesnau-Rakotomalala, Diana Deutsch, Monica Fuchs, Dr. Loubna Gharnati, Christian Heinzmann, Julia Hoffmann, Jan Jung-König, Christoph Klinkowski, Yessica Kölmel, Alan Kurtz, Herbert Lam, Ludger Lautenschütz, Stefanie Schmid, Dr. Johannes Schröder, Dr. Jochen Wagner, Lin Zang, uvm.

Besonderer Dank:

Meinen ganz besonderen Dank widme ich Dr. Michael Ciesielski und Dr. Yana Bykov für zahllose wertvolle Gespräche und ihre unschätzbare Unterstützung sowohl fachlicher als auch nichtfachlicher Art. Im Speziellen danke ich Michael für seine Hilfe bei der Optimierung der Polymerisationsverfahren und für die Vermittlung von Know-how auf dem Gebiet anspruchsvoller Synthesaufgaben, sowie für lehrreiche Lektionen in Sachen innovativer Problemlösungsstrategien und Improvisationsvermögen. Bei Yana bedanke ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Erschließung der neuen Chinonderivate, für zahlreiche wertvolle Ratschläge sowie für etliche Mitfahrgelegenheiten.

Mein größter Dank gilt jedoch meinem Doktorvater und Mentor Prof. Dr. Manfred Döring. Für die Ermöglichung dieser Arbeit, die persönliche Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen danke ich ihm tausendfach.

II. Kurzzusammenfassung

Neue multifunktionelle phosphorhaltige Flammschutzmittel wurden nach drei unterschiedlichen Konzepten erschlossen und in verschiedenen Epoxidharzsystemen untersucht.

Gegenstand des ersten Konzeptes ist die Generierung drei- und vierfunktioneller Additive von sternförmiger Geometrie, welche sich als vorteilhaft für die Glasübergangstemperatur der zu beladenden Polymere erwiesen hat. Aus 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THIC) und Pentaerythritol wurden nach verschiedenen Synthesemethoden multifunktionelle Derivate des 6H-Dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxids (DOPO), Diphenylphosphinoxids (DPhPO) und 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxids (DDPO) synthetisiert. Aufbauend auf vorangehenden Arbeiten der Gruppe Döring wurde ein breites Portfolio phosphorhaltiger Additive mit unterschiedlicher chemischer Umgebung am P-Atom dargestellt und in drei verschiedenen Epoxidharzsystemen (RTM6, DGEBA/DMDC und DEN438/DICY/Fenuron) eingearbeitet. Die resultierenden Materialien wurden einer Flammschutzprüfung nach der UL 94-V Methode (Underwriter Laboratories 94-Vertikal Brenntest) sowie DSC- und TGA-Untersuchung unterzogen.

Zum Zweiten wurden verschiedenartige phosphorhaltige Additive entwickelt, die selbst Oligomere bzw. Polymere darstellen. Auf Grundlage von DOPO und THIC wurden lineare, verzweigte und vernetzte P-haltige Polyether hergestellt und deren Synthese im vergrößerten Maßstab optimiert. Phosphorhaltige Duromere wurden aus verschiedenen multifunktionellen Acrylaten und [P]-H-Verbindungen erschlossen und des Weiteren mit DOPO funktionalisierte Phenol-Novolake nach verschiedenen Methoden synthetisiert. Alle Typen der polymeren Additive wurden in den oben genannten Epoxidharzsystemen untersucht.

Das dritte Konzept beinhaltet die Synthese von phosphorhaltigen Diolen als Comonomere für inhärent flammgeschützte Epoxidharze und andere Polymere. Neben phosphorhaltig disubstituiertem Pentaerythritol wurde eine neue Methode zur Synthese von di-, tri- und tetraphosphorylierten p-Hydrochinonderivaten entwickelt, die im Gegensatz zu den bisher bekannten Methoden nicht auf identische Phosphorgruppen beschränkt ist. Darauf basierend wurde eine breite Auswahl an neuen Chinonverbindungen erschlossen und charakterisiert.

III. Abstract

Novel oligofunctional phosphorus-containing flame retardants were developed using three different methods and investigated in different epoxy resin systems.

First, star-shaped additives (having a positive influence on the glass transition temperature of the polymer) were generated from 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate (THIC) and pentaerythritol. Tri- and tetrafunctional derivatives of 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine-6-oxide (DOPO), diphenylphosphine oxide (DPhPO) and 5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinane-2-oxide (DDPO) were synthesized by different methods, including scale-up. Enclosing previous works of the Döring group, a large variety of phosphorus-containing additives with different chemical environments of the phosphorus atom were generated and incorporated into three different epoxy resin systems (RTM6, DEGBA/DMDC and DEN438/DICY/Fenuron). The resulting materials were investigated via UL 94-V (Underwriter Laboratories 94 vertical burning test), DSC and TGA.

Second, different phosphorus-containing additives of oligomeric or polymeric structure were developed. Linear, hyperbranched, and cross-linked P-containing polyethers based on DOPO and THIC were synthesized and the procedure was optimized in scale-up. In addition, phosphorus-containing duromers were generated from various oligofunctional acrylates and [P]-H-compounds. Furthermore, DOPO-carrying novolaks were synthesized by different methods. All types of polymeric additives were investigated in the aforementioned epoxy resin systems.

Third, phosphorus-containing diols were generated as comonomers for inherent flame retardant polymers. Apart from pentaerythritol carrying two P-containing substituents, di-, tri- and tetraphosphorylated p-hydroquinone derivatives were synthesized by means of a newly developed method. Contrary to existing methods, the procedure is not limited to identical phosphorus units. A large variety of new quinone derivatives were synthesized and fully characterized.

IV. Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen:

P. Müller, Y. Bykov, O. Walter, M. Döring: “New Phosphorus-containing Quinone Derivatives”; Heteroatom Chem. **2012**, 23(4), 383-394.

P. Müller, O. Fuhr, M. Döring; “New Phosphorus-containing Quinone Derivatives II – Tri- and Tetraphosphorylated Quinone Derivatives”; Heteroatom Chem., im Druck.

P. Müller, Y. Bykov, M. Döring: “New Star-shaped Phosphorus-containing Flame Retardants Based on Acrylates for Epoxy Resins”; Polym. Adv. Technol., im Druck.

Konferenzbeiträge:

P. Müller, M. Ciesielski, Y. Bykov, M. Döring, J. Krämer, Altstädt, B. Perret, B. Schartel: „Phosphorous containing flame retardant additives via Michael-Addition to acrylates“; Poster, präsentiert im Rahmen des 12. European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM) in Alessandria, Italien, 26.-30. Juni **2011**.

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen des DFG-Projektes „Neue phosphorhaltige Flammenschutzmittel für schnell härtende, flammgeschützte und elastizitätsmodifizierte Epoxidharzsysteme für Injektionstechnologien“ (DFG SCHA 730/10-1, DFG DO 453/6-1, DFG AL 474/14-1), welches im Zuge dieser Arbeit erfolgreich abgeschlossen wurde.

V. Abkürzungsverzeichnis

[P]-	phosphorhaltiger Rest (mit direkter P-Bindung)
°C	Grad Celsius
Å	Ångström (10^{-10} Meter)
Abb.	Abbildung
aliph.	aliphatisch
äqu.	äquatorial
arom.	aromatisch
ATH	Aluminiumtrihydroxid
ax.	axial
BASIL	Biphasic acid scavenging via ionic liquids (Zweiphasiges Abfangen von Säuren mittels ionischer Flüssigkeiten)
BQ	p-Benzochinon
bzgl.	bezüglich
CAS	Chemical Abstracts Service
CCA	α -Cyano-4-hydroxymzimtsäure (CAS-Nr. 28166-41-8)
cm	Zentimeter
d	Dublett
Δ	Abweichung; Erhitzen
δ	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan
DCTB	trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (CAS-Nr. 300364-84-5)
DDPAc-	3-(5,5-Dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)propanoat (Rest)
DDP-Cl	2-Chloro-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (CAS-Nr. 2428-06-0)
DDPO	5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid (CAS-Nr. 4090-60-2)

DDPO-Cl	2-Chloro-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-oxid (CAS-Nr. 4090-55-5)
DEPAL	Diethylaluminiumphosphinat
DGEBA	Bisphenol A Diglycidylether (CAS-Nr. 1675-54-3)
DICY	Dicyandiamid (CAS-Nr. 461-58-5)
DMDC	4,4'-Methylenebis(2-methylcyclohexylamin) (CAS-Nr. 6864-87-5)
DMP	Dimethylphosphit
DMPAc-	3-(Dimethoxyphosphoryl)propanoat (Rest)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOPAc-	3-(6-Oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoat (Rest)
DOP-Cl	6-Chloro-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin (CAS-Nr. 22749-43-5)
DOPO	6H-Dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid (CAS-Nr. 35948-25-5)
DOPO-Cl	6-Chloro-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid (CAS-Nr. 32186-92-8)
DPhPAc-	3-(Diphenylphosphoryl)propanoat (Rest)
DPhPO	Diphenylphosphinoxid
DPPA	Dipentaerythritol-pentaacrylat (CAS-Nr. 60506-81-2)
DPPO	2,8-Dimethyl-10H-phenoxaphosphinin-10-oxid (CAS-Nr. 21990-64-7)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EI	Electron Impact (Eletronenstoß)-Ionisation
engl.	englisch
eq.	Äquivalente
Et-	Ethyl-(Rest)
exc.	Überschuss
FSM	Flammschutzmittel
FT	Fourier-Transformation

ggf.	gegebenenfalls
Goof	Goodness of Fit (Anpassungsgüte)
h	Stunde
HQ	p-Hydrochinon
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (Hochauflösende Massenspektrometrie)
Hz	Hertz
I	Intensität
i. d. R.	in der Regel
in situ	während der Reaktion / des Prozesses
ⁱ Pr-	Isopropyl-(Rest)
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
K	Kelvin
Kat	Katalysator
l	Liter
LDA	Lithiumdiisopropylamid
lin.	linear
m	meta
M	Molare Masse
m	Multipllett; medium (mittelstark)
μ	Absorptionskoeffizient (Kristallografie)
MALDI	Matrix assisted Laser Desorption/Ionisation (Matrixgestützte Laser-Ionisation)
MDH	Magnesiumdihydroxid
Me-	Methyl-(Rest)
MEHQ	4-Methoxyphenol

min	Minute
Mio.	Million
ml	Milliliter
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
mmol	Millimol
M _n	Zahlenmittel
MPP	Melaminpolyphosphat
Mrd.	Milliarde
MS	Massenspektrometrie
M _w	Massenmittel
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten
ⁿ Bu-	n-Butyl-(Rest)
nm	Nanometer
NMI	N-Methylimidazol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
Nr.	Nummer
o	ortho
Ox.	Oxidation
p	para
PD	Polydispersität
Penta	Pentaerythritol
PETA	Pentaerythritol-tetraacrylat (CAS-Nr. 4986-89-4)
pm	Pikometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
Polym.	Polymerisation

ppm	parts per million (Teile pro Million)
ps-	pseudo-
q	Quartett
quart	quartär
quint	Quintett
RS	Rückstand
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Molding
s	Sekunde; Singulett; strong (stark)
S.	Seite
σ	Standardabweichung
Sdp.	Siedepunkt
SEC	Size Exclusion Chromatography (Größenausschluss-Chromatografie)
Smp.	Schmelzpunkt
sog.	sogenannte(r/s)
t	Triplett
T.-A.	Todd-Atherton (-Reaktion)
TAEI	Tris(2-(acryloyloxy)ethyl)isocyanurat (CAS-Nr. 40220-08-4)
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (CAS-Nr. 5807-14-7)
TBHP	tert-Butylhydroperoxid
^t Bu-	tert-Butyl-(Rest)
Temp.	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGIC	Triglycidylisocyanurat (CAS-Nr. 2451-62-9)

TGMDA	Tetraglycidyl-4,4'-methyldianilin (CAS-Nr. 28768-32-3)
THIC	Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (CAS-Nr. 839-90-7)
TMPTA	Trimethylolpropan-triacrylat (CAS-Nr. 15625-89-5)
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Time of Flight (Flugzeit)
TPP	Triphenylphosphat
TsOH	p-Toluensulfonsäure
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
uvm.	und viele(s) mehr
v. a.	vor allem
vern.	vernetzt
verz.	verzweigt
vglw.	vergleichsweise
vs	very strong (sehr stark)
W	Watt
w	weak (schwach)
w%	Masse-Prozent
WHE	Wiederholungseinheiten
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
z. T.	zum Teil
Zers.	Zersetzung

1. Einleitung

1.1. Überblick

Kunststoffe haben eine sehr große Bedeutung in der modernen Welt erlangt. Durch ihre Vielseitigkeit, einstellbaren Eigenschaften und i. d. R. niedrigen Herstellungskosten sind ihren Anwendungsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt, wodurch sie in jedem Bereich von Alltag und Technik unverzichtbar geworden sind.

Durch ihre kohlenwasserstoffbasierte Natur weisen die meisten Kunststoffe jedoch eine gute Brennbarkeit bzw. geringe Flammwidrigkeit auf. In Zusammenhang damit entstehen in industrialisierten Staaten jedes Jahr horrenden Sachschäden durch Brände; in der BRD etwa 3 Mrd. € (Tabelle 1). Noch schwerer wiegt der damit verbundene Verlust von Leben: Allein in Deutschland sterben jährlich mehrere hundert Menschen durch Feuer und dessen Folgen (Abbildung 1). Als Gegenmaßnahme werden Kunststoffe und andere Materialien für viele Anwendungen mit Flammschutzmitteln (FSM) und flammhemmenden Beschichtungen versehen. So betrug der weltweite Bedarf an FSM bspw. für das Jahr 2007 etwa 1.8 Mio. metrische Tonnen bzw. 4.2 Mrd. \$, mit steigender Tendenz.[1]

Region	2006	2007	2008
Deutschland	3300 Mio. €	2950 Mio. €	2850 Mio. €
USA	13000 Mio. \$	16500 Mio. \$	17500 Mio. \$
Vereinigtes Königreich	1650 Mio. £	1700 Mio. £	1900 Mio. £
Frankreich	3300 Mio. €	3400 Mio. €	4550 Mio. €
Japan	625 Mrd. ¥	600 Mrd. ¥	605 Mrd. ¥

Tabelle 1: Sachschäden durch Brände in ausgewählten Regionen von 2006-2008.[2]

Eine bemerkenswerte Kunststoffkategorie sind die Epoxidharzpolymere. Auf Grund ihrer hohen Formstabilität und chemischen Beständigkeit sowie geringen thermischen Ausdehnung stellen sie vielseitige Leichtbaumaterialien mit stetig wachsender Bedeutung dar. Als glas- oder kohlefaserverstärkte Verbundwerkstoffe haben sie im Laufe der letzten Jahrzehnte zunehmende Bedeutung im Fahr- und Flugzeugbau erlangt und Stahl und Aluminiumlegierungen auf diesem Gebiet teilweise verdrängt. Durch ihre hervorragenden elektrischen

Isolatoreigenschaften spielen sie seit längerer Zeit ebenfalls eine große Rolle in der Elektrik und Elektronik, insbesondere als Basismaterial für Leiterplatten.[3,4,5] Aktuell gewinnen faserverstärkte Epoxidharzwerkstoffe im Zuge der Erschließung erneuerbarer Energien auch für den Bau von Windkraftanlagen wachsende Bedeutung.[6,7]

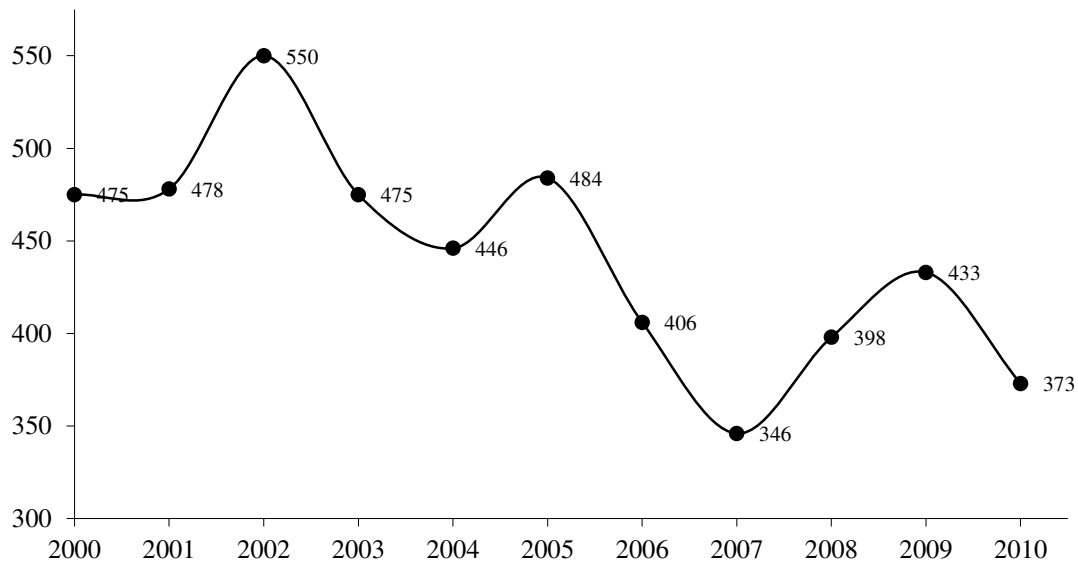


Abbildung 1: Tote durch Exposition gegenüber Rauch, Feuer und Flammen in Deutschland pro Jahr von 2000 bis 2010 nach Angaben des statistischen Bundesamtes.[8]

Da trotz all ihrer Vorzüge auch Epoxidharzpolymere eine gute Brennbarkeit aufweisen, erfordern alle genannten Anwendungen den Einsatz von Flammenschutzmitteln. Bislang finden vorherrschend halogenierte (v. a. bromierte) organische Verbindungen dafür Verwendung. Diese werden jedoch in neuerer Zeit aus zwei Gründen zunehmender Kritik ausgesetzt: Zum einen werden bei ihrer thermischen Zersetzung verschiedene toxische Abbauprodukte freigesetzt,¹ zum anderen führt eine hohe Persistenz (bei molekularen Verbindungen) zu Bedenken hinsichtlich der Entsorgung belasteter Materialien. So ist eine Akkumulation entsprechender Bromverbindungen in der Umwelt bereits heute nachweisbar.[10,11,12] Diesbezüglich wurde eine umfangreiche Studie zur Evaluierung halogenerter Flammenschutzmittel im Auftrag des deutschen Umweltbundesamtes erhoben.[13]

Aus den genannten Gründen wird die Verwendung halogenerter Verbindungen durch neue Richtlinien der Europäischen Union² zunehmend beschränkt, wodurch das Interesse an alternativen, halogenfreien Lösungen stark gestiegen ist. Neben Aluminium- und Magnesium-

¹ U. a. bromierte Dibenzodioxine und -furane.[9]

² Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (WEEE)[14], Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS)[15], Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)[16]

hydroxid, Boraten und Stickstoffverbindungen sind dabei insbesondere phosphorhaltige Verbindungen in den Fokus der Entwicklung neuer Flammschutzmittel gerückt.

Des Weiteren dürfen entsprechende FSM ebenso nur begrenzten Einfluss auf die Materialeigenschaften der Polymere aufweisen. Ein wesentliches Kriterium hierfür ist die Glasübergangstemperatur¹ (T_g), welche durch Zusätze i. d. R. eine merkliche Senkung erfährt.[17] So muss bspw. die Glasübergangstemperatur des Basismaterials für Leiterplatten dem Lötprozess angepasst sein. Im Rahmen der bereits erwähnten EU-Normen bzgl. elektrischer und elektronischer Anwendungen wird jedoch die Verwendung von Blei im Lot verboten, wodurch höhere Temperaturen für die bleifreie Verarbeitung erforderlich werden. Damit steigen abermals die Anforderungen an entsprechende Flammschutzmittel.

¹ Oberhalb der Glasübergangstemperatur gehen polymere Werkstoffe in einen gummielastischen Zustand über.

1.2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung neuer phosphorbasierter Flammschutzmittel für Epoxidharzpolymere, die sich neben hoher Wirksamkeit auch durch eine möglichst geringe Senkung der Glasübergangstemperatur auszeichnen. Dabei soll insbesondere der Einfluss einer systematisch variierten chemischen Umgebung bzgl. des Phosphoratoms (Abbildung 2) evaluiert werden. Darüber hinaus werden kostengünstige und zum Scale-up geeignete Syntheserouten angestrebt.

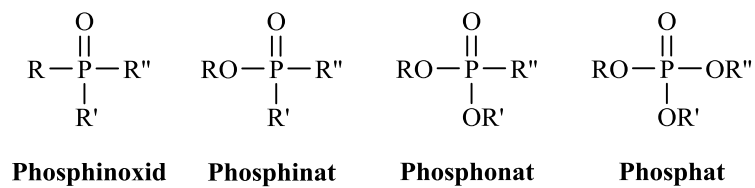


Abbildung 2: Einteilung organischer Phosphorverbindungen nach chemischer Umgebung.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Epoxidharze

2.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Unter Epoxidharzen versteht man im engeren Sinne zwei- oder multifunktionelle Epoxidverbindungen, bei denen es sich i. d. R. um hochviskose Flüssigkeiten oder Feststoffe handelt. Im weiteren Sinne wird der Begriff jedoch ebenso für die duromeren Kunststoffe verwendet, die durch Homopolymerisation oder Reaktion mit geeigneten Härtingsreagenzien aus diesen hergestellt werden.

Das definierende Strukturmerkmal von Epoxidverbindungen (auch Oxirane genannt) ist dabei die Präsenz der Oxacyclopropan-Einheit, deren Ringspannung die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse verursacht. Der einfachste Vertreter, das sog. Ethylenoxid, findet bereits 1859 erstmals Erwähnung.[18] Die großtechnische Herstellung von Epoxiden erfolgt heute v. a. nach zwei Verfahren: Der Oxidierung von Alkenen mit Sauerstoff oder Peroxiden und dem Halogenhydrin-Verfahren, der Eliminierung von HX aus vicinalen Hydroxyhalogenverbindungen. Zur Darstellung von Epoxidharzen ist das Halogenhydrin-Verfahren von größerer Bedeutung, wobei mehrwertige Alkohole im basischen Milieu mit Epichlorhydrin umgesetzt werden und die entstehenden Chlorhydrine in situ zu Epoxiden weiterreagieren. Die dabei entstehenden 2,3-Epoxypropylether werden als Glycidylether bezeichnet (Abbildung 3).

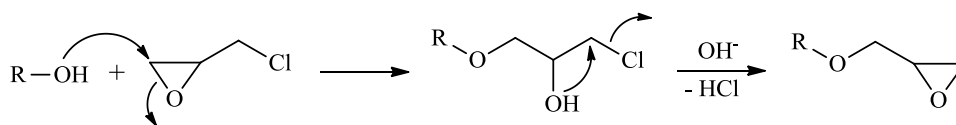


Abbildung 3: Darstellung von Glycidylethern aus Hydroxyverbindungen und Epichlorhydrin.

Die Härtung von Epoxidharzen erfolgt durch eine Polyaddition, wozu überwiegend drei Substanzklassen dienen: Anhydride von Carbonsäuren, oligomere Phenole (Novolake) und mehrwertige Amine.[5] Die Härtung mittels Anhydriden basiert auf einer OH-Gruppen initiierten Ringöffnung des Anhydrids und darauffolgender Reaktion der frei werdenden Carboxylfunktion mit einer Epoxidgruppe. Die dabei entstehen OH-Gruppen reagieren ihrerseits mit der nächsten Anhydrid- oder Epoxidgruppe usw. (Abbildung 4). Als ältestes und

gleichzeitig wohl bekanntestes Beispiel wurde die Herstellung von Polymeren dieser Art bereits 1940 durch die Reaktion von Bisphenol A mit Epichlorhydrin und anschließend mit Phthalsäureanhydrid beschrieben.[19] Die Härtung von Epoxiden mit Phenol-Novolaken läuft nach ähnlichem Mechanismus durch die Reaktion der phenoligen OH-Funktionen mit den Epoxidgruppen ab.

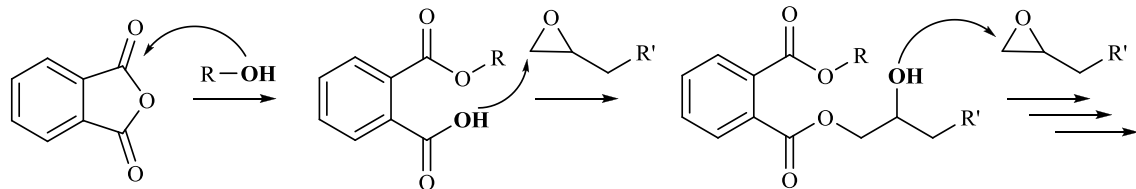


Abbildung 4: Härtung von Epoxidharzen mit Phthalsäureanhydrid.

Als aminische Härter werden überwiegend aliphatische oder aromatische Diamine eingesetzt, wie bspw. Isophorondiamin, Diethylentriamin, p,p'-Diaminodiphenylsulfon uvm.[5] Die Härtung erfolgt durch nucleophilen Angriff der Aminogruppe am Oxiranring, wobei jede NH₂-Funktion mit bis zu zwei Epoxidgruppen reagieren kann (Abbildung 5). Harz und Härter werden darum zumeist in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander verwendet. Die Nebenreaktion von Epoxidgruppen mit entstehenden OH-Funktionen kann dabei auf Grund der ungleich höheren Nucleophilie der NH₂-Funktionen meist vernachlässigt werden.

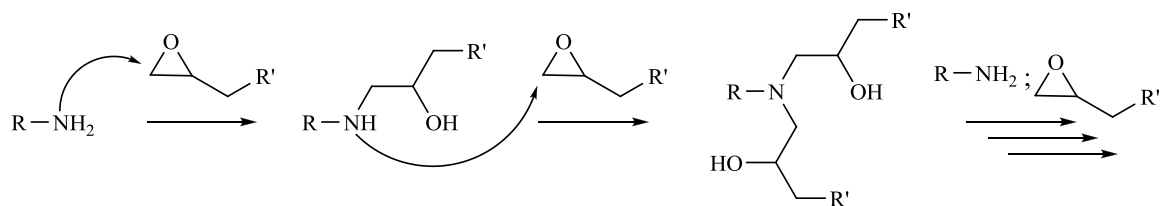


Abbildung 5: Aminische Härtung von Epoxidharzen.

Nicht zuletzt ist auch die Homopolymerisation von Epoxidharzen als Härtungsmethode von Bedeutung. Diese kann sowohl anionisch durch Lewis-Basen (bspw. Imidazole, tertiäre Amine, Guanidine; Abbildung 6) als auch kationisch durch Lewis-Säuren (Bortrihalogenide, [Ph₂I]SbF₆, [Ph₃S]SbF₆; Abbildung 7) initiiert werden.

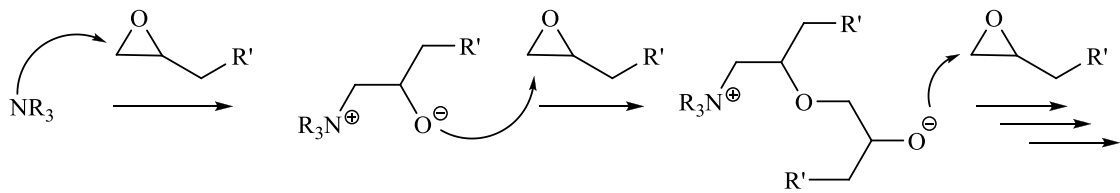


Abbildung 6: Anionische Homopolymerisation von Epoxidharzen.

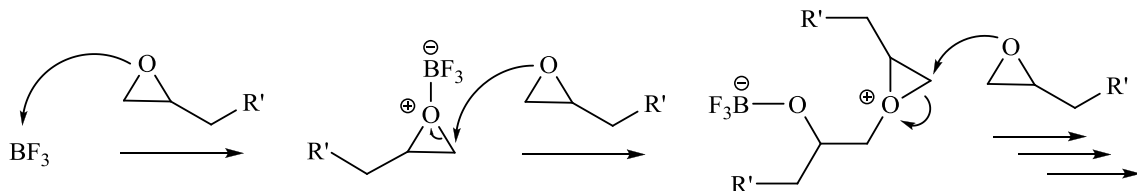


Abbildung 7: Kationische Homopolymerisation von Epoxidharzen.

Bei allen genannten Härtingsverfahren entstehen hoch vernetzte Duomere mit hervorragenden mechanischen und elektrischen Eigenschaften (siehe Kapitel 1).

Eine wichtige Kenngröße von technischen Epoxidharzen ist das Epoxy-Äquivalent-Gewicht (EEW). Der EEW-Wert gibt an, wie viel Gramm eines Epoxidharzes einem Mol Epoxid entsprechen und ist folglich eine Reinheitsangabe (je höher der EEW-Wert, desto unreiner das Harz). So hat bspw. DGEBA ($M = 340.41 \text{ g/mol}$) von destillierter Qualität einen EEW-Wert von 170.2. Auf Grund ihrer hohen Reaktivität besitzen großtechnisch hergestellte Epoxidharze jedoch fast immer einen etwas höheren EEW-Wert, als aus Sicht der Strukturformel zu erwarten ist, der außerdem mit längerer Lagerung langsam zunimmt. Je nach Applikation muss der reale EEW-Wert berücksichtigt werden, etwa bei der Verarbeitung mit einem stöchiometrisch einzusetzenden Härter.

2.1.2. Verarbeitungsmethoden und Anwendungsgebiete

Zwei der wichtigsten Verarbeitungsmethoden für Epoxidharze sind das RTM- und das Prepreg-Verfahren.

Bei dem Resin Transfer Molding¹ (RTM) wird eine Mischung aus Harz und Härter in eine Hohlform (Kavität) injiziert, oft unter Verwendung von Unterdruck zur restlosen Entfernung der Luft. Durch Erhitzen der befüllten Hohlform wird die Mischung zu einem duroplastischen Polymer ausgehärtet. Nach Erkalten kann das Werkzeug geöffnet und das fertige Formteil entnommen werden (Abbildung 8).

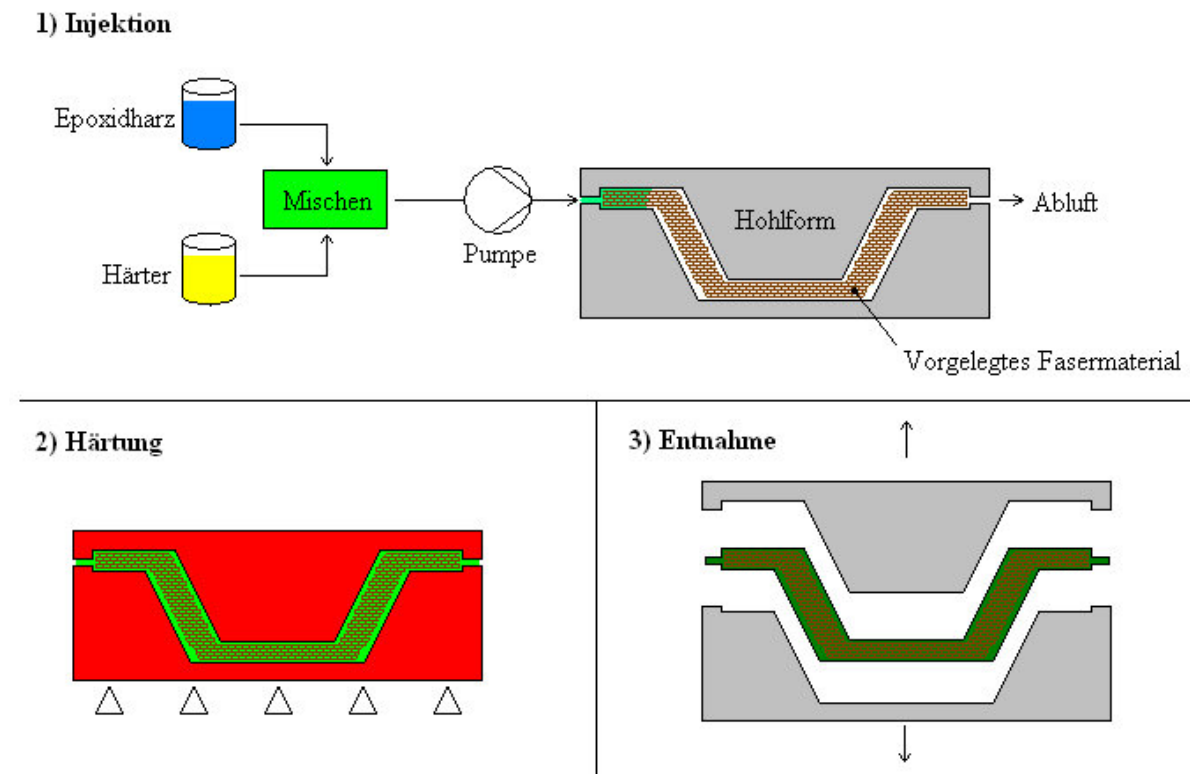


Abbildung 8: Schema zur Fertigung von Formteilen nach dem RTM-Verfahren.

Für den Injektionsprozess ist essentiell, dass Harz, Härter und etwaige Additive eine homogene Mischung ergeben, die bei Betriebstemperatur eine ausreichend niedrige Viskosität aufweisen muss. Daraus ergeben sich einige Einschränkungen bei der Wahl der Harzsysteme.

¹ Ins Deutsche oft als „Spritzpressen“ übersetzt, der Begriff ist jedoch nicht eindeutig. Zu Gunsten der Genauigkeit sollte auch im Deutschen die Bezeichnung Resin Transfer Molding verwendet werden. Vor allem ist von den sog. Spritzgieß-Verfahren zu unterscheiden, bei denen ein bereits synthetisierter (thermoplastischer) Kunststoff geschmolzen in die Hohlform injiziert und durch Erkalten „ausgehärtet“ wird. Im Gegensatz dazu wird beim RTM-Verfahren ein Eduktgemisch injiziert und das eigentliche Polymer durch Erhitzen erst in der Kavität synthetisiert.

Zur Herstellung faserverstärkte Werkstoffe wird das Fasermaterial (z. B. Glas- oder Kohlefasern) in der Kavität als sog. Preform vorgelegt.[20]

Das RTM-Verfahren eignet sich zur schnellen und automatisierten Herstellung großer Stückzahlen von Formteilen (auch komplexerer Art) und findet zunehmende Anwendung in Fahrzeug-, Flugzeug- und Schiffsbau sowie für Rotoren von Windkraftanlagen.

Der Begriff Prepreg leitet sich vom Englischen für „vorimprägnierte Fasern“ ab. Bei dem Prepreg-Verfahren wird ein Trägermaterial (etwa Kohle-, Glas oder Aramidfasern, meist als Endlosfasern oder Gewebe) mit einem abgemischten Epoxidharzsystem getränkt und durch mäßiges Erhitzen vorgehärtet (Abbildung 9). Das so imprägnierte Material ist immer noch flexibel und formbar, transportfähig (meist in aufgerollter Form) und unter Kühlung bis zu einem Jahr lagerbar.[21]

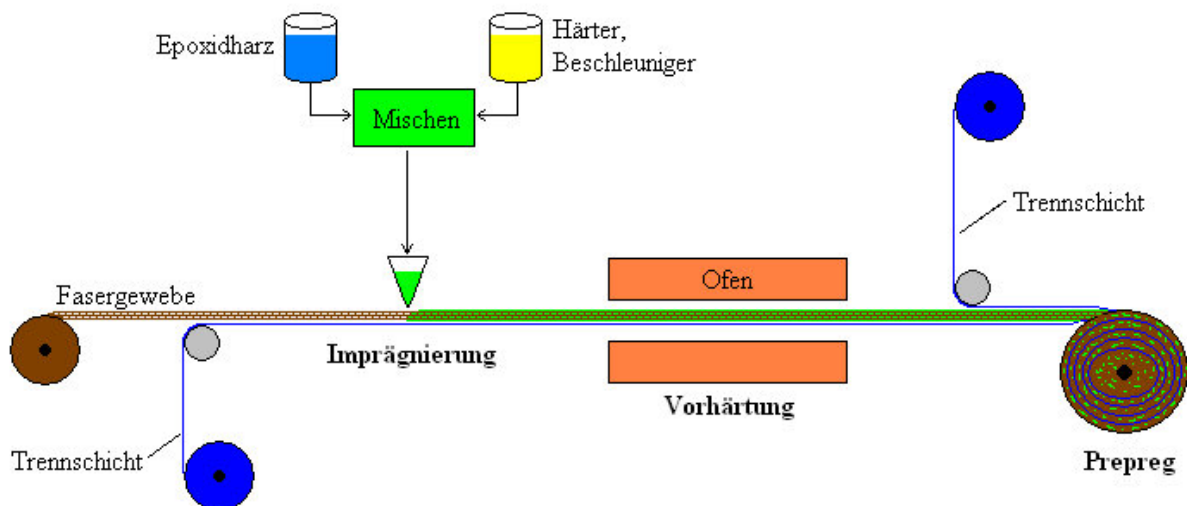


Abbildung 9: Schema zur Fertigung vorimprägnierter Fasern nach dem Prepreg-Verfahren.

Zur weiteren Verarbeitung wird das Prepreg-Material beliebig zugeschnitten bzw. geformt und mittels Öfen, Autoklaven oder Presswerkzeugen vollständig ausgehärtet.

Die Vorteile der Methode liegen v. a. in der guten maschinellen Verarbeitbarkeit der Werkstoffe und dem hohen Faser-Volumenanteil, der erreicht werden kann. Außerdem ist im Gegensatz zum RTM ein homogenes Mischen von Harz, Härter und etwaigen Additiven nicht zwingend erforderlich. Prepregs sind als Halbzeug von hoher Bedeutung für verschiedenste Anwendungen, u. a. für Leiterplatten, im Fahrzeug-, Flugzeug- und Schiffsbau, für andere Leichtbauaufgaben, Sportgeräte uvm.[21]

2.1.3. Ausgewählte Epoxidharzsysteme

Im Folgenden sollen die drei konkreten Epoxidharzsysteme vorgestellt werden, die in dieser Arbeit Verwendung finden: RTM6, DGEBA/DMDC und DEN438/DICY/Fenuron.

RTM6 ist ein kommerzielles Epoxidharzsystem der Firma Hexcel. Wie der Name nahe legt, kennzeichnet es sich durch besondere Eignung für RTM-Anwendungen und wird für den Flugzeugbau eingesetzt.[22] Aus kommerziellen Gründen gibt das Datenblatt von RTM6 wenig Auskunft über dessen genaue Zusammensetzung, die wesentlichen Bestandteile sind jedoch Tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA) und eine Mischung alkylierter Derivate des 4,4'-Methyldianilins als aromatisch aminischer Härter (Abbildung 10).[23] RTM6 wird als Einkomponentensystem ausgeliefert, ist jedoch gekühlt (bei -18 °C) mindestens 9 Monate haltbar.[22]

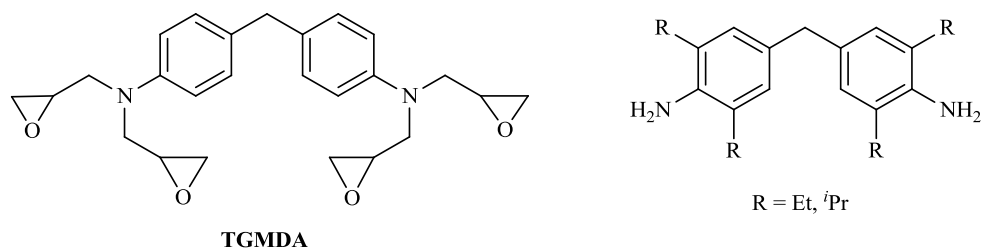


Abbildung 10: Hauptbestandteile des Epoxidharzsystems RTM6.

Der Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) und der cycloaliphatische aminische Härter 4,4'-Methylenebis(2-methylcyclohexylamin) (DMDC, Abbildung 11) stellen ein schnell härtendes RTM-System dar, welches für Anwendungen im Fahrzeugbau geeignet ist. Harz und Härter werden dabei getrennt voneinander gelagert und erst unmittelbar vor Verarbeitung gemischt. Das in dieser Arbeit verwendete DGEBA der Firma Leuna Harze (Epilox A 18-00) besitzt einen EEW-Wert zwischen 175 und 185.[24]

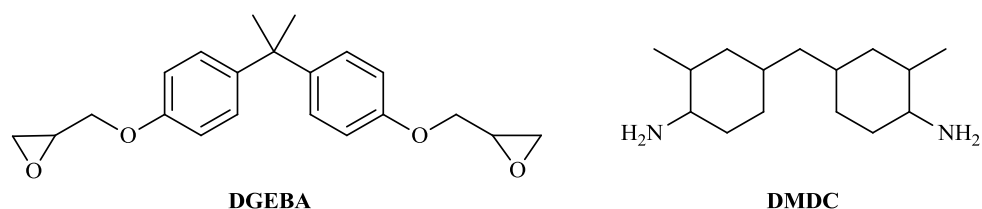


Abbildung 11: Komponenten des Epoxidharzsystems DGEBA/DMDC.

DEN438 ist ein von DOW Chemicals produzierter Epoxy-Novolak mit einer durchschnittlichen Funktionalität von 3.6 und einem EEW-Wert von 176-181.[25] Gehärtet mit Dicyandiamid (DICY) und N,N-Dimethyl-N'-phenylharnstoff (Fenuron, Abbildung 12) stellt DEN438 ein Harzsystem für Prepreg-Applikationen dar, welches als Basismaterial für Leiterplatten dient.

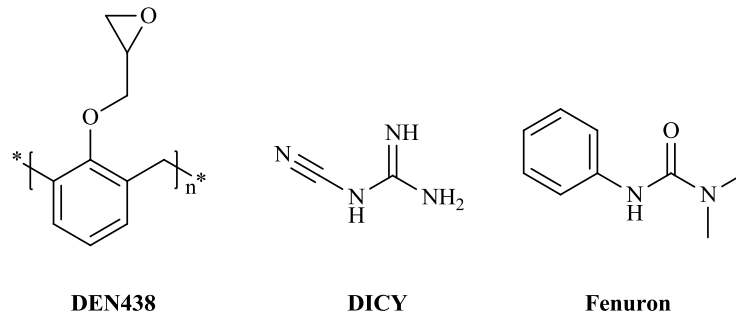


Abbildung 12: Komponenten des Epoxidharzsystems DEN438/DICY/Fenuron.

Unter Härtingsbedingungen dissoziiert DICY in monomeres Cyanamid ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$), welches als aminischer Härter mit je 2 Epoxidfunktionen reagiert. Zusätzlich entstehen durch die Reaktion der Nitrilgruppe mit einer weiteren Epoxidfunktion im Sinne einer Cycloaddition 2-Aminooxazolin- bzw. 2-Iminooxazolidin-Einheiten (Abbildung 13), woraus eine hohe Vernetzungsdichte resultiert. Fenuron dient dabei primär als Beschleuniger.[5]

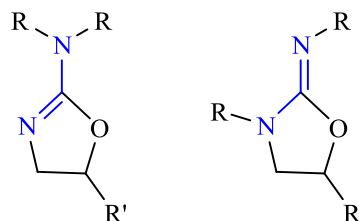


Abbildung 13: Strukturelemente, die bei der Härting von Epoxidharzen mit DICY bzw. Cyanamid entstehen: 2-Aminooxazolin-Einheit (links), 2-Iminooxazolidin-Einheit (rechts).

Auf Grund ungenügender Löslichkeit der beiden Feststoffe DICY und Fenuron in dem Epoxy-Novolak ist das System dabei für RTM-Anwendungen ungeeignet, jedoch für Prepreg-Applikationen zu favorisieren.

2.2. Brandverhalten von Polymeren

Die Entstehung eines Brandes setzt die hinreichende Anwesenheit von Brennstoff, Hitze bzw. Energie und Sauerstoff voraus (das sog. „Feuerdreieck“). Abbildung 14 zeigt den schematischen Verlauf eines Brandes:[26]

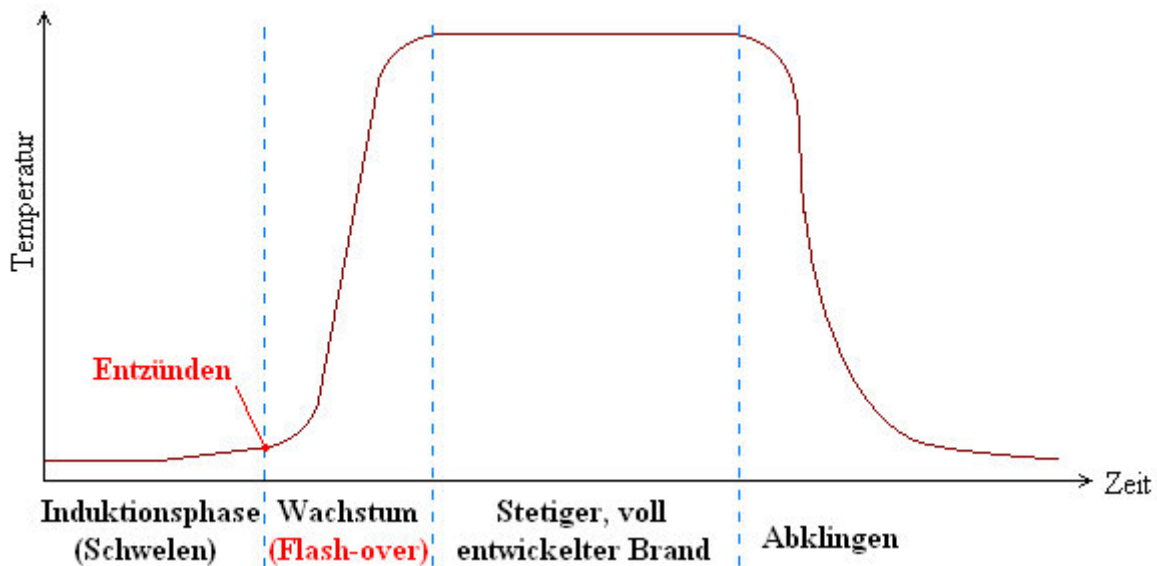


Abbildung 14: Schematischer Temperatur-Zeit-Verlauf eines Brandes.

Zu Beginn wird ein brennbares Material durch äußeren Energieeintrag langsam erwärmt (bspw. durch einen Kurzschlussstrom in einem elektrischen Gerät). Ist eine bestimmte Temperatur erreicht, kommt es zu Bindungsbrüchen innerhalb des Polymers und zur Freisetzung flüchtiger, entflammbarer Abbauprodukte. Diese werden schließlich durch einen Funken, eine äußere Flamme oder ab einer ausreichenden Temperatur ebenso spontan entzündet. Von da an steigt die Temperatur rasch an, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Abbau des Polymers und dem Verbrauch der Abbauprodukte in der Flamme einstellt. Dieser Vorgang wird als „Flash-over“ bezeichnet. Im voll entwickelten Stadium weist der Brand eine relativ konstante Temperatur auf und erhält sich durch die exothermen Verbrennungsprozesse selbst aufrecht. Ein Abklingen erfolgt ohne Einwirken äußerer Umstände i. d. R. erst durch vollständigen Verbrauch des Brennstoffes. Bis dahin breitet sich der Brand durch Wärmeübertragung (Wärmeleitung und v. a. Wärmestrahlung) in alle Raumrichtungen aus, zumeist jedoch am schnellsten nach oben auf Grund der zusätzlichen Wärmeübertragung durch Konvektion. Die Ausbreitung in horizontaler Richtung erfolgt

dagegen deutlich langsamer und die Ausbreitung nach unten (bspw. an einer senkrechten Oberfläche) am langsamsten, mit Ausnahme von brennendem Abtropfen.[26]

Die vorangehende Spaltung des Polymers in der Festphase erfolgt zunächst überwiegend durch endotherme radikalische Prozesse (z. B. über Depolymerisation), ohne wesentliche Einwirkung von Sauerstoff. Erst die Verbrennung der Abbauprodukte in der Gasphase durch exotherme Oxidationsprozesse mit Hilfe von Sauerstoff bedingt die für einen Brand charakteristische Wärmeentwicklung.[27] Diese laufen nach radikalischen Reaktionsmechanismen ab, welche durch das sog. Bolland-Gee-Schema [28] beschrieben werden (Abbildung 15). Die treibende Kraft für den Verbrennungsprozess sind dabei die hochenergiereichen H- und OH-Radikale, die einerseits in stark exothermen Reaktionsschritten die flüchtigen Bestandteile in der Gasphase oxidativ abbauen und zum anderen durch die Spaltung kovalenter Bindungen auch zur Umwandlung des Polymers in letztere beitragen.

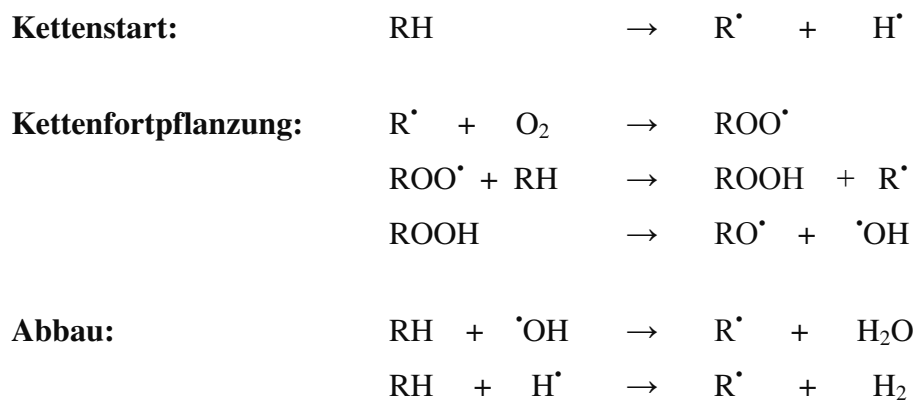


Abbildung 15: Bolland-Gee-Reaktionsschema zum oxidativen Abbau.

2.3. Flammenschutzmittel für Kunststoffe

2.3.1. Wirkungsmechanismen von Flammenschutzmitteln

Die Wirkung von Flammenschutzmitteln basiert auf verschiedenen chemischen und physikalischen Effekten, die in Festphasen- und Gasphasenmechanismen unterteilt werden. Abbildung 16 skizziert die wesentlichen Wirkkonzepte:[29]

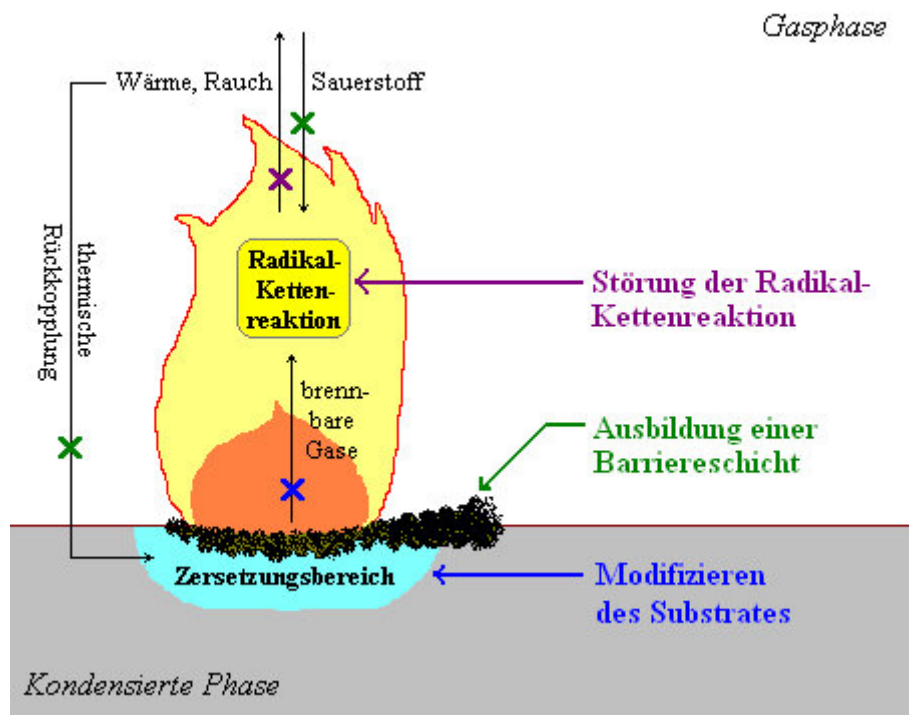


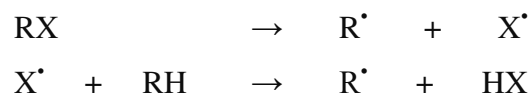
Abbildung 16: Wirkkonzepte von Flammenschutzmitteln.

Festphasenaktive Flammenschutzmittel funktionieren primär durch die Ausbildung einer carbonifizierten Barrierschicht, welche die Oberfläche des Materials vor der weiteren Einwirkung von Hitze und Sauerstoff abschirmt. Für dieses sog. „Charring“ sind bestimmte Zusammensetzungen besonders effizient. So führt bspw. ein hoher Gehalt an mehrwertigen Alkoholen (bspw. Pentaerythritol und dessen Derivate) und an säurebildenden Substanzen (bspw. Phosphaten oder Boraten) unter Verbrennungsbedingungen durch Umesterungsreaktionen zur Bildung hochvernetzter Rückstände. Werden diese darüber hinaus durch die Präsenz geeigneter Treibmittel (meistens stickstoffhaltiger Verbindungen) während ihrer Entstehung aufgeschäumt, können sie voluminöse, hochporöse Strukturen ausbilden, die eine wirksamere Barrierschicht darstellen als ein kompakter Rückstand. Dieser Effekt wird als Intumeszenz bezeichnet (aus dem Lateinischen für „Anschwellen“).[30]

Neben Charring bzw. Intumeszenz schränken festphasenaktive Flammschutzmittel oft durch ihre Wirkung als inerter Füllstoff auch den Wärmetransport innerhalb des Materials ein. Des Weiteren vermögen bestimmte Additive durch stark endotherme Zersetzung die Hitzeentwicklung bei der Verbrennung zu vermindern. Beide Prinzipien erfordern jedoch hohe Füllgrade, um einen ausreichenden Effekt zu erzielen.

Gasphasenaktive Flammschutzmittel wirken im Gegensatz dazu hauptsächlich durch eine Unterbrechung der Radikal-Kettenreaktion (siehe Bolland-Gee-Schema S. 13). Die äußerst reaktiven H- und OH-Radikale, die den oxidativen Abbau vorantreiben, werden dabei durch weit weniger aggressive Spezies ersetzt (wie bspw. Halogenradikale), die ggf. noch C-H-, jedoch keine C-C- Bindungen spalten können (Abbildung 17). Dieser Effekt wird auch als Flammvergiftung bezeichnet.[26]

Bildung wirksamer Spezies in der Gasphase:



Neutralisation energiereicher Radikale:

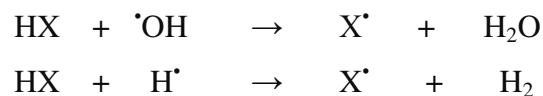


Abbildung 17: Neutralisation energiereicher Radikale durch gasphasenaktive Flammschutzmittel.

Daneben findet durch gasphasenaktive Flammschutzmittel i. d. R. eine Verdünnung der Gasphase durch Freisetzung weniger reaktiver oder weitgehend inerter Spezies (bspw. H₂O) statt. Durch die sinkende Stoffmengenkonzentration an Sauerstoff und hochreaktiven Spezies wird die Geschwindigkeit des Polymerabbaus zusätzlich verlangsamt.

Nicht zuletzt sind synergistische Effekte von Bedeutung, d. h. dass die Wirkung eines Flammschutzmittels durch ein anderes erheblich verstärkt wird, bzw. zwei FSM in Kombination miteinander wirksamer sind, als allein in entsprechender Konzentration. Als Beispiel sei der Synergismus zwischen halogenierten Flammschutzmitteln und Antimonverbindungen genannt: Wird ein bromiertes FSM zusammen mit Sb₂O₃ eingesetzt, entsteht intermediär flüchtiges SbBr₃, welches selbst eine Radikal-Kettenreaktion in der Gasphase eingeht. Die wirksamen Br-Spezies stehen dadurch schneller zur Verfügung, als wenn die bromierte Verbindung allein eingesetzt wird.[31,32,33]

2.3.2. Arten von Flammschutzmitteln

Die wichtigsten Flammschutzmittel sind derzeit Metallhydroxide sowie halogenierte Substanzen, gefolgt von phosphor-, stickstoff- und borbasierten Verbindungen. Abbildung 18 zeigt den prozentualen Bedarf im europäischen Raum¹ für das Jahr 2007:

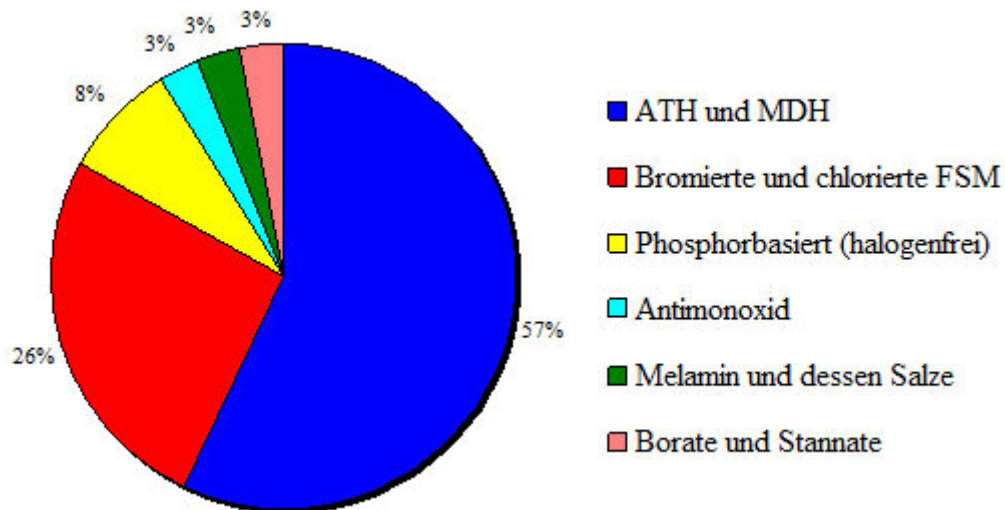


Abbildung 18: Bedarf an Flammschutzmitteln in Europa 2007 (Gesamt: knapp 0.5 Mio. metrische Tonnen).[34]

Rund die Hälfte des gesamten Bedarfs wird durch Metallhydroxide, allen voran das Aluminiumtrihydroxid (ATH), daneben auch das Magnesiumdihydroxid (MDH) abgedeckt. Neben ihrer Rolle als nichtbrennbare Füllstoffe (Verdünnung des Polymers) basiert ihre Flammschutzwirkung auf der stark endothermen Zersetzung und damit verbundenen Wasserfreisetzung, die für ATH bereits ab ca. 200 °C einsetzt, für MDH bei etwa 300 °C.[29] Einen großen Vorteil stellt außerdem der niedrige Preis dar. Als wesentlichen Nachteil weisen sie hingegen eine signifikante Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auf, die aus der Beladung eines kohlenwasserstoffbasierten Polymers mit einem anorganischen Salz resultiert. Damit in Verbindung stehen auch diverse Erschwernisse bei der Verarbeitung sowie eine erhöhte Feuchtigkeitsaufnahme.[35] Metallhydroxide werden darum oft in Kombination mit anderen Flammschutzmitteln verwendet, um mit begrenzten Füllgraden eine zufriedenstellende Wirkung zu realisieren.

¹ Die Statistik für den amerikanischen Raum ist vergleichbar, in Asien dominieren jedoch die halogenierten Flammschutzmittel. So war 2007 der asiatische Bedarf an bromierten FSM fast dreimal so hoch wie der für ATH.[1]

Halogenierte, insbesondere bromierte organische Verbindungen spielen eine große Rolle als Flammenschutzmittel, geraten jedoch zunehmend unter Kritik (siehe Kapitel 1). Sie wirken hauptsächlich über die Gasphase durch Flammvergiftung und werden oft zusammen mit Antimonoxid als Synergist verwendet.[36] Einige bedeutende Vertreter¹ sind Tetrabrombisphenol A (TBBPA), Decabromdiphenylethan (DBDPE) und bromiertes Polystyren (BPS, Abbildung 19).

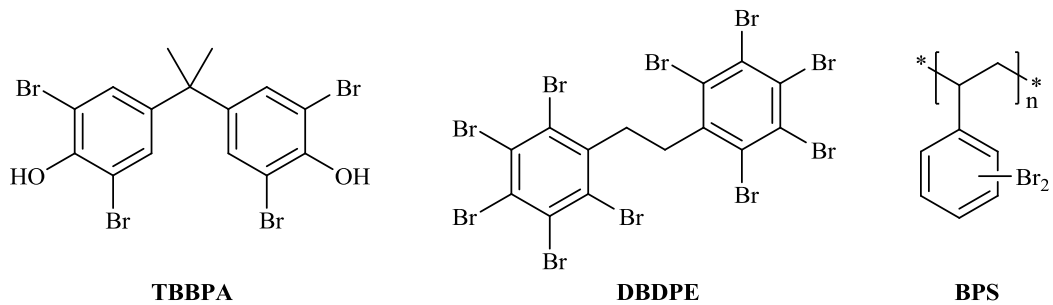


Abbildung 19: Einige bedeutende bromhaltige Flammenschutzmittel.

Im Gegensatz dazu wirken borhaltige Flammenschutzmittel primär in der Festphase als Säurelieferanten respektive Charring-Reagenzien, daneben z. T. auch durch die endotherme Freisetzung von H₂O. Eingesetzt wird v. a. Zinkborat.[37,38]

Stickstoffhaltige Verbindungen wie Triazine, insbesondere Melamin und seine Derivate bzw. Salze, zeigen eine hauptsächlich festphasenaktive Flammschutzwirkung. Diese beruht auf endothermen Kondensationsreaktionen, wobei durch die damit verbundene Gasentwicklung (NH₃, N₂) Intumeszenz eintritt. Zu den wichtigsten Vertretern zählen Melamincyanurat und Melaminpolyphosphat (MPP, Abbildung 20). Vor allem letzteres wird oft in synergistischer Kombination mit anderen Flammenschutzmitteln verwendet.[29,39-43]

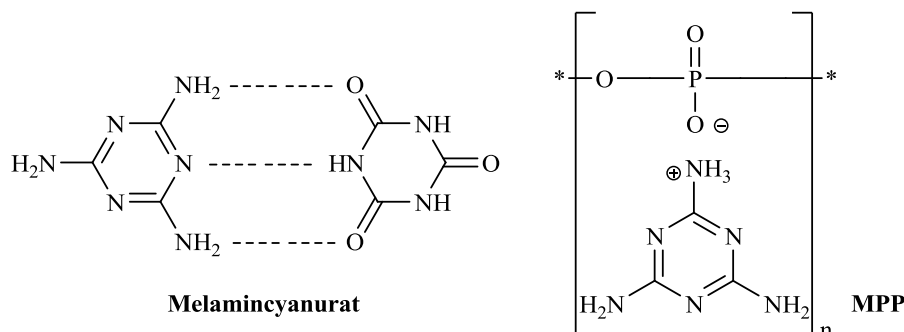


Abbildung 20: Wichtige stickstoffhaltige Flammenschutzmittel.

¹ Bis vor Kurzem zählten auch Decabromdiphenylether (DecaBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCD) zu den wichtigsten brombasierten FSM. Auf Grund ihrer hohen Persistenz, nachgewiesenen Bioakkumulation und Toxizität wird ihre Produktion jedoch eingestellt. DecaBDE wird in Europa bereits nicht mehr eingesetzt, HBCD soll ab 2015 nicht mehr verwendet werden.[29]

Phosphorbasierte Flammschutzmittel sind vielseitig einsetzbar und von rasch wachsender Bedeutung. Sie können je nach Typ sowohl festphasenaktiv durch die Bildung von Polyphosphorsäure wirken, als auch gasphasenaktiv durch die Freisetzung von PO-Radikalen, welche ähnlich Halogenradikalen eine Flammvergiftung erzielen (siehe Abbildung 17).[35,39,44,45] Neben elementarem roten Phosphor [46] und einigen salzartigen Phosphaten (wie MPP) finden eine Vielzahl organischer Derivate als Flammschutzmittel Verwendung (siehe auch Abschnitt 2.3.3.). Zwei Verbindungen von herausragender Bedeutung sind dabei das 6-Oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin¹ (DOPO)[47] und das Diethylaluminiumphosphinat (DEPAL, Abbildung 21).[48] Im Fall des DOPO kann seine hohe Wirksamkeit leicht durch den Spaltungsmechanismus veranschaulicht werden: Unter thermischer Belastung zerfällt das Molekül direkt in Dibenzofuran und die erwünschte radikalische PO-Spezies (Abbildung 22).[49]

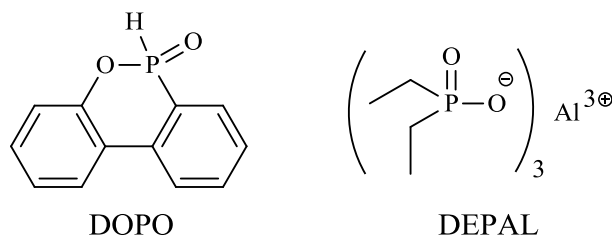


Abbildung 21: Bedeutende phosphorbasierte Flammschutzmittel.

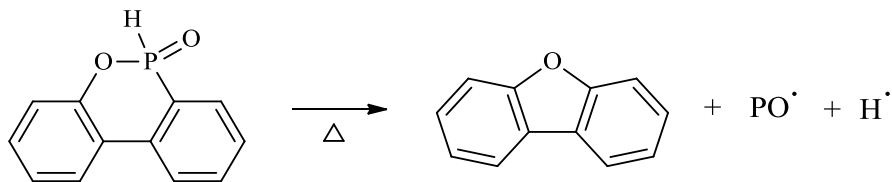


Abbildung 22: Thermische Zersetzung von DOPO.

Nicht zuletzt sind sog. Nanokomposite für den Flammschutz von Bedeutung. Dabei handelt es sich um Verbundwerkstoffe aus Polymeren mit anorganischen Füllstoffen, deren Teilchen in mindestens einer Raumrichtung weniger als 100 nm messen (bspw. Kohlenstoffnanoröhren oder bestimmte Schichtsilicate und -hydroxide). Durch ihre hochfeine Verteilung haben letztere einen signifikanten Einfluss auf alle Materialeigenschaften, inklusive dem Brandverhalten. Teilweise zeigen sie auch synergistische Effekte mit anderen Flammschutzmitteln.[50,51]

¹ Nach älterer Nomenklatur auch 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid.

2.3.3. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet phosphorbasierter Flammschutzmittel

Trotz ihrer hohen Effizienz als Flammschutzmittel weisen viele phosphor-basierte Additive zwei gravierende Nachteile auf, die aus ihrer vergleichsweise niedrigen molaren Masse resultieren. Zum einen zeigen sie wegen ihrer Fähigkeit zur Migration innerhalb der Polymermatrix oft eine verminderte Langzeitwirksamkeit¹ und zum anderen führen sie auf Grund ihrer Weichmacherwirkung meist zu einer erheblichen Senkung der Glasübergangstemperatur.[17] Zur Lösung dieser Probleme existieren zwei Ansätze: einerseits die kovalente Integration der Flammschutzmittel in die Polymermatrix, andererseits die Generierung höhermolekularer und/oder speziell strukturierter Derivate.²

Eine Möglichkeit zum kovalenten Einbau ist das Präformulierungsverfahren.[52] Dabei werden entsprechende Verbindungen, die über eine reaktive Gruppe verfügen (bspw. die P-H-Funktion des DOPO) vorab an die Epoxidkomponente addiert³ und erst anschließend mit dem Härter versetzt.[53] Monofunktionelle Derivate wie DOPO sind jedoch nur begrenzt für diese Methode geeignet, da sie die Vernetzungsdichte reduzieren und somit dennoch zu einer erheblichen T_g -Erniedrigung führen; insbesondere bei difunktionellen Epoxidverbindungen wie DGEBA.[54] Derivate mit zwei reaktiven Gruppen können diesen Effekt umgehen, da sie nicht als Kettenende, sondern vielmehr als Spacer (Platzhalter) integriert werden. Bedeutend ist dabei das Addukt von DOPO (und anderen [P]-H-Verbindungen) an p-Benzochinon [55] sowie dessen glycolisierte Form (Abbildung 23). Seine Anwendung ist nicht auf Epoxidharze begrenzt, eine große Rolle spielt es ebenso bei der Entwicklung inhärent flammgeschützter Polyester.[56-59]

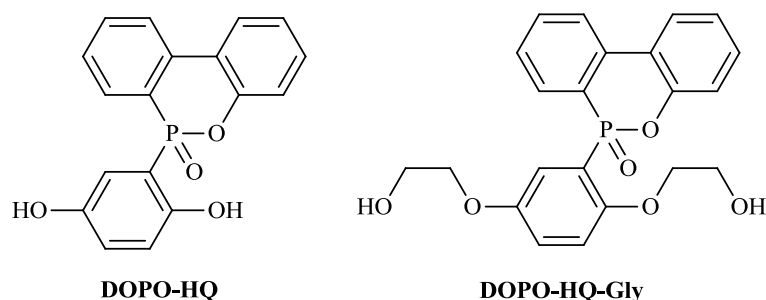


Abbildung 23: Chinonbasierte DOPO-haltige Comonomere für inhärent flammgeschützte Polymere.

¹ Einerseits verringert sich durch Mikroaggregation die Feinverteilung des Flammschutzmittels in der Polymermatrix, andererseits können die niedermolekularen Additive letztere auch schlicht verlassen bzw. ausgewaschen werden (sog. Auslaugen, engl. „Leaching“).

² Dieser Abschnitt soll dabei keineswegs einen vollständigen Abriss aller konkreten neuen Entwicklungen auf dem Gebiet darstellen; vielmehr werden die wesentlichsten Konzepte an Hand ausgewählter Beispiele erläutert.

³ Dies erfordert i. d. R. die Zugabe eines geeigneten Katalysators wie bspw. Triethanolamin.

Sinnverwandt wurden phosphorhaltige Epoxidverbindungen zur Generierung inhärent flammgeschützter Epoxidharzpolymere entwickelt,[60-65] beispielsweise phosphoryliertes DGEBA[60] oder der Diglycidylether von DOPO-HQ[61]; ebenso phosphorhaltige Härtingsreagenzien aminischer[60,66-74], anhydridischer[75] oder phenoliger Art.[76,77] Abbildung 24-26 stellen einige ausgewählte Beispiele dar.

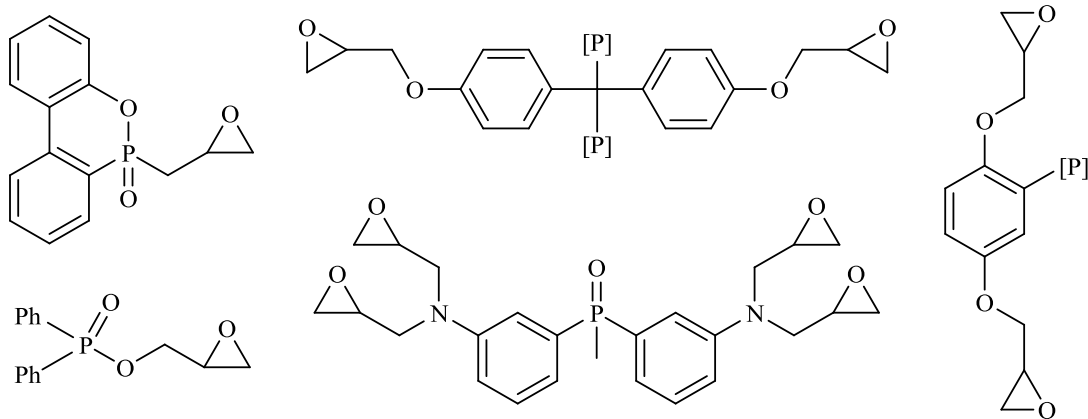


Abbildung 24: Ausgewählte Beispiele für phosphorhaltige Epoxidverbindungen.[60-65]

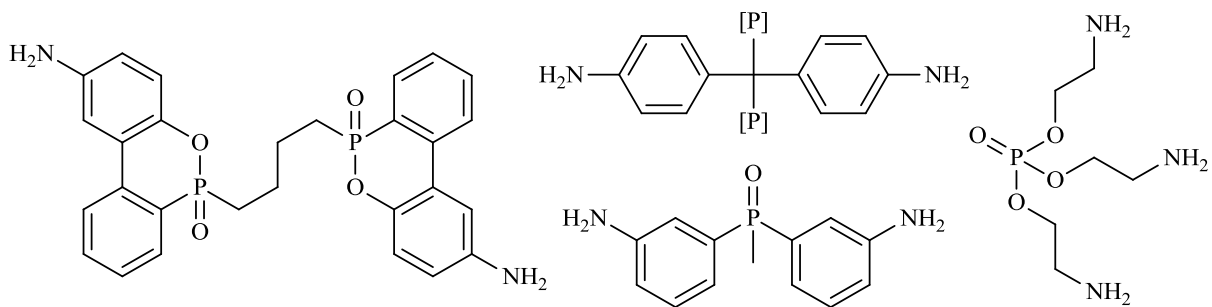


Abbildung 25: Ausgewählte Beispiele für phosphorhaltige aminische Härter.[60,66,70,73]

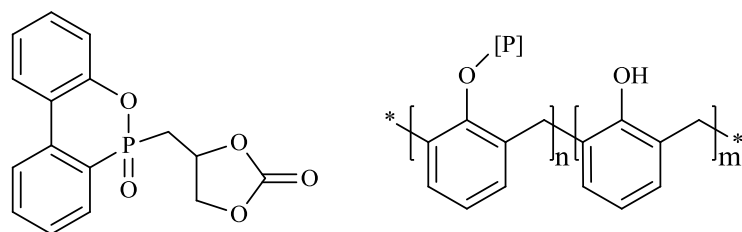


Abbildung 26: Beispiele für phosphorhaltige anhydridische und phenolige Härter.[75,76,77]

Auf Seiten der klassischen Additive kann deren Weichmachereffekt v. a. durch eine Erhöhung ihrer molaren Masse vermindert werden. Deshalb sind in den letzten Jahren eine Vielzahl phosphorhaltiger Flammmittel von oligomerer bzw. polymerer Natur entwickelt worden (Abbildung 27).[78-83]

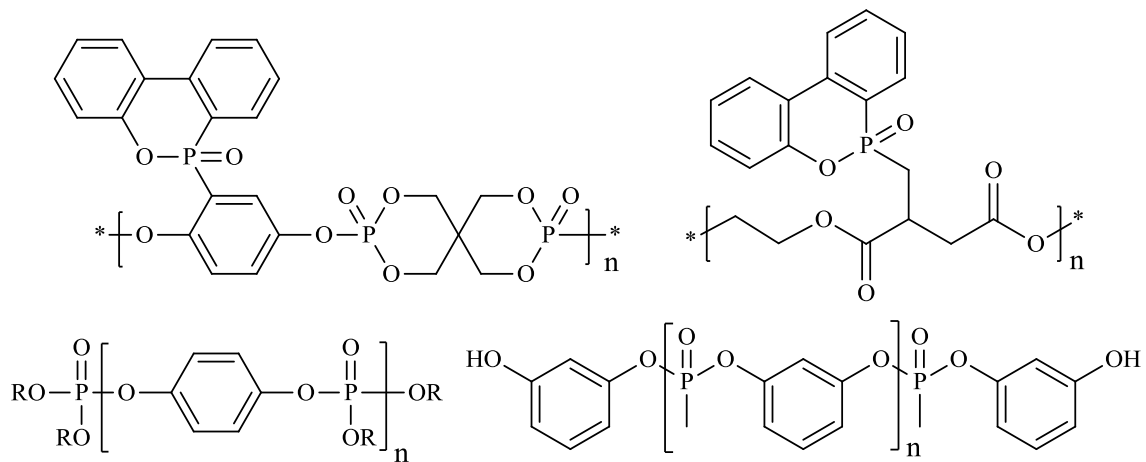


Abbildung 27: Ausgewählte Beispiele für phosphorhaltige Flammschutzmittel von oligomerem bzw. polymerem Charakter.[78,80,82,83]

Daneben stehen Derivate von verzweigter, stab- oder sternförmiger Struktur im Fokus aktueller Forschungen, da sie ebenfalls zu einer signifikant geringeren Senkung der Glasübergangstemperatur führen als niedermolekulare Additive von eher kugelförmiger Gestalt wie etwa Triphenylphosphat (TPP).[84,85,86] So sind in jüngster Vergangenheit, insbesondere durch die Gruppe Döring eine Vielzahl neuer Flammschutzmittel mit einer sternförmigen Geometrie (Abbildung 28) entwickelt worden.[87-91]

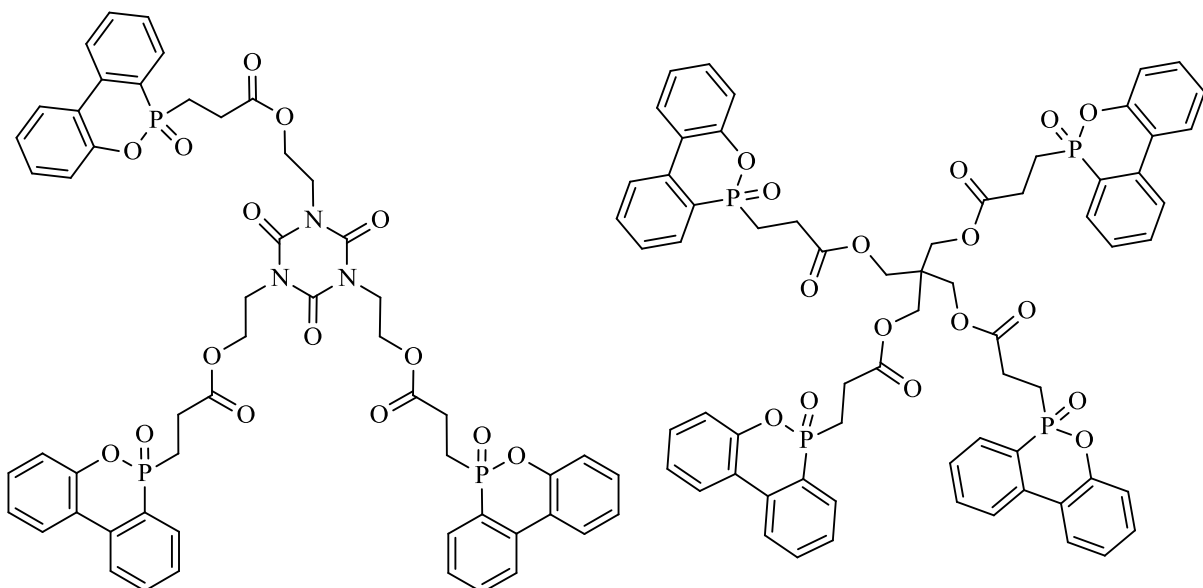


Abbildung 28: Beispiele für Flammschutzadditive von sternförmiger Geometrie.[89,90]

Neben den verschiedenen Strategien zur Verminderung des Weichmachereffektes umfassen weitere Konzepte zur Erschließung neuer phosphorhaltiger Flammschutzmittel u. a. die Generierung DOPO-analoger Substrate und deren Derivate (Abbildung 29).[49,53,92,93]

Des Weiteren werden aktuell auch salzartige DOPO-Verbindungen (Abbildung 30) erschlossen[94] und die Möglichkeit zur Beschichtung bzw. Funktionalisierung anorganischer Additive mit DOPO-Derivaten untersucht.[95]

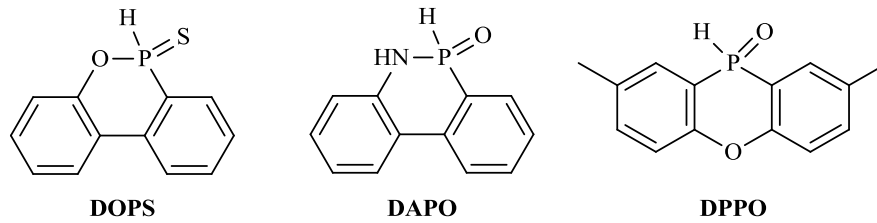


Abbildung 29: Beispiele für neu entwickelte DOPO-analoge Verbindungen.[49,53,92,93]

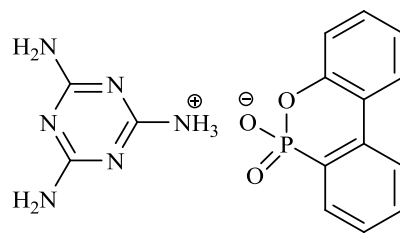


Abbildung 30: Beispiel für ein salzartiges DOPO-basiertes Flammenschutzmittel.[94]

2.4. Untersuchung des Brandverhaltens und der Materialeigenschaften

2.4.1. UL 94-V Test

Die UL 94 Vertikal-Brennprüfung (kurz UL 94-V, UL = Underwriter Laboratories)[96] ist eine der etabliertesten Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von Materialien. Im Grundprinzip wird ein stäbchenförmiger Probenkörper in senkrechter Position fixiert und am unteren Ende mit definiertem Energieeintrag entzündet (Abbildung 31). Die Brenndauer bis zum Selbstverlöschen der Probe entscheidet über die Klassifizierung.

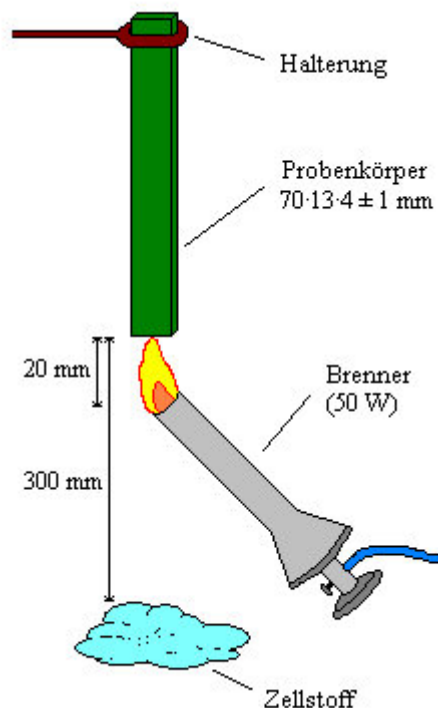


Abbildung 31: Schematischer Versuchsaufbau des UL 94-V Tests.

Die Breite der Probenkörper beträgt dabei 13 mm, die Dicke ist für den Vertikal-Test nicht exakt festgelegt, sollte jedoch einer typischen Anwendung entsprechen[96] (gewöhnlich zwischen 0,4 und 6 mm. In den Untersuchungen zu dieser Arbeit beträgt die Probenstärke 4 mm, wie in Abbildung 31 dargestellt). Für den definierten Energieeintrag wird ein Bunsenbrenner mit einer auf 2 cm Höhe eingestellten Flamme (entspricht einer Leistung von etwa 50 W) für genau 10 s in der Art unter dem Prüfling platziert, dass die Spitze der Flamme diesen gerade berührt. Ab Entfernen des Brenners wird die Zeit t_1 bis zum vollständigen Selbstverlöschen gestoppt. Direkt im Anschluss wird der Prüfling weitere 10 s beflammt und

erneut die Zeit t_2 gemessen, bis das Teststäbchen von selbst verlöscht (erfolgt kein Entzünden, wird t_1 bzw. t_2 als „ < 1 s“ notiert). Für jedes zu untersuchende Material werden 5 Probenkörper getestet und die Summe aller Werte (10 Beflammungen) gebildet. Sollte dabei einer von 5 Werten stark abweichen, ist eine Wiederholung mit 5 neuen Prüfkörpern zulässig. Des Weiteren wird zur Evaluierung der Brandgefahr durch eventuelles Abtropfen 30 cm senkrecht unter dem Teststäbchen ein Stück Zellstoff platziert und protokolliert, ob sich dieses ggf. durch brennende Tropfmasse entzündet. Ferner ist zu beachten, dass der Versuchsaufbau eine Durchführung unter windstillen Bedingungen gewährleistet.[96]

Tabelle 2 zeigt die möglichen Klassifizierungen im UL 94-V Test. Ist keine davon erfüllt (etwa weil die Prüfkörper sehr lange nachglimmen), gilt das Material im Vertikal-Test als **n.c.** (nicht klassifiziert). Ein vollständiges Abbrennen der Prüfkörper führt immer zu einer **n.c.**-Bewertung.

Wertung	t_1 - Brennzeiten 1. Beflammung	t_2 - Brennzeiten 2. Beflammung	Summe aller 10 Brennzeiten	Brennendes Abtropfen
V0	je ≤ 10 s	je ≤ 30 s	≤ 50 s	nein
V1	je ≤ 30 s	je ≤ 60 s	≤ 250 s	nein
V2	je ≤ 30 s	je ≤ 60 s	≤ 250 s	ja

Tabelle 2: Wertungen im UL 94-V Test.

Neben dem vertikalen Prüfverfahren beinhaltet das UL 94-Konzept auch Methoden zur horizontalen Brandprüfung und daneben viele Variationen für andere Materialtypen (bspw. dünne Folien oder Schäume), die in dieser Arbeit jedoch nicht zum Einsatz kommen.¹

Darüber hinaus existieren eine Vielzahl ähnlicher Testverfahren zur Evaluierung des Brandverhaltens, u. a. solche, die konkrete, z. T. sehr spezielle Brandszenarien simulieren. So stellt bspw. der sog. Steiner-Tunnel-Test [97] maßstabsverkleinert den Brand in einem Flur oder Tunnel nach (mit Augenmerk auf die Brandeigenschaften des Materials der Boden-, Wand- und Deckenverkleidung).

¹ In dieser Arbeit kommt nur die Vertikal-Prüfung zum Einsatz. Man beachte jedoch, dass ein Material welches im Vertikal-Test nicht klassifiziert werden kann, im UL 94-Horizontal-Test immernoch eine sogenannte HB-Wertung erzielen kann.[96] Für einen Teil der in dieser Arbeit entwickelten Substanzen wurden im Rahmen des eingangs erwähnten DFG-Projektes HB-Untersuchungen von Dr. Birgit Perret (BAM) durchgeführt.[98]

2.4.2. LOI und Cone-Kalorimetrie

Zwei weitere etablierte Methoden zur Charakterisierung des Brandverhaltens sind der LOI-Test und die Cone-Kalorimetrie. Beide kommen innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht unmittelbar zum Einsatz, jedoch sind für eine Reihe der in dieser Arbeit entwickelten Substanzen LOI- und Cone-kalorimetrische Daten verfügbar, die von Dr. Birgit Perret (BAM) im Rahmen des eingangs erwähnten DFG-Projektes erhoben wurden.[98]

Der Limiting Oxygen Index (LOI) [99] gibt die minimale Sauerstoffkonzentration der Umgebungsluft an, bei der ein Material gerade noch eine stabile Verbrennung aufbauen bzw. aufrechterhalten kann. Hierzu wird ein definierter Probenkörper in einem Gasstrom aus Stickstoff und Sauerstoff entzündet, dessen Zusammensetzung bei jeder Einzelmessung variiert wird. Je niedriger der LOI-Wert, desto besser flammgeschützt ist das untersuchte Material.

Die Cone-Kalorimetrie [100] ist eine vielseitige Methode zur Untersuchung des Brandverhaltens, die im Gegensatz zum UL 94-Test auf dem Prinzip der erzwungen Verbrennung beruht und das Sauerstoffverbrauchprinzip ausnutzt (welches besagt, dass der Verbrauch einer bestimmten Menge O₂ der Freisetzung einer bestimmten Wärmemenge entspricht). Das zu untersuchende Material wird (meist in Form einer quadratischen Platte) horizontal auf einer Waage fixiert, von oben mit Hilfe einer Heizspirale erwärmt¹ und die dabei austretenden Pyrolysegase durch eine Funkenquelle entzündet. Aus dem zeitabhängig gemessenen Sauerstoffverbrauch und Massenverlust werden eine Reihe von Kenngrößen errechnet, wie u. a. die durchschnittliche und höchste Wärmefreisetzungsrate² sowie die Verbrennungswärme pro Massenverlust.³ Diese erlauben eine detaillierte Charakterisierung des Brandverhaltens.

¹ ohne direkten Kontakt, Energieübertragung nur durch Wärmestrahlung. Die Intensität der Bestrahlung kann dabei verschiedene Brandszenarien simulieren.

² engl. heat release rate (HRR) und peak heat release rate (PHRR)

³ engl. total heat evolved per mass loss (THE/ML)

2.4.3. TGA

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine Methode zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Substanzen. Hierzu wird eine genau abgewogene Probe in einem offenen Tiegel auf einer sensiblen Waage platziert und unter Schutzgas¹ langsam erwärmt. Dabei verringert sich die Masse der Probe durch im Zuge der thermischen Zersetzung entweichende Gase. Die grafische Darstellung der Probenmasse in Abhängigkeit der Temperatur (das sog. Thermogramm) charakterisiert das Pyrolyseverhalten des Materials. So kann neben dem Beginn der Zersetzung² und der Rückstandsmenge ggf. auch die Anzahl und Lage der Zersetzungsstufen (bei einem schrittweisen Abbau der Substanz) aus dem Kurvenverlauf interpretiert werden.

¹ Je nach Applikation sind auch Messungen im Luftstrom üblich, um das Zersetzungsverhalten unter aeroben Bedingungen zu untersuchen.

² Der Beginn der Zersetzung kann dabei auf unterschiedliche Weisen definiert werden. In dieser Arbeit wurde der Verlust von 5% der Ausgangsmasse als Kriterium für das Erreichen der Zersetzungstemperatur gewählt.

2.4.4. DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC) ist ein Verfahren zur Untersuchung von chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen, die mit einer Wärmetönung verbunden sind. Dabei wird eine Stoffprobe in einem verschlossenem Tiegel und ein leerer Tiegel als Referenz in getrennten Kammern langsam erwärmt. Die Beheizung der Probenkammer wird dabei mit Hilfe eines elektronischen Regelkreises so gesteuert, dass deren Temperatur stets jener der Referenzkammer entspricht. Tritt bei einer bestimmten Temperatur in der Probenkammer ein mit einer Wärmetönung verbundener Prozess auf (bspw. eine Phasenumwandlung oder der Start einer chemischen Reaktion), kommt es zu einer Abweichung der benötigten Heizleistung.¹

In der vorliegenden Arbeit dient die DSC zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g), welche eine wichtige Kenngröße für die Materialeigenschaften polymerer Werkstoffe darstellt und durch den Zusatz von (Flammschutz-)Additiven beeinträchtigt wird.

Zu einem Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Flammschutzmittel liegen weiterführende Untersuchungen der Materialeigenschaften² im Epoxidharzpolymer vor, die von Johannes Krämer (Universität Bayreuth) im Rahmen des eingangs erwähnten DFG-Projektes durchgeführt wurden.[101]

¹ Prinzip der sog. Leistungskompensations-Methode. Alternativ können auch Probe und Referenz mit derselben Heizrate erwärmt und die entstehende Temperaturdifferenz betrachtet werden (Wärmestromdifferenz-Methode).

² Bruchzähigkeit, interlaminaire Scherfestigkeit und Risszähigkeit sowie T_g -Bestimmung per dynamisch-mechanischer Analyse (DMA).

2.5. Phosphorhaltige Chinonderivate

Neben der vergleichsweise neuen Anwendung als halogenfreie Flammschutzmittel (siehe Abschnitt 2.3.3.) sind phosphorhaltige Chinonderivate auch als Farbstoffe und biologisch aktive Substanzen von Bedeutung.[102] Das Reaktionsverhalten von Phosphorverbindungen gegenüber Chinonen wurde darum im Laufe der letzten Jahrzehnte eingehend untersucht.[103,104]

Die meisten phosphorhaltigen Reagenzien reagieren mit bspw. p-Benzochinon im Sinne einer Phospha-Michael-Addition[105] unter Bildung von C-phosphorylierten p-Hydrochinonderivaten, während mit einigen auch eine O-Phosphorylierung erfolgt. Phosphine- und Phosphinoxide gehen im Falle di- und trialkylierter Verbindungen eine Mono-C-Addition ein, während primäre Phosphine (H_2P-R) zu einer Redox-Reaktion unter Bildung von p-Hydrochinon und RPH-HPR führen.[106] Phosphite können abhängig von den Reaktionsbedingungen sowohl eine Mono- oder Diaddition am Kohlenstoff, als auch eine Addition am Sauerstoff durchlaufen,[103] während phosphatartige Reagenzien nicht mit p-Benzochinon reagieren.[104] Einen Sonderfall stellt die Umsetzung von Chloranil mit bestimmten Phosphiten sekundärer Alkohole dar, die zur Bildung tetraphosphorylierter p-Hydrochinonderivate führt.[107] Die meisten anderen phosphorhaltigen Reagenzien gehen mit Chloranil eine Mono-C-Addition[108] oder O-Addition ein.[109]

Einen anderen Zugang zu phosphorhaltigen Chinonen stellt die Reaktion von bspw. p-Hydrochinon mit substituierten Chlorphosphinen (R_2P-Cl) dar.[110] Die so zugänglichen zweifach O-phosphorylierten Verbindungen können mit Hilfe starker Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) einer 1,3-Umlagerung zu den entsprechenden C-phosphorylierten Derivaten unterzogen werden.

Zusammenfassend beinhaltet der Stand der Technik Synthesemöglichkeiten für mono-, di- und in seltenen Fällen tetraphosphorylierte Chinonderivate, die jedoch weitgehend auf identische Phosphorgruppen beschränkt sind.

3. Ergebnisse

3.1. Neue Flammenschutzadditive mit sternförmiger Grundstruktur¹

3.1.1. Synthese durch Phospha-Michael-Addition

Die Fähigkeit von DOPO zur Phospha-Michael-Addition ist hinreichend bekannt und stellt einen Zugang zu einer Vielzahl von Verbindungen mit potentieller Anwendung als Flammenschutzmittel dar.[113] Die Reaktion mit bspw. Methylacrylat zu DOPAc-Methylester² (**1a**, Abbildung 32) ist unter einfachen Bedingungen mit quantitativer Ausbeute möglich und kann nach modernen Methoden als Mikrowellensynthese auch gänzlich ohne Lösungsmittel und Katalysator durchgeführt werden.[114]

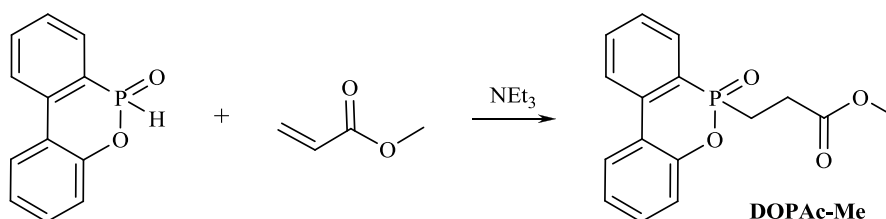


Abbildung 32: Reaktion von DOPO und Methylacrylat zu DOPAc-Me (**1a**).

So wurden in vorangehenden Arbeiten unter Verwendung mehrfunktionaler Acrylate, dem Tris(2-(acryloyloxy)ethyl)isocyanurat (TAEI) sowie dem Pentaerythritol-tetraacrylat (PETA), bereits die beiden sternförmig strukturierten Verbindungen DOPAc-3-THIC (**2a**) und DOPAc-4-Penta (**3a**) synthetisiert (Abbildung 33, siehe auch Abbildung 28 S. 21) und im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich im vergrößerten Maßstab (bis zu 1 kg) reproduziert. Im Folgenden wurden durch die Ausweitung des Konzeptes auf andere [P]-H-Substrate weitere Flammenschutzadditive desselben Typs erschlossen, wobei der Vergleich von Derivaten mit verschiedener chemischer Umgebung am P-Atom im Mittelpunkt stand. Hierzu dienten neben dem Phosphinat DOPO das Phosphinoxid Diphenylphosphinoxid (DPhPO) sowie das Phosphit 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphan-2-oxid (DDPO).³ Des Weiteren wurden die in

¹ Ein Teil der in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurde bereits in [111] und [112] veröffentlicht.

² Bzgl. der Namensgebung sind DOPAc-Verbindungen formal als Ester der Acrylsäure nach Addition von DOPO aufzufassen. So stellt DOPAc-Me den entsprechenden Methylester dar und bspw. DOPAc-3-Glycerol den Triester aus Glycerol und drei Äquivalenten „DOPAc-Säure“. In gleicher Weise sind auch die im Folgenden verwendeten Bezeichnungen DPhPac, DDPac und DMPac zu verstehen.

³ DPhPO ist durch Hydrolyse von Diphenylchlorphosphin (Ph₂P-Cl) zugänglich,[115] DDPO aus Neopentylglycol, entweder durch thermische Umesterung aus Dimethylphosphit [116] (siehe auch Abschnitt 5.4.1.4) oder mittels PCl₃. [117] DOPO wird aus o-Phenylphenol und PCl₃ hergestellt.[47]

parallelen Arbeiten von Dr. Yana Bykov entwickelten analogen Produkte auf Basis von Dimethylphosphit (DMP) in die Flammschutz- und Folgeuntersuchungen für diese Arbeit aufgenommen (Abbildung 34).¹

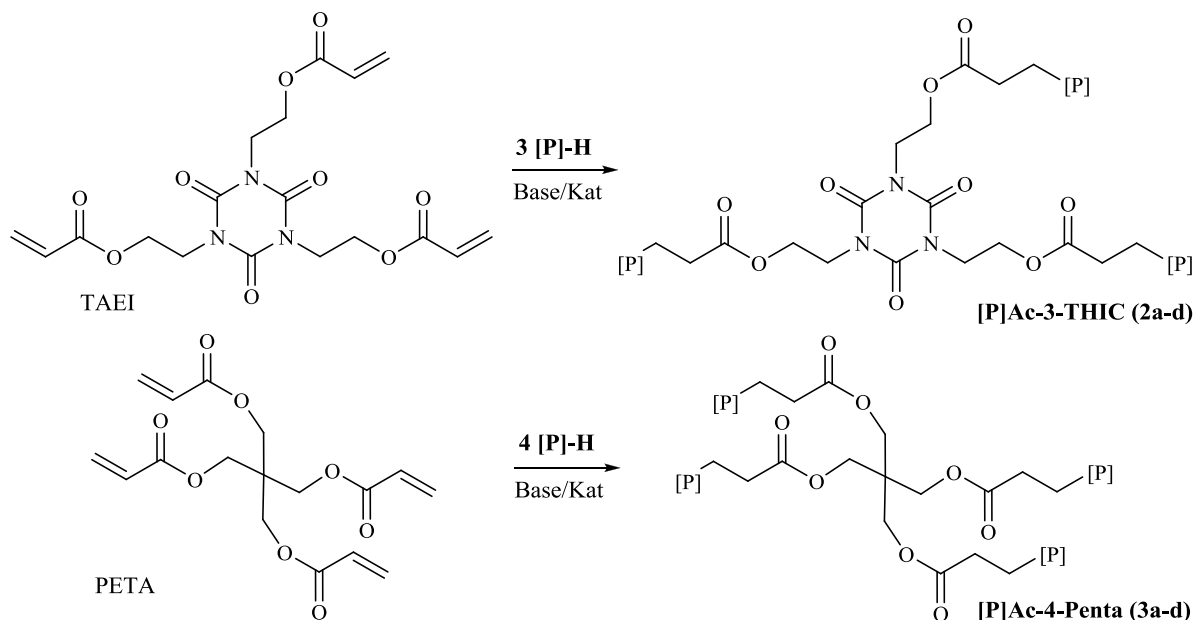


Abbildung 33: Synthese sternförmig strukturierter FSM aus multifunktionalen Acrylaten.

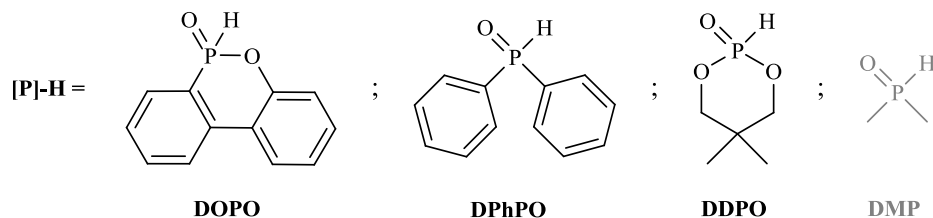


Abbildung 34: Eingesetzte [P]-H-Substrate.¹

Die Verbindungen auf Basis von Diphenylphosphinoxid, **DPhPac-3-THIC (2b)** und **DPhPac-4-Penta (3b)**, konnten in gleicher Weise wie die DOPO-basierten erschlossen werden, auch im vergrößerten Maßstab. Die analogen Produkte ausgehend von DDPO erwiesen sich dagegen auf Grund der deutlich geringeren Reaktivität des Substrates² als nicht auf dieselbe Art zugänglich. So konnte bei der Umsetzung von TAEI mit DDPO (auch im Überschuss) unter Verwendung von Triethylamin kein genügender Umsatz erzielt werden.

¹ Die DMP-basierten Produkte wurden von Dr. Yana Bykov synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.[111,118] Die Flammschutz- und Folgeuntersuchungen der Substanzen wurden selbst durchgeführt.

² Im deutlichen Unterschied zu DOPO und DPhPO ist bei der Durchführung der Phospha-Michael-Additionen an bspw. Methylacrylat mit DDPO keine merkliche Exothermie zu beobachten, stattdessen war unter gleichen Bedingungen ein Mehrfaches der Reaktionszeit erforderlich um weitgehenden Umsatz zu erzielen.

Mit Hilfe stärkerer Hilfsbasen wie TBD¹ oder spezielleren Katalysatoren für die Phospho-Michael-Addition wie Titanium(IV)-isopropoxid [119] gelang die Herstellung des DDPac-3-THIC (**2c**) im Maßstab von knapp 20 g, jedoch nicht im Scale-up.² Die analoge Umsetzung von DDPO mit PETA führte jedoch auch im Labormaßstab nicht zum angestrebten Produkt.

Als ein alternativer Syntheseweg wurde daneben die thermische Umesterung der Phospho-Michael-Addukte an Methylacrylat mit den entsprechenden mehrwertigen Alkoholen untersucht (Abbildung 35). Das Verfahren ist lösungsmittelfrei anwendbar, da die meisten einwertigen [P]Ac-Ester flüssige bzw. niederschmelzende Verbindungen sind.³ So erwiesen sich DOPac-3-THIC (**2a**) und DPhPac-3-THIC (**2b**) als auf diese Weise zugänglich, jedoch konnte das entsprechende DDPac-3-THIC (**2c**) auf Grund der geringeren thermischen und chemischen Stabilität nicht hergestellt werden.⁴

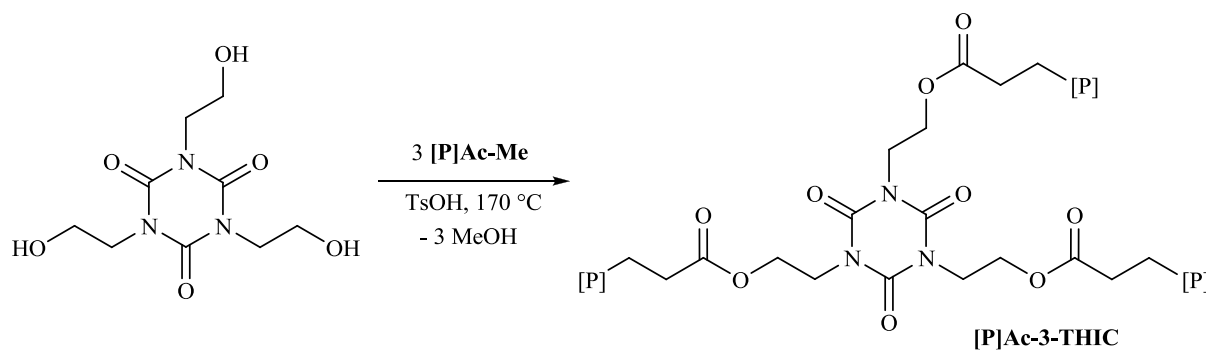


Abbildung 35: Darstellung THIC-basierter [P]Ac-Verbindungen durch thermische Umesterung der Methylacrylat-Addukte.

Da die DDPO-basierten Additive **2c** und **3c** nicht oder nur in zu geringen Mengen synthetisiert werden konnten, wurden alternativ die eingangs erwähnten analogen DMPac-Produkte (**2d** und **3d**) in die Untersuchungen für diese Arbeit aufgenommen. Diese ähneln in ihrer chemischen Umgebung bzgl. des P-Atoms den DDPac-Derivaten (bei beiden handelt es sich um Phosphonate), jedoch sind sie auch in vergrößertem Maßstab zugänglich.⁵

¹ 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en bzw. 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin.

² Eine verlängerte Reaktionszeit führte vor vollständigem Umsatz stets zur Polymerisation der verbleibenden Acrylatgruppen, auch unter Verwendung von MEHQ (4-Methoxyphenol) als Stabilisator.

³ DOPac-Methylester (**1a**) ist eine hochviskose Flüssigkeit, die bei längerer Lagerung bei RT erstarrt. Die Ethyl- und Butylester bleiben dagegen flüssig, ebenso wie Mischungen aus DOPac-Me und -Et im Verhältnis 1:1 oder 2:1. DPhPac-Me (**1b**) ist ein Feststoff (Smp. 67 °C) und DDPac-Me (**1c**) eine Flüssigkeit von vglw. niedriger Viskosität (siehe Abschnitt 5.4.1.).

⁴ Die angestrebte Umesterungsreaktion findet teilweise statt, jedoch tritt lange vor vollständigem Umsatz eine Zersetzung der DDPO-Verbindung ein (³¹P-NMR).

⁵ Die Synthese aus Dimethylphosphit und TAEI bzw. PETA mit TBD als Hilfsbase (erschlossen von Dr. Yana Bykov)[111] ist auf Grund der höheren Reaktivität von DMP gegenüber DDPO auch im Maßstab von 500 g möglich.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die durch Phospha-Michael-Addition generierten Additive und ihre Eigenschaften. Die relativ unscharfen Schmelzpunkte sind in der sternförmigen Struktur der Verbindungen begründet.

Additiv	Typ	M	P-Gehalt	Smp.
DOPAc-3-THIC (2a)	Phosphinat	1071.89 g/mol	8.67%	94-97 °C
DPhPAC-3-THIC (2b)	Phosphinoxid	1029.94 g/mol	9.02%	77-79 °C
DDPAC-3-THIC (2c)	Phosphonat	873.71 g/mol	10.64%	69-73 °C
DMPAc-3-THIC (2d)	Phosphonat	753.52 g/mol	12.33%	flüssig
DOPAc-4-Penta (3a)	Phosphinat	1217.03 g/mol	10.18%	97-100 °C
DPhPAC-4-Penta (3b)	Phosphinoxid	1161.09 g/mol	10.67%	66-69 °C
DMPAc-4-Penta (3d)	Phosphonat	792.53 g/mol	15.63%	flüssig

Tabelle 3: Eigenschaften der durch Phospha-Michael-Addition generierten Additive.

3.1.2. Synthese durch nucleophile Substitution

Einen weiteren Zugang zu phosphorhaltigen Verbindungen von sternförmiger Geometrie stellt die nucleophile Substitution zwischen entsprechenden mehrwertigen Alkoholen und den dreibindigen P-Cl-Derivaten der in Abbildung 34 gezeigten Verbindungen dar (inklusive anschließender Oxidation). Auf diese Weise wurden in vorangehenden Arbeiten der Gruppe Döring bereits eine Vielzahl neuer Flammschutzmittel erschlossen,[91,120] unter anderem die THIC-basierten Verbindungen **4a-c** (Abbildung 36). Diese wurden erstmals von Dr. Sebastian Wagner synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit teilweise reproduziert.¹

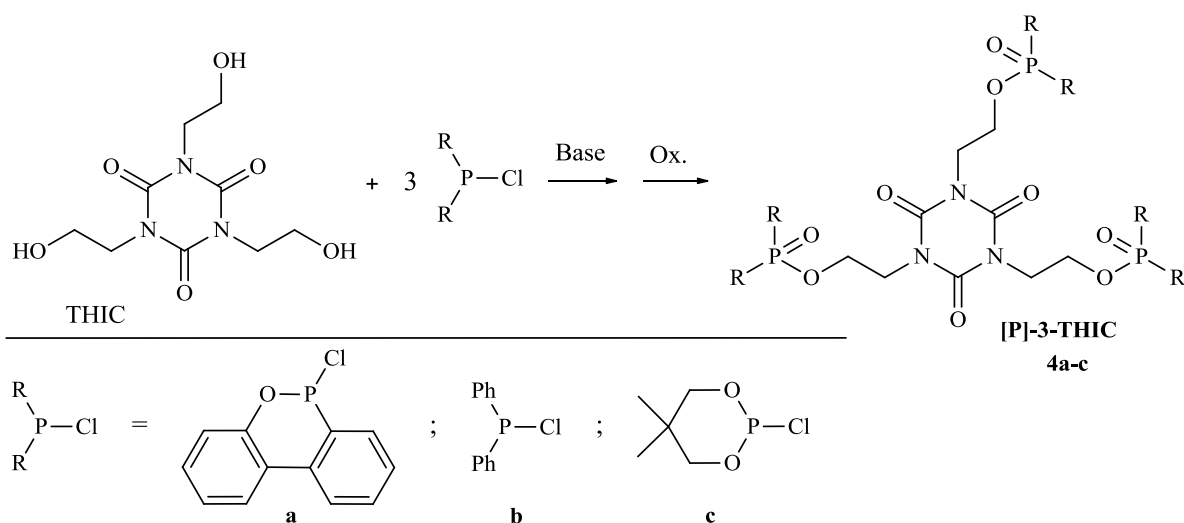


Abbildung 36: Synthese THIC-basierter Additive durch nucleophile Substitution.

Durch Übertragung des Konzeptes auf Pentaerythritol wurden die beiden neuen Additive DOPO-4-Penta (**5a**) und DPhPO-4-Penta (**5b**) sowie DDPO-4-Penta (**5c**) [121] erschlossen (Abbildung 37). **5a** bildet verschiedene Diastereomere aus, ein bekannter Effekt bei Derivaten mit mehreren DOPO- Einheiten.[122]

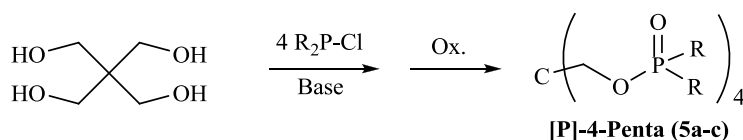


Abbildung 37: Synthese phosphorhaltiger Pentaerythritolderivate durch nucleophile Substitution. (R₂P-Cl = siehe Abbildung 36)

¹ Die Synthese der Verbindung **4c** erfolgte sowohl gemäß Abbildung 36 als auch nach der im Folgenden beschriebenen Todd-Atherton-Reaktion, **4a** und **4b** wurden für diese Arbeit nur nach letztgenannter Methode hergestellt. Für erste Vortests wurden kleine Mengen an **4b** von Dr. S. Wagner zur Verfügung gestellt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden jedoch alle analytischen Daten, Flammschutz- und Folgeuntersuchungen für die Verbindungen **4a-c** mit dem selbst bereitgestellten Material reproduziert.

Die DDPO-basierten Produkte **4c** und **5c** konnten auf Grund der relativ hohen Hydrolyse-Stabilität der Zwischenstufen, welche dreibindige Phosphoratome enthalten, mit vglw. niedrigem Aufwand synthetisiert werden (wässrige Aufarbeitung im Scheidetrichter, Oxidation mit Wasserstoffperoxid). Die analogen DOPO- und DPhPO-Derivate erforderten dagegen aufwendigere Methoden (Aufarbeitung durch Inertfiltration oder Anwendung des BASIL-Verfahrens,¹ wasserfreie Oxidation mit tert-Buylhydroperoxid(TBHP) in Toluol), da sich die entsprechenden Zwischenprodukte als signifikant instabiler gegenüber Wasser erwiesen. Jedoch konnten alle angestrebten Produkte auf diese Weise erfolgreich hergestellt werden (Tabelle 4), auch in vergrößertem Maßstab. Die z. T. bemerkenswert hohen Schmelzpunkte, insbesondere von **5c**, werden durch die hohe Rigidität der Pentaerythritol-derivate auf Grund der sterisch anspruchsvollen Substituenten und dem daraus folgenden relativ planaren Molekülbau bedingt. Im Vergleich zu den Produkten der Phospha-Michael-Addition (Abbildung 38) weisen die Verbindungen **4a-c** bzw. **5a-c** eine jeweils geringere molare Masse, respektive einen höheren Phosphorgehalt auf. Des Weiteren unterscheiden sie sich in der chemischen Umgebung bzgl. des P-Atoms, da anstatt einer P-C- eine P-O-Bindung neu geknüpft wurde.

Additiv	Typ	M	P-Gehalt	Smp.
DOPO-3-THIC (4a)	Phosponat	903.70 g/mol	10.28%	102-106 °C
DPhPO-3-THIC (4b)	Phosphinat	861.75 g/mol	10.78%	65-68 °C
DDPO-3-THIC (4c)	Phosphat	705.52 g/mol	13.17%	75-77 °C
DOPO-4-Penta (5a)	Phosponat	992.77 g/mol	12.48%	126-129 °C ¹
DPhPO-4-Penta (5b)	Phosphinat	936.84 g/mol	13.22%	184-186 °C
DDPO-4-Penta (5c)	Phosphat	728.53 g/mol	17.01%	273-274 °C

Tabelle 4: Eigenschaften der durch nucleophile Substitution generierten Additive.

¹ Smp. der isomerenreinen Verbindung.

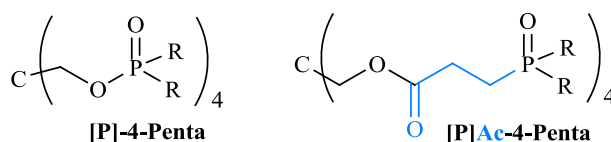


Abbildung 38: Strukturelle Unterscheidung der durch nucleophile Substitution (links) und durch Phospha-Michael-Addition erzeugten Additive (rechts).

¹ Das sog. BASIL-Verfahren [124,124] ist eine moderne Synthesemethode, bei der spezielle Hilfsbasen wie etwa N-Methylimidazol (NMI) eingesetzt werden. Dadurch wird das bei der Reaktion frei werdende HCl in Form von NMI•HCl gebunden, das oberhalb ca. 80 °C eine ionische Flüssigkeit ist. Diese kann mit deutlich geringerem Aufwand quantitativ aus der Reaktionsmischung entfernt werden, als feste Nebenprodukte wie z. B. NEt₃•HCl.

Eine Alternative zur Synthese mittels R₂P-Cl-Verbindungen bietet die Todd-Atherton-Reaktion, in der [P]-H-Substrate mit Alkoholen oder Aminen unter Bildung einer P-O- bzw. P-N-Bindung reagieren.[125,126] Dabei erfolgt zunächst aus R₂(PO)H und CCl₄ (oder einem ähnlichen Reagenz) die Bildung einer pentavalenten R₂(PO)Cl-Spezies, welche anschließend eine nucleophile Substitution mit der OH- bzw. NH-Verbindung eingeht (Abbildung 39).

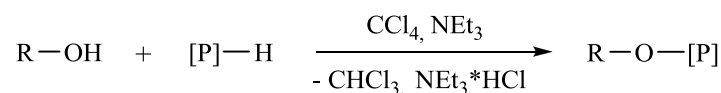


Abbildung 39: Schema der Todd-Atherton-Reaktion für Alkohole.

Die Eignung von DOPO, DPhPO und DDPO zur Todd-Atherton-Reaktion wurde von Dr. S. Wagner systematisch evaluiert [127,120] und bereits erfolgreich auf die THIC-Derivate angewendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren in vergrößertem Maßstab reproduziert und als zum Scale-up geeignet für **4a** und **4b** bewiesen, sowie mit Einschränkungen auch für **4c**.¹ Die entsprechenden Pentaerythritolderivate **5a-c** konnten jedoch nicht auf diese Weise erzeugt werden.²

Es verdient Erwähnung, dass einige der sternförmigen Additive einen mit längerer Lagerung ansteigenden Schmelzpunkt aufweisen. Dieses Phänomen kann durch eine nachträgliche Kristallisation der auf Grund ihrer Struktur z. T. zunächst eher glasartig erstarrenden Stoffe erklärt werden. Für alle Additive **2a-5c** wurden darum die Schmelzpunkte nach längerer Lagerung (mehrere Monate) und kurz nach erneutem Aufschmelzen verglichen. Während in einigen Fällen kein signifikanter Unterschied zu erkennen war, wurden für die in Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen, vor allem **4c**, merkliche Abweichungen beobachtet.

Additiv	Smp. nach 3 Tagen	Smp. nach längerer Lagerung
DPhPac-4-Penta (3b)	66-69 °C	82-85 °C
DOPO-3-THIC (4a)	102-106 °C	113-116 °C
DPhPO-3-THIC (4b)	65-68 °C	73-78 °C
DDPO-3-THIC (4c), über DDP-Cl	83-85 °C	167-168 °C
DDPO-3-THIC (4c), nach T.-A.	75-77 °C	153-156 °C

Tabelle 5: Schmelzpunkterhöhung ausgewählter Additive nach längerer Lagerzeit.

¹ Wegen der deutlich geringeren Reaktivität von DDPO musste dieses in merklichem Überschuss gegenüber THIC eingesetzt werden, was zusätzliche Schritte bei der Aufarbeitung erforderte (siehe Abschnitt 5.4.2.8.). Grundlegend war die Synthese von **4c** nach dem T.-A.-Verfahren im 500 g Maßstab jedoch erfolgreich.

² Auch mit Überschuss der [P]-H-Substrate konnte kein vollständiger Umsatz aller 4 OH-Gruppen erzielt werden (¹H-NMR).

3.1.3. Weitere Synthesemethoden

Neben der Phospha-Michael-Addition und der nucleophilen Substitution wurden zwei weitere Synthesestrategien zur Erzeugung vergleichbarer sternförmig strukturierter Flamm- schutzmittel evaluiert.

Als eine Methode diene die Addition von [P]-H-Substraten an Epoxidgruppen, die vor allem in Zusammenhang mit Präformulierungen bekannt ist (siehe Abschnitt 2.3.3). So wurde unter anderem die Herstellung flammgeschützter Epoxidharze durch die Umsetzung von 1,3,5-Triglycidylisocyanurat (TGIC) mit DOPO im Unterschuss beschrieben.[128] Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde sinnverwandt die Synthese von Flammschutzadditiven durch vollständige Umsetzung von TGIC mit drei Äquivalenten DOPO (Abbildung 40) unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Während in Lösung (1,4-Dioxan oder Xylen, jeweils unter Rückfluss) keine Reaktion erfolgte, war bei der lösungsmittelfreien Umsetzung¹ bei 140 °C eine Addition zu beobachten, die jedoch unvollständig verlief (³¹P-NMR, ¹H-NMR). Als Katalysator diene dabei jeweils Triethanolamin sowie Triphenylphosphan (PPh₃). Jedoch konnte auch unter Verwendung eines Überschusses an DOPO kein ausreichender Umsatz erzielt und das angestrebte Produkt nicht isoliert werden.

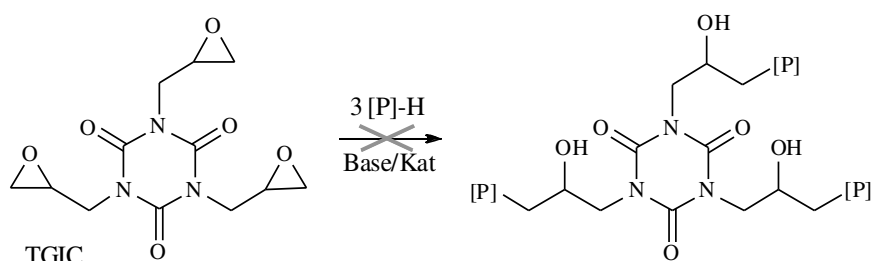


Abbildung 40: Versuche zur Addition von DOPO an TGIC.

Des Weiteren wurde die Zugänglichkeit von Phosphatverbindungen auf THIC-Basis am Beispiel der thermischen Umesterung mit Dimethylphosphit bzw. Methyl dimethylphosphonat (Abbildung 41) untersucht und ebenfalls als ungeeignet bewertet. Während im Fall von Dimethylphosphit auf Grund der freien P-H-Bindung eine komplexe Mischung zahlreicher Produkte entstand, ging Dimethylmethylphosphonat keine Reaktion ein, selbst bei 120 °C und in Gegenwart von TsOH als Umesterungs-Katalysators.

¹ In der Schmelze, Smp. TGIC: 95-98 °C, DOPO: 118 °C.

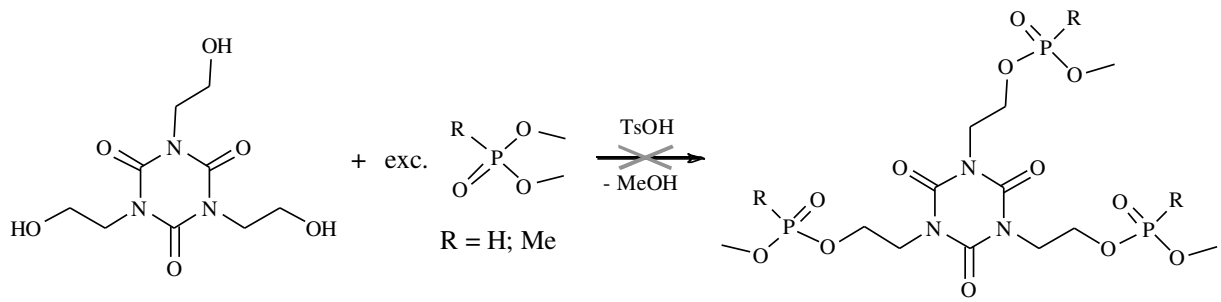


Abbildung 41: Versuche zur thermischen Umesterung von THIC mit Dimethylphosphit bzw. Methyl-
dimethylphosphonat.

3.1.4. Flammschutzuntersuchung und T_g-Bestimmung der Epoxidharzpolymere

Die zwölf im vergrößertem Maßstab zugänglichen Flammschutzadditive **2a-5c** von sternförmiger Grundstruktur wurden in den drei Epoxidharzsystemen RTM6, DGEBA/DMDC und DEN438/DICY/Fenuron (siehe Abschnitt 2.1.3., in allen Fällen ohne Faserverstärkung), bei jeweils verschiedenen Beladungen einer ausführlichen Untersuchung ihrer flammhemmenden Wirksamkeit und Beeinflussung der Glasübergangstemperatur unterzogen.

3.1.4.1. RTM6

Tabelle 6 beinhaltet die Ergebnisse der UL 94-V und DSC-Untersuchungen der RTM6-Probenkörper, die mit den Additiven **2a-5c** modifiziert wurden (mit Phosphorgehalten von jeweils 1.0, 1.5 und 2.0%).

Additiv	UL 94-V; T_g (1.0% P)	UL 94-V; T_g (1.5% P)	UL 94-V; T_g (2.0% P)
RTM6		n.c. ; 229 °C	
DOPAc-3-THIC (2a)	V1 ; 200 °C	V1 ; 187 °C	V0 ; 176 °C
DPhPAc-3-THIC (2b)	V1 ; 197 °C	n.c. ; 200 °C	V0 ; 177 °C
DMPAc-3-THIC (2d)	V1 ; 228 °C	V0 ; 215 °C	V0 ; 223 °C
DOPAc-4-Penta (3a)	n.c. ; 206 °C	V1 ; 200 °C	V0 ; 185 °C
DPhPAc-4-Penta (3b)	V1 ; 202 °C	V1 ; 194 °C	V0 ; 179 °C
DMPAc-4-Penta (3d)	V0 , 218 °C	V0 ; 219 °C	V0 ; 204 °C
DOPO-3-THIC (4a)	V1 ; 220 °C	V1 ; 211 °C	V1 ; ¹ 213 °C
DPhPO-3-THIC (4b)	V1 ; 207 °C	V0 ; 192 °C	V0 ; 181 °C
DDPO-3-THIC (4c)	V1 ; 227 °C	V0 ; 227 °C	V0 ; 225 °C
DOPO-4-Penta (5a)	V0 ; 213 °C	V0 ; 213 °C	V0 ; 204 °C
DPhPO-4-Penta (5b)	V0 ; 210 °C	V0 ; 205 °C	V0 ; 199 °C
DDPO-4-Penta (5c)	V1 ; 222 °C	V1 ; 218 °C	V1 ; 227 °C

Tabelle 6: Ergebnisse der UL 94-V Tests und DSC-Messungen der RTM6-Probenkörper, die mit sternförmig strukturierten, phosphorhaltigen Additiven modifiziert wurden.

¹ V1-Wertung nahe V0 (Summe aller Brennzeiten ≤ 65 s).

Während die vier DOPAc- und DPhPac-Derivate eine in gehärtetem RTM6 untereinander vergleichbare Flammschutzwirkung erzielen (V0 mit jeweils 2% Phosphor), erweisen sich die beiden DMPAc-Produkte als noch wirksamer (bei nur 1% P bereits V0 für **3d** und V1 für **2d** sowie jeweils V0 für alle höheren Beladungen). Ähnlich den acrylatbasierten Produkten (**2a-3d**) zeigen auch alle durch nucleophile Substitution generierten Verbindungen (**4a-5c**) einen guten bis sehr guten Flammschutz. So erreichen vier von sechs Additiven die V0-Wertung bei einem Phosphorgehalt von 2.0 und 1.5% und zwei davon bereits bei 1.0% (in allen anderen Fällen jeweils V1). Zwischen analogen Derivaten auf THIC- bzw. Pentaerythritolbasis sind dabei keine gravierenden Unterschiede zu erkennen.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) des Materials erfährt durch alle acht DOPO- und DPhPO-Derivate eine mäßige und untereinander zumeist vergleichbare Senkung, die wie erwartet stets mit der Beladung zunimmt (durchschnittlich 21 °C bei einem Phosphorgehalt von 1%, 28 °C bei 1.5% und 40 °C bei 2.0%). Des Weiteren wird der Trend ersichtlich, dass die T_g -Werte für verschiedene Verbindungen auf Basis derselben Phosphorgruppe (bspw. alle DPhPO-Derivate) bei jeweils gleicher Phosphorkonzentration in der Reihe **2b** < **3b** \approx **4b** < **5b** geringfügig zunehmen. Diese Beobachtung steht in direktem Zusammenhang mit dem steigenden Phosphorgehalt der Additive (siehe Tabelle 3 und 4), respektive der geringeren Beladung die zum Erreichen derselben Phosphorkonzentration bzgl. der Gesamtformulierung erforderlich ist. Die DOPO-basierten Verbindungen **2a-5a** bestätigen diesen Trend (mit leichten Abweichungen für **4a**).

Im Gegensatz dazu führen die DMP- und DDPO-basierten Verbindungen durchweg zu hohen, kaum von der Beladung abhängigen Glasübergangstemperaturen, die z. T. sogar nahe dem T_g -Wert des Reinharzes liegen (im Durchschnitt 5 °C Senkung bei einem Phosphorgehalt von 1.0%, 9 °C bei 1.5% und ebenso 9 °C für 2.0%). Diese Beobachtung geht auf eine Umesterungsreaktion dieser Additive mit der OH-Gruppen enthaltenden Polymermatrix unter den Bedingungen des Härungsverfahrens zurück, die zu einer erhöhten Vernetzung und damit zu einer deutlich geringen Senkung (unter Umständen sogar einer Erhöhung) der Glasübergangstemperatur führt.[98,118] Bei Additiven des Phosphinat- und Phosphinoxid-typs tritt dieser Effekt i. d. R. nicht auf, da diese eine geringere Tendenz zur Umesterung aufweisen.

3.1.4.2. DGEBA/DMDC

Tabelle 6 beinhaltet die Ergebnisse der UL 94-V und DSC-Untersuchungen der DGEBA/DMDC-Probenkörper, die mit den sternförmig strukturierten Flammenschutzadditiven **2a-5c** modifiziert wurden. Wegen der inhärent höheren Entflammbarkeit des Harzsystems¹ wurden die Versuche mit Phosphorgehalten von jeweils 2,0, 2,5 und 3,0% durchgeführt.

Additiv	UL 94-V; T_g (2.0% P)	UL 94-V; T_g (2.5% P)	UL 94-V; T_g (3.0% P)
DGEBA/DMDC		n.c.;² 172 °C	
DOPAc-3-THIC (2a)	n.c.;² 131 °C	n.c.; 121 °C	n.c.;² 123 °C
DPhAc-3-THIC (2b)	n.c.; 133 °C	n.c.; 121 °C	n.c.; 122 °C
DMPAc-3-THIC (2d)	n.c.; 143 °C	n.c.; 158 °C	V0; 133 °C
DOPAc-4-Penta (3a)	n.c.; 145 °C	n.c.; 133 °C	n.c.;² 133 °C
DPhAc-4-Penta (3b)	n.c.; 125 °C	n.c.; 133 °C	n.c.; 117 °C
DMPAc-4-Penta (3d)	n.c.; 161 °C	V1;¹ 179 °C	V1;¹ 171 °C
DOPO-3-THIC (4a)	n.c.;² 141 °C	n.c.; 143 °C	n.c.;² 138 °C
DPhPO-3-THIC (4b)	n.c.; 123 °C	n.c.; 117 °C	V0; 121 °C
DDPO-3-THIC (4c)	V0; 156 °C	V0; 149 °C	V0; 141 °C
DOPO-4-Penta (5a)	n.c.;² 146 °C	n.c.;² 143 °C	n.c.;² 140 °C
DPhPO-4-Penta (5b)	n.c.;² 137 °C	n.c.;² 144 °C	n.c.;² 140 °C
DDPO-4-Penta (5c)	n.c. 160 °C	V1;¹ 163 °C	V0, 161 °C

Tabelle 7 Ergebnisse der UL 94-V Tests und DSC-Messungen der DGEBA/DMDC-Probenkörper, die mit sternförmig strukturierten, phosphorhaltigen Additiven modifiziert wurden.

¹ V1-Wertung nahe V0 (Summe aller Brennzeiten ≤ 65 s). ² Brennendes Abtropfen.

Alle Additive auf DOPO- und DPhPO-Basis erweisen sich als weitgehend unwirksam in DGEBA/DMDC; sieben Derivate vermögen selbst bei einem Phosphorgehalt von 3% ein vollständiges Verbrennen der Probenkörper nicht zu verhindern und können somit keine Klassifizierung erreichen. Darüber hinaus wurde in etwa der Hälfte der Fälle die Entzündung des Zellstoffes durch brennende Tropfmasse beobachtet.¹ Nur die DMP- und DDPO-Derivate zeigen eine moderate bis gute Flammenschutzwirkung. Bei einem Phosphorgehalt von 3%

¹ Auf Grund der geringeren Vernetzungsdichte (begründet durch die niedrigere Funktionalität von DGEBA), dem geringeren Aromatenanteil sowie dem Zersetzungsmechanismus [90] besitzt DGEBA/DMDC eine inhärent höhere Flammbarkeit als die Harzsysteme RTM6 und DEN438/DICY/Fenuron und neigt im Gegensatz zu letzteren zu tropfendem Verbrennen.

erreichen alle vier Verbindungen und bei 2.5% noch drei von vier Derivaten die V0-Wertung. **4c** erreicht als einziges aller getesteten Additive bereits bei einem Phosphorgehalt von 2% die V0-Wertung. Dies ist primär auf die vermehrte Char-Bildung der entsprechenden Verbindungen zurückzuführen. Die Entstehung polyphosphorsäureartiger Strukturen, und damit hoher Rückstände aus phosphorhaltigen Verbindungen während der Verbrennung steigt tendenziell mit höherer Oxidationsstufe des Phosphors,[129] wodurch die phosphonat- bzw. phosphatartigen Derivate **2d**, **3d**, **4c** und **5c** diesbezüglich im Vorteil sind (siehe hierzu auch die thermogravimetrische Analyse der Probenkörper, Abschnitt 3.1.5.2). So wurde bereits gezeigt, dass einige DDPO-Derivate in DGEBA-basierten Epoxidharzen höhere Rückstände produzieren als vergleichbare DOPO-Derivate.[91,98] Darüber hinaus wurde bei einem Teil der Probenkörper ein merkliches Anschwellen während der Verbrennung beobachtet (Intumescenz). Der Effekt war bei Verbindung **4c** am deutlichsten ausgeprägt, was deren besonders hohe Wirksamkeit als Flammschutzmittel für dieses Harzsystem erklärt.

Die Messung der T_g -Werte ergab weitgehend vergleichbare Resultate wie für RTM6: So führen alle acht DOPO- und DPhPO-basierten Additive zu einer moderaten Senkung der Glasübergangstemperatur (durchschnittlich 39 °C bei einem Phosphorgehalt von 2.0%, 40 °C bei 2.5% sowie 43 °C bei 3.0%). Die scheinbar deutlich geringere Differenz der Werte im Vergleich zu RTM6 liegt an den abweichenden Phosphorgehalten, die für die Untersuchung gewählt wurden (1.0, 1.5 und 2.0% für RTM6; 2.0, 2.5 und 3.0% für DGEBA/DMDC), bzw. deren relativem Unterschied. Der allgemeine Trend, dass eine höhere Beladung derselben DOPO- und DPhPO-Verbindung zu einer tieferen Glasübergangstemperatur führt, wird bestätigt, ist jedoch aus dem eben genannten Grund durch die geringere Streuung der Werte weit weniger ausgeprägt bzw. nicht so eindeutig wie im Fall von RTM6. So können scheinbare Abweichungen mit der relativen Ungenauigkeit der DSC-Messungen erklärt werden, da die effektiven Unterschiede jeweils nur wenige °C betragen. Gleiches gilt für den Trend, dass Additive mit geringerem Phosphorgehalt (die eine höhere Beladung benötigen) eine etwas stärkere Senkung der Glasübergangstemperatur hervorrufen.

Wie in RTM6 wurden auch in diesem Harzsystem mit den DMP- und DDPO-Derivaten höhere, teils deutlich höhere T_g -Werte als mit den analogen DOPO- und DPhPO-basierten Produkten erhalten, auf Grund der oben beschriebenen Vernetzungsreaktion während der Aushärtung. Die durchschnittliche T_g -Senkung der entsprechenden vier Derivate betrug 17 °C bei einem Phosphorgehalt von 2.0%, nur 10 °C bei 2.5% und 21 °C bei 3.0%. Der nichtlineare Verlauf geht dabei auf den zusätzlichen Vernetzungseffekt zurück.

3.1.4.3. DEN438/DICY/Fenuron

Tabelle 8 beinhaltet die Ergebnisse der UL 94-V und DSC-Untersuchungen der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit den sternförmig strukturierten Flammenschutzadditiven **2a-5c** modifiziert wurden. Wegen der deutlich geringeren Wirksamkeit der DMP- und DDPO-basierten Additive **2d**, **3d**, **4c** und **5c** wurden die entsprechenden Versuche bei einem höheren Phosphorgehalt als diejenigen mit den anderen Verbindungen durchgeführt (jeweils 2.0-3.0% an Stelle von 1.0-2.0%).

Additiv	UL 94-V; T_g (1.0% P)	UL 94-V; T_g (1.5% P)	UL 94-V; T_g (2.0% P)
DEN438/DICY/Fenuron		n.c. ; 182 °C	
DOPAc-3-THIC (2a)	V0 ; 175 °C	V0 ; 164 °C	V0 ; 154 °C
DPhAc-3-THIC (2b)	V1 ; 168 °C	V1 ¹ ; 163 °C	V0 ; 146 °C
DOPAc-4-Penta (3a)	V0 ; 182 °C	V0 ; 168 °C	V0 ; 159 °C
DPhAc-4-Penta (3b)	V1 ; 174 °C	V1 ¹ ; 164 °C	V0 ; 147 °C
DOPO-3-THIC (4a)	n.c. ; 187 °C	V0 ; 183 °C	V0 ; 185 °C
DPhPO-3-THIC (4b)	V1 ; 174 °C	V1 ¹ ; 172 °C	V0 ; 161 °C
DOPO-4-Penta (5a)	V1 ; 191 °C	V1 ¹ ; 187 °C	V0 ; 181 °C
DPhPO-4-Penta (5b)	V1 ; 179 °C	V1 ¹ ; 176 °C	V1 ¹ ; 176 °C

Tabelle 8a: Ergebnisse der UL 94-V Tests und DSC-Messungen der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit DOPO- und DPhPO-basierten sternförmig strukturierten Additiven modifiziert wurden. ¹ V1-Wertung nahe V0 (Summe aller Brennzeiten ≤ 65 s).

Additiv	UL 94-V; T_g (2.0% P)	UL 94-V; T_g (2.5% P)	UL 94-V; T_g (3.0% P)
DEN438/DICY/Fenuron		n.c. ; 182 °C	
DMPAc-3-THIC (2d)	n.c. ; 169 °C	V1 ¹ ; 161 °C	V1 ¹ ; 162 °C
DMPAc-4-Penta (3d)	n.c. ; 174 °C	V1 ; 178 °C	V0 ; 165 °C
DDPO-3-THIC (4c)	n.c. ; 179 °C	V1 ; 182 °C	V1 ¹ ; 173 °C
DDPO-4-Penta (5c)	n.c. ; 185 °C	n.c. ; 181 °C	V1 ; 192 °C

Tabelle 8b: Ergebnisse der UL 94-V Tests und DSC-Messungen der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit DDPO- und DMP-basierten sternförmig strukturierten Additiven modifiziert wurden. ¹ V1-Wertung nahe V0 (Summe aller Brennzeiten ≤ 65 s).

Wie erwartet zeigen die DOPO-Derivate auf Grund ihrer ausgeprägten Gasphasenaktivität (siehe S. 18) eine sehr gute Wirkung in DEN438/DICY/Fenuron, da für dieses Harzsystem die hohe Effizienz anderer DOPO-basierter bzw. gasphasenaktiver Flammenschutzmittel bereits demonstriert wurde.[53,85] So erreichen die Verbindungen **2a** und **3a** bereits bei einem Phosphorgehalt von nur 1% (sowie allen höheren Beladungen) die bestmögliche Wertung V0, **4a** bei 1.5% und **5a** bei 2.0%. Die DPhPO-basierten Produkte weisen ebenfalls eine gute, wenn auch leicht geringere FlammSchutzwirkung auf, da auch für Additive des Phosphinoxidtyps eine Gasphasenaktivität in diesem Epoxidharzsystem bereits nachgewiesen werden konnte.[129] So erreichen drei der vier entsprechenden Verbindungen die V0-Wertung bei einem Phosphorgehalt von 2% und stets die V1-Wertung für alle niedrigeren Beladungen. Dabei sind jeweils keine merklichen Unterschiede zwischen den Produkten auf Basis von THIC und Pentaerythritol ersichtlich.

Im Gegensatz dazu zeigen die primär festphasenaktiven DMP- und DDPO-basierten FlammSchutzmittel erwartungsgemäß eine deutlich geringere Wirksamkeit in DEN438/DICY/Fenuron. So kann keine der Verbindungen bei einem Phosphorgehalt von 2.0% eine Klassifizierung erreichen, während bei 2.5% und 3.0% zumeist eine V1- und nur in einem Fall (**3d** bei 3% Phosphor) die V0-Wertung erzielt wird.

Die Beeinträchtigung der Glasübergangstemperatur fällt bei dem hochvernetzten Harzsystem DEN438/DICY/Fenuron für alle Additive deutlich niedriger aus als bei RTM6 und DGEBA/DMDC. Auch hier führen alle acht DOPO- und DPhPO-basierten Produkte zu einer untereinander vergleichbaren Senkung des T_g -Wertes von im Durchschnitt nur 3 °C bei einem Phosphorgehalt von 1.0%, 10 °C bei 1.5% und 18 °C bei 2.0%. Die beiden DOPO-basierten Verbindungen **4a** und **5a** behalten dabei sogar die Glasübergangstemperatur des Reinharzes bei bzw. überschreiten sie geringfügig, was bereits für andere ausgewählte DOPO-Derivate in DEN438/DICY/Fenuron beschrieben wurde.[85] Der allgemeine Trend dass eine höhere Beladung des gleichen Additives (bzw. bei verschiedenen Verbindungen die höhere Gesamtbeladung bei gleichem Phosphorgehalt) in einem etwas tieferen T_g -Wert resultiert, wird erneut bestätigt, wenn auch durch die geringe Streuung der Werte weniger ausgeprägt.

Die vier DMP- bzw. DDPO-basierten Additive sind auch in DEN438/DICY/Fenuron aus den genannten Gründen den anderen Produkten bzgl. der Glasübergangstemperatur überlegen. So beträgt die durchschnittliche T_g -Senkung nur 5 °C bei einem Phosphorgehalt von 2.0% P, 7 °C bei 2.5% und nur 9 °C bei 3.0% (man beachte dabei die höheren Beladungen im Vergleich zu den DOPO- und DPhPO-Derivaten).

Im Vergleich zu anderen phosphorbasierten Flammschutzmitteln, die für DEN438/DICY/Fenuron Verwendung finden,¹ zeigen die sternförmig strukturierten Additive **2a-5c** eine vergleichbare bis deutlich bessere Effizienz. So benötigen DEPAL oder Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) jeweils einen Phosphorgehalt von 3.2%, um die V0-Wertung im UL 94-V Test zu erreichen, wobei der T_g-Wert 167 bzw. 165 °C beträgt.[85] Alle DOPO- und DPhPO-basierten sternförmigen Additive (**2a-5b**) erzielen die gleiche Klassifizierung schon bei wesentlich geringeren Phosphorgehalten und im Durchschnitt ähnlichen T_g-Werten. Triphenylphosphat (TPP) erreicht die V0-Klassifizierung bereits bei einem Phosphorgehalt von 1.6%, resultiert jedoch auf Grund seines hohen Weichmachereffektes (siehe Abschnitt 2.3.3.) in einem T_g-Wert von nur 136 °C.[86] Die sternförmig strukturierten Additive **2a-5c** erreichen dagegen bei 1.5% bzw. 2.0% P ausnahmslos deutlich höhere Glasübergangstemperaturen.

¹ Für die beiden RTM-Systeme DGEBA/DMDC und insbesondere RTM6 liegen nur ungenügende Vergleichsdaten zu anderen phosphorbasierten FSM vor.

3.1.4.4. Vergleich mit niedermolekularen Additiven

Um den verringerten Weichmachereffekt der sternförmig strukturierten DOPAc- und DPhPAC-Produkte zu veranschaulichen, werden die T_g -Werte der mit Ihnen beladenen Probenkörper mit den Ergebnissen für die entsprechenden unverzweigten niedermolekularen Verbindungen DOPAc-Me (**1a**) und DPhPAC-Me (**1b**) verglichen (Tabelle 9).

Additiv	Beladung (FSM)	UL 94-V; T_g (RTM6)	UL 94-V; T_g (DGEBA/DMDC)
-	0%	n. c.; 229 °C	n. c.; 172 °C
DOPAc-Me (1a)	19.5%	V0 ; 158 °C	n. c. ; 110 °C
DOPAc-3-THIC (2a)	23.1%	V0 ; 176 °C	n. c. ; 131 °C
DOPAc-4-Penta (3a)	19.6%	V0 ; 185 °C	n. c. ; 145 °C
DPhPAC-Me (1b)	18.6%	V0 ; 158 °C	n. c. ; 108 °C
DPhPAC-3-THIC (2b)	22.2%	V0 ; 171 °C	n. c. ; 133 °C
DPhPAC-4-Penta (3b)	18.7%	V0 ; 179 °C	n. c. ; 124 °C

Tabelle 9: Ergebnisse der UL 94-V Tests und DSC-Messungen der RTM6- und DGEBA/DMDC-Probenkörper, die mit ausgewählten phosphorhaltigen Additiven modifiziert wurden (je 2% P-Gehalt).

Während in der Flammwirkung keine Unterschiede auftreten, zeigen sich wie erwartet signifikante Abweichungen in den T_g -Werten. Obwohl die Beladung zum Erreichen desselben Phosphorgehaltes für die Pentaerythritolderivate (**3a**, **3b**) nahezu identisch und für die THIC-Verbindungen (**2a**, **2b**) sogar höher als für die entsprechenden Derivate **1a** und **1b** ist, führen die sternförmig strukturierten Verbindungen in allen Fällen zu einer merklich höheren Glasübergangstemperatur. So beträgt der Unterschied in RTM6 durchschnittlich 20 °C und in DGEBA/DMDC durchschnittlich 24 °C zu Gunsten letzterer.

3.1.5. Thermogravimetrische Untersuchung der Epoxidharzpolymere

Eine Auswahl der mit den Flammenschutzadditiven **2a-5c** modifizierten Probenkörper (mit einem Phosphorgehalt von jeweils 2.0%) wurden einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen, um den Einfluss der Derivate auf die Zersetzungstemperatur und Rückstandsbildung der Epoxidharzsysteme zu untersuchen.¹ Von einer Betrachtung der Anzahl an Zersetzungsstufen wurde dabei abgesehen, da diese in vielen Fällen nicht mit ausreichender Eindeutigkeit aus dem Kurvenlauf ermittelt werden konnten.

3.1.5.1. RTM6

Tabelle 10 beinhaltet die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der RTM6-Probenkörper, die mit den Additiven **2a-5c** modifiziert wurden.

Additiv	5% Massenverlust bei	Rückstand bei 900°C
RTM6	345 °C	19.3%
DOPAc-3-THIC (2a)	350 °C	18.8%
DPhPac-3-THIC (2b)	362 °C	17.1%
DMPAc-3-THIC (2d)	- ¹	- ¹
DOPAc-4-Penta (3a)	348 °C	23.3%
DPhPac-4-Penta (3b)	334 °C	17.7%
DMPAc-4-Penta (3d)	303 °C	26.5%
DOPO-3-THIC (4a)	299 °C	27.3%
DPhPO-3-THIC (4b)	318 °C	24.5%
DDPO-3-THIC (4c)	294 °C	27.8%
DOPO-4-Penta (5a)	315 °C	24.1%
DPhPO-4-Penta (5b)	336 °C	18.0%
DDPO-4-Penta (5c)	321 °C	21.2%

Tabelle 10: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung der RTM6-Probenkörper, die mit den sternförmig strukturierten, phosphorhaltigen Additiven **2a-5c** modifiziert wurden (je 2.0% P).
¹ Durch unerwartet starkes Aufschäumen der Probe während der Messung keine verlässlichen Daten.

¹ Für einen Teil der Derivate wurden entsprechende Untersuchungen bereits in [91] und [98] durchgeführt, aus Gründen der Vergleichbarkeit jedoch für diese Arbeit reproduziert.

Die Zersetzungstemperatur der Probenkörper wird durch die meisten Additive nur geringfügig beeinträchtigt. Im Durchschnitt wird sie um 17 °C für die vier DOPO-Derivate und um 12 °C für die vier DPhPO-Derivate gesenkt. Die DMP- und DDPO-basierten Produkte beeinflussen die Zersetzungstemperatur dagegen deutlich stärker und senken diese um durchschnittlich 43 °C. Die Ursache dafür ist die strukturelle Veränderung der Polymermatrix, welche auf die bereits in Abschnitt 3.1.4. beschriebene Vernetzungsreaktion der entsprechenden Derivate während der Aushärtung zurückzuführen ist.

Die durchschnittliche Rückstandsmenge beträgt für die DOPO-Derivate 23.8%, für die DPhPO-Derivate 19.3% (genau dem Reinharz entsprechend) und für die DMP- und DDPO-basierten Produkte 25.2%. Wie erwartet führt eine höhere Oxidationsstufe des Phosphoratoms zu einem höheren Rückstand.[129] Im Vergleich der jeweils analogen Produkte auf Basis von THIC und Pentaerythritol ist jedoch kein einheitlicher Trend ersichtlich.

3.1.5.2. DGEBA/DMDC

Tabelle 11 beinhaltet die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der DGEBA/DMDC-Probenkörper, die mit den Additiven **2a-5c** modifiziert wurden (mit einem Phosphorgehalt von jeweils 2.0%).

Additiv	5% Massenverlust bei	Rückstand bei 900°C
DGEBA/DMDC	362 °C	10.1%
DOPAc-3-THIC (2a)	344 °C	10.2%
DPhAc-3-THIC (2b)	357 °C	6.5%
DMPAc-3-THIC (2d)	301 °C	12.2%
DOPAc-4-Penta (3a)	344 °C	10.5%
DPhAc-4-Penta (3b)	352 °C	12.1%
DMPAc-4-Penta (3d)	307 °C	15.2%
DOPO-3-THIC (4a)	317 °C	2.6%
DPhPO-3-THIC (4b)	327 °C	5.0%
DDPO-3-THIC (4c)	305 °C	12.1%
DOPO-4-Penta (5a)	324 °C	8.4%
DPhPO-4-Penta (5b)	346 °C	7.7%
DDPO-4-Penta (5c)	321 °C	5.1%

Tabelle 11: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung der DGEBA/DMDC-Probenkörper, die mit den sternförmig strukturierten, phosphorhaltigen Additiven **2a-5c** modifiziert wurden (je 2.0% P-Gehalt).

Ähnlich den Ergebnissen für RTM6 führen die DOPO- und DPhPO-basierten Additive auch in DGEBA/DMDC nur zu einer moderaten bis niedrigen Senkung der Zersetzungstemperatur von durchschnittlich 30 bzw. 16 °C, während die DMP- und DDPO-Derivate wie erwartet eine wesentlich höhere Senkung von im Durchschnitt 53 °C verursachen. Zwischen den jeweils analogen THIC- und Pentaerythritolverbindungen tritt zumeist keine signifikante Abweichung bzgl. der Zersetzungstemperatur auf.

Die Rückstandsmenge beträgt bei den Produkten auf DOPO- und DPhPO-Basis im Durchschnitt 7.8% bzw. 7.9% und ist somit in fast allen Fällen gleich oder deutlich geringer als die des unmodifizierten Epoxidharzsystems (10.2%). Für die DMP- und DDPO-Derivate ist sie hingegen in drei von vier Fällen merklich erhöht (auf durchschnittlich 11.2%), was auf

den in DGEBA/DMDC wirksamen Flammschutzmechanismus über die Festphase zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 3.1.4.2.). Im Zusammenhang damit bilden alle acrylatbasierten DOPO- und DPhPO-Produkte (**2a-3b**) deutlich höhere Rückstände aus als die jeweils entsprechenden Additive, die durch nucleophile Substitution generiert wurden (**4a-5b**); da erstere durch die Acrylatfunktionen mehr Grundmaterial¹ für die Char-Bildung zur Verfügung stellen können. Des Weiteren weisen fast alle Verbindungen auf Basis von Pentaerythritol einen signifikant höheren Rückstand als die jeweils analogen THIC-Derivate auf. Während erstere die Char-Bildung in besonderem Maße begünstigen (siehe Abschnitt 2.3.1.), neigen letztere durch ihren Zerfallsmechanismus (Spaltung der Isocyanurat-Einheiten in freie, ggf. flüchtige Isocyanate [130]) eher zu niedrigeren Rückständen. Nur die DMP- und DDPO-basierten Flammschutzmittel widersprechen diesem Trend teilweise, was mit ihrer starken Festphasenaktivität in Verbindung zu bringen ist. So ist eine naheliegende Erklärung für den sonst ungewöhnlich hohen Rückstand der THIC-Derivate **2d** und **4c**, dass die Zerfallsprodukte der Isocyanurate als Treibmittel für die Intumeszenz dienen können.² Davon abgesehen widerspricht lediglich die Verbindung **5c** dem erwarteten Verhalten nach beiden Gesichtspunkten.

Es verdient Erwähnung, dass die eben beschriebenen Trends bzgl. der Rückstandsmenge nur in DGEBA/DMDC in dieser Art bzw. so ausgeprägt ersichtlich wurden, was mit der vorteilhaften Wirkung des festphasenbasierten Flammschutzes korreliert. In RTM6 und DEN438/DICY/Fenuron wurden diese Tendenzen nicht in dieser Deutlichkeit beobachtet.

¹ Sauerstoffhaltige aliphatische Strukturelemente.

² Für eine Reihe der mit den DMP- und DDPO-Derivaten modifizierten DGEBA/DMDC-Probenkörper wurde ein mäßiges Anschwellen während des UL 94-V Tests beobachtet. Der Effekt war für die mit **4c** beladenen Probenkörper am stärksten ausgeprägt.

3.1.5.3. DEN438/DICY/Fenuron

Tabelle 12 beinhaltet die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit den Additiven **2a-5c** modifiziert wurden (mit einem Phosphorgehalt von jeweils 2.0%).

Additiv	5% Massenverlust bei	Rückstand bei 900°C
DEN438/DICY/Fenuron	349 °C	32.1%
DOPAc-3-THIC (2a)	339 °C	30.6%
DPhPac-3-THIC (2b)	344 °C	28.6%
DMPAc-3-THIC (2d)	317 °C	35.1%
DOPAc-4-Penta (3a)	348 °C	36.8%
DPhPac-4-Penta (3b)	355 °C	33.4%
DMPAc-4-Penta (3d)	314 °C	36.9%
DOPO-3-THIC (4a)	321 °C	38.0%
DPhPO-3-THIC (4b)	322 °C	36.2%
DDPO-3-THIC (4c)	311 °C	41.1%
DOPO-4-Penta (5a)	327 °C	35.2%
DPhPO-4-Penta (5b)	341 °C	32.9%
DDPO-4-Penta (5c)	329 °C	38.2%

Tabelle 12: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit den sternförmig strukturierten, phosphorhaltigen Additiven **2a-5c** modifiziert wurden (je 2.0% P-Gehalt).

Der Einfluss der Additive auf die Zersetzungstemperatur des DEN438/DICY/Fenuron-Systems entspricht weitgehend den Beobachtungen für RTM6 und DGEBA/DMDC. So führen die DOPO- und DPhPO-Derivate nur zu einer geringfügigen Absenkung von durchschnittlich 15 bzw. nur 8 °C, die DMP- und DDPO-basierten Verbindungen verringern die thermische Stabilität dagegen merklich um durchschnittlich 31 °C, was auf die bereits genannten Gründe zurückzuführen ist. Die Additive auf Pentaerythritolbasis schneiden dabei in den meisten Fällen kaum signifikant besser als die jeweils analogen THIC-Derivate ab.

Ebenso entspricht das Verhältnis der Rückstandsmengen weitgehend den Ergebnissen für RTM6. So ergeben die vier DOPO-Derivate durchschnittlich eine Char-Ausbeute von 35.2%, die DPhPO-Verbindungen 32.8% und die DMP- bzw. DDPO-basierten Produkte erwartungs-

gemäß die größten Rückstandsmengen von durchschnittlich 37.8%. Wie in RTM6 ist dabei kein einheitlicher Trend im Vergleich der jeweils analogen THIC- und Pentaerythritol-derivate bzw. der durch Phospha-Michael-Addition (**2a-3d**) oder nucleophile Substitution synthetisierten Produkte (**4a-5c**) ersichtlich.

3.1.6. Zusammenfassung

Eine breite Auswahl an sternförmig strukturierten phosphorhaltigen Flammschutzmitteln wurde erschlossen und hinsichtlich ihrer Wirksamkeit und Beeinflussung der Glasübergangstemperatur in verschiedenen Epoxidharzpolymeren untersucht.

Durch die Phospha-Michael-Addition von [P]-H-Substraten an multifunktionelle Acrylate wie TAEI und PETA konnten die entsprechenden DOPO- und DPhPO-Derivate im Labormaßstab sowie auch im vergrößertem Maßstab synthetisiert werden. Für die analogen Verbindungen auf Basis von DDPO erwies sich das Verfahren dagegen als ungeeignet, da dieses eine zu geringere Reaktivität zeigte: DDPAc-3-THIC (**2c**) konnte im Labormaßstab erfolgreich hergestellt werden, jedoch nicht im Scale-up. Als Alternative wurden darum die strukturell vergleichbaren DMPAc-Verbindungen in die Flammschutz- und DSC-Untersuchung aufgenommen.

Ähnliche, sternförmig strukturierte Additive wurden durch die nucleophile Substitution von THIC bzw. Pentaerythritol mit DOP-Cl, Ph₂P-Cl und DDP-Cl (und anschließender Oxidation der dreibindigen Phosphoratome in diesen Zwischenprodukten) erschlossen. Die Durchführung der zweistufigen Synthese gelang für alle Derivate auch im vergrößerten Maßstab. Im Gegensatz dazu erwies sich die Todd-Atherton-Reaktion, die formal zu den gleichen Produkten führt, nur für die THIC-basierten Verbindungen als geeignete Alternative, Die Herstellung der entsprechenden Pentaerythritolderivate gelang auf diese Weise nicht. Ferner wurden zwei weitere Verfahren zur Synthese sternförmig strukturierter Additive, die Reaktion von TGIC mit DOPO sowie die Umesterung von THIC mit Dimethylphosphit bzw. Methyltrimethylphosphonat, evaluiert und jeweils als ungeeignet eingestuft.

Bei der Flammschutzuntersuchung in unverstärktem RTM6 zeigen alle untersuchten Produkte eine gute bis sehr gute Wirkung und erzielen in fast allen Fällen bei einem Phosphorgehalt von 2.0 sowie 1.5% und vereinzelt bereits bei 1.0% die V0-Wertung im UL 94-V Test. Die DOPO- und DPhPO-Derivate besitzen einen moderaten Weichmachereffekt, wobei wie erwartet eine höhere Beladung zu einer tieferen Glasübergangstemperatur führt. Im Gegensatz dazu sind für die mit den DMP- und DDPO-Verbindungen modifizierten Probenkörper durchweg sehr hohe T_g-Werte zu beobachten, nahezu unabhängig von der Beladung, was auf eine Vernetzungsreaktion derselben mit der Polymermatrix unter den Bedingungen der Aushärtung zurückzuführen ist.

In unverstärktem DGEBA/DMDC sind alle DOPO- und DPhPO-Derivate weitgehend unwirksam, sodass selbst bei einem Phosphorgehalt von 3.0% in den meisten Fällen keine Klassifizierung im UL 94-V Test erreicht wurde. Nur die DMP- und DDPO-Verbindungen zeigen eine moderate bis gute Flammschutzwirkung auf Grund ihrer ausgeprägten Festphasenaktivität, wie auch mit Hilfe einer TGA-Untersuchung der Probenkörper belegt werden konnte. Bezüglich der Glasübergangstemperaturen sind für alle Produktgruppen qualitativ dieselben Einflüsse wie in RTM6 zu beobachten. Darüber hinaus wurde für beide RTM-Harzsysteme die Überlegenheit der sternförmig strukturierten Additive gegenüber vergleichbaren niedermolekularen, unverzweigten Additiven hinsichtlich des Weichmachereffektes demonstriert.

In dem DEN438/DICY/Fenuron-System (unverstärkt), welches auf Grund seiner hohen Vernetzungsdichte gasphasenaktive FSM favorisiert, entfalten die DPhPO-Derivate eine gute und die DOPO-Derivate eine sehr gute Flammschutzwirkung: So erreichen beinahe alle Verbindungen bei einem Phosphorgehalt von 2% die V0-Wertung im UL 94-V Test und bei allen geringeren Beladungen eine V1-Wertung, während zwei der DOPO-Verbindungen sogar bei nur 1% Phosphor das V0-Ergebnis erzielen. Die primär festphasenaktiven DMP- und DDPO-Produkte zeigen sich dagegen deutlich unwirksamer und können alle vier bei einem Phosphorgehalt von jeweils 2% keine Klassifizierung UL 94-V Test erreichen. In Bezug auf den Weichmachereffekt sind bei allen Produktgruppen erneut die gleichen Tendenzen zu beobachten wie bei RTM6 und DGEBA/DMDC. Jedoch fällt für dieses Epoxidharzsystem die Senkung der Glasübergangstemperatur merklich geringer aus, sodass in einigen Fällen sogar der T_g -Wert des Reinharzes erhalten bleibt.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Wirksamkeit eines Flammschutzmittels im Epoxidharz keineswegs universal, sondern stark abhängig von dem gewählten Material ist. Hierbei ist auch zu beachten, dass die vorliegenden Untersuchungen ausschließlich in unverstärkten Epoxidharzsystemen durchgeführt wurden (Glas- oder Kohlefasern können einen erheblichen Einfluss auf das Brandverhalten des Materials und damit die Wirksamkeit eines konkreten Flammschutzmittels haben).

3.2. Neue polymere Flammschutzadditive

3.2.1. Synthese phosphorhaltiger Polyether

Phosphorhaltige Polyether wurden in einem zweistufigen Verfahren ausgehend von THIC und DOPAc-Me erschlossen. Das Konzept wurde in vorherigen Arbeiten der Gruppe Döring erstmals von Dr. Alexander Schäfer untersucht [49] und im Rahmen dieser Arbeit optimiert und erweitert.

Die Synthese der Polymere beinhaltet die Umesterung von THIC mit DOPAc-Me (**1a**) unter Abspaltung von Methanol (siehe auch Abschnitt 3.1.1.) im Verhältnis von etwa 1:1 sowie die Polykondensation der verbleibenden OH-Gruppen des THIC. Beide Schritte können in ihrer Reihenfolge vertauscht werden, wodurch Poly-[DOPAc-1-THIC] (**6a**) gezielt sowohl in linearer (**6a-I**, Abbildung 42) als auch verzweigter Form (**6a-II**, Abbildung 43) erzeugt werden konnte. Beide Methoden erwiesen sich als lösungsmittelfrei und im Eintopfverfahren durchführbar.

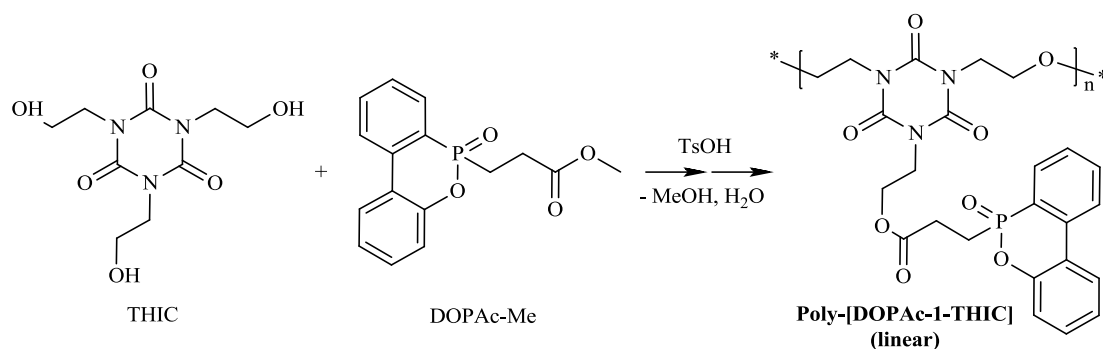


Abbildung 42: Herstellung von Poly-[DOPAc-1-THIC], linear (**6a-I**).

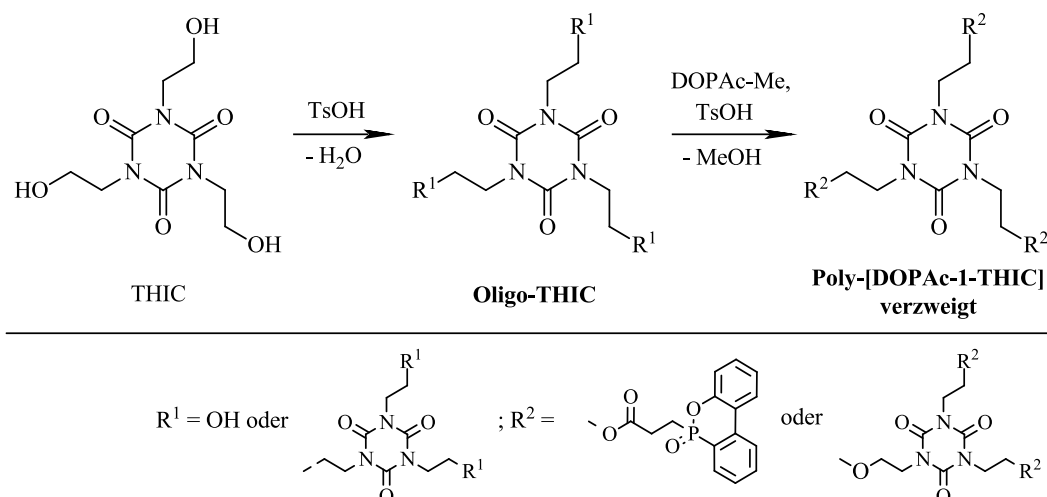


Abbildung 43: Herstellung von Poly-[DOPAc-1-THIC], verzweigt (**6a-II**).

Für die erste Methode wurden beide Edukte gemeinsam vorgelegt und durch Einstellen der Reaktionsbedingungen die Veresterung gegenüber der Veretherung begünstigt. Hierzu diente neben einer vglw. niedrigen Temperatur (185 °C) ein auf 75 °C temperierter Rückflusskühler, der entweichendes Methanol passieren ließ, Wasser aus der Polykondensation jedoch zurückhielt, wodurch die erste der beiden Gleichgewichtsreaktion begünstigt und die andere gehemmt wurde. Nach ausreichendem Umsatz der Umesterung (Quantifizierung durch die abgeschiedene Methanolvolumen) wurde durch eine stufenweise Temperaturerhöhung (bis auf 225 °C) und Evakuierung der Apparatur die Veretherung durchgeführt. Hierbei war von entscheidender Bedeutung, den Versuch möglichst unmittelbar nach vollständigem Umsatz zu beenden, was mittels regelmäßiger Umsatzkontrolle per NMR-Spektroskopie¹ gewährleistet wurde. Eine längere thermische Belastung des Produktes führte stets zu einer Vernetzung des Materials. Als Eduktverhältnis erwies sich nach unterschiedlichen Versuchen eine Mischung von 4:3 zu Gunsten von **1a**, respektive ein durchschnittlicher Oligomerisationsgrad von sechs Wiederholungseinheiten als Optimum. Bei Rezepturen mit dem Ziel höherer Polymerisationsgrade trat auf Grund der erhöhten Viskosität der Reaktionsmischung stets eine Vernetzung vor Erreichen vollständigen Umsatzes ein. Auf diese Weise konnte später auch gezielt die vernetzte Form des Polymers (**6a-III**) generiert werden. In einer MALDI-TOF-Analyse von **6a-I** (Tabelle 13) konnten die Oligomere mit bis zu 5 WHE detektiert werden.

Oligomer	Formel	m/z berechnet	m/z gefunden	Intensität
n=1	$[^{12}\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_3 + \text{Na}]^+$	1094.2196	1094.2209	100.0%
n=2	$[^{12}\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{23}\text{P}_4 + \text{Na}]^+$	1607.3497	1607.3517	97.8%
n=3	$[^{12}\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{N}_9\text{O}_{31}\text{P}_5 + \text{Na}]^+$	2120.4798	2120.4847	49.7%
n=4 ¹	$[^{12}\text{C}_{126}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{O}_{39}\text{P}_6 + \text{Na}]^+$	2633.6099	2633.6199	12.4%
n=5 ¹	$[^{12}\text{C}_{150}\text{H}_{144}\text{N}_{15}\text{O}_{47}\text{P}_7 + \text{Na}]^+$	3146.7400	3146.7303	4.3%

Tabelle 13: MALDI-TOF-Ergebnisse von Poly-[DOPAc-1-THIC] linear (**6a-I**, Matrix: DCTB).

¹ Die Oligomere ab n=4 können formal linear oder verzweigt sein (in der MS nicht unterscheidbar).

Zur Synthese von verzweigtem Poly-[DOPAc-1-THIC] (**6a-II**, Abbildung 43) wurde zunächst eine Oligomerisierung von THIC² in Abwesenheit von DOPAc-Me vorgenommen.

¹ Die Reaktionsmischung zeigte im ³¹P-NMR drei eng beieinander liegende Signale nahe 37 ppm (DMSO-d₆). Diese entsprechen, nach sinkendem δ-Wert geordnet, dem Edukt **1a**, der monomeren Zwischenstufe DOPAc-1-THIC sowie dem polymeren Produkt **6a** und gestatteten durch ihr Größenverhältnis eine gute Einschätzung des Umsatzes. Im ¹H-NMR konnten der CH₃-Peak von **1a** (3.6 ppm) sowie der OH-Peak von THIC (rund 4.5 ppm) betrachtet werden, wobei letzterer gegen Ende der Reaktion zu unscharf wurde, um als Kriterium zu dienen.

² Ein Verfahren zur Oligomerisierung von THIC wurde bereits in vorangehenden Arbeiten der Gruppe Döring erschlossen und zur Entwicklung anderer Flammenschutzmittel von verzweigter Geometrie genutzt.[131,91]

Zu dem so hergestellten Oligo-THIC (**7**) wurde ein geringer Unterschuss an **1a** bzgl. der OH-Funktionen zugegeben und nach vollständigem Verlauf der Umesterung (¹H-NMR) die verbliebenen OH-Gruppen nachträglich verethert.¹ Auf diese Weise entstanden neben verzweigten Oligomeren auch verbrückte, makrocyclische Derivate (mit je einer weiteren Etherbrücke anstatt zweier DOPAc-Einheiten), wie mit einer MALDI-TOF-Untersuchung (Tabelle 14) belegt werden konnte.

Oligomer	Formel	m/z berechnet	m/z gefunden	Intensität
n=1	[¹² C ₅₄ H ₄₈ N ₃ O ₁₅ P ₃ + H] ⁺	1072.2377	1072.2361	100.0%
n=2 linear	[¹² C ₇₈ H ₇₂ N ₆ O ₂₃ P ₄ + H] ⁺	1585.3678	1585.3645	52.6%
n=2 verbrückt ¹	[¹² C ₄₈ H ₄₈ N ₆ O ₁₆ P ₂ + H] ⁺	1027.2680	1027.2669	5.7%
n=3 linear	[¹² C ₁₀₂ H ₉₆ N ₉ O ₃₁ P ₅ + H] ⁺	2098.4979	2098.4946	17.2%
n=3 verbrückt ²	[¹² C ₇₂ H ₇₂ N ₉ O ₂₄ P ₃ + H] ⁺	1540.3981	1540.3960	4.7%
n=4 lin./verz.	[¹² C ₁₂₆ H ₁₂₀ N ₁₂ O ₃₉ P ₆ + H] ⁺	2611.6280	2611.6260	3.5%

Tabelle 14: MALDI-TOF-Ergebnisse von Poly-[DOPAc-1-THIC] verzweigt (**6a-II**, Matrix: DCTB)

¹ Entspricht der makrocyclischen Verbindung DOPAc-2-THIC-2.

² Entspricht der makrocyclischen Verbindung DOPAc-3-THIC-3.

Der polymere Charakter von Poly-[DOPAc-1-THIC] zeigt sich vor allem im Vergleich mit der Verbindung DOPAc-3-THIC (**2a**), welche formal das entsprechende Monomer (bzw. das Derivat mit n = 1 WHE) darstellt. So kennzeichnen sich alle drei Formen von **6a** durch deutlich höhere Schmelz- und Zersetzungstemperaturen sowie durch einen ausgeprägten Glasübergang (Tabelle 15). Insbesondere im Vergleich der Thermogramme (Abbildung 44) zeigen alle Formen des Polymers eine deutlich höhere thermische Stabilität.

Derivat	P-Gehalt berechnet	P-Gehalt bestimmt	Smp.	Zers. Temp. (TGA) ²	T _g
Monomer (2a)	8.67%	-	94-97 °C	348 °C	-
Linear (6a-I)	6.03% ¹	6.64%	127-131 °C	391 °C	90 °C
Verzweigt (6a-II)	6.03% ¹	6.43%	127-135 °C	383 °C	88 °C
Vernetzt (6a-III)	6.03% ¹	6.06%	Zers. > 300 °C	398 °C	85 °C

Tabelle 15: Eigenschaften von Poly-[DOPAc-1-THIC] (**6a**) und DOPAc-3-THIC (**2a**).

¹ Theoretischer Phosphorgehalt bzgl. WHE.

² Temperatur bei 5% Massenverlust.

¹ Eine exakt stöchiometrische Zugabe von **1a** gestaltete sich wegen der nicht präzise reproduzierbaren Oligomerisierung von THIC als anspruchsvoll. Auch der Versuch einer quantitativen Bestimmung der Anzahl an OH-Funktionen des Zwischenproduktes erwies sich als nicht ausreichend zuverlässig.

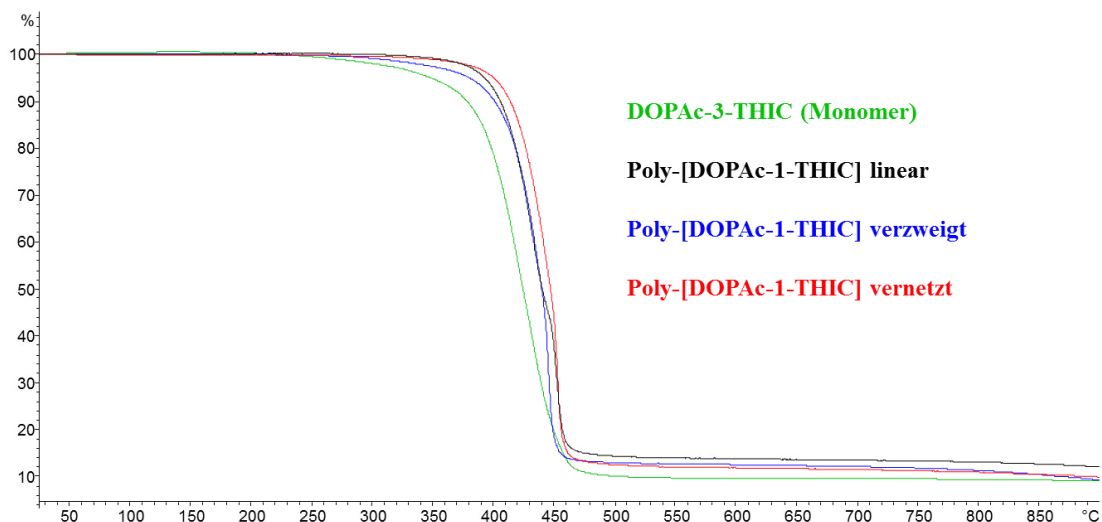


Abbildung 44: Thermogravimetrischer Vergleich von Poly-[DOPAc-1-THIC] in der linearen (**6a-I**), verzweigten (**6a-II**) und vernetzten Form (**6a-III**) sowie DOPAc-3-THIC (**2a**).

Durch den Einsatz von p-Toluensulfonsäure bei der Synthese von **6a**, einem bewährten Katalysator für Polykondensationsreaktionen [132], besaß das unbehandelte Produkt einen leicht sauren Charakter, womit für einige Anwendungen (bspw. als Flammenschutzmittel in Polyestern) eine Neutralisation des TsOH-Gehaltes erforderlich wurde. Hierzu wurden Proben von **6a** mit entsprechenden Reagenzien verarbeitet und anschließend einer pH-Wert-Prüfung unterzogen wurden.¹ Die Untersuchung beinhaltete Zinkoxid, Melamin und Manganacetat, das durch eine Gleichgewichtsreaktion mit TsOH den Säuregehalt als flüchtige Essigsäure abführen sollte. Als wirksamstes Neutralisationsmittel erwies sich Melamin (Tabelle 16).

Probe	pH-Wert
Blindprobe (destilliertes Wasser)	~ 6
TsOH-Vergleichslösung (berechnet: pH= 2,54)	2-3
Polymer ohne Zusatz	2-3
Polymer mit Zusatz von Mn(OOC-CH ₃) ₂	2-3
Polymer mit Zusatz von ZnO	~ 3
Polymer mit Zusatz von Melamin	~ 4

Tabelle 16: Untersuchung verschiedener Neutralisationsmethoden.

¹ Die Einarbeitung der Neutralisationsreagenzien zu je 1 w% erfolgte durch Verrühren in der Schmelze bei 200 °C für 1 h. Nach Erkalten wurde je 1 g des Polymers fein vermahlen in 10 g Wasser 1 h zum Sieden erhitzt, um den verbleibenden Säuregehalt zu extrahieren. Die wässrige Phase wurde einer qualitativen pH-Wert-Prüfung mittels Indikatorpapier unterzogen. Diese sollte so zügig wie möglich erfolgen, um einer Verfälschung durch erneute Aufnahme von CO₂ aus der Luft vorzubeugen (man beachte, dass selbst für die Blindprobe mit destilliertem Wasser ein leicht saurer pH-Wert erfasst wurde).

Zudem wurde eine Neutralisation des TsOH-Gehaltes durch die stöchiometrische Zugabe von Natriummethanolat untersucht. Die Methode erwies sich jedoch als ungeeignet, da das NaOMe als Nebenreaktion zur Verseifung von Esterfunktionen des Polymers unter Freisetzung von DOPAc-Me führte ($^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$).

Auf Grund des im Vergleich zu den monomeren Additiven geringeren Phosphorgehalts von **6a** (Tabelle 3, Tabelle 15) wurden zwei verschiedene Konzepte zur Erhöhung desselben evaluiert. So sollte durch die zweifache Addition von DOPO an Propargylsäuremethylester (Abbildung 45) ein zu DOPAc-Me (**1a**) analoges Edukt für die Synthese vergleichbarer Verbindungen mit deutlich höherem P-Anteil generiert werden. Die doppelte Addition von DOPO (mit NEt_3 als Hilfsbase) an Acetylendicarbonsäure und -dimethylester ist literaturbekannt,[133] ebenso die zweifache Addition von diversen [P]-H-Verbindungen an terminale Alkine (mittels $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator),[134] jedoch konnte das angestrebte Produkt nach beiden Methoden nicht erzeugt werden.¹

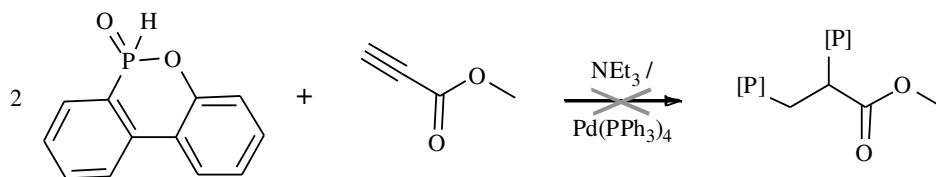


Abbildung 45: Versuche zur Addition von DOPO an Propargylsäuremethylester.

Des Weiteren wurde auf die gleiche Weise versucht, phosphorhaltige Polymere ausgehend von Pentaerythritol [49] zu synthetisieren (Abbildung 46). Auf Grund der hohen sterischen Hinderung konnten jedoch keine höhermolekularen Derivate generiert werden. So ließ eine MALDI-TOF-Analyse der Produktmischung eine Vielzahl niedermolekularer Fragmente, jedoch keine oder nur geringe Anteile der angestrebten Oligomere erkennen.

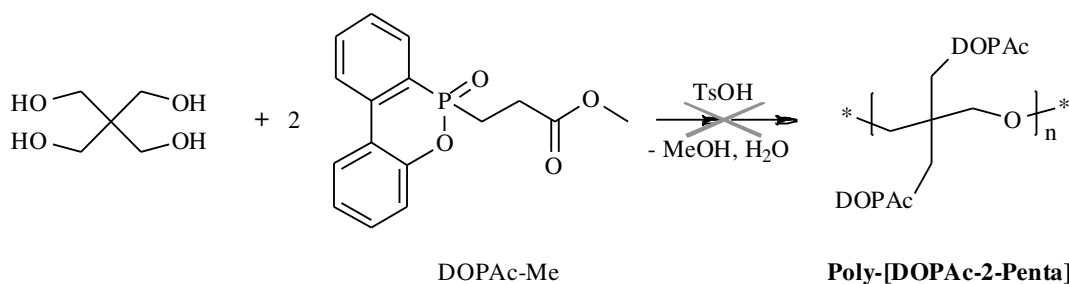


Abbildung 46: Versuche zur Erschließung phosphorhaltiger Polyether auf Basis von Pentaerythritol.

¹ Mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurde kein merklicher Umsatz erzielt, in der Reaktion mit NEt_3 entstand ein Gemisch zahlreicher Produkte ($^{31}\text{P-NMR}$).

Abschließend wurde am Beispiel von DPhPO bzw. DPhPac-Me (**1b**) die Übertragbarkeit dieses Konzeptes auf andere Phosphorsubstrate evaluiert. In einem exemplarischen Versuch zur Synthese des zu **6a** analogen Poly-[DPhPac-1-THIC] (**6b**, Abbildung 47) wurde zwar kein vollständiger Umsatz der Polykondensation erreicht,¹ jedoch konnten in einer MALDI-TOF-Analyse des Produktes die angestrebten Oligomere detektiert werden (Tabelle 17). Versuche zur Synthese des entsprechenden DDPO-basierten Polymers wurden dagegen nicht unternommen, da die DDPO-Einheit eine ungenügende thermische und chemische Stabilität für die angewandte Herstellungsmethode aufweist (siehe S. 31).

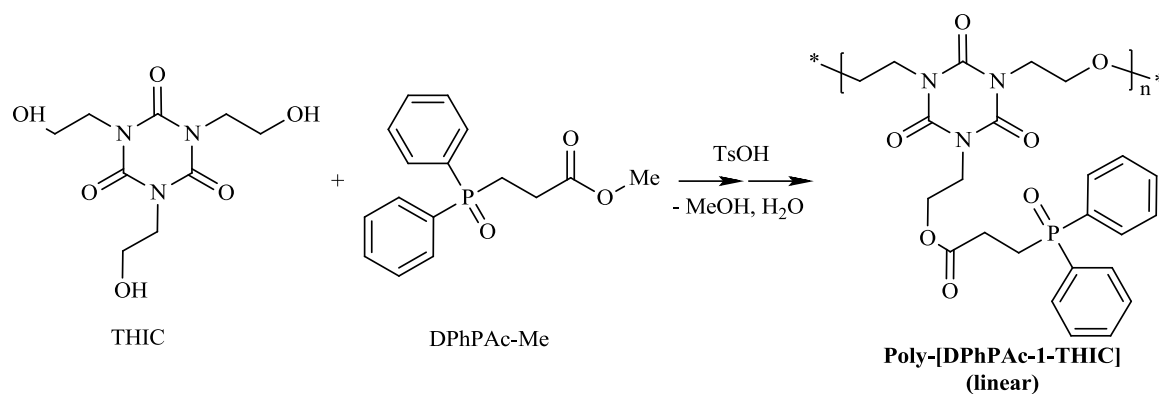


Abbildung 47: Synthese von Poly-[DPhPac-1-THIC] (linear).

Oligomer	Formel	m/z berechnet	m/z gefunden	Intensität
n=1	[¹² C ₅₄ H ₅₄ N ₃ O ₁₂ P ₃ + H] ⁺	1030.2999	1030.2977	100.0%
n=2	[¹² C ₇₈ H ₈₀ N ₆ O ₁₉ P ₄ + H] ⁺	1529.4507	1529.4461	34.1%
n=3	[¹² C ₁₀₂ H ₁₀₆ N ₉ O ₂₆ P ₅ + H] ⁺	2028.6015	2028.5930	12.9%
n=4	[¹² C ₁₂₆ H ₁₃₂ N ₁₂ O ₃₃ P ₆ + 2H] ⁺	2528.7602	2528.7463	4.1%
n=5	[¹² C ₁₅₀ H ₁₅₈ N ₁₅ O ₄₀ P ₇ + H] ⁺	3026.9032	-	-

Tabelle 17: MALDI-TOF-Ergebnisse von Poly-[DPhPac-1-THIC] (**6b**, Matrix: DCTB).

¹ Bei ca. 90% Umsatz gemäß NMR traten erste Vernetzungserscheinungen auf, woraufhin der Versuch abgebrochen wurde.

3.2.2. Synthese phosphorhaltiger Polyacrylate

Die Funktionalisierung von DOPO-Derivaten mit Acrylatgruppen zur Synthese phosphorhaltiger Comonore für Polyacrylate wurde bereits beschrieben.[135] Weiterhin sind bromhaltige Acrylatverbindungen bzw. deren Homo- und Copolymerisate als Flammenschutzmittel polymerer Struktur literaturbekannt.[136,137] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neue effiziente Methode zur Herstellung phosphorhaltiger Additive von polymerer, vernetzter Struktur und hoher thermischer Stabilität auf der Grundlage von multifunktionellen Acrylaten und [P]-H-Verbindungen entwickelt. Das zweistufige Verfahren beinhaltet die Umsetzung gemäß einer Phospha-Michael-Addition, ähnlich der Synthese der Verbindungen **2** und **3** (siehe S. 30), jedoch unter Verwendung des phosphorhaltigen Substrates im Unterschuss. Im Anschluss werden die verbleibenden Acrylatfunktionen des Zwischenproduktes radikalisch polymerisiert.

So wurde durch die Reaktion von Pentaerythritol-tetraacrylat (PETA) mit zwei Äquivalenten DOPO im Eintopfverfahren Poly-[DOPAc-2-PETA] (**8a**, Abbildung 48) generiert. Dabei konnte nach Beenden der Phospha-Michael-Addition, die in Toluol durchgeführt wurde, das darin weitgehend unlösliche, jedoch in der Wärme flüssige Zwischenprodukt lediglich durch Erhöhung von Temperatur und Rührleistung erfolgreich in Emulsion polymerisiert werden.¹

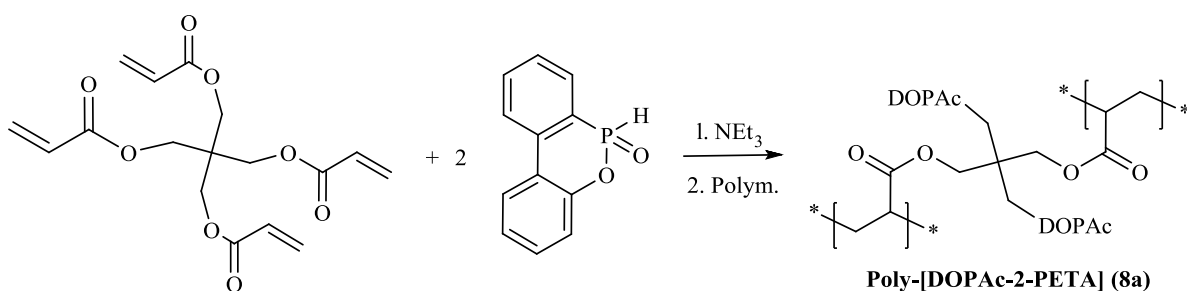


Abbildung 48: Synthese von Poly-[DOPAc-2-PETA] (**8a**).

Alternativ wurde die Herstellung von **8a** durch konventionelle Emulsionspolymerisation im wässrigen Milieu [139] durchgeführt. Hierfür wurde nach beendeter Phospha-Michael-Addition, die wiederum in Toluol durchgeführt wurde, das Zwischenprodukt in eine wässrige Phase überführt und mit Hilfe des Emulgators Natriumdodecylsulfat erfolgreich in Emulsion

¹ Die Zugabe einer Radikalstarter-Reagenz war hierzu nicht erforderlich. Jedoch erwies es sich als vorteilhaft, die Polymerisation im Gegensatz zur Phospha-Michael-Addition unter Schutzgas durchzuführen, da der in PETA enthaltene Stabilisator MEHQ in Abwesenheit von Luftsauerstoff seine Wirkung verliert.[138]

polymerisiert. Das Verfahren wurde im Maßstab von knapp 200 g erfolgreich angewendet, wobei sich das so erhaltene **8a** bzgl. Eigenschaften und Ausbeute nur unwesentlich von dem in organischer Phase generierten Produkt unterschied.

Durch den Einsatz anderer multifunktionaler Acrylatverbindungen wurden weitere Derivate synthetisiert (Tabelle 18). So wurden mittels Dipentaerythritol-pentaacrylat (DPPA) sowie Trimethylolpropan-triacrylat (TMPTA) und jeweils drei bzw. einem Äquivalent DOPO die Additive Poly-[DOPAc-3-DPPA] (**9**) und Poly-[DOPAc-1-TMPTA] (**10**) erschlossen. Des Weiteren wurde die Übertragbarkeit der Methode auf andere [P]-H-Substrate am Beispiel von DPhPO durch die Synthese des zu **8a** analogen Poly-[DPhPac-2-PETA] (**8b**) bestätigt. Alle Derivate wiesen erwartungsgemäß einen duromeren Charakter (unschmelzbar, unlöslich u. a. in siedendem DMSO), ausgeprägte Glasübergangstemperaturen sowie hohe (untereinander vergleichbare) thermische Stabilitäten auf (Abbildung 49).

Additiv	P-Gehalt berechnet	P-Gehalt bestimmt	Zers. Temp. (TGA)	T _g
Poly-[DOPAc-2-PETA] (8a)	7.89%	7.75%	399 °C	98 °C
Poly-[DOPAc-3-DPPA] (9)	7.92%	8.09%	394 °C	98 °C
Poly-[DOPAc-1-TMPTA] (10)	6.04%	5.90%	381 °C	91 °C
Poly-[DPhPac-2-PETA] (8b)	8.19%	7.95%	378 °C	87 °C

Tabelle 18: Eigenschaften der polyacrylatbasierten Additive.

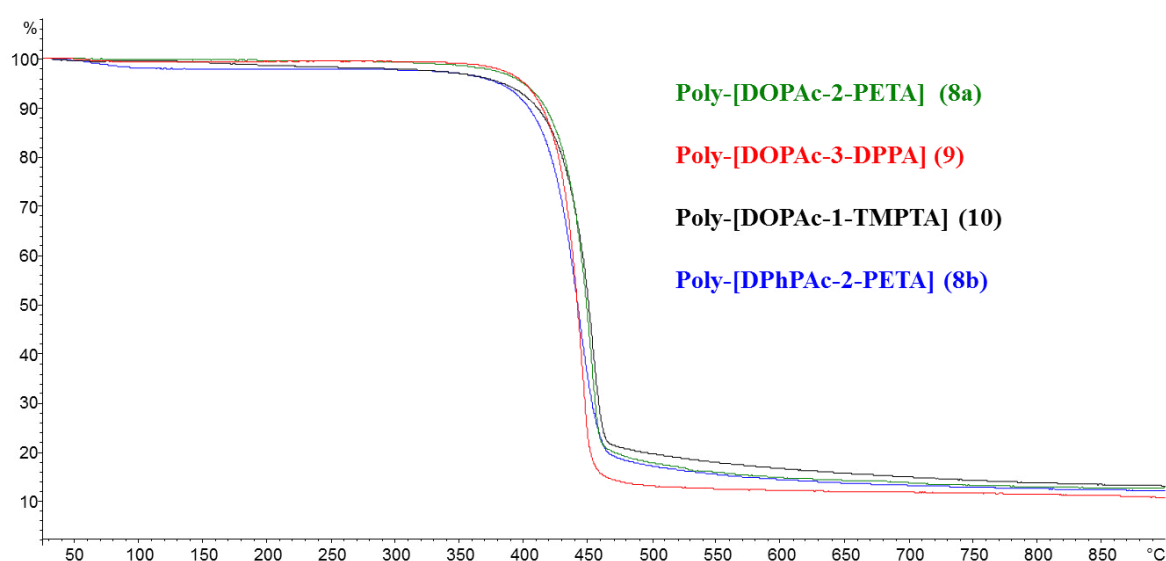


Abbildung 49: Thermogravimetrischer Vergleich der polyacrylatbasierten Additive.

3.2.3. Synthese phosphorhaltiger Novolake

Die Phosphorylierung von Novolaken zur Synthese phosphorhaltiger Härter wurde bereits in [76] und [77] beschrieben,¹ wobei nur etwa die Hälfte der vorhandenen OH-Gruppen umgesetzt wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden durch vollständige Phosphorylierung aller OH-Gruppen DOPO-basierte Flammenschutzadditive von oligomerer Struktur generiert, wobei zwei unterschiedliche Methoden Verwendung fanden.

So wurde einerseits der Phenol-Novolak nach dem BASIL-Verfahren (siehe S. 34) in stöchiometrischem Verhältnis² mit DOP-Cl umgesetzt und anschließend einer Oxidation mittels tert-Butylhydroperoxid unterzogen (Abbildung 50). Dabei fiel das Produkt in zwei Fraktionen an: Einem höhermolekularen und in Toluol unlöslichen Anteil (im Folgenden als „Untere Fraktion“ bezeichnet) sowie einem niedermolekularen, in Toluol löslichen Anteil („obere Fraktion“). Andererseits wurden Novolak und DOPO im Sinne der Todd-Atherton-Reaktion miteinander umgesetzt, wobei nur eine, jedoch vergleichsweise höhermolekulare Produktfraktion gewonnen wurde.

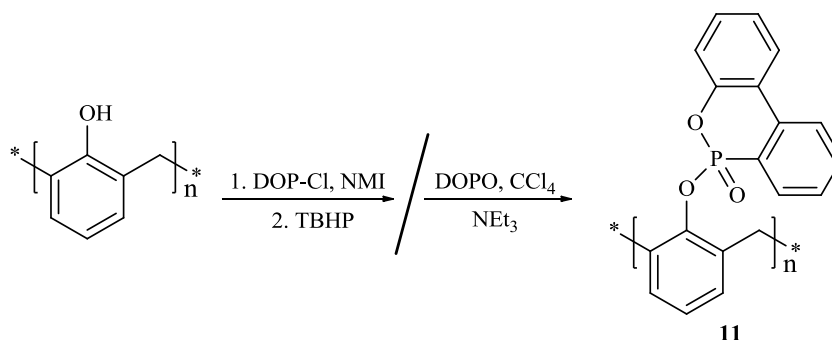


Abbildung 50: Synthese von DOPO-funktionalisiertem Novolak (**11**).

Die wesentlichen Eigenschaften der insgesamt drei novolakbasierten Produkte sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Erwartungsgemäß wies die obere Fraktion aus dem BASIL-Verfahren auf Grund der niedrigen durchschnittlichen Molmasse eine deutlich geringere Schmelz-, Zersetzungs- und Glasübergangstemperatur auf als die untere Fraktion. Das nach der Todd-Atherton-Reaktion generierte Produkt war bezüglich Schmelzbereich und T_g -Wert mit letzterer vergleichbar, besaß jedoch eine noch höhere thermische Stabilität. So geht besonders aus dem Vergleich der Thermogramme aller drei Stoffe deren Qualitätsunterschied

¹ Als Phosphorylierungsreagenz diente dabei DOPO-Cl (die fünfbindige, bereits oxidierte Form des DOP-Cl).

² Gemäß Wiederholungseinheit entsprechen 106 g Novolak etwa 1 mol OH-Gruppen. Der eingesetzte Novolak besaß einen Oligomerisierungsgrad von rund 9 WHE.

deutlich hervor (Abbildung 51). Eine MALDI-TOF-Untersuchung belegte ebenfalls, dass das T.-A.-Produkt die durchschnittlich höchste molare Masse aufwies (Tabelle 20-22).

Die zum Teil stark abweichenden Phosphorgehalte können auf Verunreinigungen des Novolaks (technisches Produkt) zurückgeführt werden. Der besonders niedrige P-Gehalt der oberen Fraktion des BASIL-Verfahrens kann dabei mit einer Akkumulation derselben in der löslichen Phase begründet werden. Weil es den höchsten Phosphorgehalt sowie die insgesamt besten Eigenschaften aufwies, wurde ausschließlich das Todd-Atherton-Produkt für die Flammschutz- und Folgeuntersuchungen eingesetzt.

Herstellungsmethode	M _n (SEC)	P-Gehalt berechnet	P-Gehalt bestimmt	Smp.	Zers. Temp. (TGA)	T _g
BASIL-Verfahren (Untere Fraktion)	1979.8 g/mol	9.67% ¹	7.52%	138-145 °C	406 °C	117 °C
BASIL-Verfahren (Obere Fraktion)	1314.1 g/mol	9.67% ¹	5.16%	104-112 °C	364 °C	81 °C
Todd-Atherton-Reaktion	2391.1 g/mol	9.67% ¹	8.87%	133-138 °C	437 °C	106 °C

Tabelle 19: Eigenschaften von DOPO-funktionalisierten Novolaken (**11**), die mittels verschiedener Methoden hergestellt wurden. ¹ Theoretischer Phosphorgehalt nach WHE.

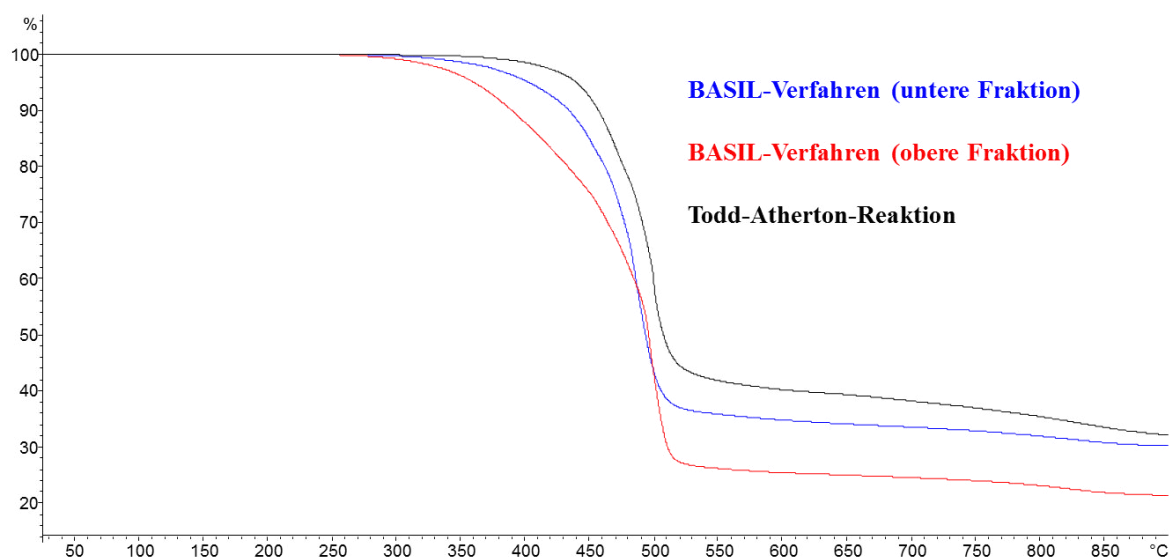


Abbildung 51: Thermogravimetrischer Vergleich von DOPO-funktionalisierten Novolaken (**11**), die mittels verschiedener Methoden hergestellt wurden.

Oligomer	Formel	m/z berechnet	m/z gefunden	Intensität
n=2	$[^{12}\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{P}_2 + \text{H}]^+$	629.1283	629.1272	43.6%
n=3	$[^{12}\text{C}_{56}\text{H}_{39}\text{O}_9\text{P}_3 + \text{H}]^+$	949.1886	949.1873	58.4%
n=4	$[^{12}\text{C}_{75}\text{H}_{52}\text{O}_{12}\text{P}_4 + \text{H}]^+$	1269.2488	1269.2454	33.7%
n=5	$[^{12}\text{C}_{94}\text{H}_{65}\text{O}_{15}\text{P}_5 + 2\text{H}]^+$	1590.3168	1590.3066	14.6%

Tabelle 20: MALDI-TOF-Ergebnisse eines mittels BASIL-Verfahren mit DOPO funktionalisierten Novolaks, untere Fraktion (Matrix: CCA). Für die konkreten Oligomere wurden als Endgruppen R = H angenommen.

Oligomer	Formel	m/z berechnet	m/z gefunden	Intensität
n=2	$[^{12}\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{P}_2 + \text{H}]^+$	629.1283	629.1276	62.1%
n=3	$[^{12}\text{C}_{56}\text{H}_{39}\text{O}_9\text{P}_3 + \text{H}]^+$	949.1886	949.1876	100.0%
n=4	$[^{12}\text{C}_{75}\text{H}_{52}\text{O}_{12}\text{P}_4 + \text{H}]^+$	1269.2488	1269.2466	55.5%
n=5	$[^{12}\text{C}_{94}\text{H}_{65}\text{O}_{15}\text{P}_5 + \text{H}]^+$	1589.3090	1589.3045	18.7%

Tabelle 21: MALDI-TOF-Ergebnisse eines mittels BASIL-Verfahren mit DOPO funktionalisierten Novolaks, obere Fraktion (Matrix: CCA). Für die konkreten Oligomere wurden als Endgruppen R = H angenommen.

Oligomer	Formel	m/z berechnet	m/z gefunden	Intensität
n=2	$[^{12}\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{P}_2 + \text{H}]^+$	629.1283	629.1271	19.1%
n=3	$[^{12}\text{C}_{56}\text{H}_{39}\text{O}_9\text{P}_3 + \text{H}]^+$	949.1886	949.1866	31.3%
n=4	$[^{12}\text{C}_{75}\text{H}_{52}\text{O}_{12}\text{P}_4 + \text{H}]^+$	1269.2488	1269.2451	25.2%
n=5	$[^{12}\text{C}_{94}\text{H}_{65}\text{O}_{15}\text{P}_5 + \text{H}]^+$	1589.3090	1589.3035	10.2%
n=6	$[^{12}\text{C}_{113}\text{H}_{78}\text{O}_{18}\text{P}_6 + \text{H}]^+$	1909.3692	1909.3570	6.2%

Tabelle 22: MALDI-TOF-Ergebnisse eines mit Hilfe der Todd-Atherton-Reaktion mit DOPO funktionalisierten Novolaks (Matrix: CCA). Für die konkreten Oligomere wurden als Endgruppen R = H angenommen.

3.2.4. Flammenschutzuntersuchung und T_g-Bestimmung der Epoxidharzpolymere

3.2.4.1. RTM6 und DGEBA/DMDC

Auf Grund ihrer polymeren, z. T. duromeren Natur sind die in diesem Abschnitt vorgestellten Additive zumeist nicht homogen mit Epoxidharzen mischbar und damit für RTM-Prozesse ungeeignet, jedoch für Prepreg-Verfahren einsetzbar. Eine Flammschutz- und DSC-Untersuchung in RTM6 und DGEBA/DMDC wurde darum nur bei ausgewählten Phosphorgehalten vorgenommen (Tabelle 23), um sie mit den vglw. niedermolekularen, sternförmig strukturierten Produkten vergleichen zu können. Von den Additiven auf Polyacrylatbasis wurde dabei wegen ihrer sehr ähnlichen Struktur und Eigenschaften nur ein ausgewählter Vertreter (Verbindung **8a**) dem entsprechenden Prüfverfahren im Epoxidharz unterzogen.

Additiv	UL 94-V; T _g (1.5% P in RTM6)	UL 94-V; T _g (2.0% P in DGEBA/DMDC)
	n.c.; 229 °C	n.c.; ¹ 172 °C
Poly-[DOPAc-1-THIC] lin. (6a-I)	V0; 197 °C	n.c.; 152 °C ²
Poly-[DOPAc-1-THIC] verz. (6a-II)	V0; 196 °C	n.c.; 158 °C ²
Poly-[DOPAc-1-THIC] vern. (6a-III)	V1; 190 °C	n.c.; 155 °C ²
Poly-[DOPAc-2-PETA] (8a)	n.c.; 227 °C	n.c.; 162 °C ²
Novolak-DOPO (11)	V0; 214 °C	n.c.; ¹ 143 °C

Tabelle 23: Ergebnisse der UL 94-V Tests und DSC-Messungen der RTM6- und DGEBA/DMDC-Probenkörper, die mit polymeren, phosphorhaltigen Additiven modifiziert wurden.

¹ Brennendes Abtropfen. ² Die DSC-Untersuchung weist einen zweiten Glasübergang auf, der dem T_g-Wert des polymeren Additivs entspricht.

Alle drei Formen des phosphorhaltigen Polyethers **6a** ergeben bei einem Phosphorgehalt von 1.5% in RTM6 einen guten bis sehr guten Flammschutz und einen nur mäßigen Abfall der Glasübergangstemperatur. Die entsprechende monomere Verbindung DOPAc-3-THIC (**2a**) wird damit in beiden Kriterien übertroffen (V1; T_g = 187 °C). Im Gegensatz dazu erzielt das Polyacrylat **8a** entgegen den Erwartungen keine Klassifizierung, jedoch wird ein sehr hoher T_g-Wert erreicht. Dieser Befund wurde durch eine weitere Prüfung bei einem Phosphorgehalt von 2% bestätigt (n.c.; T_g = 224 °C). Der DOPO-funktionalisierte Novolak (**11**) weist dagegen erwartungsgemäß eine sehr gute Flammschutzwirkung und einen geringen Weichmachereffekt in RTM6 auf.

In DGEBA/DMDC erreicht keines der polymeren DOPO-Derivate **6a**, **8a** und **11** bei einem Phosphorgehalt von 2.0% eine Klassifizierung im UL 94-V Test. Dies entspricht den Erwartungen, da bereits von allen monomeren, sternförmig strukturierten Flammschutzmitteln nur die DMP- bzw. DDPO-basierten, festphasenaktiven FSM in diesem Harzsystem eine zufriedenstellende Wirkung entfalten (Abschnitt 3.1.4.2.). Jedoch wurde für alle Formen von **6a** sowie für **8a** kein Tropfen der Probenkörper während der Brandprüfung beobachtet, im Unterschied zu den meisten monomeren Derivaten, bei denen oft auch ein Entzünden des Zellstoffes durch brennende Tropfmasse stattfand. In Hinblick auf den Weichmachereffekt schneiden die polymeren Additive auch in DGEBA/DMDC besser als die sternförmig strukturierten Produkte ab. So beträgt die durchschnittliche Senkung der Glasübergangstemperatur für die fünf untersuchten Additive 18 °C, für die monomeren DOPO-Derivate **2a**, **3a**, **4a** und **5a** hingegen 31 °C bei einem Phosphorgehalt von jeweils 2.0% (siehe Tabelle 7, S. 40). Des Weiteren konnte auf Grund der relativ hohen Beladung in mehreren Fällen auch der eigene Glasübergang des polymeren Additivs bei der DSC-Untersuchung der Probenkörper detektiert werden.

3.2.4.2. DEN438/DICY/Fenuron

Tabelle 24 beinhaltet die Ergebnisse der UL 94-V und DSC-Untersuchungen der mit den polymeren FSM **6a**, **8a** und **11** modifizierten DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper.

Additiv	UL 94-V; T _g (1.0% P)	UL 94-V; T _g (1.5% P)	UL 94-V; T _g (2.0% P)
DEN438/DICY/Fenuron		n.c.; 182 °C	
Poly-[DOPAc-1-THIC] lin. (6a-I)	V0; 177 °C	V0; 161 °C	-
Poly-[DOPAc-1-THIC] verz. (6a-II)	V0; 186 °C	V0; 185 °C	-
Poly-[DOPAc-1-THIC] vern. (6a-III)	V1; 187 °C	V0; 179 °C ²	-
Poly-[DOPAc-2-PETA] (8a)	V1; 200 °C	V1; ¹ 201 °C	V0; 197 °C
Novolak-DOPO (11)	n.c.; 194 °C	V1; ¹ 189 °C	V0; 179 °C

Tabelle 24: Ergebnisse der UL 94-V Tests und DSC-Messungen der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit polymeren, phosphorhaltigen Additiven modifiziert wurden. ¹ V1-Wertung nahe V0 (Summe aller Brennzeiten ≤ 65s). ² Die DSC-Untersuchung weist einen zweiten Glasübergang auf, der dem T_g-Wert des polymeren Additivs entspricht.

Alle untersuchten Additive zeigen als DOPO-basierte, respektive gasphasenaktive Flamm- schutzmittel eine gute bis sehr gute Wirksamkeit in DEN438/DICY/Fenuron. So erreichen alle fünf Verbindungen bei einem Phosphorgehalt von 1.5% eine V0- oder gute V1-Wertung und zwei der Derivate schon bei 1.0% die V0-Wertung. Damit ist ihre Leistung als Flamm- schutzmittel in DEN438/DICY/Fenuron der der vglw. niedermolekularen DOPO-Derivate **2a**, **3a**, **4a** und **5a** sehr ähnlich (siehe Tabelle 8, S. 42).

Bezüglich der Glasübergangstemperatur wird in den meisten Fällen der Reinharzwert erreicht oder sogar überschritten. So beträgt die durchschnittliche Steigerung des T_g-Wertes für alle fünf Additive 7 °C bei einem Phosphorgehalt von 1.0% und 3 °C bei 1.5%. Damit sind sie den sternförmig strukturierten DOPO-Derivaten **2a**, **3a**, **4a** und **5a** leicht überlegen (durchschnittliche Steigerung von 2 °C bei 1.0% und Senkung von 7 °C bei 1.5%). Wie in RTM6 und DGEBA/DMDC werden die höchsten T_g-Werte von den mit **8a** beladenen Probenkörpern erreicht. Bei dem direkten Vergleich des Polyethers **6a** mit der entsprechenden monomeren Verbindung **2a** (siehe Tabelle 8, S. 42) schneidet die lineare Form nahezu identisch ab, während die verzweigte und vernetzte Form geringfügig höhere T_g-Werte ergeben. Wie bei den vglw. niedermolekularen Produkten führt auch bei allen polymeren Derivaten eine höhere Beladung des gleichen Additivs zu einem etwas tieferen T_g-Wert.

3.2.5. Thermogravimetrische Untersuchung der Epoxidharzpolymere

Tabelle 25 beinhaltet die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit den polymeren Flammenschutzadditiven **6a**, **8a** und **11** modifiziert wurden (mit einem Phosphorgehalt von jeweils 1.5%). Auf eine entsprechende Untersuchung in RTM6 und DGEBA/DMDC wurde wegen der geringeren Bedeutung der Verbindungen für diese Systeme verzichtet.

Additiv	5% Massenverlust bei	Rückstand bei 900°C
DEN438/DICY/Fenuron	345 °C	32.1%
DOPAc-3-THIC (2a)	341 °C	33.1%
DOPAc-4-Penta (3a)	348 °C	36.8%
Poly-[DOPAc-1-THIC] lin. (6a-I)	350 °C	31.0%
Poly-[DOPAc-1-THIC] verz. (6a-II)	351 °C	33.3%
Poly-[DOPAc-1-THIC] vern. (6a-III)	349 °C	28.7%
Poly-[DOPAc-2-PETA] (8a)	355 °C	20.8%
Novolak-DOPO (11)	337 °C	36.5%

Tabelle 25: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung der DEN438/DICY/Fenuron-Probenkörper, die mit polymeren, phosphorhaltigen Additiven modifiziert wurden (inklusive **2a** und **3a** zu Vergleichszwecken, je 1.5% P-Gehalt).

Die Zersetzungstemperatur des Materials wird durch alle untersuchten Additive nur marginal beeinträchtigt. Die vglw. niedrigen Rückstände für die THIC-basierten Derivate (etwa gleich oder kleiner dem Reinharz) können mit dem Zersetzungsmechanismus der Isocyanurat-Einheiten begründet werden (siehe Abschnitt 3.1.5.2.). Der drastisch gesenkte Rückstand für den mit Polymer **8a** beladenen Probenkörper widerspricht dagegen den Erwartungen, da eine pentaerythritolbasierte Verbindung die Char-Bildung für gewöhnlich begünstigen sollte, wie u. a. im Verhältnis der Rückstände für **2a** und **3a** deutlich wird. Der erhöhte Rückstand im Fall des phosphorhaltigen Novolaks (**11**) geht auf den hohen Gehalt nichtflüchtiger aromatischer Bestandteile zurück.

3.2.6. Zusammenfassung

Verschiedenartige phosphorhaltige Flammschutzmittel von oligomerer bzw. polymerer Struktur wurden erschlossen und ihre Wirksamkeit sowie ihr Einfluss auf die Glasübergangstemperatur in verschiedenen Epoxidharzsystemen untersucht.

Durch eine zweistufige Reaktion von THIC und DOPAc-Me wurden phosphorhaltige Polyether synthetisiert. Durch Einstellen der Reaktionsbedingungen konnten dabei gezielt lineare, verzweigte oder vernetzte Derivate synthetisiert werden. Das Verfahren wurde nach verschiedenen Gesichtspunkten optimiert und seine Anwendbarkeit auf andere Phosphorsubstrate am Beispiel von DPhPac-Me nachgewiesen. Vergleichbare Polyether auf Basis von Pentaerythritol konnten dagegen nicht dargestellt werden. Ferner wurde versucht, das doppelte Addukt von DOPO an Propargylsäuremethylester zu herzustellen, das als Edukt zur Erzeugung weiterer Polymere mit höherem Phosphorgehalt dienen sollte. Die Umsetzung konnte jedoch nicht erfolgreich vollzogen werden.

Phosphorhaltige Duomere wurden aus multifunktionellen Acrylaten hergestellt, indem ein Überschuss einer [P]-H-Verbindung an das Substrat addiert und dessen verbleibende Acrylatfunktionen radikalisch polymerisiert wurden. Die Polymerisation der Zwischenstufe wurde dabei sowohl als Emulsion in Toluol als auch in wässriger Phase durchgeführt, wobei die Produkte keine merklichen Unterschiede in Ausbeute und Reinheit zeigen. Durch den Einsatz verschiedener multifunktionaler Acrylate wurde eine Auswahl entsprechender DOPO- und DPhPO-Derivate synthetisiert, die untereinander sehr ähnliche thermische Eigenschaften aufweisen.

Die OH-Gruppen eines Phenol-Novolaks wurden auf verschiedene Weisen vollständig mit DOPO funktionalisiert. Die Reaktion mit DOP-Cl (und anschließender Oxidation) führt zu zwei Produktfraktionen, während bei der Umsetzung mit DOPO gemäß der Todd-Atherton-Reaktion nur eine isoliert werden kann. Die insgesamt drei Produkte weisen erhebliche Unterschiede in ihren Eigenschaften (mittlere Molmasse, thermische Stabilität, Phosphorgehalt) auf, wobei das zuletzt genannte die beste Qualität besitzt.

Im UL 94-V Test zeigen die phosphorhaltigen Polyether in allen drei unverstärkten Epoxidharzsystemen die gleiche Flammschutzeffizienz wie die entsprechenden monomeren DOPO-Derivate, weisen jedoch erwartungsgemäß einen geringeren Weichmachereffekt auf. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen der linearen, verzweigten und vernetzten Form beobachtet werden. Sie stellen somit sehr gute Flammschutzmittel für

DEN438/DICY/Fenuron dar (V0 bei einem Phosphorgehalt von 1.0%). In RTM6 zeigen sie zwar eine gute Flammschutzwirkung, sie sind jedoch für RTM-Prozesse untauglich und für DGEBA/DMDC nach beiden Gesichtspunkten ungeeignet. Das phosphorhaltige Polyacrylat **8a** besitzt eine gute Wirksamkeit in DEN438/DICY/Fenuron (V1 bei 1% und V0 bei 2% Phosphorgehalt), aber nicht in den beiden RTM-Systemen (keine Klassifizierung im UL 94-V Test bei jeweils 2% P). Jedoch bewirkt **8a** von allen untersuchten Additiven die geringste Senkung der Glasübergangstemperatur; so wird in DEN438/DICY/Fenuron der T_g -Wert des Reinharzes sogar geringfügig überschritten. Der DOPO-funktionalisierte Novolak besitzt wie erwartet eine gute Flammschutzwirkung in DEN438/DICY/Fenuron und RTM6 (jedoch nicht in DGEBA/DMDC) und einen moderaten Weichmachereffekt.

3.3. Neue Monomere für inhärent flammgeschützte Polymere

3.3.1. Synthese diphosphorylierter Pentaerythritolderivate

Die Synthese von Flammschutzadditiven über vollständige Phosphorylierung von Pentaerythritol wurde bereits in Abschnitt 3.1.2. beschrieben ([P]-4-Penta-Verbindungen, **5a-c**). Da eine direkte Umsetzung mit R_2P-Cl -Reagenzien im Verhältnis 1:2 jedoch zu einem Gemisch unterschiedlich phosphorylierter Produkte führt, können die entsprechenden [P]-2-Penta-Derivate nicht effizient auf diese Weise dargestellt werden.

Aus diesem Grund wurden zunächst zwei der vier OH-Gruppen des Pentaerythritols durch die Umsetzung mit Benzaldehyd in einer Acetalschutzgruppe gebunden (Abbildung 52).[140] Das mit diesem einfachen Verfahren bereitgestellte Diol Penta-benzal (**12**) wurde ähnlich der Synthese von **5a** durch nucleophile Substitution mit DOP-Cl und anschließender Oxidation mittels TBHP vollständig phosphoryliert (Abbildung 53). Die darauffolgende Abspaltung der Schutzgruppe gelang ohne Beeinträchtigung der eingeführten Phosphorgruppen und die angestrebte Verbindung DOPO-2-Penta (**14**, Abbildung 54) wurde frei von Nebenprodukten gewonnen.

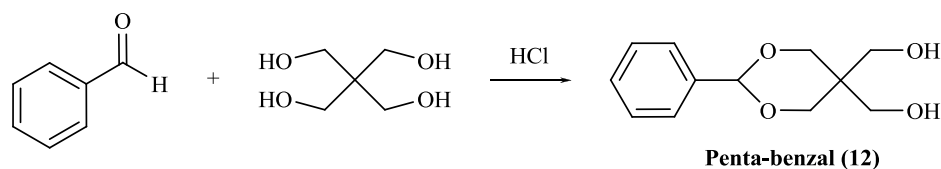


Abbildung 52: Synthese von Penta-benzal (**12**).

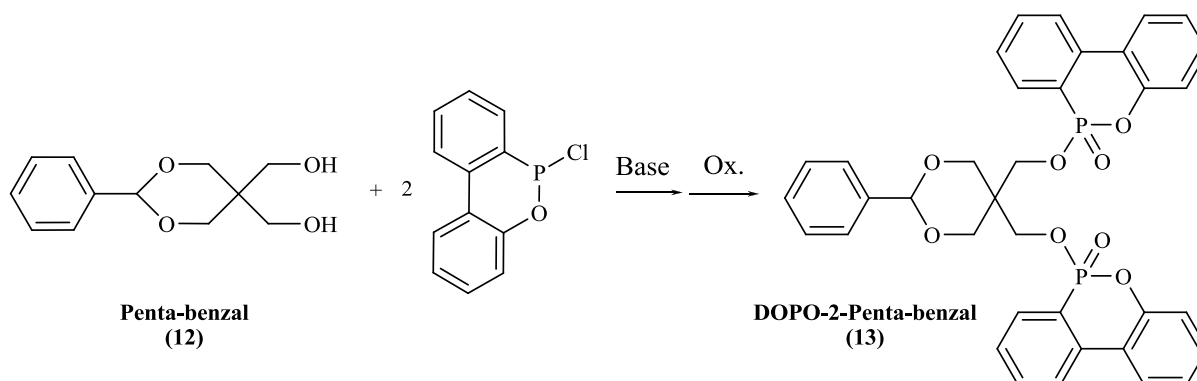


Abbildung 53: Synthese von DOPO-2-Penta-benzal (**13**).

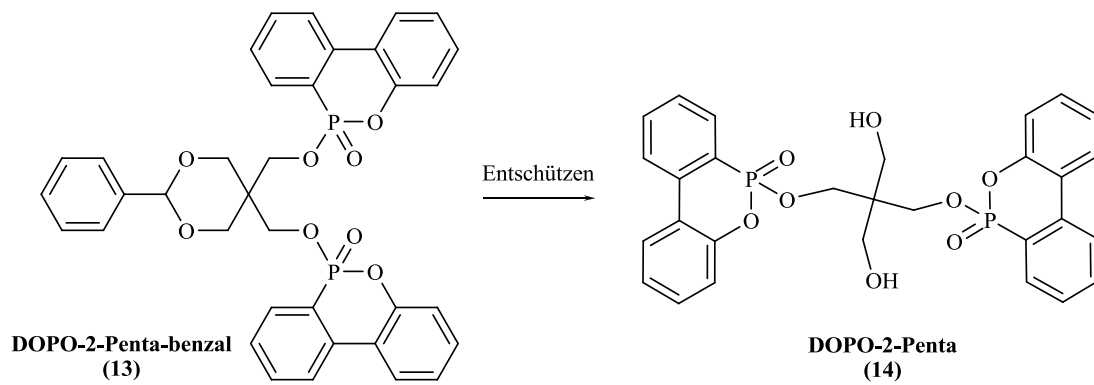


Abbildung 54: Synthese von DOPO-2-Penta (14).

Ogleich die Anwendbarkeit der Methode damit unter Beweis gestellt werden konnte, wurde auf Grund des relativ hohen Syntheseaufwands sowie der begrenzten Ausbeute über drei Stufen von der Erschließung weiterer Derivate sowie von Folgeversuchen abgesehen.

3.3.2. Synthese phosphorhaltiger Chinonderivate¹

3.3.2.1. Untersuchung der Reaktion von [P]-H-Verbindungen mit p-Benzochinon

Während die Phospha-Michael-Addition von DOPO [55] und DPhPO [143] an p-Benzochinon mit nahezu quantitativer Ausbeute zu den monophosphorylierten Derivaten **15a** und **15b** führt (Abbildung 55), wird für die entsprechende Umsetzung mit den phosphitartigen Reagenzien DDPO [144,145] und DMP [146] berichtet, dass sowohl mono- als auch diphosphorylierte Produkte entstehen.² Aus diesem Grund wurde das Reaktionsverhalten von [P]-H-Verbindungen des Phosphittyps gegenüber p-Benzochinon am Beispiel des DDPO näher untersucht.³

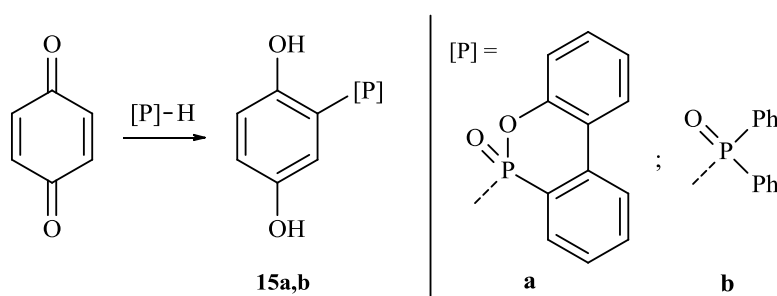


Abbildung 55: Reaktion von DOPO und DPhPO mit p-Benzochinon.

Die Entstehung des Diadduktes wurde dabei auf eine in situ Reoxidation des Monoadduktes durch verbleibendes p-Benzochinon und folgender Addition einer zweiten [P]-H-Spezies zurückgeführt (Abbildung 56), wie mittels einer Umsetzung von isoliertem DDPO-HQ (**15c**) mit p-Benzochinon belegt werden konnte.⁴ DOPO-HQ (**15a**) und DPhPO-HQ (**15b**) reagieren dagegen nicht mehr mit p-Benzochinon (nach 24 h unter Erwärmen wurde keinerlei Umsetzung beobachtet). Dadurch wurde weiterhin belegt, dass die Entstehung des Diaddukts nicht von kinetischen Faktoren (dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Phospha-Michael-Addition und Reoxidation) entschieden wird, sondern vielmehr von dem Redoxpotential des Monoaddukts.

¹ Ein Teil der in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurde bereits in [141] und [142] veröffentlicht.

² Im Gegensatz dazu wurde für Phenyl-substituiertes DDPO die Bildung des Monoadduktes mit 95% Ausbeute beschrieben.[147] Ferner wurde in einzelnen Quellen auch für DOPO [148] und DPhPO [149] die Entstehung eines Gemisches aus Mono- und Diaddukt geschildert, was jedoch nicht reproduziert werden konnte.

³ In parallelen Arbeiten von Dr. Yana Bykov wurden dieselben Untersuchungen auch für Diphenylphosphit unternommen, die in allen Belangen zu vergleichbaren Ergebnissen führten (Abbildung 58).[141]

⁴ Die Behandlung von **15c** mit p-Benzochinon in Toluol ließ bei Raumtemperatur nach 24 h noch keine Reaktion erkennen, bei erhöhter Temperatur trat die Oxidation jedoch rasch ein (intensive Rotfärbung).

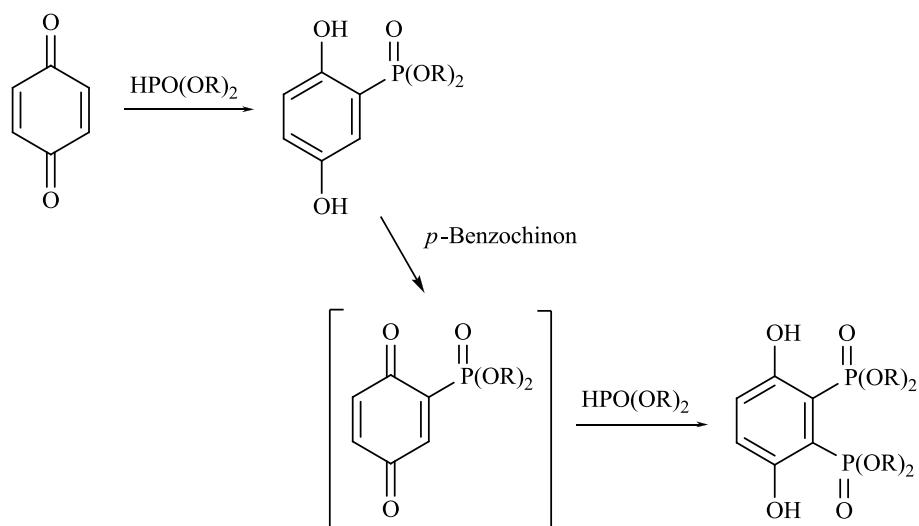


Abbildung 56: Reaktion phosphitartiger [P]-H-Verbindungen mit *p*-Benzochinon.

Obwohl bei der Synthese von DDPO-2-HQ (**16c**) die Addition der zweiten [P]-H-Spezies aus sterischen Gründen in der *para*-Position zur ersten Phosphorgruppe zu erwarten wäre, fiel das Produkt gemäß NMR-Spektroskopie¹ und Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse (S. 155) eindeutig als *ortho*-disubstituiertes *p*-Hydrochinonderivat an. Dies kann durch eine nähere Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen der monophosphorylierten Zwischenstufe erklärt werden. Im Gegensatz zum unsubstituierten *p*-Benzochinon kann das phosphorylierte Derivat eine negative Ladung nicht nur an den Sauerstoffatomen der Carbonylfunktionen, sondern auch an der P=O-Einheit lokalisieren, was zu einer deutlich erhöhten Positivierung der benachbarten Position führt (Abbildung 57). Der nucleophile Angriff der zweiten [P]-H-Spezies (bzw. deren dreibindigen Tautomers [152]) erfolgt darum bevorzugt in der *ortho*-Position. Obwohl dies mehrheitlich, jedoch nicht ausschließlich zur Bildung des 2,3-Produktes führen sollte, konnten keine Anteile des 2,5-substituierten Derivates detektiert werden, was die Gewichtung des Effektes unterstreicht.

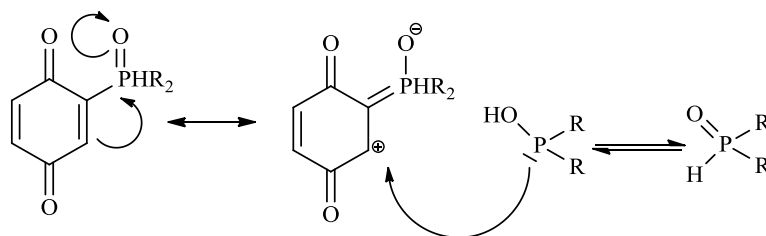


Abbildung 57: Zusätzliche mesomere Grenzstruktur monophosphorylierter *p*-Benzochinonderivate.

¹ Im ¹³C-NMR erscheint das C-Atom mit direkter Bindung zum Phosphor ($\delta = 113.3$ ppm in DMSO-*d*₆) als Dublett von einem Dublett auf Grund einer Kopplung mit dem zweiten Phosphoratom in geminaler Position ($^1J_{\text{C-P}} = 174.6$ Hz, $^2J_{\text{C-P}'} = 9.7$ Hz). Des Weiteren ergeben die aromatischen Protonen im ¹H-NMR (7.06 ppm in DMSO-*d*₆) ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{H-P}} = 3.75$ Hz, während im Falle des *para*-substituierten Produktes ein merklich höherer Wert zu erwarten wäre ($^3J_{\text{H-P}} > 10$ Hz).[150,151]

Des Weiteren wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktion zwischen DDPO und p-Benzochinon untersucht. Unter neutralen Bedingungen wurden sowohl DDPO-HQ (**15c**) als auch DDPO-2-HQ (**16c**) gebildet und konnten in etwa gleichem Massenverhältnis isoliert werden. Während im essigsäuren Milieu ebenfalls die Bildung beider Spezies beschrieben und reproduziert wurde (mit **15c** als Hauptprodukt und geringerer Ausbeute an **16c** [144,145]), führte die Umsetzung in Gegenwart von Triethylamin jedoch zu einem anderen Reaktionsverlauf und das am Sauerstoff monophosphorylierte p-Hydrochinonderivat **17c** wurde mit hoher Ausbeute (87%) gewonnen. Weiterführende Untersuchungen (durchgeführt von Dr. Yana Bykov) ergaben außerdem, dass die C-phosphorylierten Produkte durch eine längere Behandlung unter basischen Bedingungen ebenfalls zu den O-phosphorylierten Derivaten umgelagert werden können (Abbildung 58).[141]

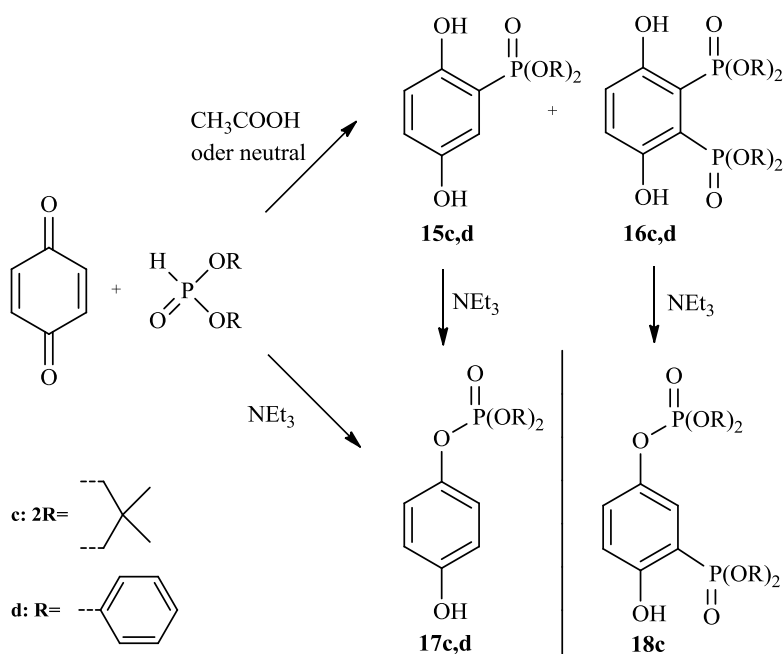


Abbildung 58: Reaktion von DDPO und Diphenylphosphit mit BQ unter verschiedenen Bedingungen.

Daraufhin wurden auch die Reaktionen von DOPO und DPhPO mit p-Benzochinon im basischen Milieu näher untersucht. Während die Synthese von DPhPO-HQ (**15b**) durch die Gegenwart von NEt₃ keine wesentliche Beeinträchtigung erfuhr, wurde im Fall von DOPO sowohl die Entstehung der C- als auch der O-phosphorylierten Spezies sowie mehrerer Nebenprodukte beobachtet (³¹P-NMR). Da außerdem auch für die DOPO-Chinon-Addukte die entsprechende Umlagerung bei einer nachträglicher Behandlung mit NEt₃ nachgewiesen werden konnte,[141] ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Selektivität der Reaktion mit p-Benzochinon im basischen Milieu maßgeblich von der Reaktivität des [P]-H-Substrates (DPhPO>DOPO>DDPO), respektive dessen chemischer Umgebung, abhängig ist.

Daneben wurde die Synthese des Diglycolethers von **16c** untersucht (Abbildung 59). Während die Verbindungen DOPO-HQ-Gly (siehe S. 19) und DPhPO-HQ-Gly durch die Umsetzung von **15a** bzw. **15b** mit Ethylencarbonat zugänglich sind und zur Synthese inhärent flammgeschützter Polymere Verwendung finden,[56-59] ist ein entsprechendes Derivat auf DDPO- bzw. Phosphitbasis nicht bekannt. Die analoge Umsetzung von **16c** mit Ethylencarbonat in Gegenwart von Kaliumiodid führte jedoch nicht zum angestrebten Produkt.¹ Auch eine alternative Syntheseroute durch nucleophile Substitution mit 2-Chlorethanol war nicht erfolgreich. In beiden Fällen sind die Ursachen in der mangelnden Stabilität des Eduktes unter basischen Bedingungen zu suchen.

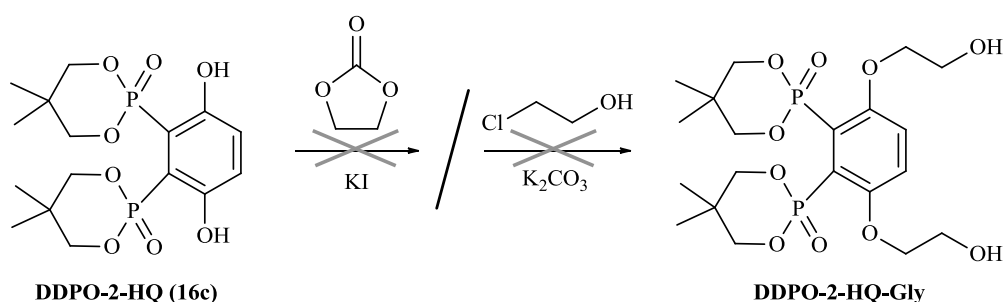


Abbildung 59: Versuche zur Glycolisierung von DDPO-2-HQ (**16c**).

3.3.2.2. Neue diphosphorylierte Chinonderivate

Da im Gegensatz zu den phosphitbasierten Produkten bei der Synthese von DOPO-HQ (**15a**) und DPhPO-HQ (**15b**) keine in situ Reoxidation der monosubstituierten Spezies auftritt, wurde ein Zugang zu deren disubstituierten Derivaten durch eine nachträgliche Oxidation mit Hilfe eines weiteren Reagenzes erschlossen. Dabei erwies sich die Umsetzung mit aktiviertem Braunstein, eine etablierte Labormethode zur Oxidation verschiedenster OH-Verbindungen zu entsprechenden Ketonen,[153] als geeignetes und effizientes Verfahren. Alle untersuchten monophosphorylierten HQ-Derivate gingen bei der Behandlung mit gefällttem MnO₂ schon bei Raumtemperatur zügig in ihre benzochinoide Form über (Abbildung 60), wie die intensiv rötliche Farbe der Mischungen nach wenigen Minuten erkennen ließ.

¹ In Gegenwart von KI trat sowohl bei 160 als auch bei 125 °C eine Zersetzung des Eduktes ein, während ohne KI auch bei 160 °C keine Reaktion stattfand (³¹P-NMR).

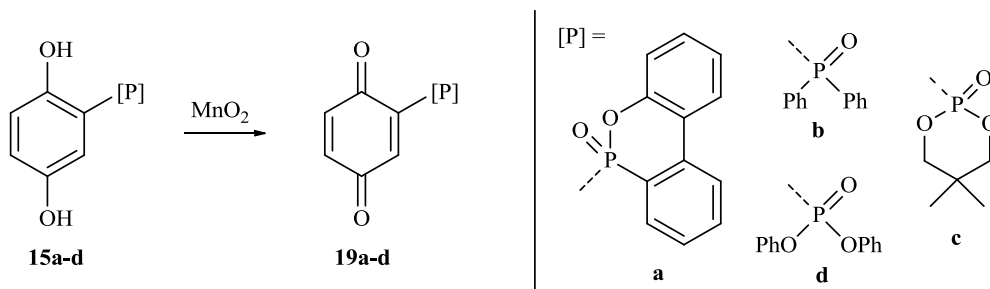


Abbildung 60: Reaktionsverhalten von monophosphorylierten p-Hydrochinonderivaten gegenüber aktiviertem Braunstein.

So konnte DOPO-BQ (**19a**) als intensiv orangefarbener Feststoff isoliert werden, welcher durch die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent DOPO das Diaddukt DOPO-2-HQ (**16a**) ergab. Das Produkt besaß wie erwartet ein 2,3-Substitutionsmuster, fiel jedoch auf Grund der am P-Atom chiralen, sterisch anspruchsvollen Substituenten in ortho-Position als Gemisch von zwei Diastereomeren¹ an (Abbildung 61), welche nachweisbare Unterschiede in ihren Stoffeigenschaften aufwiesen.² Während das Isomer **16a-I** laut Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse ein 6-6- π -Stacking³ zwischen nur je einem der beiden Benzenringe der DOPO-Reste erkennen ließ, wurde das Isomer **16a-II** durch π -Stacking über beide Benzenringe stabilisiert.

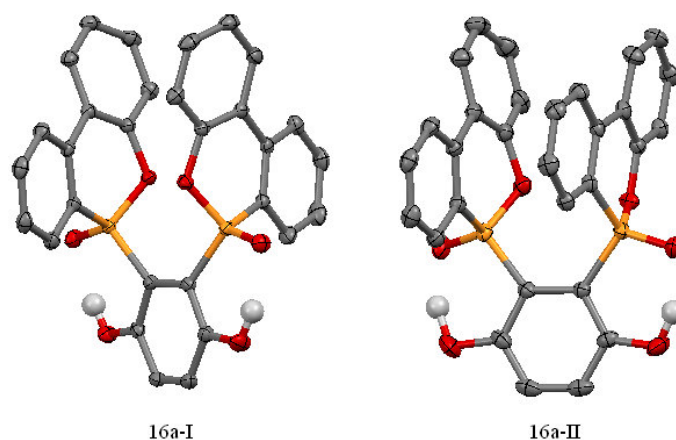


Abbildung 61: Struktur der beiden Diastereomere von DOPO-2-HQ (**16a**) gemäß Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse (Wasserstoffatome nur an Heteroatomen dargestellt).

¹ Die Ausbildung der Diastereomere beruht auf dem Zusammenspiel von Achsenchiralität bzgl. der P-C-Bindung und Punktchiralität bzgl. der Phosphoratome. Während die Ausrichtung der DOPO-Einheiten zueinander mangels freier Drehbarkeit fixiert ist, muss die R/S-Konfiguration der P-Atome gewährleisten, dass die P=O-Funktionen, ebenfalls aus sterischen Gründen, jeweils nach außen ausgerichtet sind. **16a-II** liegt dabei in der Mesoform vor (d. h. das Gesamtmolekül kann mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden).

² Die beiden Isomere wiesen eine um 1.15 ppm unterschiedliche chemische Verschiebung im ³¹P-NMR sowie Unterschiede v. a. im ¹³C-NMR auf. Ihre Schmelzpunkte wichen um 4-5 °C voneinander ab, während der Mischschmelzpunkt der ungetrennten Derivate über 30 °C tiefer lag. Die Isomere entstanden im Verhältnis von 1 zu 1.5. Ihre Trennung durch säulenchromatografische Methoden wurde von Dr. Yana Bykov durchgeführt.[141]

³ Eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen räumlich benachbarten Strukturelementen mit π -bindender Elektronendichte, insbesondere bei parallel ausgerichteten Aromaten.

Darüber hinaus wurden durch die Umsetzung von DOPO-BQ (**19a**) mit DPhPO, DDPO und Diphenylphosphit weitere, mit verschiedenen Phosphorgruppen disubstituierte p-Hydrochinonderivate erzeugt (**20-22**, Abbildung 62). Alle Verbindungen wiesen erwartungsgemäß ein ortho-Substitutionsmuster auf (NMR, Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse). Die Länge der P-C-Bindung zwischen Chinon- und DOPO-Einheit war dabei für die Derivate **16a**, **20** und **22** nahezu identisch, während für Verbindung **21** auf Grund des sterisch weniger anspruchsvollen DDPO-Substituenten in vicinaler Position ein signifikant geringerer Wert verzeichnet wurde (siehe Tabelle 26, S. 83).

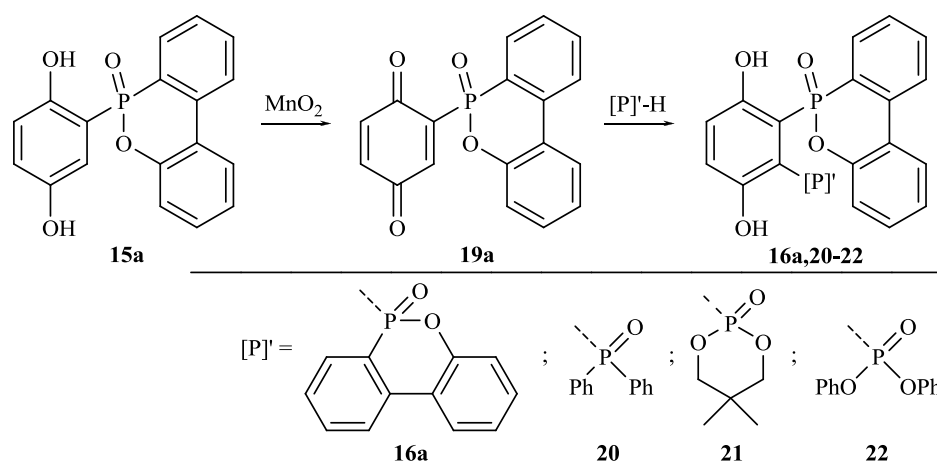


Abbildung 62: Synthese der diphosphorylierten p-Hydrochinonderivate DOPO-2-HQ (**16a**), DOPO-HQ-DPhPO (**20**), DOPO-HQ-DDPO (**21**) und DOPO-HQ-(PhO)₂PO (**22**).

Im Gegensatz zu **19a** wurden die monosubstituierten BQ-Derivate von DPhPO, DDPO und Diphenylphosphit nicht als Reinstoff isoliert (**19b-d**, siehe Tabelle 27, S. 84). Die Folgeprodukte von DPhPO-BQ (**19b**) wurden durch in situ Umsetzung mit einer zweiten [P]-H-Verbindung generiert. So wurde durch die Addition von DPhPO das ortho-ständige DPhPO-2-HQ¹ (**16b**) synthetisiert bzw. durch die Addition von DOPO die Darstellung von **20** auf „umgekehrte Weise“ exemplarisch demonstriert (Abbildung 63).

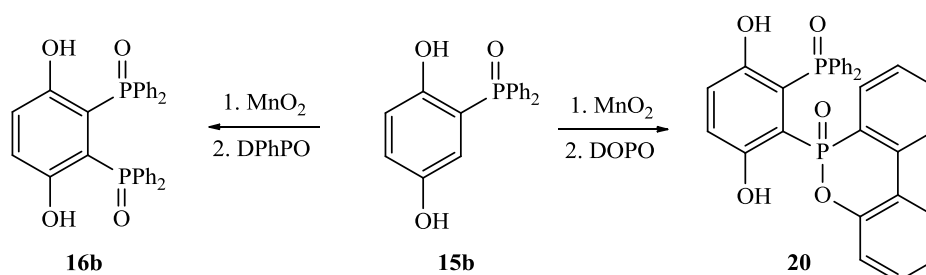


Abbildung 63: Synthese von DPhPO-2-HQ (**16b**) und DOPO-HQ-DPhPO (**20**) aus **15b**.

¹ Eine vergleichbare Synthese von **16b** mittels Silberoxid als Oxidationsmittel wurde bereits beschrieben,^[149] konnte jedoch nicht reproduziert werden.

Die Synthese des para-substituierten Isomers von **16b** wurde kürzlich durch Lithium-diisopropylamid(LDA)-induzierte Umlagerung des O-phosphorylierten Derivates beschrieben (Abbildung 64).[154] Auch für Hydrochinonderivate mit Phosphonatgruppen (auf Basis von Diethylphosphit) ist diese Umlagerung bereits bekannt.[150] Aus diesem Grund wurde untersucht, ob die Methode auch auf die Phosphinat- bzw. DOPO-basierte Verbindung anwendbar ist. Hierzu wurde das O-phosphorylierte DOPO-Derivat des p-Hydrochinons (**23**) synthetisiert¹ und in gleicher Weise mit LDA zur Reaktion gebracht. Jedoch konnte die angestrebte 2,5-disubstituierte Spezies (das para-Isomer von **15a**) nicht gewonnen werden.²

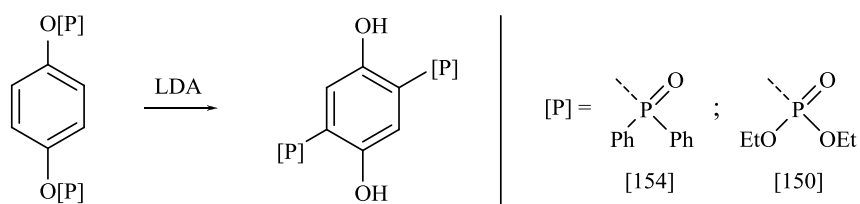


Abbildung 64: Literaturbekannte LDA-katalysierte Umlagerung von *O,O'*-diphosphorylierten HQ-Derivaten.

3.3.2.3. Tri- und tetraphosphorylierte Chinonderivate

Um einen Zugang zu triphosphorylierten Derivaten zu erschließen, wurden weiterhin die disubstituierten Produkte **16a-c** sowie **20-22** auf erneute Reoxidierbarkeit hin untersucht (Abbildung 65). Dabei zeichnete sich eine deutliche Tendenz ab: Während alle Derivate mit identischen Phosphorgruppen bei der Behandlung mit aktiviertem Braunstein zügig oxidiert wurden (Farbumschlag), trat bei allen unterschiedlich substituierten Derivaten auch nach längerer Zeit (24 h) keine Reaktion ein. DDPO-2-BQ (**24c**) wurde als intensiv orangefarbener Feststoff gewonnen, DOPO-2-BQ (**24a**) und DPhPO-2-BQ (**24b**) konnten dagegen wie **19b-d** nicht als Reinstoff isoliert werden (siehe Tabelle 27, S. 84). Es verdient dabei Erwähnung, dass die entsprechende P-C-Bindung gemäß Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse in der oxidierten Form (**24c**, 1.819-1.834 Å) signifikant länger ausfiel, als in der dazugehörigen reduzierten Form (**16c**, 1.804-1.805 Å; siehe Tabelle 26, S. 83).

¹ Leicht zugänglich aus p-Hydrochinon und DOP-Cl (und anschließender Oxidation)[110] oder DOPO gemäß Todd-Atherton-Reaktion. Für die vorliegende Arbeit wurde letztere Methode gewählt.

² Das ³¹P-NMR zeigte eine Vielzahl verschiedener Signale. Eines davon bei rund 33 ppm (s, etwa 30% der Mischung) sollte dem angestrebten Produkt entsprechen (vergleiche chemische Verschiebung von **15a**), dieses konnte jedoch nicht isoliert werden.

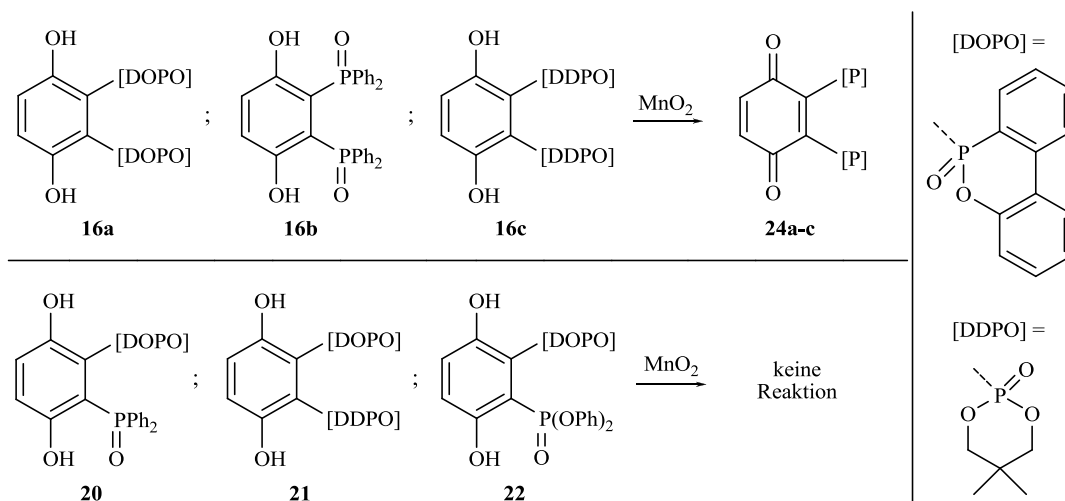


Abbildung 65: Reaktionsverhalten von ortho-diphosphorylierten p-Hydrochinonderivaten gegenüber aktiviertem Braunstein.

Durch die Addition von weiteren [P]-H-Verbindungen an DDPO-2-BQ (**24c**) wurden triphosphorylierte Derivate erschlossen: Während Diphenylphosphit durch die vglw. niedrige Reaktivität keine Addition an **24c** vollzog, ergab die Reaktion mit DPhPO erwartungsgemäß DDPO-2-HQ-DPhPO (**25**) als 2,3,5-trisubstituiertes p-Hydrochinonderivat. Die Umsetzung von **24c** mit DOPO führte ebenfalls zu einer Additionsreaktion, jedoch mit unerwarteter Regiochemie; wobei das Produkt DDPO-2-HQ-DOPO (**26**) ein 2,2,3-Substitutionsmuster aufwies (Abbildung 66).

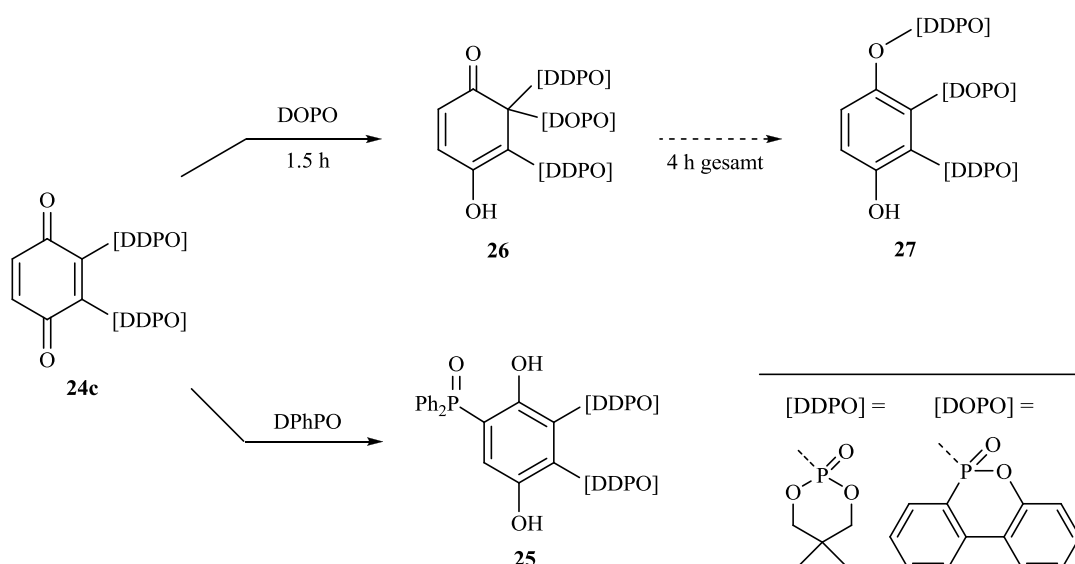


Abbildung 66: Reaktion von DDPO-2-BQ (**24c**) mit DOPO und DPhPO.

Zur Interpretation des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens werden wieder die mesomeren Grenzstrukturen des benzochinoiden Ausgangsstoffes herangezogen (Abbildung 67). Während bei einem monophosphorylierten Edukt die Lokalisierung einer positiven Ladung in der ortho-Position stark begünstigt ist (siehe Abbildung 57), wird dieser Effekt durch den Elektronenzug einer zweiten P=O-Gruppe in dieser Position relativiert, insbesondere im Fall eines Phosphonats (DDPO-Derivat). Infolgedessen ist die Selektivität gegenüber dem 2,2,3- bzw. 2,3,5-trisubstituierten Produkt seitens des Chinoneduktes weniger ausgeprägt, womit der Einfluss der [P]-H-Reagenz an Bedeutung gewinnt. In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, dass die Produkte **25** und **26** jeweils aus der Reaktionsmischung ausfielen.

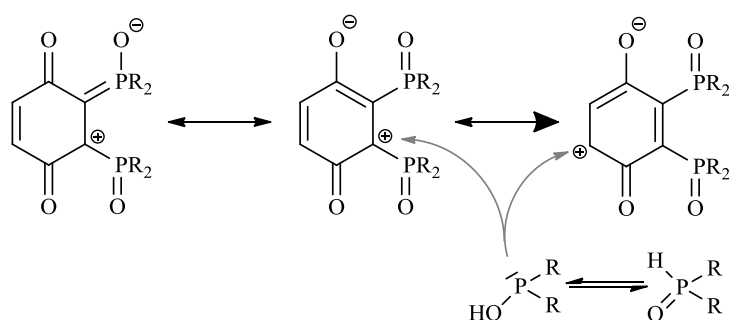


Abbildung 67: Mesomere Strukturen ortho-diphosphorylierter p-Benzochinonderivate und nucleophiler Angriff einer weiteren [P]-H-Verbindung.

Bemerkenswerterweise entstand Verbindung **26** bzgl. der C-4-Position in der Enol-Form,¹ obwohl auf Grund von Keto-Enol-Tautomerie das 1,4-Diketo-Produkt zu erwarten wäre. Dies ist auf eine Stabilisierung ersterer durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe und der benachbarten P=O-Funktion zurückzuführen (siehe Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse S. 164). Ferner wies der DDPO-Rest in geminaler Position zu der sterisch anspruchsvollen DOPO-Gruppe erwartungsgemäß eine signifikant längere P-C-Bindung auf (1.857 Å) als der DDPO-Rest in vicinaler Stellung (1.811 Å; siehe Tabelle 26, S. 83).

Des Weiteren wurde beobachtet, dass eine verlängerte Reaktionszeit bei der Umsetzung von **24c** mit DOPO zu einer Umlagerung der geminalen DDPO-Gruppe, respektive zur Bildung des rearomatisierten, O-phosphorylierten Produktes **27** führte (Abbildung 66). Bei einer nachträglichen Behandlung der isolierten Zwischenstufe **26** unter gleichen Bedingungen (Toluen, 110 °C) trat jedoch keine Reaktion ein. In Gegenwart von NEt₃ fand die Bildung von **27** aus **26** teilweise statt, allerdings entstanden zahlreiche Nebenprodukte (³¹P-NMR).

¹ Im ¹H-NMR erscheint eine phenolige OH-Gruppe als breites Singulett bei 12.94 ppm, während im ¹³C-NMR eine aromatische C-OH-Funktion sichtbar ist (161.9 ppm).

DPhPO-3-HQ (**28**) wurde aus **16b** (in analoger Weise wie selbiges aus **15b**) synthetisiert. Während dabei ausschließlich das ausgefallene 2,3,5-trisubstituierte Derivat isoliert wurde, deutet die niedrige Ausbeute von 36% auf die Entstehung weiterer Derivate bzw. Nebenprodukte hin. Durch Behandlung mit aktiviertem Braunstein wurde **28** erfolgreich oxidiert und in situ¹ mit einem weiteren Äquivalent DPhPO umgesetzt um schließlich DPhPO-4-HQ (**30**) als 2,3,5,6-tetraphosphoryliertes p-Hydrochinonderivat zu generieren (Abbildung 68). Obwohl ein Produktgemisch entstand aus dem **30** nicht als Reinstoff isoliert werden konnte, gelang der Nachweis dieser Verbindung mittels HRMS.² Ebenso konnten kleine Kristalle gewonnen werden, die eine Röntgen-Strukturanalyse (siehe S. 167) und damit den Beweis des erwarteten Substitutionsmusters erlaubten. Die chemische Verschiebung von **30** im ³¹P-NMR wurde auf 52.90 ppm (s) in CDCl₃ bestimmt und das maßgebliche Nebenprodukt der Reaktion als Diphenylphosphinsäure (Ph₂POOH) identifiziert.³ Eine vollständige Trennung beider Spezies war jedoch auf Grund der Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes (wie die intensiv gelbgrüne, fluoreszierende Farbe der Mischung erkennen ließ) nicht möglich.

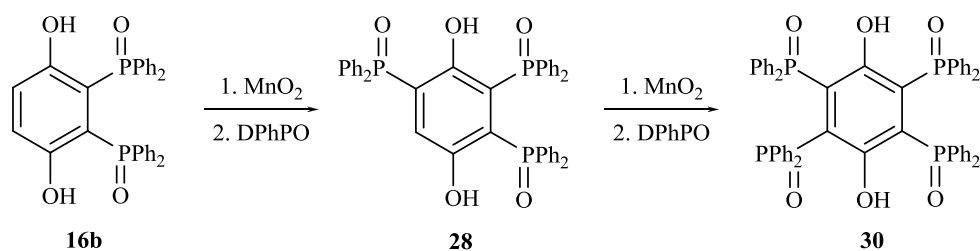


Abbildung 68: Synthese von DPhPO-3-HQ (**28**) und DPhPO-4-HQ (**30**).

Die durchschnittliche P-C-Bindungslänge zwischen Hydrochinon- und DPhPO-Einheit nimmt innerhalb der Reihe DPhPO-HQ (**15b**), DPhPO-2-HQ (**16b**), DPhPO-3-HQ (**28**) und DPhPO-4-HQ (**30**) kontinuierlich zu (Tabelle 26), wie auf Grund der sterischen Hinderung zu erwarten ist. Ebenso sind bei dem trisubstituierten Derivat **28** die entsprechenden P-C-Bindungen der beiden vicinalen Phosphorgruppen (1.822-1.847 Å) signifikant länger als die auf der gegenüberliegenden Seite (1.808 Å). Des Weiteren ergab die Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse von **30**, dass die HQ-Einheit des Moleküls trotz der vier sterisch anspruchsvollen Substituenten seine Planarität bewahrt, wie bereits für das ähnliche, jedoch auf andere Weise synthetisierte⁴ 2,3,5,6-Tetrakis(diisopropylphosphonat) des p-Hydrochinons gezeigt wurde.[155]

¹ Die Zwischenstufe DPhPO-3-BQ (**29**) konnte nicht als Reinstoff isoliert werden.

² EI, berechnet für [¹²C₅₄H₄₂O₆P₄]⁺ 910.1932, gefunden 910.2025.

³ Gemäß einer NMR-Untersuchung der vollständig von Lösungsmittel befreiten Reaktionsmischung.

⁴ Durch Reaktion von Chloranil mit Diisopropylphosphit hergestellt.[107]

Verbindung	P-C (DOPO)	P-C (DPhPO)	P-C (Phosphit)
DPhPO-HQ (15b)	-	1.801 Å	-
DOPO-2-HQ (16a-I)	1.796-1.798 Å	-	-
DOPO-2-HQ (16a-II)	1.799-1.805 Å	-	-
DPhPO-2-HQ (16b)	-	1.814-1.825 Å	-
DDPO-2-HQ (16c)	-	-	1.804-1.805 Å
DOPO-BQ (19a)	1.801 Å	-	-
DOPO-HQ-DPhPO (20)	1.806 Å	1.808 Å	-
DOPO-HQ-DDPO (21)	1.767-1.749 Å ¹	-	1.807-1.808 Å ¹
DOPO-HQ-(PhO) ₂ PO (22)	1.802 Å	-	1.795 Å
DDPO-2-BQ (24c)	-	-	1.819-1.834 Å
DDPO-2-HQ-DPhPO (25)	-	1.816 Å	1.811-1.821 Å
DDPO-2-HQ-DOPO (26)	-	1.907 Å	1.811 Å (vicinal) 1.857 Å (geminal)
DDPO-2-HQ-DOPO-um (27)	-	1.79 Å ¹	1.81 Å ¹ (P-C) 1.60 Å ¹ (P-O)
DPhPO-3-HQ (28)	-	1.822-1.847 Å (vicinal) 1.808 Å (gegenüber)	-
DPhPO-4-HQ (30)	-	1.823-1.858 Å	-

Tabelle 26: P-C-Bindungslängen zwischen HQ- bzw. BQ-Einheit und phosphorhaltigen Gruppen für die Derivate **15-30** laut Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichung < 0.005 Å).

¹ Standardabweichung bis zu 0.013 auf Grund der Kristallqualität.

Eine Reihe der neu erschlossenen Verbindungen entstanden auf Grund der sterisch anspruchsvollen und im Fall des DOPO chiralen Substituenten als ein Gemisch von Diastereomeren. Die entsprechenden Signale im ³¹P-NMR erscheinen darum meist als zwei eng benachbarte Peaks von weitgehend gleicher Größe (im experimentellen Teil als Pseudo-Dublett (ps-d) bezeichnet). Der Effekt wurde bei den Verbindungen **16a**, **21**, **22**, **25**, **26** und **27** beobachtet. Die Abweichung in der chemischen Verschiebung beträgt dabei i. d. R. weniger als 0.2 ppm, mit Ausnahme von DOPO-2-HQ (**16a**, 1.15 ppm Unterschied und Peak-Verhältnis 1 zu 1.5), dessen Isomere erfolgreich getrennt und separat charakterisiert werden konnten (siehe S. 77). Für alle anderen Produkte wurden keine Versuche zur Trennung der Diastereomere unternommen.

Zur Charakterisierung der nicht als Reinstoff isolierten phosphorhaltigen p-Benzochinonderivate **19b**, **19c**, **19d**, **24a**, **24b** und **29** wurden sie in situ einer HRMS-Messung unterzogen und ihre chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR bestimmt, in dem eine kleine Menge der Substanz in CDCl_3 als Lösungsmittel hergestellt wurde (Tabelle 27).

Verbindung	^{31}P -NMR (CDCl_3)	HRMS (EI) berechnet,	gefunden
DPhPO-BQ (19b)	43.84 ppm (s)	$[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}]^+$ 308.0602,	308.0563
DDPO-BQ (19c)	1.85 ppm (s)	$[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}]^+$ 256.0501,	256.0507
(PhO) $_2$ PO-BQ (19d)	1.82 ppm (s)	$[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}]^+$ 340.0501,	340.0482
DOPO-2-BQ (24a)	15.47 ppm (s) ¹	$[\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{P}_2]^+$ 536.0579,	536.0663
DPhPO-2-BQ (24b)	28.32 ppm (s)	$[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2]^+$ 508.0993,	508.0952
DPhPO-3-BQ (29)	28.15 ppm (s, 1 P), 27.76 ppm (s, 1 P), 21.81 ppm (s, 1 P)	$[\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{P}_3]^+$ 708.1384,	708.1339

Tabelle 27: ^{31}P -NMR und HRMS für die p-Benzochinonderivate **19b-d**, **24a-b** und **29**.

¹ DOPO-2-HQ (**16a**) wurde als Gemisch beider Diastereomere eingesetzt. Nach 30 min Behandlung mit MnO_2 ergab die ^{31}P -NMR-Untersuchung, dass nur die weniger stabile Form **16a-I** zu etwa 50% in die benzochinoide Form übergegangen war. **16a-II** zeigte im gleichen Zeitraum keinerlei Umsatz.

3.3.3. Zusammenfassung

Eine neue Methode zur Synthese aliphatischer Dirole mit hohem Phosphorgehalt wurde ausgehend von Pentaerythritol mit Hilfe einer Acetalschutzgruppe entwickelt und ein exemplarisches Beispiel im Labormaßstab dargestellt.

Das Reaktionsverhalten von verschiedenen [P]-H-Reagenzien, insbesondere des DDPO, gegenüber p-Benzochinon wurde unter verschiedenen Bedingungen eingehend untersucht. So entsteht im Gegensatz zu bspw. DOPO oder DPhPO unter neutralen oder sauren Bedingungen nicht nur das Mono-, sondern in etwa gleichen Mengen auch das diphosphorylierte p-Hydrochinonderivat, was auf eine in situ Reoxidation des Monoadduktes durch unverbrauchtes p-Benzochinon zurückgeführt werden konnte. Dabei wurde auch erstmals bewiesen, dass die entsprechenden Diaddukte ein 2,3-Substitutionsmuster aufweisen. Im basischen Milieu führt die Umsetzung von Phosphiten wie DDPO mit p-Benzochinon dagegen zu O-phosphorylierten Verbindungen. Versuche zur Synthese des Diglycolethers von DDPO-2-HQ waren nicht erfolgreich.

Um auch auf Basis von DOPO und DPhPO höhersubstituierte Chinonderivate zu generieren, wurden deren Monoaddukte an p-Benzochinon mit Hilfe von aktiviertem Braunstein reoxidiert und (z. T. in situ) mit einer zweiten [P]-H-Verbindung umgesetzt. Auf diese Weise wurde eine Reihe von diphosphorylierter p-Hydrochinonderivaten mit gleichen und unterschiedlichen Phosphorgruppen synthetisiert und charakterisiert, welche sich erwartungsgemäß als ausschließlich ortho-substituiert erwiesen.

Bei erneuter Umsetzung letzterer mit aktiviertem Braunstein zeigte sich, dass von allen untersuchten Verbindungen nur jene mit zwei identischen Phosphorgruppen eine Reoxidation eingingen. Aus diesen wurde in gleicher Weise eine Auswahl triphosphorylierter Derivate erschlossen, was abhängig von den Edukten und Reaktionsbedingungen sowohl zu 2,3,5- als auch zu 2,2,3- sowie teilweise umgelagerten, O-phosphorylierte Verbindungen führte. Abschließend wurde nach demselben Verfahren exemplarisch ein 2,3,5,6-tetraphosphoryliertes p-Hydrochinonderivat synthetisiert.

4. Zusammenfassung

Eine Vielzahl neuer multifunktionaler phosphorhaltiger Flammenschutzmittel, die drei Grundtypen zuzuordnen sind, wurde unter Anwendung unterschiedlichster Synthesemethoden erschlossen. Die Flammenschutzwirkung der im vergrößerten Maßstab zugänglichen Produkte wurde in den drei Epoxidharzsystemen RTM6, DGEBA/DMDC und DEN438/DICY/Fenuron eingehend untersucht. Des Weiteren wurde die Beeinflussung der Glasübergangstemperatur evaluiert.

Durch Phospha-Michael-Addition an multifunktionelle Acrylate sowie durch nucleophile Substitution wurden neue Flammenschutzadditive mit sternförmiger Grundstruktur hergestellt. Aufbauend auf vorangehenden Arbeiten der Gruppe Döring wurde ein breites Portfolio an THIC- und Pentaerythritol- bzw. DOPO-, DPhPO-, und DDPO- sowie DMP-Derivaten erschlossen, um den Einfluss der chemischen Umgebung am Phosphoratom auf die Flammenschutzwirkung zu untersuchen.

Bei der Flammenschutzuntersuchung zeigten die einzelnen DOPO- und DPhPO-Derivate weitgehend vergleichbare Eigenschaften. Keine wesentlichen Unterschiede wurden zwischen den THIC- und Pentaerythritolverbindungen bzw. zwischen den durch Phospha-Michael-Addition und durch nucleophile Substitution hergestellten Produkten festgestellt. So weisen alle der acht Verbindungen eine gute bis sehr gute Flammenschutzwirkung in RTM6 und DEN438/DICY/Fenuron, jedoch nicht in DGEBA/DMDC auf. Die DDPO- und DMP-Derivate verhalten sich eher umgekehrt: Sie zeigen eine effiziente Wirkung in DGEBA/DMDC und einen sehr guten Flammenschutz in RTM6, sind in DEN438/DICY/Fenuron jedoch weniger wirksam als die anderen FSM, was mit dem Wirkungsmechanismus in der Festphase in Verbindung gebracht werden kann. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Wirksamkeit der Flammenschutzmittel maßgeblich von der Grundstruktur der Phosphor-Einheiten (ob es sich bspw. um ein DOPO-, DPhPO- oder DDPO-Derivat handelt) bestimmt wird, während die Art des Spacers und der Anbindung an denselben (ob die gleiche Phosphor-Einheit etwa über eine P-O- oder P-C-Bindung integriert ist) nur eine untergeordnete Rolle spielt. Darüber hinaus ist grundsätzlich festzuhalten, dass die Effizienz eines Flammenschutzmittels stark abhängig von dem gewählten Epoxidharzsystem ist.

In Bezug auf den Weichmachereffekt zeigen die DOPO- und DPhPO-Derivate ebenfalls ein sehr ähnliches Verhalten. Die Senkung der Glasübergangstemperaturen fällt wie erwartet deutlich geringer aus als bei gleicher Beladung mit vergleichbaren niedermolekularen Additiven. Die geringste Senkung der T_g -Werte zeigen jedoch die DDPO- und DMP-Derivate auf Grund ihrer nachgelagerten Reaktion mit der Polymermatrix.

Des Weiteren wurden verschiedene Arten phosphorhaltiger Additive mit einer oligomeren bzw. polymeren Struktur erschlossen und mit ihren monomeren Pendanten verglichen.

In einem zweistufigen Prozess wurden aus THIC und DOPAc-Me durch Umesterung und Polykondensation phosphorhaltige Polyether hergestellt. Abhängig von den Reaktionsbedingungen sind diese gezielt in linearer, verzweigter oder vernetzter Form zugänglich, welche sich in ihren Flammseigenschaften nicht wesentlich unterscheiden. Die Polyether weisen dabei eine vergleichbare Effizienz wie die entsprechende monomere Verbindung auf, besitzen jedoch wie erwartet einen geringeren Weichmachereffekt.

In einem ebenfalls zweistufigen Prozess aus Phospha-Michael-Addition und radikalischer Polymerisation wurden ausgehend von multifunktionellen Acrylaten und [P]-H-Substraten phosphorhaltige Duomere erzeugt. Zwei verschiedene Polymerisationsverfahren wurden erschlossen und eine Auswahl verschiedener Derivate synthetisiert und charakterisiert. Bei der UL 94-V Untersuchung zeigte ein repräsentativer Vertreter eine ebenso hohe Effizienz in DEN438/DICY/Fenuron, jedoch eine schlechtere Wirkung in RTM6 und DGEBA/DMDC im Vergleich zu den entsprechenden monomeren Verbindungen. Bezüglich des T_g -Wertes ist das Duomer letzteren hingegen in allen Harzsystemen deutlich überlegen.

Phenol-Novolak wurde nach verschiedenen Methoden (mit unterschiedlichen Ergebnissen bzgl. der Produktqualität) mit DOPO funktionalisiert. Die resultierende Verbindung erweist sich als gutes Flammenschutzmittel für RTM6 und DEN438/DICY/Fenuron, jedoch erwartungsgemäß nicht für DGEBA/DMDC. Ihr Weichmachereffekt ist im Schnitt größer als der der anderen polymeren Additive, hingegen noch immer geringer als bei den meisten monomeren Additiven.

Weiterhin wurden phosphorhaltige Dirole als potentielle Comonomere für inhärent flammgeschützte Epoxidharze und andere Polymere synthetisiert.

Neben einer Methode zur genau zweifachen Phosphorylierung von Pentaerythritol wurde v. a. ein neues Verfahren zur Herstellung von mehrfach C-phosphorylierten p-Hydrochinonderivaten entwickelt. Das Verfahren beruht auf der wiederholten Reoxidation und der (z. T. in situ vorgenommenen) Addition einer weiteren [P]-H-Komponente und ist im Gegensatz zu bisher bekannten Methoden nicht auf identische Phosphorgruppen beschränkt. Auf dieser Grundlage wurde eine Vielzahl neuer di-, tri-, und tetraphosphorylierter Hydrochinonderivate synthetisiert und vollständig charakterisiert.

5. Experimenteller Teil

5.1. Materialien und Reagenzien

Falls nicht anders angegeben, wurden alle Chemikalien aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet, mehrheitlich von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Deutschland), Fluka Chemie AG (Buchs, Schweiz), Riedel-de-Haën (Seelze, Deutschland), Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland), Carl Roth GmbH & Co KG (Karlsruhe, Deutschland), Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Deutschland), VWR International LLC (Radnor, Pennsylvania, USA), Applichem GmbH (Darmstadt, Deutschland) und ABCR & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland).

DOPO und DOPO-HQ wurden von Schill+Seilacher GmbH (Böblingen, Deutschland) und DOP-Cl von KREMS Chemie Chemical Services AG (Krems, Österreich) erworben. DPhPO und DMDC wurden von der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) zur Verfügung gestellt. DGEBA wurde von Leuna-Harze GmbH (Leuna, Deutschland) erworben, RTM6 von Hexcel Corporation (Stamford, Connecticut, USA), Epoxy Novolak DEN438 von DOW Chemicals & Co. (Midland, Michigan, USA) und DICY sowie Fenuron von AlzChem AG (Trostberg, Deutschland). Der verwendete Novolak Prefere 4442X ist ein Produkt der Dynea Erkner GmbH (Erkner, Deutschland).

5.2. Analysemethoden

5.2.1. Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte fester Substanzen wurden nach der Kapillarmethode mit einem Büchi (Flawil, Schweiz) B-545 bestimmt und sind nicht korrigiert.

Bei Feststoffen, für die ein ansteigender Schmelzpunkt nach längerer Lagerzeit beobachtet wurde (siehe Tabelle 5 S. 35), wurden die Proben frisch aufgeschmolzen und nach einer einheitlichen Lagerzeit von 3 Tagen vermessen.

5.2.2. TGA

Zur Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wurde ein Mettler-Toledo (Greifensee, Schweiz) TGA/SDTA 851 verwendet. Die Proben wurden unter Stickstoff mit einer Heizrate von 10 K/min untersucht.

5.2.3. DSC

Glasübergangstemperaturen wurden per Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) mit Hilfe eines Mettler-Toledo (Greifensee, Schweiz) DSC 822 ermittelt. Proben von 10-20 mg wurden in Aluminiumtiegel mit einer Heizrate von 20 K pro Minute untersucht. Die Auswertung erfolgte gemäß DIN 53765.

5.2.4. NMR

Kernmagnetische Resonanz Spektren wurden mit einem Bruker (Bellerica, Massachusetts, USA) Analytical BZH 250/52 (250 MHz) und einem Varian (Palo Alto, California, USA) INOVA-400 (400 MHz) mit internem Standard durch das Lösungsmittel aufgenommen. ³¹P-NMR-Spektren wurden Protonenkoppelt gemessen, ¹³C-NMR-Spektren Protonen-

entkoppelt und Phosphorgekoppelt sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Phosphorgekoppelt. Die chemische Verschiebung wird als δ -Wert in ppm angegeben mit TMS als Referenzwert (0.0 ppm).

5.2.5. IR

Infrarotspektren (FT-IR) wurden mit einem Varian (Palo Alto, Kalifornien, USA) 660-IR aufgenommen. Feststoffe wurden als Pressling in Kaliumbromid vermessen und flüssige Substanzen als Film zwischen Natriumchloridfenstern.

5.2.6. HRMS

Hochauflösende Masse-Spektren wurden mit Hilfe eines MicroMass (Beverly, Massachusetts, USA) GCT (EI-TOF, 70 eV), sowie einem Bruker (Bellerica, Massachusetts, USA) ApexQe (MALDI-TOF) aufgenommen. Als Matrix dienten hierzu α -Cyano-4-hydroxymizsäure (CCA) sowie trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden] malononitril (DCTB).

5.2.7. Elementaranalyse

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte wurden mit einem Elementar (Hanau, Deutschland) VarioEL ermittelt (Dreifachbestimmung). Phosphorgehalte von ausgewählten Substanzen wurden extern durch das Mikroanalytische Labor Kolbe (Mühlheim an der Ruhr, Deutschland) bestimmt.

5.2.8. SEC

Zur Größenausschluss-Chromatografie (SEC) diente ein Tosoh-Bioscience (Tokyo, Japan) μ -SEC-System mit einer Säule der Firma PSS (Mainz, Deutschland), Typ SDV linear M

(Länge 30 cm, Durchmesser 8 mm, Porengröße 3 μm). Als Eluent wurde Dimethylacetamid versetzt mit 50 mmol/l Lithiumchlorid mit einer Flussrate von 1 ml/min und bei einer Säulentemperatur von 55 °C verwendet. Die Elution wurde mittels UV-Detektion bei 320 nm verfolgt. Zur Kalibrierung diente ein PMMA-Standard im Molmassenbereich 3000- $1.22 \cdot 10^6$ g/mol.

5.2.9. Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse

Zur Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse dienten ein STOE (Darmstadt, Deutschland) IPDS2T sowie ein Siemens (München, Deutschland) SMART CCD 1000 Diffraktometer, beide mit monochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung (0.71073 Å) bei 180 K operierend.

Die Messdaten wurden einer Korrektur bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten, sowie einer empirischen Adsorptionskorrektur mit SADABS[156] unterzogen. Zur Strukturauflösung dienten shelxs und shelxl[157] bzw. shelx-97[158]. Alle Atome außer Wasserstoff wurden nach anisotropen Temperaturfaktoren präzisiert, Wasserstoffatome wurden auf ideale Positionen berechnet. Eine Visualisierung zur Evaluierung erfolgte mittels xpma,[159] die Abbildungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Mercury[160] generiert.

Die detaillierten kristallografischen Daten sind Kapitel 6 zu entnehmen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Verbindungen ohne Wasserstoffatome abgebildet, mit Ausnahme der an Heteroatomen gebundenen. Die Standardabweichungen für die Werte der einzelnen Parameter sind in Klammern angegeben. Ein Teil der in Kapitel 6 präsentierten kristallografischen Daten wurde bereits in [141] und [142] veröffentlicht.

5.2.10. UL 94-V Tests

Die UL 94-Vertikal-Brenntests wurden in einer HVUL 2 Brennkammer der Firma ATLAS (Chicago, Illinois, USA) durchgeführt. Zur Identifizierung brennender Tropfen dienten Kimtech Science Zellstofftücher der Firma Kimberly-Clark (Dallas, Texas, USA). Das detaillierte Prüfverfahren und die Klassifizierungen werden in Kapitel 2.4.1. beschrieben.

5.3. Härtung der Epoxidharzsysteme

Zur Präparation der Probenkörper wurden Epoxidharz, Härter und Flammschutzmittel mit einem Dissolver DISPERMAT der Firma VMA-Getzmann GmbH (Reichshof, Deutschland) mit 6000 Umdrehungen pro Minute gemischt. Die homogenisierten Formulierungen wurden in offenen Aluminiumschalen mit 4 mm Füllhöhe im Trockenschrank gehärtet.

Formulierungen aus RTM6 und einem Additiv wurden 10 min bei 80 °C und reduzierten Druck gemischt und zur Härtung 30 min auf 120 °C und im Anschluss 40 min auf 180 °C erhitzt.

Zur Verarbeitung von DGEBA/DMDC wurden zunächst DGEBA und das Additiv 10 min bei 40 °C und Normaldruck gemischt. Nach Zugabe von DMDC (0.5 mol-eq. bzgl. DGEBA) wurde die Formulierung weitere 5 min bei 40 °C und unter reduziertem Druck gemischt. Die Härtung erfolgte 30 min bei 90 °C und weitere 30 min bei 150 °C.

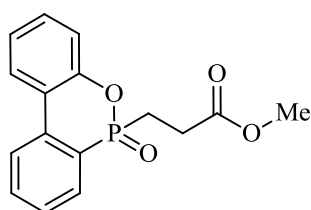
Epoxy Novolak (Dow DEN438) wurde 10 min bei 80 °C mit dem Additiv vermischt und nach Zugabe des Härters DICY sowie Beschleunigers Fenuron (im Massenverhältnis DEN438 : DICY : Fenuron gleich 100 : 6 : 2) weitere 5 min bei reduziertem Druck gemischt. Zur Härtung wurde die Mischung im Verlauf von 5 h langsam von 100 auf 130 °C erhitzt (wobei man die Temperatur alle 10 min um 1 K erhöhte) und anschließend 2 h auf 200 °C.

Die gehärteten Probenkörper ließ man im geschlossenen Trockenschrank langsam auf RT erkalten, um Sprünge und Risse durch ungleichmäßige thermische Ausdehnung zu vermeiden. Die Platten wurden mit Hilfe einer Bandsäge in Streifen von $70 \cdot 13 \cdot 4 \pm 1$ mm zugeschnitten.

5.4. Synthesen

5.4.1. Vorstufen

5.4.1.1. Methyl-3-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoat
(DOPAc-Me, **1a**); allgemeine Vorschrift für DOPAc-Ester:[113]¹



C₁₆H₁₅O₄P

M = 302.262 g/mol

216.17 g (1.0 mol) DOPO wurden in 172.18 g (2.0 mol, 181.2 ml) Methylacrylat suspendiert, 10.12 g (0.1 mol, 13.86 ml) Triethylamin zugesetzt und langsam auf etwa 70 °C erwärmt. Bei einsetzender Blasenbildung senkte man das Ölbad, rührte zunächst ohne äußeres Erwärmen und nach Abklingen der Exothermie weitere 3 h unter Rückfluss. Die Mischung wurde am Rotationsverdampfer weitgehend von überschüssigem Methylacrylat und Triethylamin befreit und über Nacht bei 135 °C im Vakuum getrocknet. Hochviskose gelbe Flüssigkeit, nach längerer Lagerung bei RT Kristallisation. Ausbeute: 302.27 g (100%).² Smp.: 61-62 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 37.31 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 171.7 (d, J = 14.7 Hz, 1 C); 148.7 (d, J = 8.1 Hz, 1 C); 135.4 (d, J = 6.3 Hz, 1 C); 133.3 (d, J = 2.4 Hz, 1 C); 130.1 (s, 1 C); 139.7 (d, J = 10.9 Hz, 1 C); 128.3 (d, J = 13.3 Hz, 1 C); 125.0 (s, 1 C); 124.5 (s, 1 C); 123.8 (d, J = 9.7 Hz, 1 C); 122.6 (d, J = 121.4 Hz, 1 P-C); 121.8 (d, J = 10.8 Hz, 1 C); 120.0 (d, J = 6.1 Hz, 1 C); 51.8 (s, 1 C); 26.2 (d, J = 3.0 Hz, 1 C); 23.71 (d, J = 99.3 Hz, 1 P-C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.73 (m, 3 H, arom.); 7.49 (t, J = 7.5 Hz, 1 H, arom.); 7.31 (t, J = 7.25 Hz, 1 H, arom.); 7.18 (t, J = 7.25 Hz, 1 H, arom.); 7.04 (t, J = 7.5, 2 H, arom.); 3.44 (s, 3 H, OCH₃); 2.47 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-); 2.24 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2960 (w, C-H alkyl); 2924 (w, C-H alkyl); 1739 (vs, C=O); 1596 (w); 1479 (m, P-C_{aryl});

¹ Die Synthesen erfolgten in Anlehnung an [113], wobei NEt₃ an Stelle von NaOMe als Hilfsbase verwendet wurde. Das Verfahren wurde auf DPhPac-Me (**1b**)[161] und DDPac-Me (**1c**)[162] übertragen.

² Das Rohprodukt besaß bereits sehr gute Reinheit gemäß NMR und wurde für alle Folgeversuche ohne Aufreinigung weiterverwendet. Exemplarisch wurde eine Destillation im Hochvakuum bei > 160 °C vorgenommen. Das destillierte Produkt war farblos, wies jedoch im NMR Spuren freien DOPOs auf, was auf eine Reversibilität der Phospha-Michael-Addition bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Gleiches wurde für DPhPac-Me (**1b**) beobachtet.

1431 (m); 1415 (w); 1249 (vs, P=O); 1205 (s); 1175 (m); 1145 (m); 1119 (m); 909 (s, P-O-C_{aryl}); 895 (m); 820 (m); 788 (m); 764 (s, C-H arom. bend); 745 (m); 718 (m); 595 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₁₆H₁₅O₄P]⁺ 302.0708, gefunden 302.0711.

Ethyl-3-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoat (**DOPAc-Et**):

216.17 g (1.0 mol) DOPO und 200.24 g (2.0 mol, 217.7 ml) Ethylacrylat wurden in der für DOPAc-Me beschriebenen Weise umgesetzt. Gelbliche hochviskose Flüssigkeit (kein Erstarren nach längerer Lagerung). ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 36.72 (s). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 171.5 (d, J = 18.0 Hz, 1 C); 148.9 (d, J = 8.1 Hz, 1 C); 135.6 (d, J = 6.1 Hz, 1 C); 133.4 (s, 1 C); 130.6 (s, 1 C); 129.9 (d, J = 10.9 Hz, 1 C); 128.4 (d, J = 13.2 Hz, 1 C); 125.1 (s, 1 C); 124.7 (s, 1 C); 123.8 (d, J = 9.5 Hz, 1 C); 123.7 (d, J = 120.2 Hz, 1 P-C); 121.9 (d, J = 10.8 Hz, 1 C); 120.2 (d, J = 5.9 Hz, 1 C); 60.9 (s, 1 C); 26.6 (d, J = 2.2 Hz, 1 C); 23.9 (d, J = 98.6 Hz, 1 P-C); 14.0 (s, 1 C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.70 (m, 3 H, arom.); 7.46 (t, J = 7.75 Hz, 1 H, arom.); 7.29 (dt, J = 7.25 Hz, 2.25 Hz, 1 H, arom.); 7.15 (t, J = 7.00 Hz, 1 H, arom.); 7.01 (t, J = 6.75, 2 H, arom.); 3.88 (q, J = 7.25 Hz, 2 H, -CH₂-CH₃); 2.43 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-); 2.26 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-); 0.99 (t, J = 7.25 Hz, 3 H, -CH₃). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2980 (w, C-H alkyl); 2930 (w, C-H alkyl); 1734 (vs, C=O); 1595 (w); 1477 (m, P-C_{aryl}); 1431 (m); 1373 (w); 1238 (vs, P=O); 1205 (s); 1175 (m); 1148 (m); 1119 (m); 913 (s, P-O-C_{aryl}); 823 (w); 784 (m); 759 (s, C-H arom. bend); 719 (m); 597 (w); 529 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₁₇H₁₇O₄P]⁺ 316.0864, gefunden 316.0912.

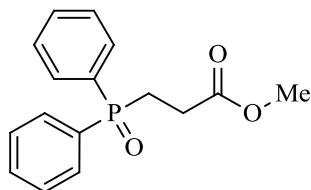
n-Butyl-3-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoat (**DOPAc-nBu**):

216.17 g (1.0 mol) DOPO und 256.34 g (2.0 mol, 288.0 ml) n-Butylacrylat wurden in der für DOPAc-Me beschriebenen Weise umgesetzt. Blassgelbe viskose Flüssigkeit. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 36.97 (s). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 171.3 (d, J = 16.9 Hz, 1 C); 148.7 (d, J = 8.1 Hz, 1 C); 135.4 (d, J = 5.9 Hz, 1 C); 133.3 (s, 1 C); 130.4 (s, 1 C); 129.8 (d, J = 10.9 Hz, 1 C); 128.3 (d, J = 13.2 Hz, 1 C); 125.1 (s, 1 C); 124.5 (s, 1 C); 123.8 (d, J = 9.4 Hz, 1 C); 123.7 (d, J = 120.1 Hz, 1 P-C); 121.8 (d, J = 10.9 Hz, 1 C); 120.2 (d, J = 5.8 Hz, 1 C); 64.6 (s, 1 C); 30.3 (s, 1 C); 26.4 (s, 1 C); 23.8 (d, J = 98.5 Hz, 1 P-C); 18.8 (s, 1 C); 13.5 (s, 1 C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.74 (m, 3 H, arom.); 7.50 (t, J = 7.25 Hz, 1 H, arom.); 7.29 (td, J = 6.0 Hz, 2.75 Hz, 1 H, arom.); 7.16 (t, J = 7.00 Hz, 1 H, arom.); 7.01 (m, 2 H, arom.); 3.87 (t, J = 6.0 Hz, 2 H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 2.48 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-); 2.26 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-); 1.38 (m, J = 7.5 Hz, 2 H, -CH₂-CH₂-CH₃); 1.15 (m, J = 7.0 Hz, 2 H, -CH₂-CH₃); 0.73 (t, J = 7.25 Hz, 3 H, -CH₃). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2959 (w, C-H alkyl); 2932 (w, C-H alkyl); 2873 (w, C-H

alkyl); 1733 (vs, C=O); 1595 (w); 1477 (m, P-C_{aryl}); 1431 (m); 1359 (w); 1254 (vs, P=O); 1205 (s); 1175 (m); 1145 (m); 1118 (m); 910 (s, P-O-C_{aryl}); 825 (w); 805 (m); 783 (m); 757 (s, C-H arom. bend); 718 (m); 597 (w); 530 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₁₉H₂₁O₄P]⁺ 344.1177, gefunden 344.1218.

tert-Butyl-3-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoat (**DOPAc-tBu**): 216.17 g (1.0 mol) DOPO und 141.00 g (1.10 mol, 160.2 ml) t-Butylacrylat wurden in 200 ml Toluol mit 20.26 g (0.2 mol, 27.7 ml) Triethylamin über Nacht unter Rühren auf 90 °C erwärmt (keine merkliche Exothermie). Das Produkt wurde in der für DOPAc-Me beschriebenen Weise isoliert. Farblose sehr hochviskose Flüssigkeit. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 36.93 (s). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 170.6 (d, J = 17.3 Hz, 1 C); 148.9 (d, J = 8.2 Hz, 1 C); 135.5 (d, J = 6.0 Hz, 1 C); 133.3 (s, 1 C); 130.5 (s, 1 C); 129.9 (d, J = 10.9 Hz, 1 C); 128.3 (d, J = 13.2 Hz, 1 C); 125.1 (s, 1 C); 124.6 (s, 1 C); 123.9 (d, J = 120.0 Hz, 1 P-C); 123.8 (d, J = 9.4 Hz, 1 C); 122.0 (d, J = 10.8 Hz, 1 C); 120.2 (d, J = 5.5 Hz, 1 C); 81.0 (s, 1 C); 27.9 (s, 3 C); 27.6 (d, J = 2.1 Hz, 1 C); 23.9 (d, J = 98.6 Hz, 1 P-C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.76 (m, 3 H, arom.); 7.52 (t, J = 7.75 Hz, 1 H, arom.); 7.34 (td, J = 7.25 Hz, 2.25 Hz, 1 H, arom.); 7.20 (t, J = 7.00 Hz, 1 H, arom.); 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, arom.); 2.42 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂); 2.24 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-); 1.26 (s, 9 H, -C(CH₃)₃). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2977 (w, C-H alkyl); 2930 (w, C-H alkyl); 1733 (vs, C=O); 1595 (w); 1478 (m, P-C_{aryl}); 1431 (m); 1367 (w); 1253 (vs, P=O); 1205 (s); 1175 (m); 1156 (m); 1119 (m); 910 (s, P-O-C_{aryl}); 785 (m); 756 (s, C-H arom. bend); 718 (m); 596 (w); 531 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₁₉H₂₁O₄P]⁺ 344.1177, gefunden 344.1162.

5.4.1.2. Methyl-3-(diphenylphosphoryl)propanoat (**DPhPac-Me, 1b**):[161]¹



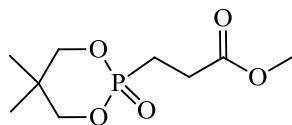
C₁₆H₁₇O₃P

M = 288.092 g/mol

202.19g (1.0 mol) Diphenylphosphinoxid und 172.18 g (2.0 mol, 181.2 ml) Methylacrylat wurden in der für DOPAc-Me beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Wachsartiger weißer Feststoff. Smp.: 67 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 31.83 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 172.4 (d, J = 16.7 Hz, 1 C=O); 132.0 (d, J = 99.8 Hz, 2 P-C_{Ph}); 131.8 (d, J = 2.8 Hz, 2 C); 130.5 (d, J = 9.5 Hz, 4 C); 128.5 (d, J = 11.8 Hz, 4 C); 51.7 (s, 1 C); 26.0 (d, J = 2.2 Hz, 1 C); 24.8 (d, J = 73.0, 1 P-C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.66 (m, 4 H, arom.); 7.40 (m, 6 H, arom.); 3.52 (s, 3 H, -OCH₃); 2.54 (m, 4 H, P-CH₂-CH₂-). IR (KBr, ν): 3055 (w, C-H aryl); 2951 (w, C-H alkyl); 2846 (w, C-H alkyl); 1744 (vs, C=O); 1592 (w); 1487 (w); 1438 (s, P-Ph); 1363 (m); 1242 (s); 1177 (s, P=O); 1120 (m); 1072 (m); 1054 (m); 998 (w); 974 (w); 938 (w); 893 (w); 825 (w); 786 (m); 744 (m); 721 (m); 697 (m); 537 (m); 510 (m). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₁₆H₁₇O₃P]⁺ 288.0915, gefunden 288.0888.

¹ Siehe Fußnoten S. 94.

5.4.1.3. Methyl-3-(5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)propanoat
(DDPac-Me, **1c**):[162]¹



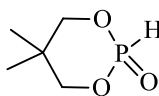
C₉H₁₇O₅P

M = 236.202 g/mol

150.12 g (1.0 mol) DDPO, 172.18 g (2.0 mol, 181.2 ml) Methylacrylat, 20.26 g (0.2 mol, 27.7 ml) Triethylamin und 1.00 g MEHQ wurden in 200 ml Toluol über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde 3 Tage bei -20 °C gelagert, um das Produkt auszufrieren, die flüssige Phase abdekantiert und das Produkt 3 h bei 115 °C im Vakuum getrocknet. Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 103.36 g (43.8%). ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 26.90 (s). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 172.1 (d, J = 17.6 Hz, 1 C); 74.9 (d, J = 6.1 Hz, 1 C); 51.9 (s, 1 C); 32.4 (d, J = 5.8 Hz, 1 C); 26.7 (d, J = 3.8 Hz, 1 C); 21.3 (s, 1 C); 21.2 (d, J = 2.0 Hz, 1 C); 19.7 (s, 1 C); 18.6 (s, 1 C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 3.94 (t, J = 9.98 Hz, 2 H, -CH₂-O-P-); 3.65 (t, J = 11.41 Hz, 2 H, -CH₂-O-P-); 3.47 (s, 3 H, OCH₃); 2.44 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂); 1.96 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂-), 0.88 (s, 3 H, -CH₃ ax.); 0.82 (s, 3 H, -CH₃ äqu.). IR (KBr, ν): 2966 (w, C-H alkyl); 2888 (w, C-H alkyl); 1740 (s, C=O); 1475 (m); 1438 (w); 1370 (w); 1268 (s, P=O); 1178 (w); 1061 (s, P-OC_{alkyl}); 1009 (m, P-OC_{alkyl}); 956 (w); 915 (w); 823 (m); 616 (w); 493 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₉H₁₇O₅P]⁺ 236.0814, gefunden 236.0795.

¹ Siehe Fußnoten S. 94. **1c** ist destillierbar, das Ausfrieren stellt jedoch eine einfachere Aufarbeitungsmethode dar. Für **1a** und **1b** waren Versuche zur Isolierung bzw. Aufreinigung durch Ausfrieren nicht erfolgreich.

5.4.1.4. 5,5-Dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan (**DDPO**):[116]¹

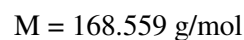
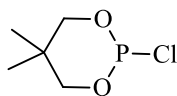


$$M = 150.113 \text{ g/mol}$$

416.60 g (4.0 mol) Neopentylglycol und 440.20 g (4.0 mol, 366.8 ml) Dimethylphosphit wurden in einem Rundkolben mit Magnetrührer und aufgesetzter Destillationsapparatur mit CaCl_2 -Trockenrohr 24 h auf 120 °C erhitzt. Restliches Methanol wurde unter Vakuum bei 100 °C entfernt (3 h). Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation im Vakuum (einfache Glasbrücke, kein Liebigkühler) bei 0.15 mbar gereinigt, wobei die Glasbrücke regelmäßig mittels einer Heißluftpistole von erstarrtem Produkt befreit wurde. Kristalliner weißer Feststoff, hygroskopisch, charakteristischer Geruch ähnlich Eukalyptus. Ausbeute: 479,97 g (80.1%). Smp.: 52-53 °C. Sdp.: 108 °C bei 0.15 mbar. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 4.32 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , ppm): 76.0 (d, $J = 5.9$ Hz, 2 $-\text{CH}_2\text{O}-$); 32.0 (d, $J = 6.5$ Hz, 1 $\text{C}_{\text{quart.}}$); 21.6 (s, 1 $-\text{CH}_3$ ax.); 20.4 (s, 1 $-\text{CH}_3$, äqu.). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.91 (d, 1-H, P-H, $J = 678$ Hz); 4.01 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 1.26 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$ ax.) 0.95 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$ äqu.). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}+\text{H}$]⁺ 151.0524, gefunden 151.0491.

¹ Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [116], wobei Dimethylphosphit an Stelle von Diethylphosphit verwendet wurde. Die Literatur beschreibt eine Ausbeute von 85% und einen Smp. von 53-55 °C.

5.4.1.5. 2-Chloro-5,5-dimethyl-1,3,2dioxaphosphinan (**DDP-Cl**):[117]



In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rückflusskühler sowie aufgesetzter Gasableitung wurden 549.32 g (4.0 mol, 349.0 ml) PCl_3 vorgelegt und unter Eiskühlung portionsweise 416.60 g (4 mol) Neopentylglycol zugesetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die klare Mischung mittels Vakuum von flüchtigen Rückständen befreit und das Produkt unter Verwendung einer säurefesten Vakuumpumpe bei 5 mbar destilliert. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, Erstarren bei Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Ausbeute: 618.00 g (91.6%) Sdp.: $72\text{ }^\circ\text{C}$ bei 5 mbar $^\circ\text{C}$. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 147.61 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , ppm): 70.8 (d, $J = 2.8\text{ Hz}$, 2 $-\text{CH}_2\text{O}-$); 32.7 (d, $J = 4.7\text{ Hz}$, 1 C_{quart}); 22.3 (s, 2 $-\text{CH}_3$). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 4.28 (dd, $J = 10.45\text{ Hz}$, $J = 5.85\text{ Hz}$, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 3.55 (t, $J = 10.30\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 1.24 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$ ax.); 0.82 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$ äqu.).

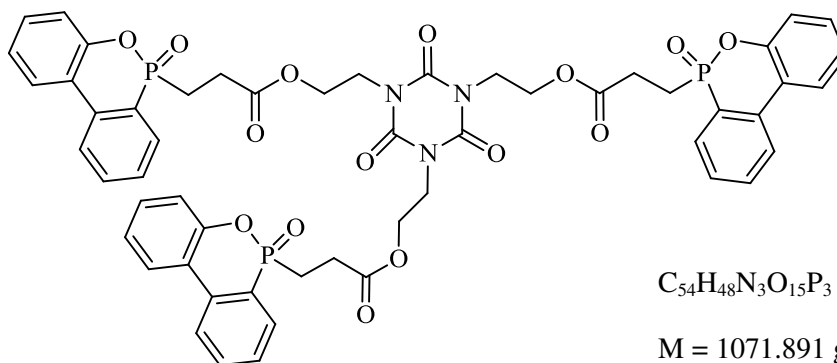
5.4.1.6. Wasserfreie Peroxidlösungen

Zur Bereitstellung einer wasserfreien 35%igen Lösung von tert-Butylhydroperoxid in Toluol [163] wurden 408 g (439 ml) einer 70%igen wässrigen TBHP-Lösung mit 500 g (575 ml) Toluol extrahiert und die organische Phase 5 h bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ am Wasserabscheider getrocknet. Die Konzentration der Lösung wurde mittels ^1H -NMR verifiziert (Abweichung $< 1\%$).

In gleicher Weise wurden zur Bereitstellung einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in Ethylacetat 300 g 30%ige wässrige H_2O_2 -Lösung und 810 g (906 g) Ethylacetat bei $115\text{ }^\circ\text{C}$ 24 h bis zur quantitativen Abscheidung von 210 g H_2O am Wasserabscheider gekocht.

5.4.2. Neue Flammschutzadditive mit sternförmiger Grundstruktur¹

5.4.2.1. (2,4,6-Trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl)tris(3-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoat) (**DOPAc-3-THIC, 2a**):[90]

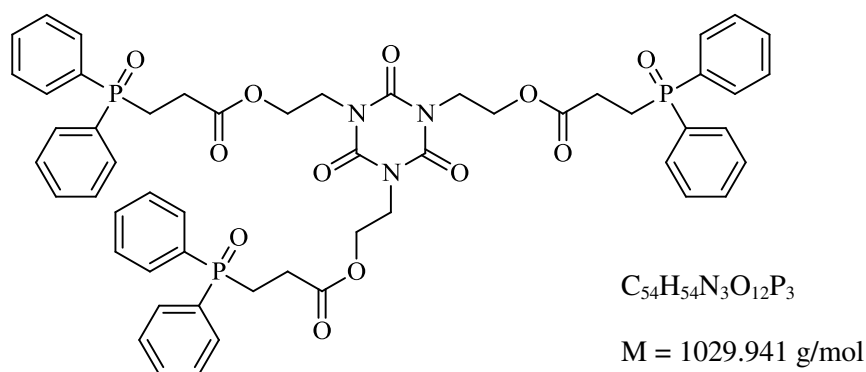


In einem 2000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Tropftrichter und starkem Magnetrührer wurden 648.51 g (3.0 mol) DOPO, 1.50 g p-Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und 101.19 g (1.0 mol, 139 ml) Triethylamin in 400 ml Toluol vorgelegt. 423.37 g TAEI (1.0 mol) und weitere 1.50 g MEHQ wurden unter leichtem Erwärmen in 400 ml Toluol gelöst und bei 70 °C der Vorlage langsam zugeführt (mäßige Exothermie). Nach Rühren über Nacht bei 90 °C bildeten sich in der Wärme zwei flüssige Phasen. Nach Erkalten auf RT wurde die obere Phase abdekantiert und verworfen und die untere Phase über Nacht bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Die Produktschmelze wurde in eine Stahlschüssel ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Weißer Feststoff. Ausbeute: 932.54 g (87.0%). Smp.: 94-97 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 36.77 (s). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 171.5 (d, J = 17.8 Hz, 3 C=O); 148.8 (d, J = 8.1 Hz, 3 C); 148.8 (s, 3 C), 135.5 (d, J = 6.2 Hz, 3 C); 133.4 (d, J = 2.2 Hz, 3 C); 130.6 (s, 3 C); 129.9 (d, J = 11.0 Hz, 3 C); 128.4 (d, J = 13.4 Hz, 3 C); 125.1 (s, 3 C); 124.6 (s, 3 C); 123.8 (d, J = 9.5 Hz, 3 C); 123.8 (d, J = 121.5 Hz, 3 P-C); 122.0 (d, J = 11.0 Hz, 3 C); 120.3 (d, J = 6.1 Hz, 1 C); 61.4 (s, 3 C); 41.7 (s, 3 C); 26.4 (d, J = 2.9 Hz, 3 C); 23.6 (d, J = 99.4 Hz, 3 P-C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.84 (m, 9 H, arom.); 7.64 (t, J = 8.00 Hz, 3 H, arom.); 7.47 (dd, J = 7.25 Hz, 2.25 Hz, 3 H, arom.); 7.32 (t, J = 7.25 Hz, 3 H, arom.); 7.18 (td, J = 14.25 Hz, 7.50 Hz, 6 H, arom.); 4.17 (m, 6 H, O-CH₂-); 3.99 (m, 6 H, N-CH₂-); 2.53 (m, 6 H, P-CH₂-), 2.30 (m, 6 H, P-CH₂-CH₂-). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2963 (w, C-H alkyl); 2920

¹ Ein Teil der in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurde bereits in [111] veröffentlicht.

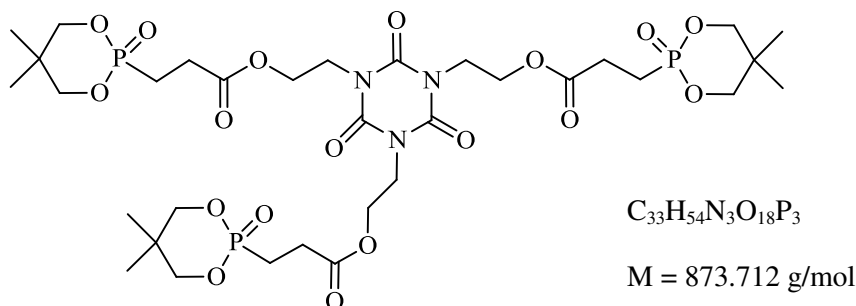
(w, C-H alkyl); 1740 (s, OC=O); 1691 (vs, NC=O); 1594 (w); 1462 (s, P-C_{aryl}); 1431 (m); 1236 (m, P=O); 1204 (m); 1169 (w); 1148 (m); 1118 (m); 1044 (w); 910 (m, P-O-C_{aryl}); 756 (s, C-H arom. bend); 717 (w); 615 (w); 595 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet [¹²C₅₄H₄₈N₃O₁₅P₃ + H]⁺ 1072.2376, gefunden 1072.2321.

5.4.2.2. (2,4,6-Trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl)tris(3-(diphenylphosphoryl)propanoat) (**DPhPac-3-THIC, 2b**):



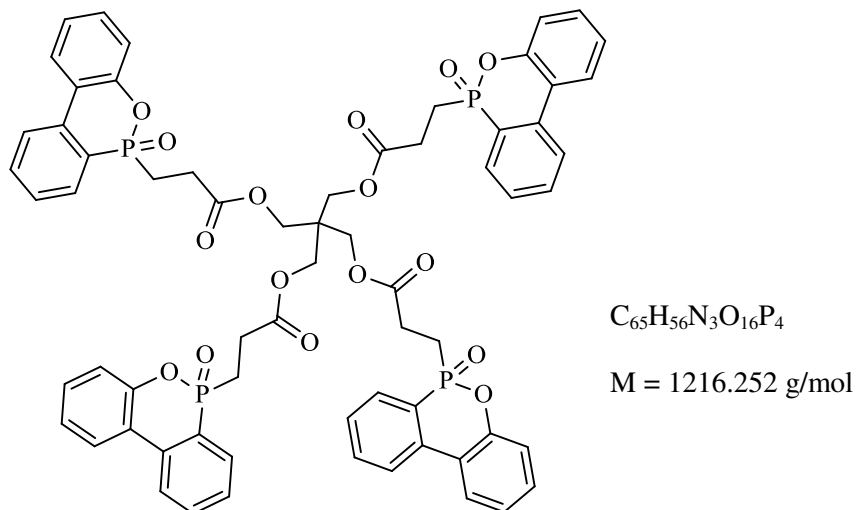
423.37 g TAEI (1.0 mol) und 606.57 g (3.0 mol) DPhPO wurden in der für DOPAc-3-THIC beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff, hygroskopisch. Ausbeute: 823.95 g (80.0%). Smp.: 77-79 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 31.81 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 172.2 (d, J = 17.4 Hz, 3 C=O), 148.7 (s, 3 C=O); 132.1 (d, J = 99.9 Hz, 6 C-P); 131.8 (d, J = 2.6 Hz, 6 C); 130.6 (d, J = 9.5 Hz, 12 C); 128.6 (d, J = 11.8 Hz, 12 C); 61.3 (s, 3 C); 41.7 (s, 3 C); 26.2 (s, 3 C); 24.9 (d, J = 73.0 Hz, 3 C-P). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.66 (m, 12 H, arom.); 7.41 (m, 18 H); 4.12 (m, 6 H, O-CH₂-), 3.95 (m, 6 H, N-CH₂-); 2.50 (m, 12 H, P-CH₂-CH₂-). IR (KBr, ν): 3055 (w, C-H aryl); 3024 (w, C-H aryl); 2963 (w, C-H alkyl); 2922 (w, C-H alkyl); 1739 (s, OC=O); 1691 (vs, NC=O); 1590 (w); 1462 (vs, P-Ph); 1369 (w); 1282 (w); 1231 (s); 1191 (vs, P=O); 1119 (s); 1056 (m); 997 (m); 944 (w); 790 (w); 742 (m); 720 (s); 695 (s); 535 (s); 511 (m). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet [¹²C₅₄H₅₄N₃O₁₂P₃ + H]⁺ 1030.2999, gefunden 1030.2961.

5.4.2.3. (2,4,6-Trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl)tris(3-(5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)propanoat) (**DDPAc-3-THIC, 2c**):



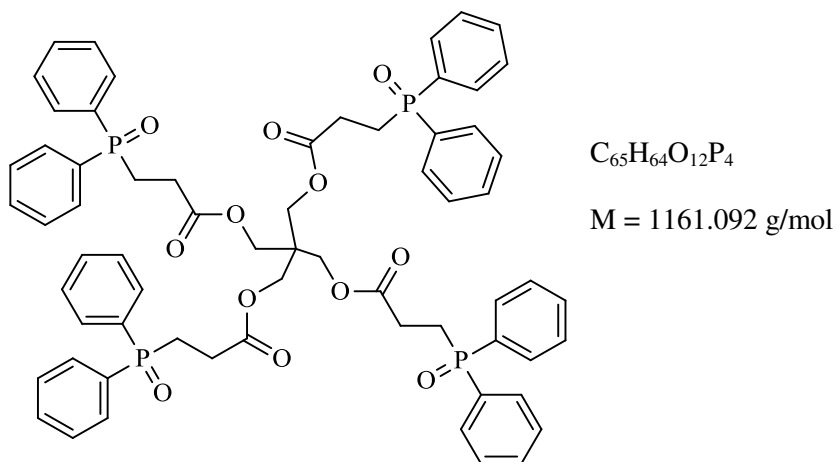
In einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Magnetrührer und Rückflusskühler mit $CaCl_2$ -Trockenrohr wurden 10.58 g (25 mmol) TAEI, 11.26 g (75 mmol) DDPO, 710 mg $Ti(iPrO)_4$ (2.5 mmol) und 44 mg (2000 ppm) MEHQ in trockenem Toluol vorgelegt und 3 Tage unter Rückfluss erhitzt bis zum vollständigen Umsatz (Kontrolle per ^{31}P -NMR), wobei eine Phasenseparation erfolgte. Nach dem Erkalten wurde die obere Phase abdekantiert und verworfen und die untere Phase zweimal mit Toluol gewaschen (unter Erwärmen aufgerührt und nach Erkalten erneut abdekantiert). Der so erhaltene Rückstand wurde bei 110 °C und 0.2 mbar unter Rühren in der Schmelze getrocknet. Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 18.02 g (82.8%). Smp.: 69-73 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, ppm): 27.05 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$, ppm): 171.6 (d, $J = 18.0$ Hz, 3 C=O); 148.8 (s, 3 C=O); 74.8 (d, $J = 6.1$ Hz, 6 C); 61.4 (s, 3 C); 41.7 (s, 3 C); 32.4 (d, $J = 5.9$ Hz, 3 C); 26.9 (d, $J = 3.7$ Hz, 3 C); 21.4 (s, 3 C); 21.2 (s, 3 C); 19.0 (d, $J = 140.7$ Hz, 3 P-C). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, ppm): 4.24 (m, 6 H, N- CH_2-CH_2-O), 4.07 (m, 12 H, $-CH_2-$ im 6-Ring), 3.75 (t, $J = 11.5$ Hz, 6 H, N- CH_2-CH_2-O), 2.54 (m, 6 H, P- CH_2-); 2.05 (m, 6 H, P- CH_2-CH_2-); 1.01 (s, 9 H, $-CH_3$ ax.); 0.93 (s, 9 H, $-CH_3$ äqu.). IR (KBr, ν): 2971 (w, C-H alkyl); 2890 (w, C-H alkyl); 1741 (s OC=O); 1692 (vs, NC=O); 1463 (s, P- C_{alkyl}); 1372 (w); 1268 (s, P=O); 1176 (w); 1060 (s, P- OC_{alkyl}); 1008 (s, P- OC_{alkyl}); 954 (w); 914 (w); 823 (w); 764 (w); 615 (w); 493 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet [$^{12}C_{33}H_{54}N_3O_{18}P_3 + Na$] $^+$ 896.2513, gefunden 896.2491.

5.4.2.4. 2,2-Bis(((3-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoat) (**DOPAc-4-Penta, 3a**):[89]



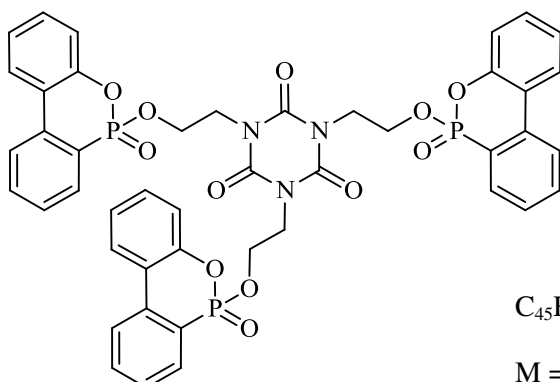
264.26 g PETA (0.75 mol) und 648.51 g (3.0 mol) DOPO wurden in der für DOPAc-3-THIC beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 721.09 g (79.0 %). Smp.: 97-100 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 36.54 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , ppm): 171.0 (d, $J = 17.3$ Hz, 4 C=O); 148.7 (d, $J = 8.1$ Hz, 4 C); 135.5 (d, $J = 6.0$, 4 C); 133.5 (s, 4 C); 130.6 (s, 4 C); 129.9 (d, $J = 11.0$ Hz, 4 C); 128.5 (d, $J = 13.4$ Hz, 4 C); 125.1 (s, 4 C); 124.7 (s, 4 C); 123.9 (d, $J = 9.6$ Hz, 4 C); 123.5 (d, $J = 121.8$, 4 C-P); 121.9 (d, $J = 11.0$ Hz, 4 C); 120.2 (d, $J = 6.0$ Hz, 4 C); 62.1 (s, 4 $-\text{CH}_2\text{-O}-$); 41.9 (s, 1 C_{quart}); 26.4 (d, $J = 7.8$ Hz, 4 C); 23.5 (d, $J = 99.1$ Hz, 4 C-P). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.87 (m, 12 H, arom.); 7.67 (t, $J = 7.75$ Hz, 4 H, arom.); 7.47 (td, $J = 7.00$ Hz, 2.00 Hz; 4 H, arom.); 7.33 (t, $J = 7.50$ Hz, 4 H, arom.); 7.19 (m, 8 H, arom.); 3.98 (s, 8 H, $\text{C}(\text{CH}_2\text{-OR})_4$); 2.59 (m, 8 H, P- CH_2 -); 2.30 (m, 8 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2958 (w, C-H alkyl); 2918 (w, C-H alkyl); 1739 (s, C=O); 1594 (w); 1582 (w); 1477 (s, P- C_{aryl}); 1447 (w); 1431 (m); 1236 (s, P=O); 1203 (s); 1147 (m); 1117 (m); 1044 (w); 909 (m, P-O- C_{aryl}); 755 (s, C-H arom. bend); 717 (w); 615 (w); 595 (w), 516 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet [$^{12}\text{C}_{65}\text{H}_{56}\text{O}_{16}\text{P}_4 + \text{Na}$] $^+$ 1239.2417, gefunden 1239.2419.

5.4.2.5. 2,2-Bis(((3-(diphenylphosphoryl)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl-bis(3-(diphenylphosphoryl)propanoat) (**DPhPac-4-Penta, 3b**):



299.49 g (0.85 mol) PETA und 687.45 g (3.40 mol) DPhPO wurden in der für DOPAc-3-THIC beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff, hygroskopisch. Ausbeute: 909.0 g (78.3%). Smp.: 66-69 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, ppm): 31.76 (s). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, ppm): 171.6 (d, $J = 17.3$ Hz, 4 C); 132.0 (s, 8 C); 131.9 (d, $J = 100.4$ Hz, 8 P-C); 130.7 (d, $J = 9.4$ Hz, 16 C); 128.8 (d, $J = 11.7$ Hz, 16 C); 61.9 (s, 4 C); 42.0 (s, 1 C_{quart}); 26.2 (s, 4 C); 24.7 (d, $J = 73.0$ Hz, 4 P-C). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, ppm): 7.70-7.58 (m, 16 H, arom); 7.42-7.30 (m, 24 H, arom); 3.88 (s, 8 H $C(CH_2-OR)_4$); 2.49 (m, P- CH_2-CH_2 -, 16 H). IR (KBr, ν): 3054 (w, C-H aryl); 3024 (w, C-H aryl); 2959 (w, C-H alkyl); 2918 (w, C-H alkyl); 1739 (s, OC=O); 1590 (w); 1437 (s, P-Ph); 1355 (w); 1284 (w); 1230 (s); 1190 (vs, P=O); 1119 (s); 1052 (w); 1027 (w); 997 (w); 943 (w); 800 (w); 741 (m); 720 (s); 694 (s); 535 (s); 509 (m). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet $[^{12}C_{65}H_{64}O_{12}P_4 + Na]^+$ 1183.3246, gefunden 1183.3255.

5.4.2.6. 1,3,5-Tris(2-((6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)oxy)ethyl)-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion (**DOPO-3-THIC, 4a**):[91,120]¹



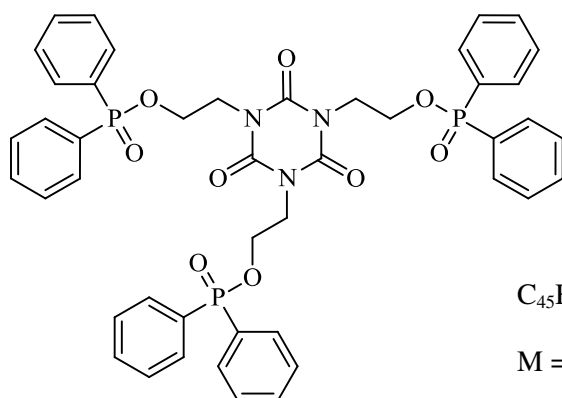
In einem 2000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer Schutzgas-einleitung und starkem Magnetrührer wurden 461,46 g (3.0 mol, 292,06 ml) CCl₄, 303,57 g (3.0 mol, 415,85 ml) NEt₃ sowie 200 ml Chloroform (stabilisiert mit Amylen)² vorgelegt und 208,98 g (0.8 mol) THIC darin suspendiert. 583,66 g (2.7 mol) DOPO wurden unter Erwärmen in 850 ml Chloroform gelöst und der Suspension unter Eiskühlung bei 5-10 °C zugeführt (starke Exothermie). Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das dabei ausgefallene Triethylammoniumchlorid durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde geschmolzen ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 634,60 g (87.8 %). Smp.: 102-106 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 11.41 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 149.5 (d, J = 8.1 Hz, 3 C); 148.2 (s, 3 C=O); 136.7 (d, J = 7.0 Hz, 3 C); 133.6 (d, J = 2.3 Hz, 3 C); 130.4 (s, 3 C); 130.2 (d, J = 9.4 Hz, 3 C); 128.2 (d, J = 15.6 Hz, 3 C); 125.0 (s, 3 C); 124.6 (s, 3 C); 123.9 (d, J = 12.2 Hz, 3 C); 122.3 (d, J = 12.1 Hz, 3 C); 121.4 (d, J = 181.7 Hz, 3 C-P); 119.9 (d, J = 6.5 Hz, 3 C); 62.3 (d, J = 6.4 Hz, 3 C); 42.5 (d, J = 5.2 Hz, 3 C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.96-7.76 (m, 9 H, arom.); 7.64 (t, J = 7.44 Hz, 3 H, arom.); 7.46 (dt, J_t = 7.22 Hz, J_d = 3.75 Hz, 3 H, arom.); 7.29 (t, J = 7.43 Hz, 3 H, arom.); 7.21-7.10 (m, 6 H, arom.); 4.36-4.04 (m, 6 H, -O-CH₂-CH₂-N-); 4.04-3.79 (m, 6 H, -O-CH₂-CH₂-N-). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2966 (w, C-H alkyl);

¹ In [91] wird die Synthese von **4a** durch nucleophile Substitution beschrieben (siehe Abschnitt 3.1.2.) mit einer Ausbeute von 60% und einem Smp. von 82-84 °C (siehe hierzu S. 35). Die NMR-Daten stimmen weitgehend überein.

² Bei dieser Umsetzung ist kein mit Ethanol stabilisiertes Chloroform zu verwenden, da EtOH selbst im Sinne der Todd-Atherton-Reaktion reagiert.

2900 (w, C-H alkyl); 1695 (vs, C=O); 1596 (w, C=C aryl); 1582 (w, C=C aryl); 1457 (s); 1431 (m); 1271 (s, P=O); 1240 (m); 1204 (m); 1154 (w); 1119 (w); 1087 (m); 1034 (s, P-OC_{alkyl}); 1005 (m); 928 (s, P-O-C_{aryl}); 716 (w); 602 (w); 517 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet [¹²C₄₅H₃₆N₃O₁₂P₃ + K]⁺ 942,1149, gefunden 942.1138. EA: Berechnet C₄₅H₃₆N₃O₁₂P₃: C 59.81, H 4.02, N 4.65 %; gefunden: C 59.57, H 4.31, N 4.69%.

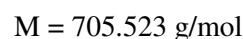
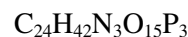
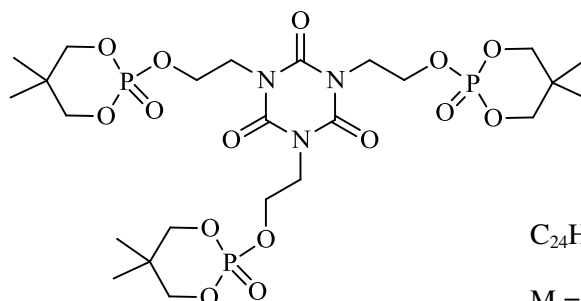
5.4.2.7. (2,4,6-Trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl)tris(diphenylphosphinat) (**DPhPO-3-THIC, 4b**):[120]¹



In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermomete, Schutzgasüberleitung und starkem Magnetrührer wurden 169.20 g (1.1 mol, 107.1 ml) CCl₄, 112.09 g (1.1 mol, 153.5 ml) Triethylamin sowie 250 ml trockenes DCM vorgelegt und 87.08 g (0.33 mol) THIC darin suspendiert. Eine Lösung aus 212.30 g (1.05 mol) DPhPO in 200 ml DCM wurde bei 0 °C langsam zugetropft (starke Exothermie). Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Mischung zum Entfernen des Triethylammoniumchlorids mit Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde vollständig eingeeengt und 3 h bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde geschmolzen ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 241.40 g (84.0%). Smp.: 65-68 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 33.81 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 148.8 (s, 3 C=O); 132.2 (d, J = 2.8 Hz, 6 C); 131.4 (d, J = 10.3 Hz, 12 C); 130.8 (d, J = 137.3 Hz, 6 C-P); 128.4 (d, J = 13.3 Hz, 12 C); 61.1 (d, J = 5.7 Hz, 3 C); 42.7 (d, J = 5.8 Hz, 3 C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.71 (m, 12 H, arom.); 7.39 (m, 18 H, arom.); 4.15 (m, 12 H, N-CH₂-CH₂-O). IR (KBr, ν): 3056 (w, C-H aryl); 3024 (w, C-H aryl); 2962 (w, C-H alkyl); 2896 (w, C-H alkyl); 1684 (s, C=O); 1591 (w); 1470 (s); 1440 (s, P-Ph); 1363 (w); 1317 (w); 1279 (w); 1229 (s, P=O); 1186 (m); 1134 (s); 998 (m); 931 (m); 845 (w); 804 (w); 757 (m); 618 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₄₅H₄₂N₃O₉P₃ + Na]⁺ 884,2032, gefunden 884.2063. EA: Berechnet C₄₅H₄₂N₃O₉P₃: C 62.72, H 4.91, N 4.88%; gefunden: C 61.48, H 5.30, N 4.88%.

¹ In [120] wird die Synthese von **4a** durch nucleophile Substitution beschrieben (siehe Abschnitt 3.1.2.) mit einer Ausbeute von 83% und einem Smp. von 65-70 °C.

5.4.2.8. 1,3,5-Tris(2-((5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)oxy)ethyl)-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion (**DDPO-3-THIC, 4c**):[91,120]



Methode A: Nucleophile Substitution:

In einem 2000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Tropftrichter Schutzgaseinleitung und starkem Magnetrührer wurden 217.69 g (0.83 mol) THIC in 800 ml DCM und 252.98 g (2.50 mol, 346.54 ml) NEt_3 suspendiert und bei 0 °C langsam 421.63 g (2.5 mol, 347.02 ml) DDP-Cl zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die erhaltene Suspension in einen Scheidetrichter überführt und zur Entfernung des Triethylammaniumchlorids dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer von DCM befreit und der Rückstand in 500 ml Ethylacetat gelöst. Unter kräftigem Rühren wurden langsam 1020.60 g (1134.0 ml) einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in Ethylacetat zugetropft (starke Exothermie), wobei die Temperatur mit Hilfe eines Kältebades bei -20 bis -10 °C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h bei RT gerührt, die Mischung mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vollständig eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde über Nacht bei 115 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde geschmolzen ausgegossen und gemahlen. Weißer Feststoff. Ausbeute: 483.12 g (88.2%). Smp.: 83-85 °C ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): -6.17 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , ppm): 149.0 (s, 3 C), 77.8 (d, $J = 6.8$ Hz, 6 C); 63.4 (d, $J = 5.5$ Hz, 3 C); 42.7 (d, $J = 5.7$ Hz, 3 C); 32.0 (d, $J = 5.8$ Hz, 3 C); 21.5 (s, 3 C); 20.1 (s, 3 C). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 4.28 (dd, $J = 8.75$ Hz, 4.00 Hz, 6 H, - CH_2 - in 6-Ring); 4.24 (d, $J = 4.25$ Hz, 6 H, N- CH_2 - CH_2 -O); 4.09 (d, $J = 10.25$ Hz, 6 H, N- CH_2 - CH_2 -O); 3.84 (dd, $J = 21.25$ Hz, 10.50 Hz, 6 H, - CH_2 - in 6-Ring); 1.20 (s, 9 C, - CH_3 ax); 0.84 (s, 9 C, - CH_3 äqu.). IR (KBr, ν): 2972 (w, C-H alkyl); 2893 (w, C-H alkyl); 1700 (vs, C=O); 1457 (s); 1374 (w); 1358 (w); 1303 (s); 1287 (s, P=O); 1209 (w); 1068 (s, P- OC_{alkyl}); 1043 (s, P- OC_{alkyl}); 1008 (s, P- OC_{alkyl}); 985 (s); 947 (m); 915 (m); 854 (s);

818 (m); 762 (m); 623 (w); 511 (w); 491 (m). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet $[\text{}^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{15}\text{P}_3\text{N}_3 + \text{Na}]^+$ 728.1726, gefunden 728.1718. EA: Berechnet $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_3$: C 40.85, H 5.95, N 5.96%; gefunden: C 40.87, H 6.00, N 5.98%.

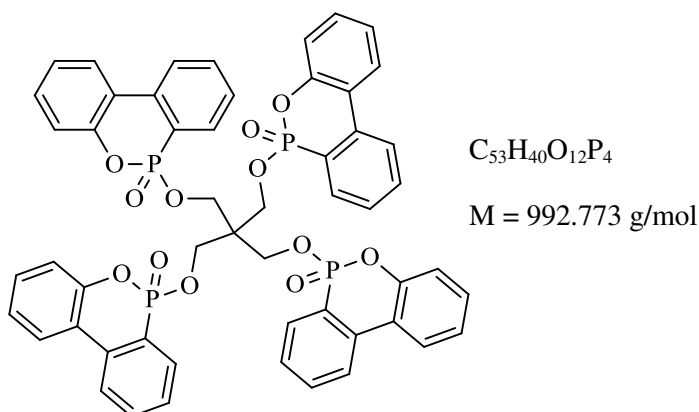
Methode B: Todd-Atherton-Reaktion

In einem 2000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Tropftrichter, Schutzgasüberleitung und starkem Magnetrührer wurden 692.19 g (4.5 mol, 438.1 ml) CCl_4 , 458.55 g (4.5 mol, 628.2 ml) Triethylamin sowie 200 ml Chloroform (stabilisiert mit Amylen)¹ vorgelegt und 261.23 g (1.0 mol) THIC darin suspendiert. Eine Mischung aus 600.48 g (4.0 mol) DDPO und 300 ml Chloroform wurde unter Eiskühlung zugetropft. Nach vollständiger Zugabe rührte man 2 h bei Raumtemperatur und erhitze anschließend drei Tage unter Rückfluss, bis vollständiger Umsatz per NMR festgestellt wurde.² Die Mischung wurde einmal mit Wasser und mehrmals mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mittels adsorptiver Filtration durch Aluminiumoxid (neutral) gereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde über Nacht bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde geschmolzen ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 479.8 g (68.0%). Smp.: 75-77 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , ppm): -6.21 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 149.3 (s, 3 C); 77.8 (d, J = 6.74 Hz, 6 C); 62.9 (d, J = 5.36 Hz, 3 C); 42.5 (d, J = 5.23 Hz, 3 C); 31.9 (d, J = 5.67 Hz, 3 C); 21.3 (s, 3 C); 19.6 (s, 3 C). ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 4.14 (m, 18 H, versch. $-\text{CH}_2-$); 3.89 (dd, J = 26.0 Hz, J = 21.5 Hz, 6 H, $-\text{CH}_2-$ in 6-Ring); 1.12 (s, 9 H, $-\text{CH}_3$ äqu.); 0.80 (s, 9 H, $-\text{CH}_3$ ax.). IR (KBr, ν): 2971 (w, C-H alkyl); 2892 (w, C-H alkyl); 1696 (vs, C=O); 1463 (s); 1373 (w); 1358 (w); 1303 (s); 1287 (s, P=O); 1209 (w); 1067 (s, P-OC_{alkyl}); 1042 (s, P-OC_{alkyl}); 1008 (s, P-OC_{alkyl}); 986 (m); 947 (m); 916 (m); 855 (s); 819 (m); 762 (m); 623 (w); 511 (w); 491 (m). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet $[\text{}^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{15}\text{P}_3\text{N}_3 + \text{Na}]^+$ 728.1726, gefunden 728.1707. EA: Berechnet $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_3$: C 40.85, H 5.95, N 5.96%; gefunden: C 40.61, H 5.92, N 5.14%.

¹ Bei dieser Umsetzung ist kein mit Ethanol stabilisiertes Chloroform zu verwenden, da EtOH selbst im Sinne der Todd-Atherton-Reaktion reagiert.

² Die Bildung der Zwischenstufe DDPO-Cl erfolgt rasch und exotherm, dessen Folgereaktion mit THIC deutlich langsamer. Zur Umsatzkontrolle diente die Abnahme des DDPO-Cl-Peaks (-1.50 ppm) im ^{31}P -NMR-Spektrum.

5.4.2.9. 6,6'-((2,2-Bis(((6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl)bis(oxy))bis(6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid)
(DOPO-4-Penta, 5a):

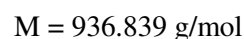
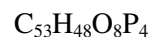
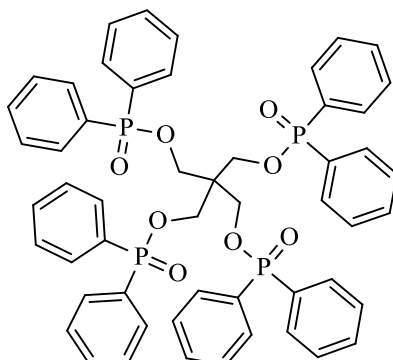


In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Innenthermometer, Schutzgasüberleitung und Magnetrührer wurden unter leichtem Erwärmen 27.24 g (0.2 mol) Pentaerythritol in 65.69 g (0.8 mol, 63.8 ml) NMI gelöst. Nach Zugabe von 100 ml Toluol tropfte man bei 85 °C eine Lösung von 187.70 g (0.8 mol) DOP-Cl in 500 ml Toluol zu. Nach beendeter Zugabe ließ man die zweiphasige Mischung noch 1 h bei 80 °C rühren und anschließend ohne Rühren auf Raumtemperatur abkühlen, wobei die untere Phase (NMI-Hydrochlorid) erstarrte. Die obere Phase wurde in einen Dreihalskolben abdekantiert und bei 40-50 °C unter Schutzgas und kräftigem Rühren 206 g einer 35%igen t-Butylhydroperoxidlösung in Toluol (72.10 g, 0.8 mol TBHP) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 60 °C und anschließendem Erkalten auf RT wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Toluol gewaschen, an der Luft vorgetrocknet und bei 170 °C und 0.2 mbar unter Rühren in der Schmelze vollständig getrocknet. Die Produktschmelze wurde in eine Aluminiumschale ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Weißer Feststoff. Ausbeute: 138.84 g (69.9%). Smp.: 98-108 °C (Isomerenmischung); 126-129 (Isomer I)¹. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 11.94 (s, Isomer II); 10.78 (s, Isomer I). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm), Isomer I: 149.2 (d, J = 7.8 Hz, 4 C); 136.7 (d, J = 7.3 Hz, 4 C); 133.6 (d, J = 2.3 Hz, 4 C); 130.5 (d, J = 1.5 Hz, 4 C); 130.0 (dd, J = 9.2 Hz, J = 2.1 Hz, 4 C); 128.2 (d, J = 15.0 Hz, 4 C); 125.1 (s, 4 C); 124.8 (s, 4 C); 123.9 (d, J = 12.3 Hz, 4 C); 122.0 (d, J = 12.0 Hz, 4 C); 120.9 (dd, J = 181.0 Hz, J = 1.6 Hz, 4 C-P); 119.5 (d, J = 6.6 Hz, 4 C); 63.0 (d, J = 5.7 Hz, 4 C-O); 44.6

¹ Durch langsames Umfällen aus Chlorbenzen konnten kleine Mengen isomerenreines **5aI** erhalten werden. Isomer **5aII** konnte nicht isoliert werden. Versuche zur Trennung mittels chromatografischer Methoden waren nicht erfolgreich.

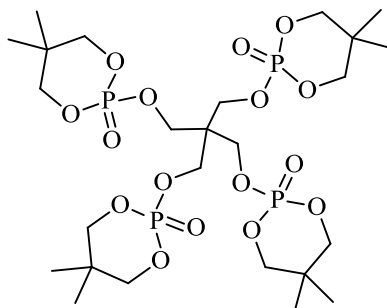
(quint, $J = 7.4$ Hz, 1 C_{quart}). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.82 (m, 8 H, arom.); 7.75-7.59 (m, 8 H, arom.); 7.35 (dt, $J_t = 7.18$ Hz, $J_d = 3.63$ Hz, 4 H, arom.); 7.21 (m, $J = 9.48$ Hz, 8 H, arom.); 6.99 (d, $J = 7.93$ Hz, 4 H, arom.); 3.71 (m, 8 H, -CH₂-O-). IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2961 (w, C-H alkyl); 1596 (w); 1583 (w); 1479 (m, P-C_{aryl}); 1448 (m); 1432 (m); 1270 (vs; P=O); 1246 (m); 1206 (m); 1154 (m); 1119 (m); 1019 (vs, P-OC_{alkyl}); 931 (P-O-C_{arom}); 844 (w); 782 (w); 751 (vs, C-H aryl bend.); 715 (m); 604 (w); 522 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet [¹²C₅₃H₄₀O₁₂P₄ + Na]⁺ 1015.1368, gefunden 1015.1348. EA: Berechnet C₅₃H₄₀O₁₂P₄: C 64.12, H 4.06%; gefunden: C 63.56, H 4.21%.

5.4.2.10. 2,2-Bis(((diphenylphosphoryl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl-bis(diphenylphosphinat)
(DPhPO-4-Penta, 5b):



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Innenthermometer, Schutzgasüberleitung und Magnetrührer wurden unter leichtem Erwärmen 27.24 g (0.2 mol) Pentaerythritol in 65.69 g (0.8 mol, 63.8 ml) NMI gelöst. Nach Zugabe von 250 ml Toluol tropfte man bei 75 °C 176.50 g (0.8 mol, 147.8 ml) Ph₂P-Cl hinzu, wobei eine Phasenseparation erfolgte. Nach beendeter Zugabe ließ man die Mischung noch 2 h bei 80 °C rühren und anschließend ohne Rühren auf Raumtemperatur abkühlen, wobei die untere Phase (NMI-Hydrochlorid) erstarrte. Die obere Phase wurde in einen Dreihalskolben abdekantiert und bei 0-5 °C unter Schutzgas und kräftigem Rühren 206 g einer 35%igen t-Butylhydroperoxidlösung in Toluol (72.10 g, 0.8 mol TBHP) langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Toluol gewaschen und 1 h bei 225 °C und 0.2 mbar unter Rühren in der Schmelze getrocknet. Die Produktschmelze wurde in eine Aluminiumschale ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Weißer Feststoff, hygroskopisch. Ausbeute: 171.92 g (91.76%). Smp.: 184-186 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 32.90 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 132.1 (d, J = 2.8 Hz, 8 C); 131.6 (d, J = 10.3 Hz, 16 C); 130.3 (d, J = 136.5 Hz, 8 C-P); 128.5 (d, J = 13.3 Hz, 16 C); 60.6 (d, J = 5.0 Hz, 4 C-O); 45.1 (t, J = 8.0 Hz, 1 C_{quart}). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 7.77 (dd, J = 12.3 Hz, J = 7.1 Hz, 16 H, arom.); 7.43 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, arom.); 7.30 (dt; J_t = 7.5 Hz, J_d = 3.4 Hz, 16 H, arom.); 4.09 (d, J = 4.0 Hz, 8 H, -CH₂-O-). IR (KBr, ν): 3057 (w, C-H aryl); 2955 (w, C-H alkyl); 2896 (w, C-H alkyl); 1591 (w); 1439 (s, P-Ph); 1224 (vs, P=O); 1131 (s); 1112 (m); 1018 (P-OC_{alkyl}); 996 (s); 836 (m); 755 (m); 731 (s); 694 (s); 568 (s). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet [¹²C₅₃H₄₈O₈P₄ + H]⁺ 937.2378, gefunden 937.2386. EA: Berechnet C₅₃H₄₈O₈P₄: C 67.95, H 5.16%; gefunden: C 67.12, H 5.11%.

5.4.2.11. 2,2'-((2,2-Bis(((5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl)bis(oxy))bis(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinane 2-oxide)
(DDPO-4-Penta, 5c):¹



$C_{25}H_{48}O_{16}P_4$

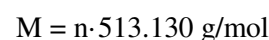
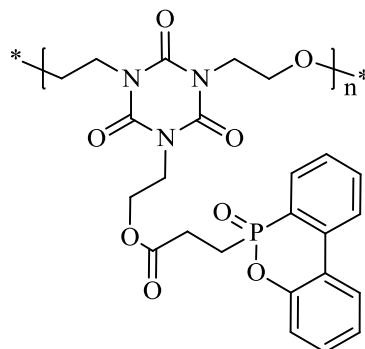
$M = 728.534 \text{ g/mol}$

13.62 g (0.1 mol) Pentaerythritol wurden in einer Mischung aus 300 ml trockenem DCM und 40.76 g (0.4 mol, 55.8 ml) Triethylamin suspendiert. Bei 0 °C wurden unter Schutzgas langsam 67.46 g (0.4 mol, 55.5 ml) DDP-Cl zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die erhaltene Suspension in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, um das entstandene Triethylammoniumchlorid zu entfernen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer vollständig von Lösungsmittel befreit. Das Zwischenprodukt wurde in Toluol aufgenommen und dieser Lösung unter kräftigem Rühren langsam 108.14 g einer 35%igen TBHP-Lösung in Toluol (0.4 ml TBHP) zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 50 und 75 °C gehalten wurde. Nach Rühren über Nacht bei 65 °C wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und an der Luft getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 59.62 g (88.6%). Smp.: 273-274 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, ppm): -7.29 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$, ppm): 78.2 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 8 C); 61.3 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 4 C); 45.8 (t, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1 C); 32.1 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 4 C); 21.6 (s, 12 C); 19.7 (s, 12 C). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, ppm): 4.30 (d, $J = 10.5 \text{ Hz}$, 8 H, $-CH_2-$ in 6-Ring); 4.05 (d, $J = 4.25 \text{ Hz}$, 8 H, $C(CH_2-OR)_4$); 3.84 (dd, $J = 22.25 \text{ Hz}$, $J = 11.0 \text{ Hz}$, 8 H, $-CH_2-$ in 6-Ring); 1.24 (s, 12 H, $-CH_3$ ax.); 0.88 (s, 12 H, $-CH_3$ äqu.). IR (KBr, ν): 2970 (w, C-H alkyl); 2904 (w, C-H alkyl); 1474 (m); 1376 (w); 1288 (vs, P=O); 1069 (s, P-OC_{alkyl}); 1041 (s, P-OC_{alkyl}); 1002 (vs, P-OC_{alkyl}); 979 (s); 920 (m); 889 (m); 853 (s); 784 (w); 626 (w); 501 (w); 488 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Berechnet $[^{12}C_{25}H_{48}O_{16}P_4 + Na]^+$ 751.1791, gefunden 751.1775. EA: Berechnet $C_{25}H_{48}O_{16}P_4$: C 41.22, H 6.64%; gefunden: C 41.42, H 6.52%.

¹ Eine vergleichbare Synthese für **5c** wurde bereits in [121] beschrieben, wobei 3-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel diente. Als Smp. wurde 270 °C berichtet.

5.4.3. Neue polymere Flammenschutzadditive

5.4.3.1. Poly-[DOPAc-1-THIC] (6a):



Methode A: Poly-[DOPAc-1-THIC] linear (6a-I)¹

In einem 1000 ml Vierhalsrundkolben mit mechanischem Vollglasrührer, Innenthermometer, Schliffolive und einem auf 75 °C temperierten Intensivkühler mit aufgesetzter Destillationsapparatur wurden 352.66 g (1.35 mol) THIC, 542.72 g (1.80 mol, 1.33 äqu.) DOPAc-Me und 1.28 g (6.75 mmol, 0.005 äqu.) p-Toluensulfonsäure-Monohydrat unter Argon auf 185 °C erhitzt. Nach 30 h entfernte man den Intensivkühler sowie die Destillationsapparatur, gab 640 mg (3.38 mmol) TsOH·H₂O zu und erhitzte die Mischung unter Vakuum (0.2 mbar) 24 h auf 205 °C und nach erneuter Zugabe von 640 mg (3.38 mmol) TsOH·H₂O weitere 6 h auf 225 °C, bis mittels NMR-Spektroskopie vollständiger Umsatz nachgewiesen wurde (Siehe S. 55). Die Temperatur wurde auf 200 °C gesenkt, 5.11 g (40.5 mmol) fein gepulvertes Melamin zugegeben und 1 h gerührt. Die noch heiße Produktschmelze wurde in eine Stahlschüssel ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Weißer Feststoff. Ausbeute: 751.68 g (91.8%). Smp.: 127-131 °C. Glasübergang (DSC): 90 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, ppm): 36.97 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆, ppm): 171.4 (d, J = 16.6 Hz, 8 O-C=O); 148.9 (m, 18 N-C=O); 148.7 (d, J = 8.3 Hz, 8 C); 134.9 (d, J = 5.6 Hz, 8 C); 133.9 (d, J = 1.5 Hz, 8 C); 131.2 (s, 8 C); 130.1 (d, J = 12.2 Hz, 8 C); 129.1 (d, J = 13.3 Hz, 8 C); 125.2 (s, 8 C); 125.2 (s, 8 C); 124.7 (d, J = 172.0 Hz, 8 C-P); 124.7 (d, J = 8.6 Hz, 8 C); 122.0 (d, J = 10.3 Hz, 8 C); 120.4 (d, J = 5.7 Hz, 8 C); 66.5 (m, 10 -CH₂-O-); 61.5 (m, 8 -CH₂-O-); 41.3 (m, 10 -CH₂-N-); 40.7 (m, 8 -CH₂-N-); 26.7 (m, 8 C); 23.1 (d, J = 99.4 Hz, 8 C-P). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.15 (m, 15 H, arom.); 7.88 (m, 9 H, arom.); 7.76 (m,

¹ Die Synthese von **6a-I** beruht auf dem erstmals in [49] beschriebenen Konzept. Das Verfahren wurde für die vorliegende Arbeit optimiert und erweitert.

8 H, arom.); 7.56 (m, 8 H, arom.); 7.39 (m, 8 H, arom.); 7.25 (m, 16 H, arom.); 4.06 (m, 14 H, -N-CH₂-CH₂-O-); 3.85 (m, 16 H, -N-CH₂-CH₂-O-); 3.74 (m, 16 H, -N-CH₂-CH₂-O-); 3.43 (m, 26 H, N-CH₂-CH₂-O-); 2.38 (m, 32 H, -P-CH₂-CH₂-). IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2965 (w, C-H alkyl); 2921 (w, C-H alkyl); 2876 (w, C-H alkyl); 1740 (s, OC=O); 1689 (vs, NC=O); 1582 (w); 1461 (vs, P-C_{aryl}); 1431 (m); 1235 (m, P=O); 1202 (m); 1171 (w); 1118 (m); 912 (m, P-O-C_{aryl}); 759 (s, C-H arom. bend); 716 (w); 615 (w); 595 (w). HRMS (MALDI, Matrix: DCTB): Siehe Tabelle 13 S. 55. EA: Berechnet n·C₂₄H₂₄N₃O₈P (WHE):¹ C 56.14, H 4.71, N 8.18, P 6.03%; gefunden: C 56.29, H 4.84, N 6.84, P 6.64%. SEC: Mn = 2909.9 g/mol; Mw = 22174 g/mol; PD = 7.6203.

Methode B: Poly-[DOPAc-1-THIC] verzweigt (**6a-II**)

391.85 g (1.5 mol) THIC und 571 mg (3.0 mmol) p-Toluensulfonsäure-Monohydrat wurden in einem 1000 ml Vierhalsrundkolben mit Vollglas-KPG-Rührer, Innenthermometer, Schutzgasüberleitung und aufgesetzter Destillationsapparatur mit gekühlter Vorlage 3 h auf 185 °C erhitzt. Die Apparatur wurde bei selber Temperatur für 30 min auf ca. 100 mbar (Membranpumpe) evakuiert und anschließend mit Inertgas belüftet. Weitere 228.26 mg (1.2 mmol) TsOH·H₂O wurden zugegeben und die Mischung 2 h bei Normaldruck und 195-200 °C gerührt. Das entstandene Reaktionswasser wurde bei ca. 0.2 mbar (Drehschieberpumpe) innerhalb von 30 min abdestilliert. Die zwei letztgenannten Schritte wurden noch viermal wiederholt, bis insgesamt 20.25 g Reaktionswasser in der Vorlage angefallen waren. Dann wurde ein auf 75 °C temperierter Intensivkühler zwischen Reaktionskolben und Destillationsapparatur eingefügt, 402.02 g (1.33 mol) DOPAc-Me zugegeben und 30 h unter Schutzgas auf 190 °C erwärmt. Der Kühler und die Destillationsapparatur wurden entfernt, 640 mg (3.38 mmol) TsOH·H₂O zugesetzt und 24 h unter Vakuum (0.2 mbar) auf 205 °C erhitzt. Nach erneuter Zugabe von 640 mg (3.38 mmol) TsOH·H₂O wurde die Mischung weitere 4 h auf 225 °C erhitzt, bis mittels NMR-Spektroskopie vollständiger Umsatz nachgewiesen wurde (Siehe S. 55). Anschließend wurden 7.95 g (63.0 mmol) Melamin zugegeben und die Mischung 1 h unter Schutzgas bei 200 °C gerührt. Die Produktschmelze wurde noch heiß in eine Stahlschüssel ausgegossen und nach Erkalten gemahlen. Weißer Feststoff. Ausbeute: 654.62 g (85.0%). Smp.: 127-135 °C. Glasübergang (DSC): 88 °C ³¹P-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, ppm): 36.39 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆, ppm): 171.4 (d, J = 16.7 Hz, O-C=O); 149.1 (m, N-C=O); 148.7 (d, J = 7.6 Hz); 135.0 (m); 133.9 (s);

¹*EA Berechnet C₁₇₄H₁₆₈N₁₈O₅₅P₈ (n=6): C 57.43, H 4.65, N 6.93, P 6.81%.

131.2 (s); 130.2 (d, J = 12.1 Hz); 129.1 (d, J = 13.0 Hz); 126.1 (s); 125.2 (s); 124.4 (dm, J = 121.3 Hz, C-P); 124.7 (d, J = 8.8 Hz); 122.0 (d, J = 11.0 Hz); 120.4 (d, J = 5.2 Hz); 66.6 (m, -CH₂-O-); 61.5 (m, -CH₂-O-); 41.5 (m, -CH₂-N-); 41.3 (m, -CH₂-N-); 26.7 (m); 23.4 (d, J = 99.3 Hz, C-P). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.15 (m, 18 H, arom.); 7.88 (m, 12 H, arom.); 7.77 (m, 10 H, arom.); 7.57 (m, 11 H, arom.); 7.41 (m, 10 H, arom.); 7.25 (m, 13 H, arom.); 4.06 (m, 14 H, -N-CH₂-CH₂-O-); 3.85 (m, 15 H, -N-CH₂-CH₂-O-); 3.74 (m, 20 H, -N-CH₂-CH₂-O-); 3.43 (m, 25 H, N-CH₂-CH₂-O-); 2.37 (m, 30 H, -P-CH₂-CH₂-). IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2965 (w, C-H alkyl); 2921 (w, C-H alkyl); 2876 (w, C-H alkyl); 1740 (s, OC=O); 1684 (vs, NC=O); 1653 (m); 1559 (w); 1457 (vs, P-C_{aryl}); 1236 (m, P=O); 1203 (m); 1117 (m); 909 (m, P-O-C_{aryl}); 760 (s, C-H arom. bend); 717 (w); 668 (w); 615 (w); 595 (w). HRMS (MALDI, Matrix: DCTB): Siehe Tabelle 14 S. 56. EA: Berechnet n·C₂₄H₂₄N₃O₈P (WHE): C 56.14, H 4.71, N 8.18, P 6.03%; gefunden: C 55.53, H 4.77, N 7.61, P 6.43%. SEC: Mn = 3052.9 g/mol; Mw = 60821 g/mol; PD = 19.923.

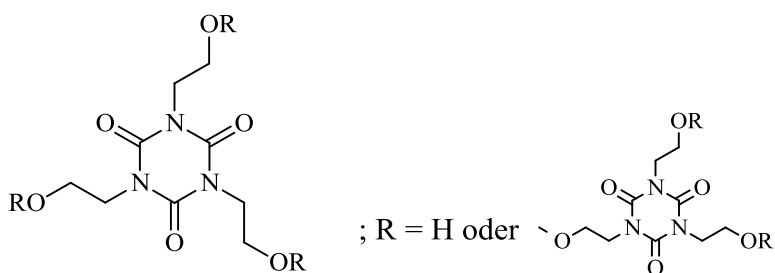
Methode C: Poly-[DOPAc-1-THIC] vernetzt (**6a-III**)

In einem 1000 ml Vierhalsrundkolben mit mechanischem Vollglasrührer, Innenthermometer, Schliffolive und einem auf 75 °C temperierten Intensivkühler mit aufgesetzter Destillationsapparatur wurden 352.66 g (1.35 mol) THIC, 408.06 g (1.35 mol) DOPAc-Me und 1.03 g (5.4 mmol) p-Toluensulfonsäure-Monohydrat unter Argon auf 185 °C erhitzt. Nach 30 h entfernte man den Intensivkühler sowie die Destillationsapparatur und erhitzte die Mischung 118 h unter Vakuum (0.2 mbar) auf 230 °C, bis sie eine unrührbare, in der Hitze gummiartige Konsistenz annahm. Nach Erkalten wurde das erhaltene Polymer mit Hilfe von flüssigem Stickstoff mechanisch aus dem Kolben entfernt. Zur Neutralisation des sauren Katalysators wurde das Rohprodukt mit 6.93 g (1 w%) Melamin fein vermahlen und erneut 2 h auf 230 °C erhitzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 680.0 g (98.1%). Smp.: Zers. > 300 °C. Glasübergang (DSC): 85 °C. IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2965 (w, C-H alkyl); 2921 (w, C-H alkyl); 2876 (w, C-H alkyl); 1740 (s, OC=O); 1689 (vs, NC=O); 1595 (w); 1457 (vs, P-C_{aryl}); 1368 (m); 1235 (m, P=O); 1203 (m); 1170 (w); 1117 (m); 909 (m, P-O-C_{aryl}); 760 (s, C-H arom. bend); 717 (w); 615 (w); 595 (w). EA: Berechnet n·C₂₄H₂₄N₃O₈P (Wiederholungseinheit): C 56.14, H 4.71, N 8.18, P 6.03%; gefunden: C 54.86, H 5.04, N 7.85, P 6.06%.

5.4.3.2. Oligo-THIC (7):[131]

$$\approx n \cdot \text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$$

$$M \approx n \cdot 243.217$$

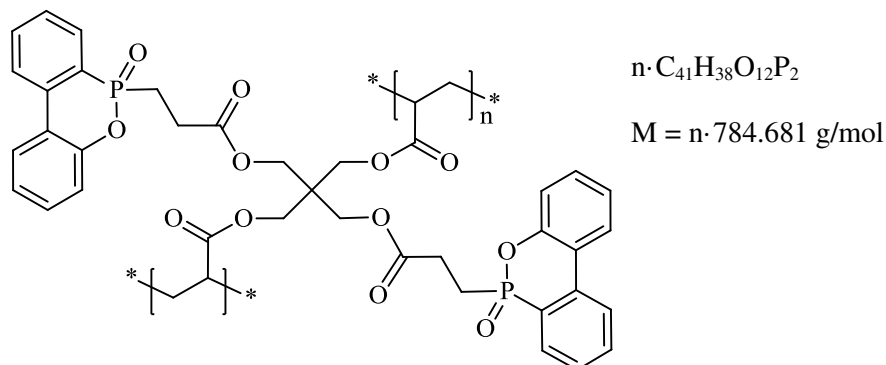


522.46 g (2.0 mol) THIC sowie 761 mg (4.0 mmol) p-Toluensulfonsäure-Monohydrat wurden in einem 1000 ml Vierhalsrundkolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Schutzgasüberleitung und aufgesetzter Destillationsapparatur mit gekühlter Vorlage 3 h auf 185 °C erhitzt. Die Apparatur wurde bei selber Temperatur für 30 min auf ca. 100 mbar (Membranpumpe) evakuiert und der Druck anschließend durch Einströmen von Inertgas wieder auf Umgebungsdruck erhöht. Weitere 305 mg (1.6 mmol) TsOH•H₂O wurden zugegeben und die Mischung 2 h bei Normaldruck und 195-200 °C gerührt. Das entstandene Reaktionswasser wurde unter 0.2 mbar (Drehschieberpumpe) innerhalb von 30 min abdestilliert. Die beiden letztgenannten Schritte wurden viermal wiederholt, bis insgesamt 27.0 g Reaktionswasser¹ in der Vorlage angefallen waren. Die noch heiße Produktschmelze wurde in eine Stahlschüssel ausgegossen und nach Erkalten unvermahlen gelagert.² Farbloser spröder Feststoff, stark hygroskopisch. Ausbeute: 446.14 g (85.3%). Smp.: 90-95 °C. ¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆, ppm): 149.3 (m, 12 C=O); 66.7 (m, 8 -CH₂-O-); 57.8 (s, 4 -CH₂-OH); 44.6 (m, 8 -CH₂-N-); 41.5 (m, 4 -CH₂-N-). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): 4.69 (m, 4 H, -OH); 3.87 (m, -CH₂-O-, 13 H); 3.80 (m, -CH₂-O-, 11 H); 3.52 (m, 24 H) IR (KBr, ν): 2968 (w, C-H alkyl); 2884 (w, C-H alkyl); 1700 (s br, C=O); 1457 (s br); 1362 (w); 1314 (w); 1115 (w); 1054 (w); 764 (m); 668 (w). HRMS (MALDI, Matrix: DCTB): Berechnet [¹²C₃₆H₅₄N₁₂O₂₁ + Na]⁺ 1013.3424,¹ gefunden 1013.3351. EA: Berechnet n·C₉H₁₃N₃O₅ (WHE): C 44.44, H 5.39, N 17.28%; gefunden: C 43.98, H 5.53, N 17.02%.

¹ Entspricht stöchiometrisch der Entstehung eines Oligomers mit durchschnittlich 4 Isocyanuratkernen.

² Wegen der starken Hygroskopie wurde das Produkt je nach Verwendungszweck erst unmittelbar vor Verarbeitung vermahlen oder direkt nach der Herstellung weiter umgesetzt (bspw. zur Präparation von verzweigtem Poly-[DOPAc-1-THIC]).

5.4.3.3. Poly-[DOPAc-2-PETA] (8a):



Methode A: Emulsionspolymerisation in Toluol; allgemeine Vorschrift

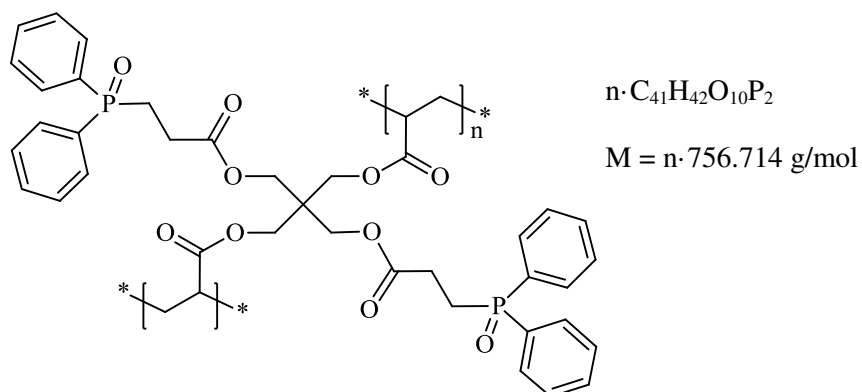
17.62 (0.05 mol) Pentaerythritol-tetracrylat (PETA) und 21.62 g (0.1 mol) DOPO wurden in 150 ml Toluol vorgelegt, mit 10.12 g (0.1 mol, 13.9 ml) Triethylamin sowie 200 mg (ca. 5000 ppm) MEHQ versetzt und 4 h ohne Schutzgas auf 80 °C erhitzt, bis die Phospha-Michael-Addition beendet war (Kontrolle per NMR-Spektroskopie), wobei eine Phasenseparation eintrat. Anschließend wurde die Mischung unter Schutzgas und intensivem Rühren 30 h auf 120 °C erhitzt, wobei das Produkt als Feststoff anfiel. Das Produkt wurde abgesaugt, nach Lufttrocknen fein vermahlen und bei 225 °C im Vakuum vollständig getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 31.65 g (80.7%). Smp.: Zers. > 300 °C. Glasübergang (DSC): 98 °C. IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2957 (w, C-H alkyl); 2922 (w, C-H alkyl); 1734 (s, C=O); 1653 (m); 1559 (m); 1476 (vs, P-C_{aryl}); 1431 (m); 1236 (s, P=O); 1204 (m); 1148 (m); 1117 (m); 1044 (w); 908 (m, P-O-C_{aryl}); 755 (s, C-H arom. bend); 717 (w); 668 (w); 615 (w); 596 (w). EA: Berechnet $n \cdot C_{41}H_{38}O_{12}P_2$: C 62.76, H 4.88, P 7.89%; gefunden: C 62.21, H 5.37, P 7.75%.

Methode B: Wässrige Emulsionspolymerisation

129.80 g (0.60 mol) DOPO und 105.70 g (0.30 mol) PETA wurden in 500 ml Toluol aufgenommen, mit 61.14 g (0.6 mol, 83.8 ml) Triethylamin versetzt und 6 h ohne Schutzgas auf 80 °C erhitzt, bis die Phospha-Michael-Addition beendet war (Kontrolle per NMR-Spektroskopie), wobei eine Phasenseparation eintrat. Nach Erkalten wurde die obere Phase abdekantiert und verworfen. Die untere Phase wurde mit 500 ml destilliertem Wasser sowie 10.0 g Natriumdodecylsulfat versetzt und über Nacht unter kräftigem Rühren auf 85 °C erhitzt, wobei das Rohprodukt als Feststoff anfiel. Die Mischung wurde heiß abgesaugt und

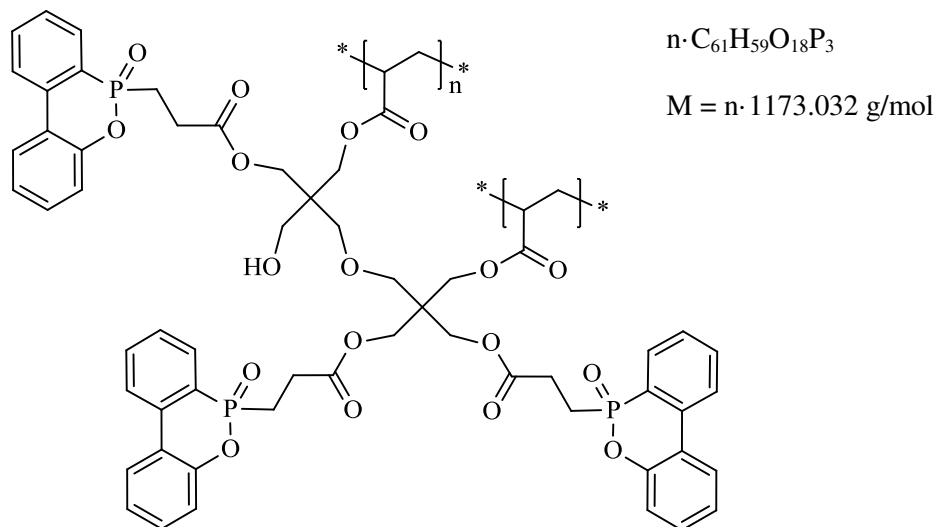
das Rohprodukt bei 140 °C im Vakuum vorgetrocknet, nach Erkalten fein vermahlen und 6 h bei 250 °C im Vakuum vollständig getrocknet. Heller Feststoff. Ausbeute: 184.24 g (78.2%). Smp.: Zers. > 300 °C. Glasübergang (DSC): 97 °C. IR (KBr, ν): 3063 (w, C-H aryl); 2957 (w, C-H alkyl); 2922 (w, C-H alkyl); 1730 (s, C=O); 1607 (w); 1595 (w); 1552 (w); 1478 (s, P-C_{aryl}); 1448 (m); 1432 (m); 1357 (w); 1235 (s, P=O); 1204 (m); 1147 (m); 1116 (m); 1044 (w); 908 (m, P-O-C_{aryl}); 754 (s, C-H arom. bend); 716 (w); 615 (w); 596 (w). EA: Berechnet $n \cdot C_{41}H_{38}O_{12}P_2$: C 62.76, H 4.88, P 7.89%; gefunden: C 61.93, H 4.99, P 8.10%.

5.4.3.4. Poly-[DPhPac-2-PETA] (8b):



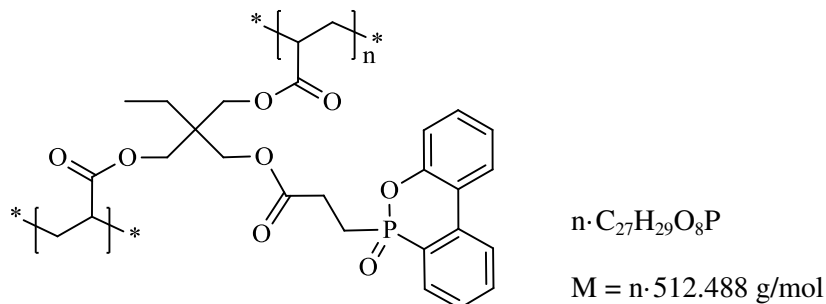
17.62 (0.05 mol) Pentaerythritol-tetracrylat und 20.22 g (0.10 mol) DPhPO wurden in der für Poly-[DOPAc-2-PETA] beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 23.86 g (63.1%). Smp.: Zers. > 300 °C. Glasübergang (DSC): 87 °C. IR (KBr, ν): 3055 (w, C-H aryl); 2958 (w, C-H alkyl); 2922 (w, C-H alkyl); 1731 (vs, C=O); 1591 (w); 1438 (m, P-Ph); 1391 (w); 1355 (w); 1231 (s); 1181 (vs, P=O); 1118 (s); 997 (m); 806 (w); 720 (m); 693 (m); 534 (m), 508 (m). EA Berechnet $n \cdot C_{41}H_{42}O_{10}P_2$: C 65.08, H 5.59, P 8.19; gefunden: C 62.98, H 5.08, P 7.95%.

5.4.3.5. **Poly-[DOPAc-3-DPPA] (9):**



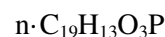
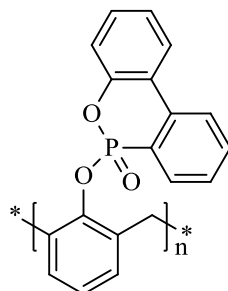
26.23 g (0.05 mol) Dipentaerythritol-pentaacrylat (DPPA) und 32.42 g (0.15 mol) DOPO wurden in der für Poly-[DOPAc-2-PETA] beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 33.54 g (57.2%). Smp.: Zers. > 300 °C. Glasübergang (DSC): 98 °C. IR (KBr, ν): 3063 (w, C-H aryl); 2956 (w, C-H alkyl); 2921 (w, C-H alkyl); 1730 (s, C=O); 1607 (w); 1595 (m); 1552 (w); 1478 (s, P-C_{aryl}); 1448 (m); 1432 (m); 1235 (s, P=O); 1202 (m); 1148 (m); 1116 (m); 1043 (w); 907 (m, P-O-C_{aryl}); 754 (s, C-H arom. bend); 716 (m); 615 (w); 595 (w). EA: Berechnet $n \cdot C_{61}H_{59}O_{18}P_3$: C 62.46, H 5.07, P 7.92; gefunden: C 61.88, H 5.02, P 8.09%.

5.4.3.6. **Poly-[DOPAc-1-TMPTA] (10):**



5.92 g (20 mmol) Trimethylolpropan-trisacrylat (TMPTA) und 4.32 g (20 mmol) DOPO wurden in der für Poly-[DOPAc-2-PETA] beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 8.68 g (80.9%). Smp.: Zers. > 300 °C. Glasübergang (DSC): 91 °C. IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2965 (w, C-H alkyl); 2928 (w, C-H alkyl); 1737 (vs, C=O); 1595 (w); 1583 (w); 1478 (s, P-C_{aryl}); 1448 (m); 1432 (m); 1390 (w); 1358 (w); 1237 (s, P=O); 1204 (m); 1161 (m); 1150 (m); 1118 (m); 1045 (w); 910 (m, P-O-C_{aryl}); 757 (s, C-H arom. bend); 718 (w); 616 (w); 597 (w); 517 (w). EA: Berechnet $n \cdot C_{27}H_{29}O_8P$: C 63.28, H 5.70, P 6.04; gefunden: C 62.36, H 6.35, P 5.90%.

5.4.3.7. DOPO-funktionalisierter Novolak (11):



$$M = n \cdot 320.279 \text{ g/mol}$$

Methode A: BASIL-Verfahren

212.0 g Novolak (mit ca. 2.0 mol OH-Gruppen) wurden in einem 2000 ml Dreihalsrundkolben mit starkem Magnetrührer vorgelegt und bei 150 °C und 0.2 mbar 2 h entgast. Der Kolben wurde mit Rückflusskühler, Argonüberleitung, Tropftrichter und Innenthermometer versehen und der entgaste Novolak in 164.2 g (2.0 mol, 159.4 ml) NMI und 300 ml trockenem Toluol aufgenommen. Eine Lösung von 469.24 g (2.0 mol) DOP-Cl in 500 ml trockenem Toluol wurde der Mischung bei 80 °C unter Schutzgas und starkem Rühren zugeführt, wobei eine Phasenseparation erfolgte. Die Mischung wurde weitere 2 h bei unveränderter Temperatur gerührt. Nach Erkalten wurde die obere Phase in einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Argonüberleitung, Tropftrichter und Innenthermometer abdekantiert und die erstarrte untere Phase (NMI-Hydrochlorid) verworfen. 515.0 g einer 35%igen TBHP-Lösung in Toluol (2.0 mol TBHP) wurden unter kräftigem Rühren zugeführt und die Innentemperatur dabei zwischen 50 und 60 °C gehalten (ab einsetzender Exothermie Kühlung mit Wasserbad), wobei eine Phasenseparation erfolgte. Nach 1 h Rühren bei 60 °C und anschließendem Erkalten wurde die obere Phase abdekantiert und der Rückstand 6 h bei 255 °C und 0.2 mbar in der Schmelze getrocknet (untere Produktfraktion). Die obere Phase wurde vollständig eingeeengt und bei 235 °C in gleicher Weise getrocknet (obere Produktfraktion). Beide Fraktionen wurden noch heiß in je eine Stahlschüssel ausgegossen und nach Erkalten gemahlen.

Untere Fraktion: Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 388.85 g (60.7%). Smp.: 138-145 °C. Glasübergang (DSC): 117 °C. IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2915 (C-H alkyl); 1596 (w, C=C aryl); 1582 (w, C=C aryl); 1476 (m, P-C_{aryl}); 1448 (m); 1431 (m); 1290 (m, P-OC_{aryl}); 1275 (s, P=O); 1239 (m); 1191 (s, PO-C_{aryl}); 1154 (m); 1117 (m); 934 (s,

P-O-C_{aryl}); 793 (w); 754 (s, C-H aryl bend.); 716 (w); 602 (m); 517 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Siehe Tabelle 20, S. 64. EA: Berechnet n·C₁₉H₁₃O₃P (WHE): C 71.25, H 4.09, P 9.67%; gefunden: C 70.63, H 4.28, P 7.52%. SEC: Mn = 1979.8 g/mol; Mw = 4609.8 g/mol; PD = 2.3284.

Obere Fraktion: Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 223.04 g (34.8%). Gesamtausbeute (obere + untere Fraktion): 95.5%. Smp.: 104-112 °C. Glasübergang (DSC): 81 °C. IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2917 (C-H alkyl); 1596 (w, C=C aryl); 1582 (w, C=C aryl); 1505 (m); 1476 (m, P-C_{aryl}); 1448 (m); 1431 (m); 1290 (m, P-OC_{aryl}); 1275 (s, P=O); 1239 (m); 1190 (s, PO-C_{aryl}); 1153 (m); 1117 (m); 935 (s, P-O-C_{aryl}); 793 (w); 754 (s, C-H aryl bend.); 716 (w); 602 (m); 517 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Siehe Tabelle 21 S. 64. EA: Berechnet n·C₁₉H₁₃O₃P (WHE): C 71.25, H 4.09, P 9.67%; gefunden: C 68.24, H 4.31, P 5.16%. SEC: Mn = 1314.1 g/mol; Mw = 1590.9 g/mol; PD = 1.2106.

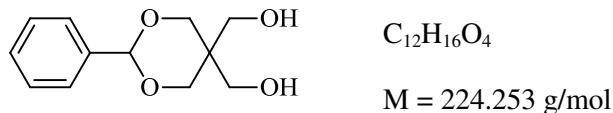
Methode B: Todd-Atherton-Reaktion

106.00 g entgaster, gemahlener Novolak (mit ca. 1.0 mol OH-Gruppen) wurden in 500 ml Dichlormethan suspendiert und mit 112.09 g (1.1 mol, 153.5 ml) Triethylamin sowie 169.20 g (1.1 mol, 107.1 ml) Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Eine Lösung von 216.17 g (1.0 mol) DOPO in DCM wurde langsam zugetropft und die Temperatur dabei durch Eiskühlung bei 5-10 °C gehalten. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde die Mischung zur Entfernung des entstandenen Triethylammoniumchlorids mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend zur Reinigung durch eine dicke Schicht Aluminiumoxid (neutral) filtriert. Das klare Filtrat wurde über MgSO₄ getrocknet, vollständig eingeeengt und das so erhaltene Produkt 3 h bei 230 °C und 0.2 mbar in der Schmelze getrocknet, in eine Stahlschüssel ausgegossen und nach Erkalten vermahlen. Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 170.09 g (52.8%). Smp.: 133-138 °C. Glasübergang (DSC): 106 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 7.20 (m). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 149.8 (d, J = 8.3 Hz, 1 C-O); 148.0 (d, J = 8.7 Hz, 1 C-O); 137.0 (d, J = 7.1 Hz, 1 C); 133.8 (s, 1 C); 130.6 (d, J = 11.3 Hz, 1 C); 130.6 (s, 1 C); 129.9 (d, J = 1.1 Hz); 128.2 (d, J = 15.8 Hz, 1 C); 125.1 (d, 18.0 Hz, 1 C); 125.2 (s, 1 C); 124.9 (s, 1 C); 124.1 (d, J = 12.3 Hz); 122.7 (d, J = 12.3 Hz, 1 C); 121.6 (d, J = 164.7 Hz, 1 C-P); 120.6 (d, J = 4.3 Hz, 1 C); 120.1 (d, J = 7.0 Hz, 1 C); 40.2 (s, -CH₂-); 34.8 (d, J = 7.1 Hz, 1 -CH₂-). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 8.06-6.47 (m, ≈12 H,

arom.); 3.91-3.17 (m, 2 H, aryl-CH₂-aryl). IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 2917 (C-H alkyl); 1596 (w, C=C aryl); 1582 (w, C=C aryl); 1505 (m); 1476 (m, P-C_{aryl}); 1448 (m); 1431 (w); 1290 (s, P-OC_{aryl}); 1276 (s, P=O); 1239 (m); 1191 (s, PO-C_{aryl}); 1154 (m); 1117 (m); 934 (s, P-O-C_{aryl}); 793 (w); 754 (s, C-H aryl bend.); 716 (w); 602 (m); 517 (w). HRMS (MALDI, Matrix: CCA): Siehe Tabelle 22, S. 64. EA: Berechnet n·C₁₉H₁₃O₃P (WHE): C 71.25, H 4.09, P 9.67%; gefunden: C 70.90, H 4.26, P 8.87%. SEC: Mn = 2391.1 g/mol; Mw = 4363.3 g/mol; PD = 2.0343.

5.4.4. Neue Monomere für inhärent flammgeschützte Polymere¹

5.4.4.1. (2-Phenyl-1,3-dioxan-5,5-diyl)dimethanol (**Penta-benzal, 12**):[140]

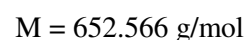
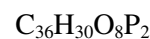
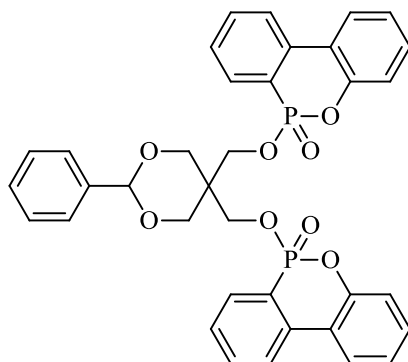


In einem 1 Liter Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Innenthermometer und großem Magnetrührer wurden 108.92 g (0.8 mol) Pentaerythritol unter Erwärmen in 800 ml Wasser gelöst. Bei etwa 30 °C Innentemperatur wurden 4.5 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben und der Tropftrichter mit 106.13 g (0.84 mol) Benzaldehyd befüllt, wovon zunächst etwa 1/5 in die Reaktionsmischung überführt wurden. Nach Entstehen eines Niederschlags wurde der verbleibende Benzaldehyd langsam zugetropft, dabei die Innentemperatur zwischen 25 und 30 °C gehalten und nach vollständiger Zugabe noch 2 h gerührt (jedoch nicht viel länger). Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Na_2CO_3 -Lösung gewaschen und in etwa 600 ml verdünnter Na_2CO_3 -Lösung aufgenommen. Die Mischung wurde 10 min auf 100 °C erhitzt, heiß filtriert, der Rückstand mit heißer verdünnter Na_2CO_3 -Lösung gewaschen und die flüssige Phase 5 h mit einem Eisbad gekühlt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Nacht an der Luft getrocknet, anschließend aus trockenem Toluol umkristallisiert, abgesaugt und an der Luft getrocknet.² Weißer Feststoff. Ausbeute: 103.76 g (57.8%). Smp.: 135 °C. ^{13}C -NMR (63 MHz, $DMSO-d_6$, ppm): 139.4 (s, 1 C); 129.2 (s, 1 C); 128.6 (s, 2 C); 126.8 (s, 2 C); 101.3 (s, 1 C); 69.7 (s, 2 C); 61.7 (s, 1 C); 60.2 (s, 1 C); 39.7 (s, 1 C). 1H -NMR (250 MHz, $DMSO-d_6$, ppm): 7.49-7.20 (m, 5 H, Ph); 5.39 (s, 1 H, -O-CHPh-O-); 4.61 (t, $J = 4.85 \text{ Hz}$, 1 H, $-CH_2OH$ ax.); 4.53 (t, $J = 4.85 \text{ Hz}$, 1 H, $-CH_2OH$ äqu.); 3.48 (m, 4 H, $-CH_2-$ in 6-Ring ax.); 3.66 (d, $J = 4.78 \text{ Hz}$, 2 H, $-CH_2OH$ ax.); 3.24 (d, $J = 5.00 \text{ Hz}$, 2 H, $-CH_2OH$ äqu.). IR (KBr, ν): 3296 (br, RO-H); 2966 (w); 2949 (w); 2868 (w); 2853 (w); 1469 (w); 1453 (w); 1358 (m); 1324 (w); 1246 (w); 1211 (w); 1182 (w); 1149 (m); 1101 (m); 1009 (s); 983 (m); 964 (m); 940 (m); 922 (w); 916 (w); 762 (m); 752 (m); 703 (m); 645 (w); 547 (w). HRMS (EI): Berechnet $[^{12}C_{12}H_{16}O_4]^+$ 224.1049, gefunden 224.1057. EA: Berechnet $C_{12}H_{16}O_4$: C 64.27, H 7.19%; gefunden: C 64.30, H 7.30%.

¹ Ein Teil der in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurde bereits in [141] und [142] veröffentlicht.

² Der Restgehalt an Wasser wurde mittels NMR überprüft. Betrag dieser mehr als 0.05 mol-Äquivalente, wurde das Produkt vor der Folgeumsetzung erneut aus trockenem Toluol umkristallisiert.

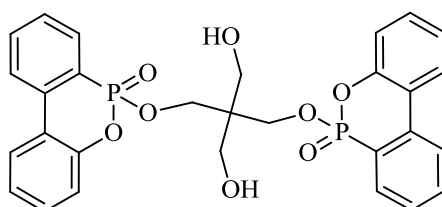
5.4.4.2. 6,6'-(((2-Phenyl-1,3-dioxan-5,5-diyl)bis(methylen))bis(oxy))bis(6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid) (**DOPO-2-Penta-benzal, 13**):



11.21 g (0.05 mol) Penta-benzal und 10.12 g (0.1 mol, 14 ml) Triethylamin wurden in 50 ml trockenem Toluol aufgenommen und unter Schutzgas langsam eine Lösung von 23.46 g (0.1 mol) DOP-Cl in Toluol zugetropft, wobei die Temperatur mit Hilfe eines Kältebades bei 0-5 °C gehalten wurde. Nach 2 h Rühren bei RT wurde die Mischung inert filtriert. Zu dem Filtrat wurden unter Schutzgas bei 0 °C langsam 30 g einer 35%igen tert-Butylhydroperoxidlösung (0.11 mol TBHP) in Toluol zugetropft (starke Exothermie). Nach 2 h Rühren bei RT wurde die Mischung mit wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationverdampfer vollständig eingengt. Das so erhaltene Produkt wurde in der Schmelze 4 h bei 135 °C im Vakuum getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 25.30 g (77.5 %). Smp.: 94 °C. ³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): 11.34 (s); 10.96 (s). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 149.7 (d, J = 7.9 Hz, 1 P-O-C_{aryl}); 149.5 (d, J = 7.9 Hz, 1 P-O-C_{aryl}); 137.4 (s, 1 C_{quart Ph}); 137.0 (d, J = 6.8 Hz, 2 C_{quart}); 133.8 (s, 1 C); 133.6 (s, 1 C); 130.7 (s, 1 C); 130.5 (s, 1 C); 130.4 (d, J = 9.1 Hz, 1 C); 130.2 (d, J = 9.0 Hz, 1 C); 129.1 (s, 1 C_{Ph}); 128.4 (d, J = 14.4, 1 C); 128.2 (d, J = 14.4, 1 C); 182.2 (s, 2 C_{Ph}); 126.0 (s, 2 C_{Ph}); 125.3 (s, 1 C); 125.1 (s, 1 C); 125.0 (s, 1 C); 124.8 (s, 1 C); 124.2 (d, J = 12.3 Hz, 1 C); 123.9 (d, J = 12.3 Hz, 1 C); 122.2 (d, J = 10.7 Hz, 2 C_{quart}); 121.4 (d, J = 195 Hz, 2 P-C); 120.3 (d, J = 6.6 Hz, 1 C); 120.1 (d, J = 6.6 Hz, 1 C); 101.8 (s, 1 O-C-O); 68.3 (d, J = 21.8 Hz, 1 P-O-C_{aliph}); 68.1 (d, J = 18.9 Hz, 1 P-O-C_{aliph}); 64.8 (d, J = 6.0 Hz, 1 C, O-C_{aliph}-C_{quart}); 64.1 (d, J = 5.4 Hz, 1 C, O-C_{aliph}-C_{quart}); 38.4 (t, J = 7.0 Hz, 1 C, quart. C aliph.). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 8.00-7.85 (m, 6 H, arom.); 7.70 (quint, J = 7.88 Hz, 2 H, arom.); 7.52-7.13 (m, 13 H, arom.); 5.20 (s, 1 H, -O-CHPh-O-); 4.31 (m, 2 H, -O-CH₂-); 3.85 (d, J = 6.22 Hz, 2 H, -O-CH₂-); 3.77-3.55 (m, 4 H, -O-CH₂-). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2965 (w, C-H alkyl); 2861 (w, C-H alkyl); 1596 (w); 1582 (w); 1477 (m, P-C_{aryl}); 1449 (w); 1432 (w);

1387 (w); 1272 (s, P=O); 1241 (m); 1203 (m); 1155 (m); 1119 (m); 1105 (m); 1023 (s, P-OC_{alkyl}); 923 (s, P-O-C_{aryl}); 852 (w); 788 (w); 754 (vs, C-H aryl bend.); 716 (w); 698 (w); 602 (w); 526 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₃₆H₃₀O₈P₂]⁺ 652.1416, gefunden 652.1498. EA: Berechnet C₃₆H₃₀O₈P₂: C 66.26, H 4.63%; gefunden: C 65.41, H 4.73%.

5.4.4.3. 6,6'-((2,2-Bis(hydroxymethyl)propan-1,3-diyl)bis(oxy))bis(6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid) (**DOPO-2-Penta, 14**):



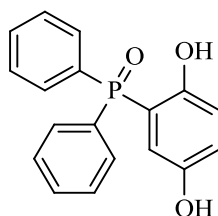
C₂₉H₂₆O₈P₂

M = 564.460 g/mol

In einem 500 ml Einhalskolben mit Destillationsbrücke und starkem Magnetrührer wurden 6.52 g (0.1 mol) DOPO-2-Penta-Benzal in 400 ml Toluol/Wasser 1:1 aufgenommen und mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde 10 h unter kräftigem Rühren bei 110 °C einer Destillation unterzogen und dabei regelmäßig weiteres Toluol/Wasser zum Sumpf gegeben, bis das Destillat keinen Benzaldehyd-Geruch mehr aufwies. Dann wurde das enthaltene Wasser unter Zugabe weiteren Toluens vollständig azeotrop abdestilliert. Nach Erkalten des Sumpfes auf RT wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und an der Luft getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 2.67 g (47.4 %). Smp.: 195-196 °C. ³¹P-NMR (DMSO-d₆, ppm): 10.51 (s). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): 8.20 (q, J = 9.8 Hz, 4 H, arom); 7.83 (t, J = 7.8 Hz, 3 H, arom); 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, arom); 7.58 (m, 2 H, arom); 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 2 H, arom); 7.33 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, arom); 7.22 (d, 7.8 Hz; 2 H, arom); 4.53 (br s, 2 H, OH); 3.81 (d, J = 4.8 Hz, 4 H, CH₂-OH); 3.07 (s, 4 H, CH₂-O-P). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, ppm): 149.8 (d, J = 7.6 Hz, 2 P-O-C_{aryl}); 136.8 (d, J = 6.8 Hz, 2 C_{quart}); 134.6 (s, 2 C); 131.5 (s, 2 C); 130.3 (d, J = 8.5 Hz, 2 C); 129.3 (d, J = 15.2 Hz, 2 C); 126.5 (s, 2 C); 125.7 (s, 2 C); 125.3 (d, J = 11.8 Hz, 2 C); 122.5 (d, J = 11.8 Hz, 2 C_{quart}); 122.1 (d, J = 179.6 Hz, 2 P-C); 120.5 (d, J = 5.8 Hz, 2 C); 65.6 (d, J = 4.9 Hz, 2 P-O-C_{aliph}); 61.8 (s, 1 -CH₂-OH); 59.1 (s, 1 -CH₂-OH); 45.9 (s, 1 C_{quart aliph}). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 2940 (w, C-H alkyl); 2884 (w, C-H alkyl); 1596 (w); 1584 (w); 1482 (m, P-C_{aryl}); 1449 (w);

1433 (m); 1258 (s, P=O); 1246 (s, P=O); 1213 (m); 1157 (m); 1122 (m); 1046 (s, P-OC_{alkyl}); 1034 (s, P-OC_{alkyl}); 1014 (s, P-OC_{alkyl}); 942 (s, P-O-C_{aryl}); 869 (w); 787 (w); 763 (s, C-H aryl bend.); 713 (m); 648 (w); 606 (m); 526 (m). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₂₉H₂₆O₈P₂]⁺ 564.1103, gefunden 564.1056. EA: Berechnet C₂₉H₂₆O₈P₂: C 61.71, H 4.64%; gefunden: C 60.57, H 4.92%.

5.4.4.4. (2,5-Dihydroxyphenyl)diphenylphosphinoxid (**DPhPO-HQ, 15b**):[59]

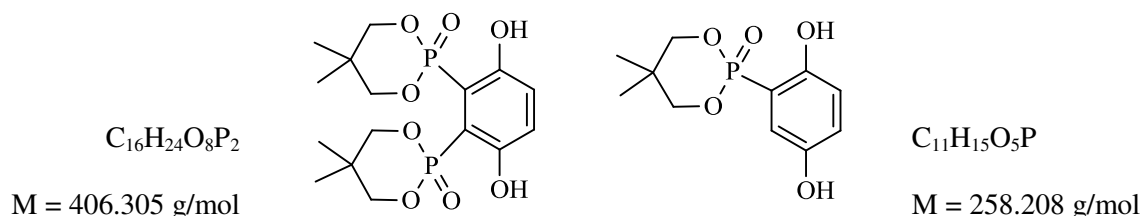


C₁₈H₁₅O₃P

M = 310.284 g/mol

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Argonüberleitung und Innenthermometer wurden 101.10 g (0.50 mol) DPhPO in 300 ml Toluol vorgelegt. Bei 75 °C gab man in kleinen Portionen 54.05 g (0.50 mol) p-Benzochinon zu und erhitzte anschließend 1 h auf 110 °C. Nach Erkalten wurde das Produkt abgesaugt, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 132.94 g (85.6 %). Smp.: 214 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, ppm): 28.30 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆, ppm): 152.5 (d, J = 2.8 Hz, 1 C-OH); 150.2 (d, J = 14.2 Hz, 1 C-OH); 133.5 (d, J = 105.3 Hz, 2 C-P); 132.1 (s, 2 C); 131.7 (d, J = 10.2 Hz, 4 C); 128.7 (d, J = 12.1 Hz, 4 C); 121.8 (s, 1 C); 118.9 (d, J = 8.1 Hz, 1 C); 117.9 (d, J = 8.6 Hz, 1 C); 116.4 (d, J = 102.5 Hz, 1 C-P). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): 9.75 (s, 1 H, -OH); 9.10 (s, 1 H, -OH); 7.70-7.45 (m, 10 H, -P(O)Ph₂); 6.94 (dd, J = 13.92 Hz, J = 2.75 Hz, 1 H, C-H); 6.85 (dd, J = 8.64 Hz, J = 2.63 Hz, 1 H, C-H); 6.70 (dd, J = 8.52 Hz, J = 6.12 Hz, 1 H, C-H). IR (KBr, ν): 3142 (br, O-H); 1606 (w); 1590 (w); 1512 (w); 1486 (w); 1431 (vs, P-Ph); 1359 (w); 1252 (m); 1230 (m); 1206 (m); 1130 (vs, P=O); 1088 (s); 1053 (s); 1027 (w); 998 (w); 875 (w); 826 (m); 752 (m); 734 (s); 716 (m); 691 (s); 584 (w); 569 (m); 534 (m); 520 (s); 489 (w); 450 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₁₈H₁₅O₃P]⁺ 310,0759, gefunden 310.0768. EA: Berechnet C₁₈H₁₅O₃P: C 69.68, H 4.87%; gefunden: C 69.49, H 4.98%.

5.4.4.5. (5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)-benzen-1,4-diol (**DDPO-HQ**, **15c**) und 2,3-Bis(5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)-benzen-1,4-diol (**DDPO-2-HQ**, **16c**): [144,145]¹



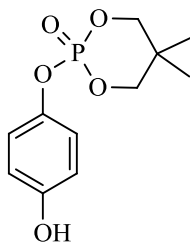
25.02 g (0.167 mol) DDPO wurden in 120 ml Toluol vorgelegt und unter Schutzgas bei 75 °C portionsweise 18.02 g (0.167 mol) p-Benzochinon zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 2 h auf Rückfluss erhitzt, wobei ein hochviskoser Niederschlag entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die obere dünnflüssige Phase abdekantiert und zur Gewinnung von DDPO-HQ aufbewahrt. Der Rückstand wurde in 150 ml 2-Ethoxyethanol aufgenommen und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wurde ein weißer Feststoff (**DDPO-2-HQ**, **16c**) abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 10.23 g (30.2 %). Smp.: 260 °C Zers. ³¹P-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, ppm): 9.69 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆, ppm): 154.4 (t, J = 9.7 Hz, 2 C); 123.6 (t, J = 3.5 Hz, 2 C); 113.3 (dd, J = 174.6 Hz, J = 9.7 Hz, 2 C); 76.9 (s, 4 C); 31.6 (t, J = 2.6 Hz, 2 C); 21.9 (s, 2 C); 20.0 (s, 2 C). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): 9.87 (s, 2 H, arom OH); 7.06 (t, J = 3.75 Hz, 2 H, arom.); 3.70 (dd, J = 22.8 Hz, J = 11.25 Hz, 4 H, -CH₂- ax.), 3.45 (d, J = 11.0 Hz, 4 H, -CH₂- äqu.), 1.16 (s, 6 H, -CH₃ ax.); 0.60 (s, 6 H, -CH₃ äqu.). IR (KBr, ν): 1477 (m, P-C_{aryl}); 1335 (m); 1244 (s, P=O); 1057 (s, P-O alkyl); 1012 (m); 798 (m); 571 (m); 508 (m). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₁₆H₂₄O₈P₂]⁺ 406.0946, gefunden 406.0996. EA: Berechnet C₁₆H₂₄O₈P₂: C 47.30, H 5.95%; gefunden: C 47.06, H 5.96%.

Die obere Phase aus der DDPO-2-HQ-Synthese (Lösung in 2-Ethoxyethanol) wurde zur Trockene eingengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wurde ein weißer Feststoff (**DDPO-1-HQ**, **15c**) abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 12.75 g (35.5 %). Smp.: 185-

¹ Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [144] und [145], jedoch ohne Gegenwart von Essigsäure (siehe hierzu Abschnitt 3.3.2.1.). Für die Synthese im essigsäuren Milieu wurde eine Ausbeute von 6-7% für **16c** und 64-65% für **15c** berichtet. Die analytischen Daten beider Produkte (NMR, MS) stimmen weitgehend mit den Angaben in [145] überein.

189 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 12.66 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 153.2 (s, 1 C); 150.2 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 C); 122.3 (s, 1 C); 118.9 (d, $J = 5.0$ Hz, 1 C); 118.3 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 C); 112.9 (d, $J = 113.9$ Hz, 1 C); 76.6 (s, 1 C); 76.5 (s, 1 C); 32.7 (d, $J = 4.1$ Hz, 1 C); 22.0 (s, 1 C); 21.0 (s, 1 C). ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 9.63 (s, 1 H, arom OH); 9.14 (s, 1 H, arom OH); 6.92 (dd, $J = 15.75$ Hz, $J = 2.25$ Hz, 1 H, arom); 6.85 (dd, $J = 12.00$ Hz, $J = 2.50$ Hz, 1 H, arom); 6.76 (t, $J = 8.00$ Hz, 1 H, arom); 4.04 (t, $J = 10.25$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-$); 3.97 (d, $J = 3.50$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-$); 1.12 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$); 0.90 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$). IR (KBr, ν): 1453 (s, P- C_{aryl}); 1387 (w); 1225 (vs, P=O); 1083 (m); 1059 (s, P-O alkyl); 1008 (m); 833 (m); 778 (m); 531 (w). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P} + \text{H}$] $^+$ 259.0735, gefunden 259.0722. EA: Berechnet $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$: C 51.17, H 5.86%; gefunden: C 50.75, H 5.75.

5.4.4.6. 2-(4-Hydroxyphenoxy)-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid
(DDPO-HQ-um, 17c):

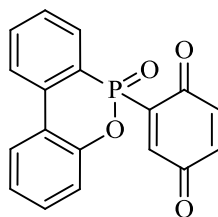


$C_{11}H_{15}O_5P$

$M = 258.208 \text{ g/mol}$

7.50 g (0.05 mol) DDPO und 5.41 g (0.05 mol) p-Benzochinon wurden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetrührer in 60 ml Toluol vorgelegt und mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0 °C gekühlt. Durch Zugabe weniger Tropfen Triethylamin wurde die Reaktion gestartet. Nach Abklingen der Exothermie wurde die Mischung über Nacht bei RT gerührt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt, mit Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Beigefarbener Feststoff. Ausbeute: 11.27 g (87.3 %). Smp.: 166 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, TFA, ppm): - 8.22 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, TFA, ppm): 152.63 (s, 1 C); 145.5 (d, J = 6.7 Hz, 1 C); 121.9 (d, J = 4.4 Hz, 2 C); 117.8 (s, 2 C); 80.6 (d, J = 6.3 Hz, 2 C); 33.2 (d, J = 6.3 Hz, 1 C); 21.0 (s, 1 C); 19.5 (s, 1 C). 1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 9.44 (s, 1 H, Aryl-OH); 7.07 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, arom.); 6.74 (d, J = 8.75 Hz, 2 H, arom.); 4.26 (d, J = 10.5 Hz, 2 H, -CH $_2$ -); 4.02 (dd, J = 22.5 Hz, J = 11.0 Hz, 2 H, -CH $_2$ -); 1.17 (s, 3 H, -CH $_3$ ax.); 0.84 (s, 3 H, -CH $_3$ äqu.). IR (KBr, ν): 2980 (w, C-H alkyl); 2940 (w, C-H alkyl); 2891 (w, C-H alkyl); 1875 (w); 1599 (w); 1509 (m); 1469 (m); 1443 (m); 1376 (m); 1354 (m); 1340 (m); 1299 (s, P=O); 1272 (s); 1216 (m); 1195 (s); 1096 (w); 1064 (s, P-OC $_{alkyl}$); 1012 (s, P-OC $_{alkyl}$); 980 (m); 916 (w); 857 (m); 836 (m); 793 (m); 717 (w); 700 (w); 662 (w); 624 (w); 554 (w); 510 (w); 494 (m). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}C_{11}H_{15}O_5P$] $^+$ 620.1130, gefunden 258.0706. EA: Berechnet $C_{11}H_{15}O_5P$: C 51.17, H 5.86%; gefunden: C 51.86, H 6.14%.

5.4.4.7. 2-(6-Oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)-cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**DOPO-BQ, 19a**):

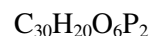
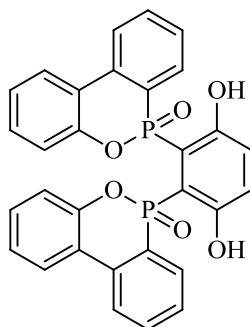


$C_{18}H_{11}O_4P$

$M = 322.251 \text{ g/mol}$

9.73 g (30 mmol) DOPO-HQ wurden in 200 ml Aceton suspendiert, mit 25 g (288 mmol) aktiviertem Braunstein versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Mischung wurde mehrmals filtriert und der Filterkuchen dabei gründlich mit Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit 10 g Aktivkohle versetzt und 1 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach erneutem Filtrieren wurde der Mischung unter kräftigem Rühren das dreifache Volumen an Diethylether zugefügt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet. Intensiv orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 6.65 g (68.8%) Smp.: 195 °C Zers. ^{31}P -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 16.77 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 186.3 (d, $J = 15.9 \text{ Hz}$, 1 C); 185.8 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 C), 149.0 (d, $J = 13.7 \text{ Hz}$, 1C); 144.6 (d, $J = 3.3 \text{ Hz}$, 1 C); 137.7 (s, 1 C); 137.3 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1 C); 135.9 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1 C); 135.4 (d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 1 C); 134.5 (s, 1 C); 131.5 (d, $J = 13.8 \text{ Hz}$, 1 C); 129.1 (d, $J = 14.5 \text{ Hz}$, 1 C); 126.0 (s, 1 C); 125.3 (s, 1 C); 124.4 (d, $J = 10.1 \text{ Hz}$, 1 C), 124.3 (d, $J = 168.4 \text{ Hz}$, 1 C); 123.1 (d, $J = 132.1 \text{ Hz}$, 1 C); 121.3 (d, $J = 11.5 \text{ Hz}$, 1 C); 120.1 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 1 C). 1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 8.27 (m, 2 H, arom.); 8.95-7.78 (m, 2H, arom.); 7.58 (m, 1 H, arom.); 7.47 (m, 1 H, arom.); 7.32 (m, 2 H arom. + 1 H Chinon); 6.87 (d, $J = 40 \text{ Hz}$, 2 H, Chinon). IR (KBr, ν): 3052 (w, C-H aryl); 1664 (s, C=O); 1539 (w, C=C); 1749 (m, P-C_{aryl}); 1325 (m); 1280 (w); 1232 (s, P=O); 1122 (m); 1100 (m); 926 (s, P-O-C_{aryl}); 826 (m); 753 (C-H arom bend.). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}C_{18}H_{11}O_4P$] $^+$ 322.0395, gefunden 322.0466. EA: Berechnet $C_{18}H_{11}O_4P$: C 67.09, H 3.44%; gefunden C 66.65, H 3.51%.

5.4.4.8. 3-Bis(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)-benzene-1,4-diol
(DOPO-2-HQ, 16a):



$$M = 583.424 \text{ g/mol}$$

966 mg (3 mmol) DOPO-BQ und 649 mg (3 mmol) DOPO wurden in einem ausgeheizten Kolben in 25 ml getrocknetem Toluol aufgenommen und 3 h unter Schutzgas und Rückfluss erhitzt, bis die anfangs intensiv orange Färbung der Mischung vollständig verblasste. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Toluol gewaschen und zwei Tage bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1380 mg (85.7%). Weißer Feststoff. Smp.: 240-242 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 34.66 (s, isomer I); 33.51 (s, isomer II) im Verhältnis 1:1.5. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 12.26 (s, 2 H, aryl-OH); 7.85-6.75 (m, 16 H, arom); 6.67 (s, 1.20 H, C-H Chinon Isomer b); 5.93 (s, 0.80 H, C-H Chinon Isomer a). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 1582 (w, C=C); 1475 (m, P-C_{aryl}); 1446 (s, P-C_{aryl}); 1271 (m, P=O); 1190 (s, P-O aryl); 947 (s, P-O-C_{aryl}); 751 (s, C-H arom bend.); 634 (m). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2$]⁺ 538.0735, gefunden 538.0787. Die Isomere wurden durch Säulenchromatografie über Silicagel mit Dichlormethan getrennt (Isomer I: R_f = 0.36; Isomer II: R_f = 0.29).¹

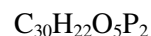
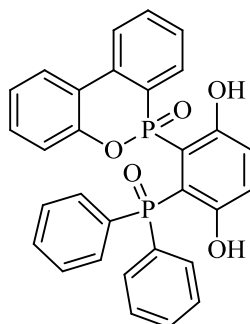
Isomer I: Farblose Kristalle. Smp.: 277-279 °C ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 34.66 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , ppm): 161.6 (t, J = 10.0 Hz, 2 C); 146.5 (t, J = 4.2 Hz, 2 C); 133.65 (d, J = 2.6 Hz, 2 C); 132.5 (s, 2 C); 129.7 (t, J = 5.2 Hz, 2 C); 129.3 (s, 2 C); 129.2 (t, J = 7.0 Hz, 2 C); 128.6 (t, J = 5.1 Hz, 2 C); 126.7 (d, J = 137.6 Hz, 2 C); 124.8 (s, 2 C); 124.0 (t, J = 5.0 Hz, 2 C); 124.0 (s, 2 C); 121.6 (t, J = 6.4 Hz, 2 C); 120.5 (t, J = 3.1 Hz, 2 C); 102.6 (dd, J = 142.5 Hz, J = 9.3 Hz, 2 C). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 12.23 (s, 2 H, aryl-OH); 7.73 (m, 4 H, arom.); 7.52 (m, 3 H, arom.); 7.45 (m, 5 H, arom.); 6.94 (m, 4 H, arom.); 5.93 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, C-H Chinon). IR (KBr, ν): 3062 (w, C-H aryl); 1583 (w, C=C); 1477 (m, P-C_{aryl}), 1445 (s, P-C_{aryl}); 1269 (m, P=O); 1190 (s, P-O aryl); 942 (s,

¹ Die säulenchromatografische Trennung der Isomere wurde von Dr. Yana Bykov vorgenommen.

P-O-C_{aryl}); 748 (s, C-H arom. bend.); 636 (m). EA: Berechnet C₃₀H₂₀O₆P₂: C 66.92, H 3.74%; gefunden: C 66.77, H 3.72.

Isomer **II**: Farblose Krsitalle. Smp.: 272-275 °C ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 33.51 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 161.7 (t, J = 9.7 Hz, 2 C); 147.9 (t, J = 4.2 Hz, 2 C); 133.8 (d, J = 2.5 Hz, 2 C); 132.3 (s, 2 C); 130.2 (s, 2 C); 129.6 (t, J = 5.2 Hz); 128.9 (t, J = 6.9 Hz, 2 C); 127.8 (t, J = 7.8 Hz, 2 C); 124.5 (s, 2 C); 124.3 (s, 2 C); 123.7 (d, J = 135.0 Hz, 2 C); 123.2 (t, J = 5.1 Hz, 2 C); 121.3 (t, J = 6.1 Hz, 2 C); 120.8 (t, J = 3.2 Hz, 2 C); 103.3 (dd, J = 142.5 Hz, J = 9.1 Hz, 2 C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 12.25 (s, 2 H, aryl-OH); 7.48 (m, 2 H, arom.); 7.42, 2 H, arom.); 7.32 (m, 4 H, arom.); 7.12 (m, 4 H, arom.); 6.90 (m, 4 H, arom.); 6.64 (d, J = 7.5 Hz, 2 H, C-H Chinon). IR (KBr, ν): 3062 (w, C-H aryl); 1582 (w, C=C); 1475 (m, P-C_{aryl}); 1444 (s, P-C_{aryl}); 1271 (s, P=O); 1190 (s, P-O aryl); 948 (s, P-O-C_{aryl}); 751 (s, C-H arom bend.); 633 (m). EA: Berechnet C₃₀H₂₀O₆P₂: C 66.92, H 3.74%; gefunden: C 67.04, H 3.78%.

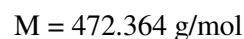
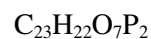
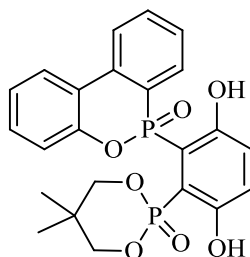
5.4.4.9. 2-(6-Oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)-3-(diphenylphosphoryl)-benzen-1,4-diol (**DOPO-HQ-DPhPO, 20**):



$$M = 524.440 \text{ g/mol}$$

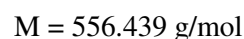
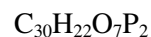
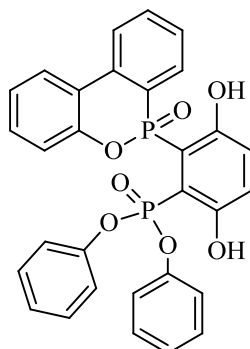
1.61 g (5 mmol) DOPO-BQ und 1.01 g (5 mmol) DPhPO wurden in der für DOPO-2-HQ beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 1.72 g (65.8%). Smp.: 228-230 °C ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 47.52 (s); 32.17 (s). ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 162.6 (d, J = 13.8 Hz, 2 C); 145.8 (d, J = 6.3 Hz, 1 C); 133.1 (d, J = 3.7 Hz, 1 C); 132.9 (d, J = 7.5 Hz, 4 C); 132.3 (s, 2 C), 131.7 (d, J = 113.6 Hz, 2 C-P); 131.1 (s, 1 C); 130.2 (s, 1 C); 129.9 (d, J = 10.8 Hz, 1 C); 128.4-128.1 (m, 5 C); 127.5 (d, J = 12.8 Hz, 1 C); 127.1 (d, J = 12.8 Hz); 125.4 (d, J = 134.3 Hz, 1 C-P); 125.1 (s, 1 C); 124.3 (s, 1 C); 124.1 (d, J = 9.6, 1 C); 122.5 (d, J = 12.1 Hz, 1 C); 120.2 (d, J = 5.8 Hz, 1 C); 110.2 ppm (d, J = 322.6 Hz, 2 C). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 13.02 (s, 1 H, -OH); 11.18 (s, 1 H, -OH); 7.92 (dd, J = 3.1 Hz, J = 1.8 Hz, 2 H arom.); 7.72 (d, J = 1.8 Hz, 1 H, arom.); 7.63 (m, 3 H, arom.); 7.47 (m, 2 H, arom.); 7.34 (m, 3 H, arom.); 7.27 (s, 1 H arom.); 7.14 (t, J = 0.9 Hz, 2 C, arom.); 6.92 (m, 3 H, arom.); 6.50 (s, 2 H, arom.); 5.86 (s, 1 H, arom.). IR (KBr, ν): 3052 (w, C-H aryl); 1463 (s, P-C_{aryl}); 1354 (m); 1277 (m, P=O); 1205 (s, P-O aryl); 1118 (s, P=O); 948 (s, P-O-C_{aryl}); 750 (s, C-H arom. bend.); 627 (m). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{P}_2$]⁺ 524.0943, gefunden 524.0989. EA: Berechnet $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{P}_2$: C 68.71, H 4.23%; gefunden: 68.59, H 4.27%.

5.4.4.10. 2-(6-Oxido-6H-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)-3-(5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)-benzen-1,4-diol (**DOPO-HQ-DDPO, 21**):



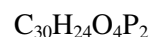
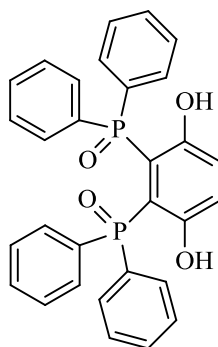
1.61 g (5 mmol) DOPO-BQ und 826 mg (5.5 mmol) DDPO wurden in der für DOPO-2-HQ beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 1.30 g (55.1 %). Smp.: 133-134 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 33.36 + 33.27 (ps-d (Isomere), 1 P); 15.11 (s, 1 P). ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 161.1 (s, 1 C); 154.7 (d, $J = 23.9$ Hz, 1 C); 149.0 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 C); 134.8 (s, 1 C); 132.8 (s, 1 C); 130.4 (s, 1 C); 129.7 (d, $J = 13.3$ Hz, 1 C); 128.1 (d, $J = 14.0$ Hz, 1 C); 127.6 (d, $J = 12.1$ Hz, 1 C); 125.8 (d, $J = 153.2$ Hz, 1 C-P); 124.7 (s, 1 C); 124.6 (1 C); 123.0 (s, 1 C); 122.9 (s, 1 C); 121.5 (d, $J = 12.1$ Hz, 1 C); 120.8 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 C); 114.0 (d, $J = 193$ Hz, 2 C); 75.6 (s, 1 C); 75.2 (s, 1 C); 32.4 (s, 1 C); 21.8 (s, 1 C); 21.3 (s, 1 C). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 12.13 (s, 1 H, -OH); 8.61 (s, 1 H, -OH); 8.09 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H, arom.); 7.68 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H, arom.); 7.57 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 C, arom.); 7.43 (m, 2 H, arom.); 7.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, arom.); 7.18 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 H, C-H Chinon); 3.81 (d, $J = 39.0$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-$); 3.40 (d, $J = 38.8$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-$); 0.87 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$); 0.78 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$). IR (KBr, ν): 3064 (w, C-H aryl); 1559 (w, C=C); 1465 (s, P-C_{aryl}); 1359 (m); 1276 (vs, P=O); 1223 (vs, P=O); 1195 (vs, P-O aryl); 1071 (vs, P-O alkyl); 943 (P-O-C_{aryl}); 747 (s, C-H arom. bend.); 627 (s). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{P}_2$]⁺ 472.0841, gefunden 472.0846. EA: Berechnet $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{P}_2$: C 58.48, H 4.69%; gefunden: C 58.41, H 4.63%.

5.4.4.11. 2-(6-Oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)-3-(diphenylphosphonyl)-benzen-1,4-diol (**DOPO-HQ-(PhO)₂PO, 22**):



966 mg (3 mmol) DOPO-BQ und 703 mg (3 mmol, 574 μl) Diphenylphosphit wurden in 25 ml getrocknetem Toluol in einem ausgeheizten Kolben mit Rückflusskühler und Schutzgasüberleitung 3 h zum Sieden erhitzt. Die entstandene Suspension wurde noch heiß rasch filtriert und das Filtrat über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Das als farblose Kristalle ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 834 mg (50.0%). Smp.: 181 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, DMSO d_6 , ppm): 32.45 (s, 1 P); 10.25 + 10.14 (ps-d (Isomere), 1 P). ^{13}C -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 159.5 (1 C); 159.1 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 C); 156.8 (d, $J = 14.2$ Hz, 1 C); 150.3 (dd, $J = 18.1$ Hz, $J = 6.2$ Hz, 2 C); 134.9 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 C), 132.9 (s, 1 C); 130.9 (s, 1 C); 130.2 (d, $J = 2.6$ Hz, 4 C); 128.8 (d, $J = 14.1$ Hz, 1 C); 127.8 (d, $J = 12.4$ Hz, 1 C); 127.5 (d, $J = 13.1$ Hz, 1 C); 125.8 (s, 1 C); 125.7 (d, $J = 135$ Hz, 1 C-P); 125,6 (s, 2 C); 124.8 (s, 1 C); 123.9 (d, $J = 9.8$ Hz, 2 C); 121.8 (d, $J = 12.5$ Hz, 1 C); 120.9 (s, 4 C); 120.5 (d, $J = 6.7$ Hz, 1 C); 110.4 (dd, $J = 187.0$ Hz, $J = 9.2$ Hz, 2 C), ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 12.04 (s, 1 H, -OH); 10.88 (s, 1 H, -OH); 8.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, arom.); 7.66 (t, $J = 6.3$ Hz, 1 H, arom.); 7.50-7.05 (13 H, arom.); 6.98 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, arom.); 6.78 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, arom.). IR (KBr, ν): 3052 (w, C-H aryl); 1590 (w, C=C); 1490 (m, P-C_{aryl}); 1447 (s, P-C_{aryl}); 1271 (m, P=O); 1201 (s, P-O aryl); 1180 (s, P=O); 965 (s, P-O-C_{aryl}); 953 (s, P-O-C_{aryl}); 761 (s, C-H arom. bend.); 633 (m). HRMS (EI): Berechnet $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{P}_2]^+$ 556.0841, gefunden 556.0896. EA: Berechnet $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{P}_2$: C 64.75, H 3.99%; gefunden: C 64.75, H 4.09%.

5.4.4.12. (3,6-Dihydroxy-1,2-phenylen)bis(diphenylphosphinoxid) (**DPhPO-2-HQ, 16b**):¹

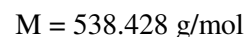
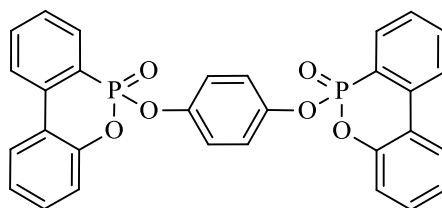


$$M = 510.457 \text{ g/mol}$$

6.21 g (20 mmol) DPhPO-HQ und 25 g aktivierter Braunstein wurden in 75 ml 1,4-Dioxan suspendiert und 1 h bei RT kräftig gerührt. Die Mischung wurde filtriert, der Rückstand dabei mehrmals gründlich mit 1,4-Dioxan gewaschen und die vereinigten Filtrate zur Abtrennung von Braunsteinrückständen erneut durch feinporiges Papier filtriert. Die Lösung wurde mit 4.04 g (20 mmol) DPhPO versetzt und unter Schutzgas 2 h auf 80 °C erwärmt, bis sich die anfangs tiefrotbraune Mischung weitgehend entfärbt hatte. Nach Erkalten auf RT wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit 1,4-Dioxan gewaschen und an der Luft getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 8.48 g (83.1%). Smp.: 217-218 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, TFA-d, ppm): 56.28 (s). ¹³C-NMR (63 MHz, TFA-d, ppm): 155.9 (d, J = 16.8 Hz, 2 C-OH); 135.1 (s, 4 C_{Ph}); 132.8 (d, J = 11.9 Hz, 8 C_{Ph}); 129.6 (d, J = 14.2 Hz, 8 C_{Ph}); 126.7 (d, J = 5.9, 2 C-H); 126.2 (d, J = 114.9 Hz, 4 P-C_{Ph}); 115.6 (dd, J = 104.9 Hz, J = 5.4 Hz, 2 P-C). ¹H-NMR (250 MHz, TFA-d, ppm): 8.94-8.78 (m, 12 H, arom.); 8.72-8.62 (m, 8 H, arom.); 8.34 (t, J = 3.11 Hz, 2 H, C-H Chinon). IR (KBr, ν): 3058 (C-H aryl.); 1573 (w); 1461 (s); 1437 (s, P-Ph); 1267 (s); 1207 (w); 1151 (vs, P=O); 1120 (m); 1087 (m); 1062 (m); 932 (w); 833 (w); 731 (m); 702 (m); 689 (s); 588 (s); 573 (m); 548 (w); 527 (s); 503 (w). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₃₀H₂₄O₄P₂]⁺ 510.1150, gefunden 510.1157. EA: Berechnet C₃₀H₂₄O₄P₂: C 70.59, H 4.74%; gefunden: C 70.20, H 4.86%.

¹ Eine vergleichbare Synthese von **16b** mittels Silberoxid als Oxidationsmittel wurde bereits beschrieben,[149] konnte jedoch nicht reproduziert werden.

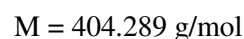
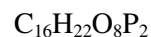
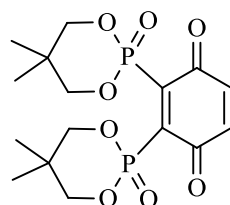
5.4.4.13. 6,6'-(1,4-Phenylenebis(oxy))bis(6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid) (**23**):¹



11.01 g (0.1 mol) p-Hydrochinon wurden in 100 ml Dichlormethan suspendiert und mit 22.26 g (0.22 mol, 30.5 ml) Triethylamin sowie 33.84 g (0.22 mol, 21.4 ml) Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Bei 0-5 °C wurde unter Schutzgas eine Lösung von 45.40 g (0.21 mol) DOPO in 200 ml Dichlormethan zugetropft. Die Mischung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend dreimal mit wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Das Produkt wurde über Nacht bei 90 °C im Vakuum getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 48.56 g (90.2%) Smp.: 205-207 °C. ³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): 7.32 ppm (s). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 149.6 (d, J = 8.7 Hz, 2 C-OP); 146.6 (dd, J = 8.7 Hz, J = 1.6 Hz, 2 C-OP); 136.9 (d, J = 7.3 Hz, 2 C_{quart}); 134.0 (s, 2 C); 130.6 (s, 2 C); 130.5 (d, J = 9.6 Hz, C); 128.2 (d, J = 15.9 Hz, 2 C); 125.2 (s, 2 C); 125.0 (s, 2 C); 124.1 (d, J = 12.6 Hz, 2 C); 122.2 (d, J = 12.3 Hz, 2 C); 121.7 (d, J = 3.9 Hz, 4 C Chinon); 120.9 (d, J = 182.2 Hz, 2 P-C); 119.7 (d, J = 7.2 Hz, 2 C). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.96 (q, J = 6.25 Hz, 6 H, arom.), 7.74 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, arom.), 7.50 (m, 2 H, arom.), 7.39 (t, J = 7.75 Hz, 2 H, arom.), 7.29 (t, J = 7.50 Hz, 2 H, arom.), 7.18 (d, J = 8.00 Hz, 2 H, arom.), 6.93 (s, 4 H, Chinon). IR (KBr, ν): 3065 (w, C-H aryl); 1594 (w, C=C aryl); 1490 (s, P-C_{aryl}); 1475 (m); 1447 (w); 1431 (w); 1290 (s, P-OC_{aryl}); 1275 (s, P=O); 1242 (w); 1207 (w); 1175 (vs, PO-C_{aryl}); 1118 (s); 920 (vs, P-O-C_{aryl}); 873 (vs, P-O-C_{chinon}); 853 (m); 753 (vs, C-H aryl bend.); 714 (m); 601 (m); 558 (s); 490 (m). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₃₀H₂₀O₆P₂]⁺ 538.0735, gefunden 538.0727. EA: Berechnet C₃₀H₂₀O₆P₂: C 66.92, H 3.74%; gefunden: C 67.26, H 3.87%.

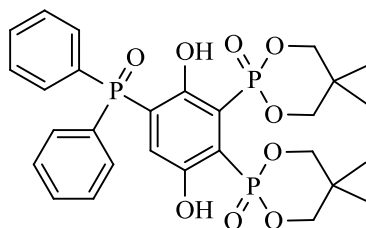
¹ In [110] wird die Synthese von **23** aus p-Hydrochinon und DOP-Cl (und Oxidation mittels Ozon) beschrieben. Die Patentschrift enthält jedoch keine analytischen Vergleichsdaten zu **23**.

5.4.4.14. 2,3-Bis(5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)cyclohexa-2,5-dien-1,4-dion (**DDPO-2-BQ, 24c**):



4.06 g (10 mmol) DDPO-2-HQ und 32 g aktivierter Braunstein wurden in 75 ml Aceton suspendiert und 1 h bei RT kräftig gerührt. Die Mischung wurde filtriert, der Rückstand dabei mehrmals gründlich mit Aceton gewaschen und die vereinigten Filtrate zur Abtrennung von Braunsteinrückständen erneut durch feinporiges Papier filtriert. Die intensiv orangefarbene Lösung wurde zur Trockene eingeeengt und der erhaltene Feststoff über Nacht bei 0.2 mbar und 50 °C getrocknet. Intensiv orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 2.26 g (55.9%). Smp.: Zers. > 190 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): -1.71 (s). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , ppm): 184.3 (t, $J = 11.6$ Hz, 2 C=O); 144.2 (d, $J = 167.8$ Hz, 2 C-P); 136.8 (t, $J = 4.5$ Hz, 2 -CH=CH-); 78.1 (t, $J = 3.8$ Hz, 4 -O-CH₂-); 32.0 (t, $J = 3.4$ Hz, 2 C_{quart}); 21.7 (s, 2 -CH₃ ax.); 20.3 (s, 2 -CH₃ äqu.). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.92 (t, $J = 3.11$ Hz, 2 H, -HC=CH-); 4.05-3.96 (m, 8 H, -CH₂-O-); 1.31 (s, 6 H, -CH₃ ax.); 0.83 (s, 6 H, -CH₃ äqu.). IR (KBr, ν): 2974 (w, C-H alkyl); 2883 (w, C-H alkyl); 1657 (s, C=O); 1479 (m, P-C); 1290 (vs, P=O); 1060 (vs, P-OC_{alkyl}); 1007 (s, P-OC_{alkyl}); 986 (m); 864 (m); 778 (m); 488 (s). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{P}_2$]⁺ 404.0790, gefunden 404.0869. EA: Berechnet C₁₆H₂₂O₈P₂: C 47.53, H 5.48%; gefunden: C 47.59, H 5.68%.

5.4.4.15. 2,2'-(4-(Diphenylphosphoryl)-3,6-dihydroxy-1,2-phenylen)bis(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid) (**DDPO-2-HQ-DPhPO, 25**):



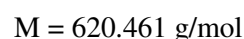
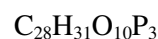
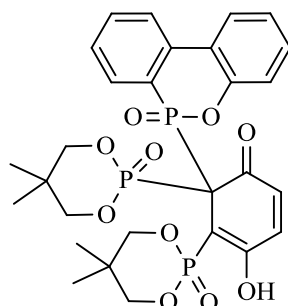
$C_{28}H_{33}O_9P_3$

$M = 606.478 \text{ g/mol}$

404 mg (1.0 mmol) DDPO-2-BQ und 202 mg (1.0 mmol) DPhPO wurden in einem ausgeheiztem Kolben in 20 ml trockenem Toluol aufgenommen und unter Schutzgas und Rückfluss 2 h auf 110 °C erhitzt, bis sich die anfangs orange Mischung weitgehend entfärbt hatte. Nach Erkalten wurde die Mischung für 30 min in ein Eisbad gestellt, wobei das Produkt ausfiel. Dieses wurde rasch abgesaugt, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 410 mg (67.6%). Smp.: 178 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 37.46 (s, 1 P); 9.82 + 9.66 (ps-d (Isomere), 1 P); 7.67 + 7.59 (ps-d (Isomere), 1 P). ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 158.3 (d, $J = 17.2 \text{ Hz}$, 1 $\text{C}_{\text{arom-OH}}$); 154.6 (td, $J_t = 15.8 \text{ Hz}$, $J_d = 4.8 \text{ Hz}$, 1 $\text{C}_{\text{arom-OH}}$); 133.2 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 2 C_{Ph}); 132.3 (d, $J = 10.7 \text{ Hz}$, 4 C_{Ph}); 130.1 (d, $J = 107.5 \text{ Hz}$, 2 $\text{C}_{\text{Ph-P}}$); 129.1 (d, $J = 12.8 \text{ Hz}$, 4 C_{Ph}); 128.4 (t, $J = 10.2 \text{ Hz}$, 1 C); 122.0 (dd, $J = 99.8 \text{ Hz}$, $J = 9.6 \text{ Hz}$, 1 C-P); 119.2 (dd, $J = 182.9 \text{ Hz}$, $J = 10.8 \text{ Hz}$, 1 C-P); 116.6 (td, $J = 178.6 \text{ Hz}$, $J = 9.2 \text{ Hz}$, 1 C-P); 79.1 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 78.5 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2 $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 33.0 (d, 10.0 Hz, 1 C_{quart}); 32.7 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 C_{quart}); 23.3 (s, 1 $-\text{CH}_3$); 23.1 (s, 1 $-\text{CH}_3$); 21.3 (s, 1 $-\text{CH}_3$); 21.2 (s, 1 $-\text{CH}_3$). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 11.48 (s, 1 H, $-\text{OH}$); 10.43 (s, 1 H, $-\text{OH}$); 7.71 (dd, $J = 12.7 \text{ Hz}$, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 4 H, arom.); 7.61 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, arom.); 7.53 (dd, $J = 7.2 \text{ Hz}$, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 4 H, arom.); 7.19 (m, 1 H, C-H Chinon); 4.34 (dd, $J = 41.3 \text{ Hz}$, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 4 H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 4.00 (dd, $J = 10.5 \text{ Hz}$, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 3.92 (t, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2 H $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 1.44 (s, 3 H, $-\text{CH}_3 \text{ ax.}$); 1.40 (s, 3 H, $-\text{CH}_3 \text{ ax.}$); 0.82 (s, 6 H, $-\text{CH}_3 \text{ äqu.}$). IR (KBr, ν): 3061 (w, C-H aryl); 2965 (w, C-H alkyl); 2884 (w, C-H alkyl); 1580 (w); 1474 (w); 1439 (m; P-Ph); 1359 (m); 1284 (s, P=O); 1234 (s, P=O); 1208 (m); 1148 (m); 1122 (m); 1061 (vs, P-OC_{alkyl}); 1009 (s, P-OC_{alkyl}); 943 (w); 812 (s); 793 (m); 753 (w); 728 (w); 697 (m); 651 (m); 582 (s); 564 (m); 507 (s); 474 (w). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_9\text{P}_3$] $^+$ 606.1337, gefunden 606.1343. EA: Berechnet $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_9\text{P}_3$: C 55.45, H 5.48%; gefunden: C 55.45, H 5.85%.

5.4.4.16. 5,6-Bis(5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphan-2-yl)-4-hydroxy-6-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)cyclohexa-2,4-dienon

(DDPO-2-HQ-DOPO, 26):

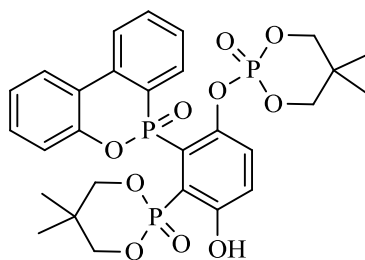


404 mg (1.0 mmol) DDPO-2-BQ und 216 mg (1.0 mmol) DOPO wurden in einem ausgeheiztem Kolben in 20 ml trockenem Toluol aufgenommen und unter Schutzgas und Rückfluss 1.5 h (nicht länger) auf 110 °C erhitzt, bis sich die anfangs orange Mischung weitgehend entfärbt hatte. Nach Erkalten wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. Blassgelber Feststoff. Ausbeute: 403 mg (65.0%). Smp.: 197 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 32.41 + 32.35 (ps-d (Isomere), 1 P); 13.10 (s, 1 P), 1.70 + 1.64 + 1.59 (ps-t (Isomere), 1 P). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , ppm): 188.1 (m, 1 C=O); 161.9 (m, 1 C-OH); 147.1 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1 C); 140.4 (dt, $J_d = 18.3 \text{ Hz}$; $J_t = 3.0 \text{ Hz}$, 1 C); 135.9 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 1 C_{quart}); 133.8 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1 C); 132.9 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1 C); 130.8 (s, 1 C); 130.0 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1 C); 128.5 (d, $J = 50.9 \text{ Hz}$, 1 C-P); 128.4 (d, $J = 14.3 \text{ Hz}$, 1 C); 125.5 (s, 1 C); 125.2 (s, 1 C); 124.8 (d, $J = 42.6 \text{ Hz}$, 1 C-P); 123.8 (d, $J = 12.1 \text{ Hz}$, 1 C_{quart}); 123.5 (d, $J = 11.0 \text{ Hz}$, 1 C); 122.5 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 1 C); 97.7 (dt, $J_d = 200.4 \text{ Hz}$, $J_t = 7.8 \text{ Hz}$, 1 P-C-P); 80.2 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 1 - CH_2 -); 79.9 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 - CH_2 -); 79.5 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 - CH_2 -); 79.1 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1 - CH_2 -); 33.3 (d, $J = 13.3 \text{ Hz}$, 1 C_{quart}); 32.9 (d, $J = 11.6 \text{ Hz}$, 1 C_{quart}); 23.8 (s, 1 - CH_3); 22.7 (s, 1 - CH_3); 21.2 (s, 1 - CH_3); 20.4 (s, 1 - CH_3). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 12.94 (s, 1 H, -OH); 8.16 (dd, $J = 13.40 \text{ Hz}$, $J = 7.48 \text{ Hz}$, 1 H, arom.); 7.72 (s, 2 H, arom.); 7.59 (d, $J = 7.15 \text{ Hz}$, 2 H, arom.); 7.29 (s, 1 H, arom.); 7.26 (t, $J = 16.20 \text{ Hz}$, 2 H, arom.); 7.17 (m, 1 H, arom.); 6.39 (m, 1 H, -CH-); 5.50 (d, $J = 9.69$, 1 H, -CH=CH-); 5.33 (d, $J = 9.83$, 1 H, -CH=CH-); 5.02 (d, $J = 6.52 \text{ Hz}$, 1 H, - CH_2 -O-); 4.45 (d, $J = 9.32 \text{ Hz}$, - CH_2 -O-); 4.10 (t, $J = 14.80 \text{ Hz}$, 2 H, - CH_2 -O-); 3.99 (t, $J = 11.36 \text{ Hz}$, 2 H, - CH_2 -O-); 3.78 (t, 1 H, - CH_2 -O-); 3.59 (d, $J = 9.37 \text{ Hz}$, 1 H, - CH_2 -O-); 1.56 (s, 3 H, - CH_3 ax.); 1.35 (s, 3 H, - CH_3 ax.); 0.92 (s, 3 H, - CH_3 äqu.); 0.74 (s, 3 H, - CH_3 äqu.). IR (KBr, ν): 3070 (w, C-H aryl); 2960 (w, C-H alkyl); 2932 (w,

C-H alkyl); 1658 (m); 1638 (m); 1546 (m); 1475 (m); 1430 (m); 1283 (s, P=O); 1238 (m, P=O); 1199 (w); 1147 (m, P-OC_{aryl}); 1116 (w); 1071 (s, P-OC_{alkyl}); 1065 (s, P-OC_{alkyl}); 1032 (w); 1013 (m); 989 (w); 939 (w); 909 (m); 887 (w); 852 (m); 790 (w); 768 (m); 625 (m); 529 (m); 511 (m); 497 (m). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₂₈H₃₁O₁₀P₃]⁺ 620.1130, gefunden 620.1190. EA: Berechnet C₂₈H₃₁O₁₀P₃: C 54.20, H 5.04%; gefunden: C 53.97, H 5.03%.

5.4.4.17. 2,2'-(3-Hydroxy-6-((6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)oxy)-1,2-phenylen)bis(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid)

(DDPO-2-HQ-DOPO-um, 27):



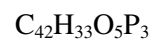
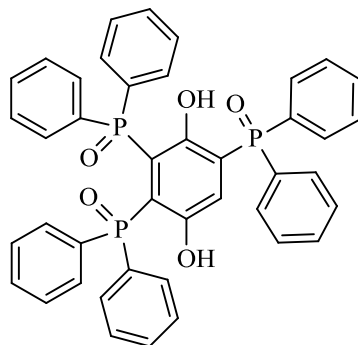
C₂₈H₃₁O₁₀P₃

M = 620.461 g/mol

808 mg (2.0 mmol) DDPO-2-BQ und 432 mg (2.0 mmol) DOPO wurden in einem gut ausgeheiztem Kolben in 30 ml trockenem Toluol aufgenommen und unter Schutzgas und Rückfluss 4 h auf 110 °C erhitzt. Nach Erkalten wurde die Mischung für 30 min in ein Eisbad gestellt. Das ausgeschiedene Produkt wurde rasch abgesaugt, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und über Nacht bei 100 °C und 0.2 mbar getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute: 731 mg (59.0%). Smp.: Zers. ab 212 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): 19.21 + 19.07 (ps-d (Isomere), 1 P); 14.04 + 13.90 (ps-d (Isomere), 1 P); -14.95 (s, 1 P). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm): 162.0 (dd, J = 14.6 Hz, J = 7.2 Hz, 1 C); 149.2 (d, J = 8.2 Hz, 1 C); 147.0 (dd, J = 18.7 Hz, J = 5.3 Hz, 1 C); 134.5 (d, J = 5.6 Hz, 1 C); 132.8 (d, J = 2.6 Hz, 1 C); 130.4 (s, 1 C); 129.5 (d, J = 13.7 Hz, 1 C); 128.6 (d, J = 15.3 Hz, 1 C); 127.2 (d, J = 15.7 Hz, 1 C); 125.9 (d, J = 134.0 Hz, 1 C-P); 125.8 (d, J = 8.8 Hz, 1 C); 124.7 (s, 1 C); 124.4 (s, 1 C); 123.2 (d, J = 10.1 Hz, 1 C); 121.2 (d, J = 12.1 Hz, 1 C); 120.7 (d, J = 6.7 Hz, 1 C); 117.7 (dm, J_d = 183.0 Hz, 1 C-P); 113.9 (dd, J = 195.9 Hz, J = 9.5 Hz, 1 C-P); 79.8 (d, J = 7.5 Hz, 1 C); 79.2 (d, J = 7.7 Hz, 1 C); 77.9 (d, J = 7.2 Hz, 2 C); 33.2 (d, J = 15.5 Hz, 1 C); 31.4 (d, J = 6.1 Hz, 1 C); 24.4 (s, 1 C); 22.1 (s, 1 C); 21.2 (s, 1 C); 19.5 (s, 1 C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm): 12.66 (s, 1 H, -OH); 8.09 (t, J = 7.10 Hz, 2 H, arom.); 7.72 (m, 2 H, arom.);

7.48 (m, 2 H, arom.); 7.39 (d, J = 6.97 Hz, 1 H, arom.); 7.30 (d, J = 8.74 Hz, 2 H, arom.); 7.22 (m, 1 H, arom.); 4.96 (dd, J = 9.42 Hz, J = 3.94, 1 H, -CH₂-); 4.79 (dd, J = 9.33 Hz, J = 4.35 Hz, 1 H, -CH₂-); 4.01 (dq, J_q = 12.31 Hz, J_d = 2.4 Hz, 2 H, -CH₂-); 3.56 (m, 2 H, -CH₂-); (dd, J = 24.3 Hz, J = 10.9 Hz, 1 H, -CH₂-); 3.13 (d, J = 11.0 Hz, 1 H, -CH₂-); 1.64 (s, 3 H, -CH₃ ax.); 1.05 (s, 3 H, -CH₃ ax.); 0.83 (s, 3 H, -CH₃ äqu.); 0.48 (s, 3 H, -CH₃ äqu.). IR (KBr, ν): 3075 (w, C-H aryl); 2967 (w, C-H alkyl); 2885 (w, C-H alkyl); 1595 (w); 1584 (w); 1479 (m, P-C_{aryl}); 1432 (m, P-C_{aryl}); 1375 (w); 1316 (m); 1296 (m, P=O); 1255 (s, P=O); 1215 (m); 1170 (m, P-OC_{aryl}); 1119 (w); 1062 (s, P-OC_{alkyl}); 1009 (m, P-OC_{alkyl}); 991 (m); 969 (m); 940 (m); 909m (m); 836 (m); 813 (m); 792 (m); 757 (m); 734 (w); 715 (w); 632 (m); 524 (w); 508 (w); 492 (m). HRMS (EI): Berechnet [¹²C₂₈H₃₁O₁₀P₃]⁺ 620.1130, gefunden 620.1126. EA: Berechnet C₂₈H₃₁O₁₀P₃: C 54.20, H 5.04%; gefunden: C 54.40, H 5.25%.

5.4.4.18. (3,6-Dihydroxybenzen-1,2,4-triyl)tris(diphenylphosphinoxid) (**DPhPO-3-HQ, 28**):



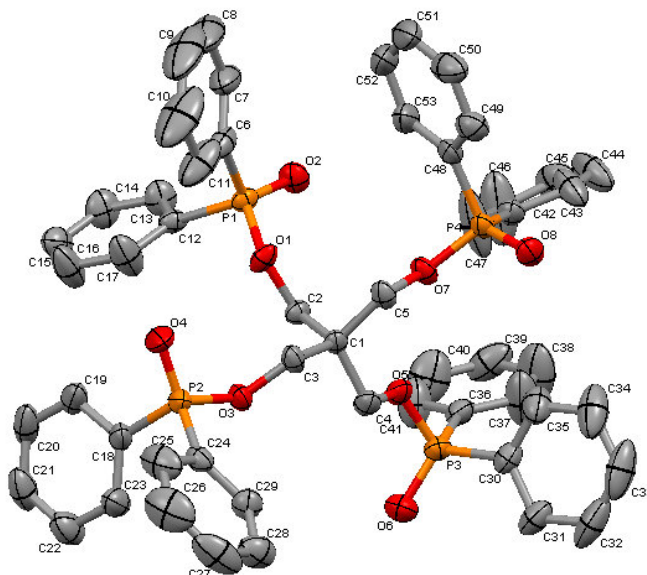
$$M = 710.630 \text{ g/mol}$$

5.10 g (10 mmol) DPhPO-2-HQ, 2.02 g (10 mmol) DPhPO und 20 g aktivierter Braunstein wurden in der für DPhPO-2-HQ beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 2.58 g (36.3%). Smp.: Zers. > 220 °C. ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 52.86 (s, 1 P); 38.97 (s, 1 P); 32.80 (s, 1 P). ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 156.6 (m, 1 C-OH); 152.5 (m, 1 C-OH); 131.3-123.2 (37 C);¹ 118.1 (d, J = 116.0 Hz, 1 C-P); 116.0 (d, J = 101.0 Hz, 1 C-P); 115.9 (d, J = 100.1 Hz, 1 C-P). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): 13.52 (s, 1 H, -OH); 11.09 (s, 1 H, -OH); 7.83 (dd, J = 12.8 Hz, J = 7.4 Hz, 3 H arom.); 7.75-7.61 (m, 5 H, arom.); 7.61-7.52 (m, 4 H, arom.); 7.40-7.08 (m, 18 H, arom.); 7.00 (dd, J = 14.2 Hz, J = 4.2 Hz, 1 H, arom.). IR (KBr, ν): 3054 (C-H aryl.); 1572 (w); 1483 (w); 1437 (s, P-Ph); 1353 (m); 1266 (w); 1196 (m); 1165 (s, P=O); 1122 (s); 1094 (m); 1042 (w); 998 (w); 910 (w); 801 (w); 745 (m); 729 (s); 701 (s); 687 (s); 655 (m); 618 (w); 590 (s); 563 (s); 531 (w); 517 (s). HRMS (EI): Berechnet [$^{12}\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}_3$]⁺ 710.1541, gefunden 710.1592. EA: Berechnet $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}_3$: C 70.99, H 4.68%; gefunden: C 70.66, H 4.84%.

¹ Die Auflösung der verfügbaren NMR-Technik lässt eine genauere Zuweisung der Signale in diesem Bereich nicht zu. Die Struktur ist jedoch durch Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse und HRMS belegt.

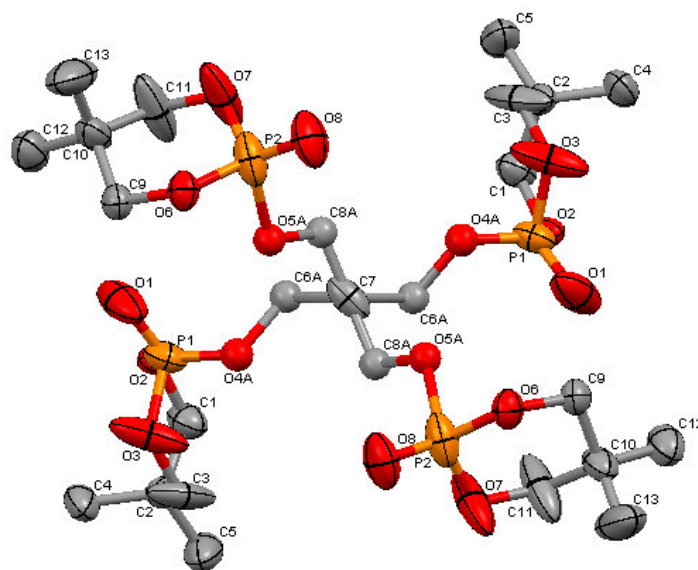
6. Kristallografische Daten

6.1. DPhPO-4-Penta (5b):



Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{53}H_{48}O_8P_4$
Molare Masse	936.79 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 1387.3(3)$ pm $b = 1511.9(3)$ pm $c = 2223.0(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.20(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4650.2(16)$ Å ³
Dichte	1.338 g/cm ³
μ	0.218 mm ⁻¹
F(000)	1960
Kristallgröße	$0.42 \cdot 0.36 \cdot 0.26$ mm
θ -Weite	2.15 – 25.65°
Gemessene Reflexe	31125
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	8729 [R _{int} = 0.0701]
Unabhängige Reflexe mit I > 2 σ (I)	7111
Parameter/Einschränkungen	587 / 0
Goof	1.037
R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0.0572 wR2 = 0.1501
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0699 wR2 = 0.1596
Verbleibende Elektronendichte	$0.587 / -0.945$ e/Å ³
CCDC-Nr.	-

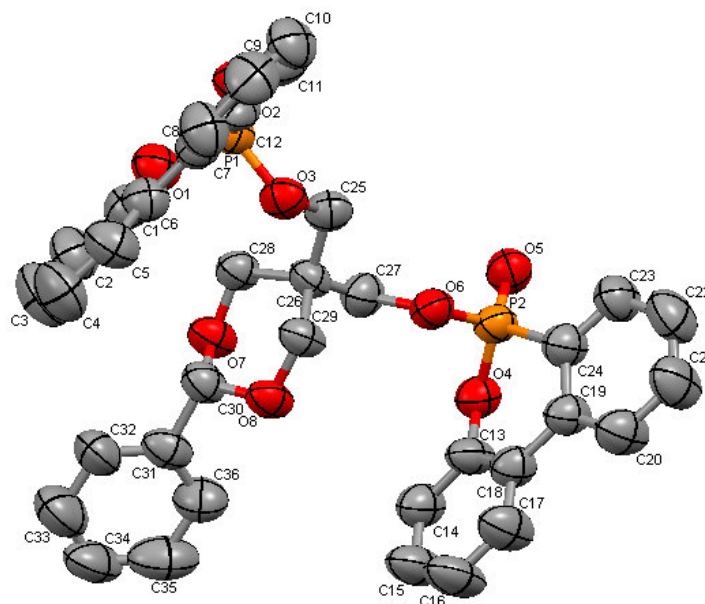
6.2. DDPO-4-Penta (5c):



Die Atome C6, C8, O4 und O5 unterliegen einer Fehlordnung.

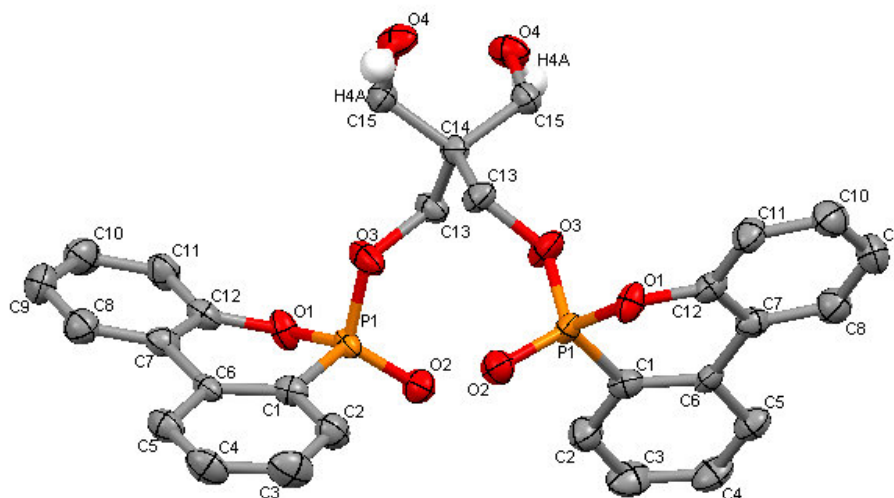
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{25}H_{48}O_{16}P_4$
Molare Masse	728.51 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2/n$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 1586.36(11)$ pm $b = 613.40(3)$ pm $c = 1765.71(11)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.924(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1687.03(18)$ Å ³
Dichte	1.434 g/cm ³
μ	0.294 mm ⁻¹
F(000)	772
Kristallgröße	$0.34 \cdot 0.28 \cdot 0.27$ mm
θ -Weite	2.35 – 25.00°
Gemessene Reflexe	8529
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	2974 [$R_{int} = 0.0550$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1842
Parameter/Einschränkungen	204 / 0
Goof	1.053
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0622$ $wR2 = 0.1635$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0980$ $wR2 = 0.1784$
Verbleibende Elektronendichte	$0.412 / -0.590$ e/Å ³
CCDC-Nr.	-

6.3. DOPO-2-Penta-benzal (13):



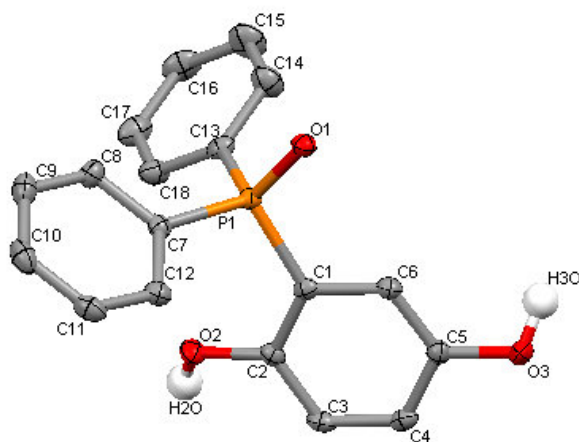
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{36}H_{30}O_8P_2$
Molare Masse	652.54 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 3276.1(3)$ pm $b = 1071.67(4)$ pm $c = 2530.2(3)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 125.680(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$7215.6(12)$ Å ³
Dichte	1.201 g/cm ³
μ	0.168 mm ⁻¹
F(000)	2720
Kristallgröße	$0.12 \cdot 0.04 \cdot 0.03$ mm
θ -Weite	1.53 – 24.00°
Gemessene Reflexe	19549
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	5539 [$R_{int} = 0.2989$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2076
Parameter/Einschränkungen	415 / 0
Goof	0.842
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0953$ $wR2 = 0.2201$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1775$ $wR2 = 0.2858$
Verbleibende Elektronendichte	$0.355 / -0.476$ e/Å ³
CCDC-Nr.	-

6.4. DOPO-2-Penta (14):



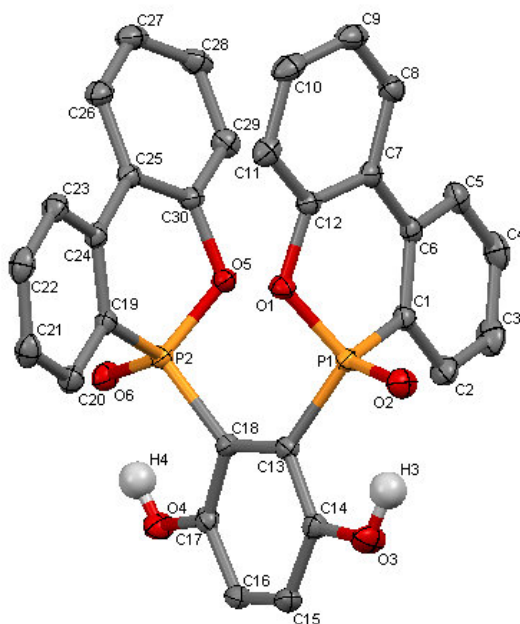
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	$C_{29}H_{26}O_8P_2$
Molare Masse	564.44 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 1930.56(12)$ pm $b = 1295.34(8)$ pm $c = 1156.56(7)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 114.3280(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2635.4(3)$ Å ³
Dichte	1.423 g/cm ³
μ	0.217 mm ⁻¹
F(000)	1176
Kristallgröße	$0.35 \cdot 0.27 \cdot 0.08$ mm
θ -Weite	1.95 – 28.32°
Gemessene Reflexe	23073
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3122 [$R_{int} = 0.0265$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$ (I)	2704
Parameter/Einschränkungen	270 / 5
Goof	1.205
R-Werte ($I > 2\sigma$ (I))	$R1 = 0.0496$ $wR2 = 0.1219$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0589$ $wR2 = 0.1270$
Verbleibende Elektronendichte	$0.304 / -0.338$ e/Å ³
CCDC-Nr.	-

6.5. DPhPO-HQ (15b):



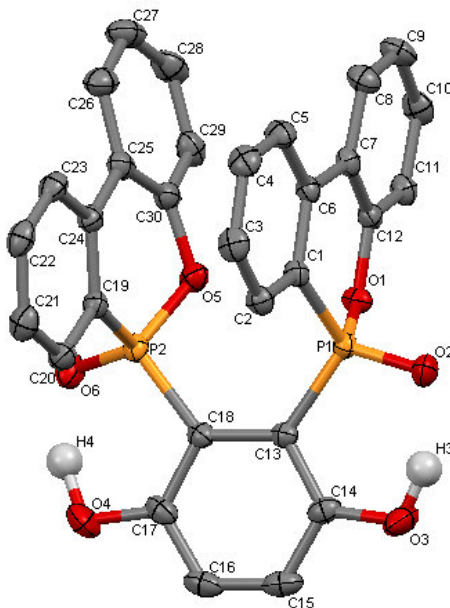
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{18}H_{15}O_3P$
Molare Masse	310.27 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Z	8
Gitterkonstanten	a = 1111.13(3) pm b = 1440.47(6) pm c = 1858.13(6) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2974.03(18) Å ³
Dichte	1.386 g/cm ³
μ	0.195 mm ⁻¹
F(000)	1296
Kristallgröße	0.27 · 0.19 · 0.17 mm
θ -Weite	2.19–25.60°
Gemessene Reflexe	20095
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	2810 [$R_{int} = 0.1175$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2372
Parameter/Einschränkungen	208 / 0
Goof	1.035
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0314 wR2 = 0.0757
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0401 wR2 = 0.0781
Verbleibende Elektronendichte	0.279 / -0.301 e/Å ³
CCDC-Nr.	905545

6.6. DOPO-2-HQ (16a), Isomer I:



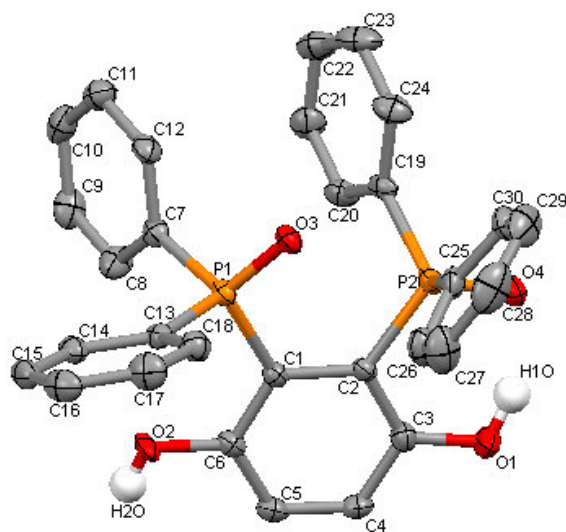
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	$C_{30}H_{20}O_6P_2$
Molare Masse	538.40 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Z	8
Gitterkonstanten	$a = 2772.8(4)$ pm $b = 1018.62(14)$ pm $c = 1720.2(4)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.161(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4689.5(14)$ Å ³
Dichte	1.525 g/cm ³
μ	0.234 mm ⁻¹
F(000)	2224
Kristallgröße	$0.40 \cdot 0.20 \cdot 0.20$ mm
θ -Weite	1.52 – 28.62°
Gemessene Reflexe	34110
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	5617 [$R_{int} = 0.0253$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5224
Parameter/Einschränkungen	356 / 0
Goof	1.105
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0342$ $wR2 = 0.0998$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0372$ $wR2 = 0.1065$
Verbleibende Elektronendichte	$0.450 / -0.526$ e/Å ³
CCDC-Nr.	856369

6.7. DOPO-2-HQ (16a), Isomer II:



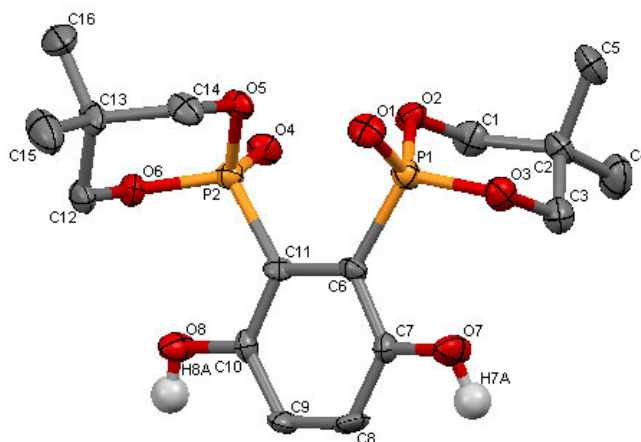
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	$C_{30}H_{20}O_6P_2$
Molare Masse	538.40 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_1$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 981.74(13)$ pm $b = 1495.96(19)$ pm $c = 1649.7(2)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2422.8(5)$ Å ³
Dichte	1.476 g/cm ³
μ	0.227 mm ⁻¹
F(000)	1112
Kristallgröße	$0.50 \cdot 0.60 \cdot 0.20$ mm
θ -Weite	1.84 – 28.45°
Gemessene Reflexe	36316
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	5797 [R _{int} = 0.0219]
Unabhängige Reflexe mit I>2 σ (I)	5619
Parameter/Einschränkungen	355 / 0
Goof	1.084
R-Werte (I>2 σ (I))	R1 = 0.0269 wR2 = 0.0762
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0287 wR2 = 0.0820
Verbleibende Elektronendichte	$0.268 / -0.280$ e/Å ³
CCDC-Nr.	856370

6.8. DPhPO-2-HQ (16b):



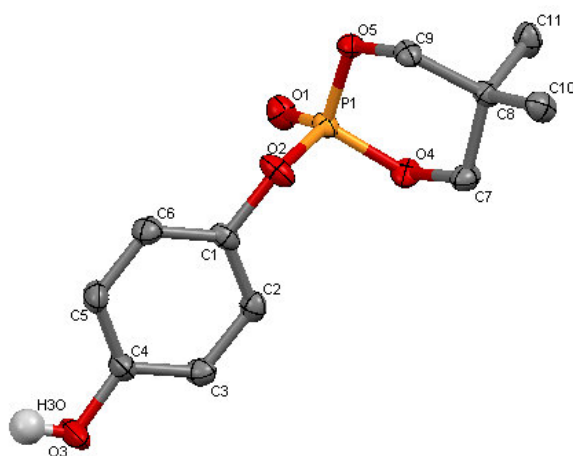
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{31}H_{28}O_5P_2$ (M · CH ₃ OH)
Molare Masse	542.47 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	8
Gitterkonstanten	a = 1756.03(7) pm b = 1405.07(5) pm c = 2197.68(8) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.375(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5296.4(3) Å ³
Dichte	1.361 g/cm ³
μ	0.205 mm ⁻¹
F(000)	2272
Kristallgröße	0.27 · 0.25 · 0.22 mm
θ -Weite	2.21–25.74°
Gemessene Reflexe	27145
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	9926 [R _{int} = 0.107]
Unabhängige Reflexe mit I>2 σ (I)	5771
Parameter/Einschränkungen	711 / 0
Goof	0.820
R-Werte (I>2 σ (I))	R1 = 0.044 wR2 = 0.094
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.088 wR2 = 0.103
Verbleibende Elektronendichte	0.291 / –0.424
CCDC-Nr.	905546

6.9. DDPO-2-HQ (16c):



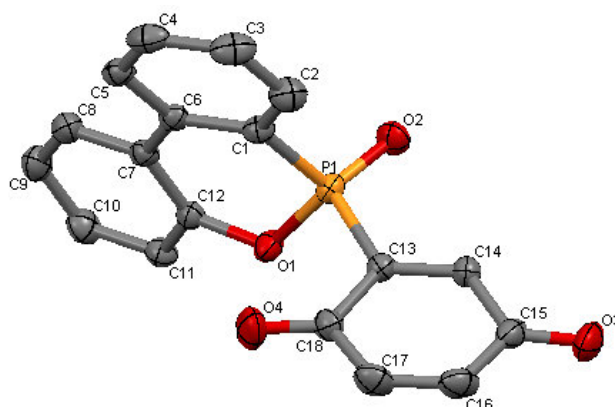
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	$C_{16}H_{24}O_8P_2$
Molare Masse	406.29 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Z	4
Gitterkonstanten	a = 831.6(3) pm b = 1106.1(4) pm c = 2132.8(7) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1961.8(11) Å ³
Dichte	1.376 g/cm ³
μ	0.261 mm ⁻¹
F(000)	856
Kristallgröße	0.40 · 0.30 · 0.03 mm
θ -Weite	1.91–28.40°
Gemessene Reflexe	20135
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	4812 [R _{int} = 0.1346]
Unabhängige Reflexe mit I > 2 σ (I)	2280
Parameter/Einschränkungen	252 / 0
Goof	0.825
R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0.0529 wR2 = 0.0782
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1464 wR2 = 0.0931
Verbleibende Elektronendichte	0.320 / -0.339 e/Å ³
CCDC-Nr.	856368

6.10. DDPO-HQ-um (17c):



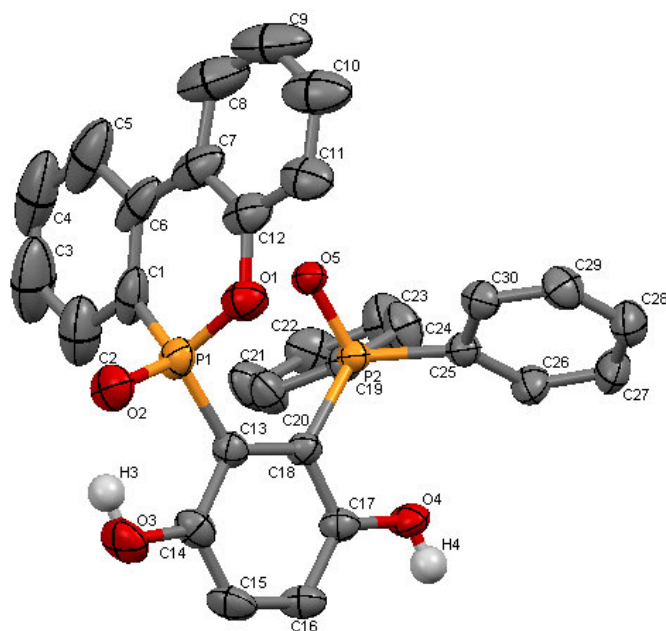
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{11}H_{15}O_5P$
Molare Masse	258.20 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 595.78(5)$ pm $b = 925.63(6)$ pm $c = 1100.25(10)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.424(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$606.21(8)$ Å ³
Dichte	1.415 g/cm ³
μ	0.234 mm ⁻¹
F(000)	272
Kristallgröße	$0.32 \cdot 0.28 \cdot 0.20$ mm
θ -Weite	2.88 – 25.59°
Gemessene Reflexe	4099
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	2267 [$R_{int} = 0.0696$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2178
Parameter/Einschränkungen	161 / 1
Goof	1.090
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0306$ $wR2 = 0.0818$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0317$ $wR2 = 0.0823$
Verbleibende Elektronendichte	$0.264 / -0.447$ e/Å ³
CCDC-Nr.	-

6.11. DOPO-BQ (19a):



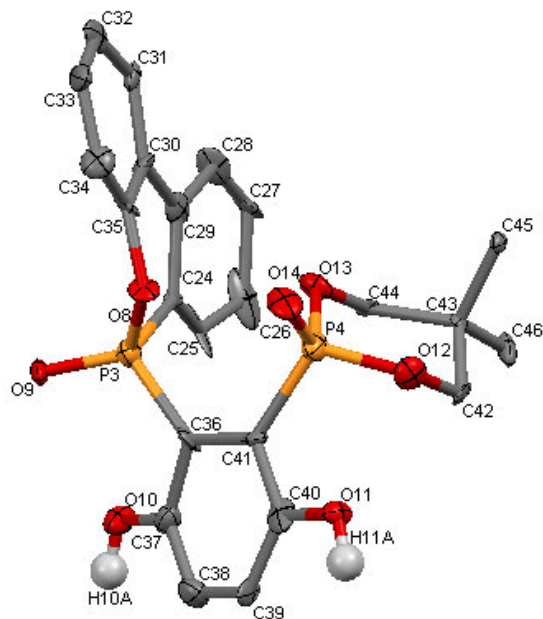
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	$C_{18}H_{11}O_4P$
Molare Masse	322.28 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 1093.50(11)$ pm $b = 1600.74(16)$ pm $c = 862.32(9)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.1970(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1441.9(3)$ Å ³
Dichte	1.508 g/cm ³
μ	0.210 mm ⁻¹
F(000)	684
Kristallgröße	$0.45 \cdot 0.15 \cdot 0.15$ mm
θ -Weite	$1.95 - 28.47^\circ$
Gemessene Reflexe	21348
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3444 [$R_{int} = 0.0256$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3238
Parameter/Einschränkungen	210 / 0
Goof	1.094
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0436$ $wR2 = 0.1223$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0466$ $wR2 = 0.1310$
Verbleibende Elektronendichte	$0.552 / -0.459$ e/Å ³
CCDC-Nr.	856371

6.12. DOPO-HQ-DPhPO (20):



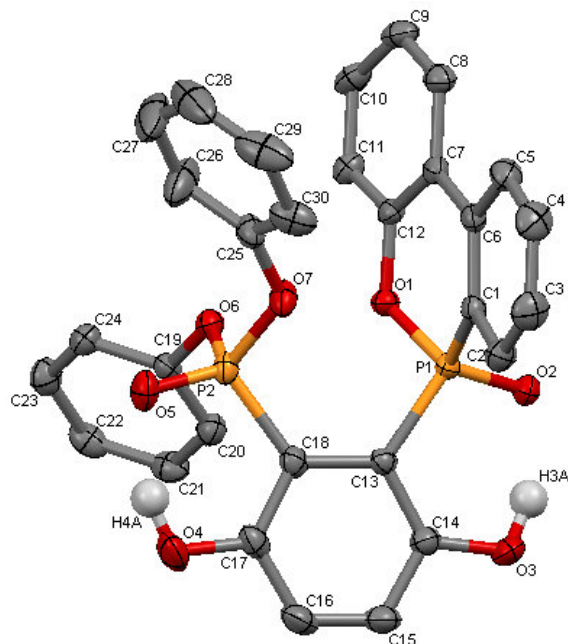
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	$C_{30}H_{22}O_5P_2$
Molare Masse	524.42 g/mol
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I4_1/a$
Z	16
Gitterkonstanten	$a = 2393.14(13)$ pm $b = 2393.14(13)$ pm $c = 1805.97(12)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$10343.0(11)$ Å ³
Dichte	1.347 g/cm ³
μ	0.207 mm ⁻¹
F(000)	4351
Kristallgröße	$0.08 \cdot 0.07 \cdot 0.12$ mm
θ -Weite	1.41 – 26.41°
Gemessene Reflexe	87196
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	5286 [$R_{int} = 0.0511$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4079
Parameter/Einschränkungen	345 / 0
Goof	1.032
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0547$ $wR2 = 0.1426$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0736$ $wR2 = 0.1582$
Verbleibende Elektronendichte	$1.006 / -0.537$ e/Å ³
CCDC-Nr.	856373

6.13. DOPO-HQ-DDPO (21):



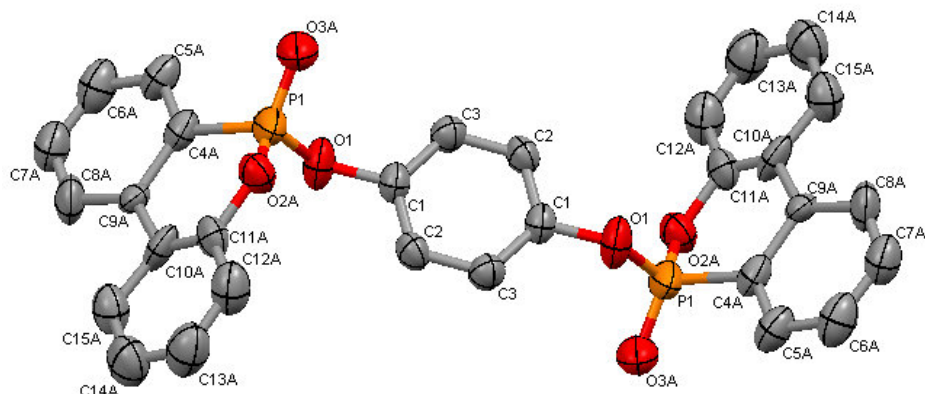
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	$C_{23}H_{22}O_7P_2$
Molare Masse	472.35 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Z	4
Gitterkonstanten	a = 2110.0(5) pm b = 856.92(19) pm c = 2393.6(5) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4328.0(17) Å ³
Dichte	1.450 g/cm ³
μ	0.245 mm ⁻¹
F(000)	1968
Kristallgröße	0.29 · 0.05 · 0.02 mm
θ -Weite	1.70–18.85°
Gemessene Reflexe	17136
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3380 [$R_{int} = 0.1072$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2569
Parameter/Einschränkungen	391 / 274
Goof	1.120
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.1069$ $wR2 = 0.2519$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1367$ $wR2 = 0.2799$
Verbleibende Elektronendichte	2.156 / -0.503 e/Å ³
CCDC-Nr.	856376

6.14. DOPO-HQ-(PhO)₂PO (22):



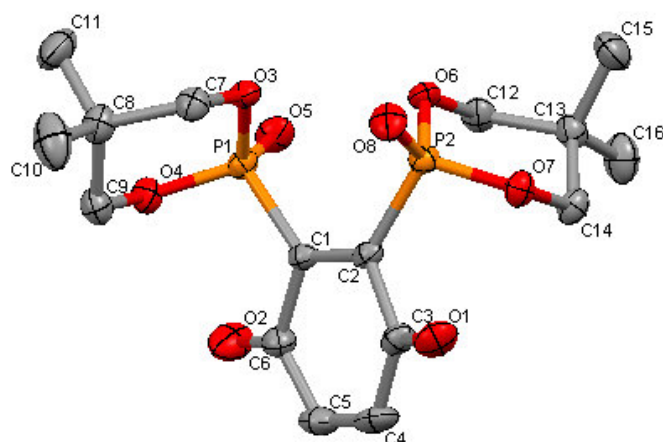
Diffraktometer	Siemens SMART CCD 1000
Zusammensetzung	C ₃₀ H ₂₂ O ₇ P ₂
Molare Masse	556.42 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Z	4
Gitterkonstanten	a = 1435.85(7) pm b = 1143.75(6) pm c = 1614.83(8) pm α = 90° β = 105.2750(10)° γ = 90°
Volumen	2558.3(2) Å ³
Dichte	1.445 g/cm ³
μ	0.220 mm ⁻¹
F(000)	1152
Kristallgröße	0.50 · 0.50 · 0.30 mm
θ-Weite	1.69–28.5°
Gemessene Reflexe	40689
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	6092 [R _{int} = 0.0374]
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ (I)	5038
Parameter/Einschränkungen	366 / 0
Goof	1.082
R-Werte (I > 2σ (I))	R1 = 0.0391 wR2 = 0.1028
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0525 wR2 = 0.1178
Verbleibende Elektronendichte	0.498 / -0.581 e/Å ³
CCDC-Nr.	856372

6.15. O,O'-DOPO-2-HQ (23):



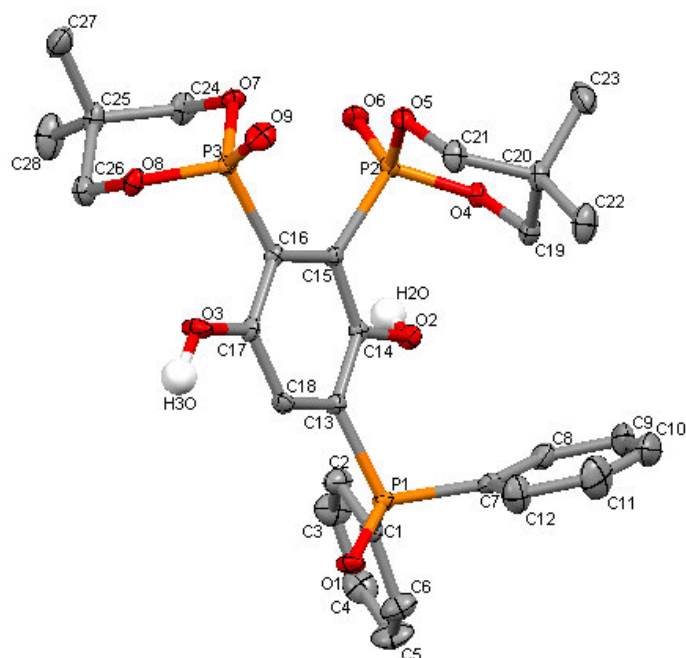
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{30}H_{20}O_6P_2$
Molare Masse	538.40 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 1008.87(7)$ pm $b = 1041.41(7)$ pm $c = 1201.44(7)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.028(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1206.95(14)$ Å ³
Dichte	1.481 g/cm ³
μ	0.227 mm ⁻¹
F(000)	556
Kristallgröße	$0.37 \cdot 0.26 \cdot 0.25$ mm
θ -Weite	2.33 – 25.71°
Gemessene Reflexe	6498
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	2259 [$R_{int} = 0.0391$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1891
Parameter/Einschränkungen	299 / 0
Goof	1.105
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0475$ $wR2 = 0.1109$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0566$ $wR2 = 0.1151$
Verbleibende Elektronendichte	$0.204 / -0.536$ e/Å ³
CCDC-Nr.	-

6.16. DDPO-2-BQ (24c):



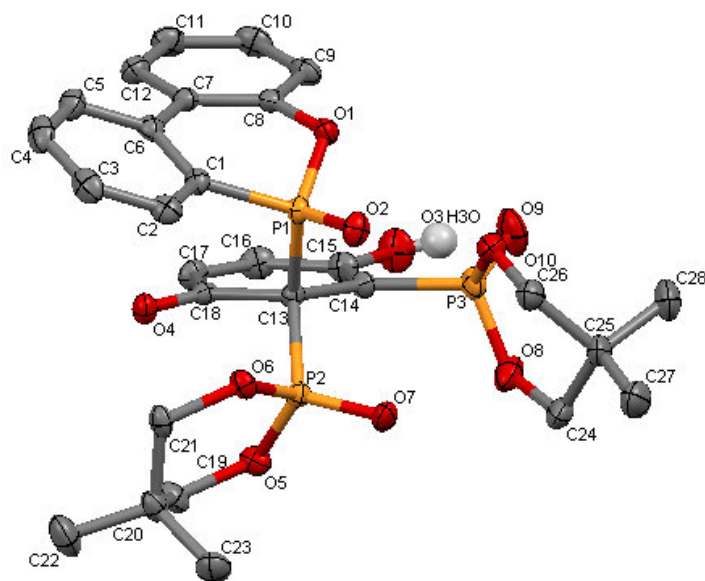
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{17}H_{23}Cl_3O_8P_2$ ($M \cdot CHCl_3$)
Molare Masse	523.64 g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Z	4
Gitterkonstanten	a = 919.18(5) pm b = 1431.49(8) pm c = 1816.04(9) pm $\alpha = 85.530(4)^\circ$ $\beta = 83.566(4)^\circ$ $\gamma = 83.612(4)^\circ$
Volumen	2354.6(2) Å ³
Dichte	1.477 g/cm ³
μ	0.565 mm ⁻¹
F(000)	1080
Kristallgröße	0.34 · 0.18 · 0.11 mm
θ -Weite	2.24–25.66°
Gemessene Reflexe	18968
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	8769 [$R_{int} = 0.078$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5846
Parameter/Einschränkungen	549 / 0
Goof	0.889
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.045 wR2 = 0.106
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.071 wR2 = 0.114
Verbleibende Elektronendichte	0.391 / -0.656 e/Å ³
CCDC-Nr.	905547

6.17. DDPO-2-HQ-DPhPO (25):



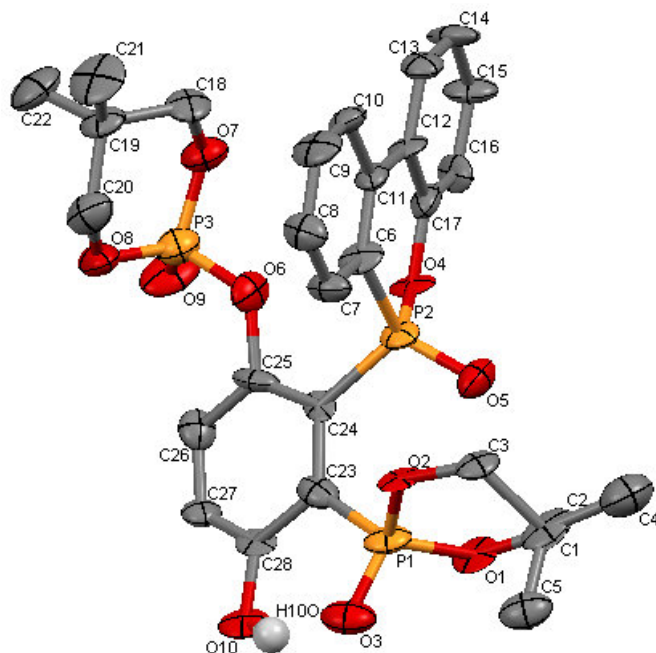
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{30}H_{37}O_{11}P_3$ ($M \cdot CH_3COOH$)
Molare Masse	666.51 g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Z	2
Gitterkonstanten	a = 941.05(8) pm b = 1395.13(10) pm c = 1414.25(11) pm $\alpha = 112.489(5)^\circ$ $\beta = 95.951(6)^\circ$ $\gamma = 109.539(6)^\circ$
Volumen	1558.5(2) Å ³
Dichte	1.420 g/cm ³
μ	0.251 mm ⁻¹
F(000)	700
Kristallgröße	0.12 · 0.11 · 0.06 mm
θ -Weite	2.30–25.69°
Gemessene Reflexe	12193
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	5823 [$R_{int} = 0.039$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$ (I)	3822
Parameter/Einschränkungen	412 / 0
Goof	0.852
R-Werte ($I > 2\sigma$ (I))	R1 = 0.033 wR2 = 0.065
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.064 wR2 = 0.071
Verbleibende Elektronendichte	0.276 / -0.302 e/Å ³
CCDC-Nr.	905548

6.18. DDPO-2-HQ-DOPO (26):



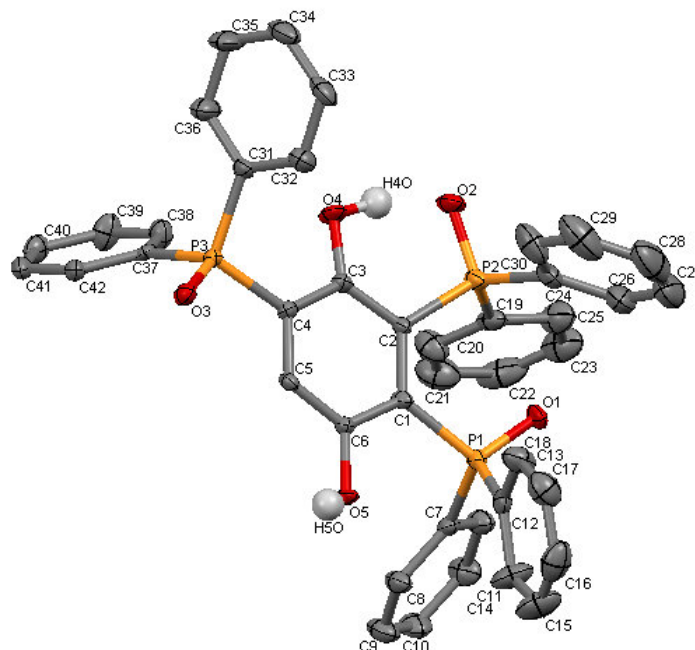
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{28}H_{31}O_{10}P_3$
Molare Masse	620.44 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	$a = 1047.83(5)$ pm $b = 1901.29(7)$ pm $c = 1434.29(7)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.677(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2851.6(2)$ Å ³
Dichte	1.445 g/cm ³
μ	0.266 mm ⁻¹
F(000)	1296
Kristallgröße	$0.31 \cdot 0.28 \cdot 0.27$ mm
θ -Weite	2.22 – 25.61°
Gemessene Reflexe	18996
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	5349 [$R_{int} = 0.075$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4116
Parameter/Einschränkungen	379 / 0
Goof	0.989
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.033$ $wR2 = 0.085$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.047$ $wR2 = 0.089$
Verbleibende Elektronendichte	$0.304 / -0.329$ e/Å ³
CCDC-Nr.	905549

6.19. DDPO-2-HQ-DOPO-um (27):



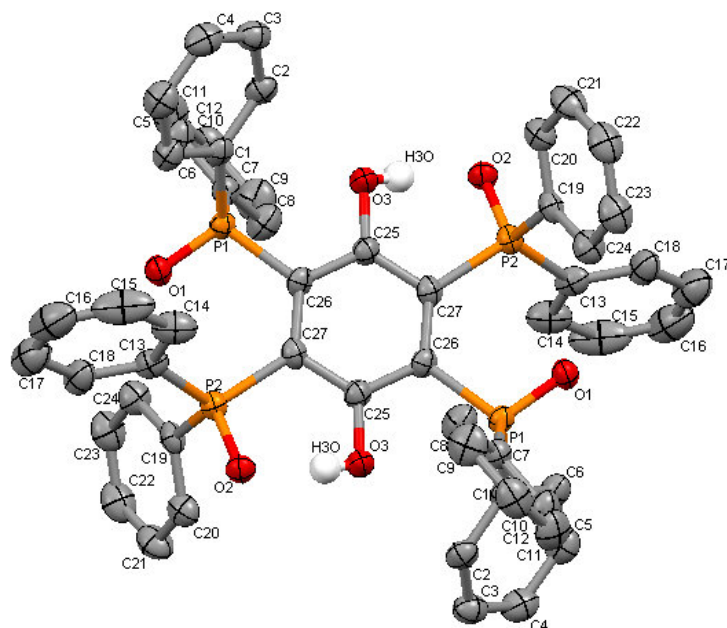
Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{28}H_{31}O_{10}P_3$
Molare Masse	620.44 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
Gitterkonstanten	a = 1958.9(3) pm b = 937.58(9) pm c = 1657.6(2) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.745(11)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2915.3(6) \AA^3
Dichte	1.414 g/cm ³
μ	0.260 mm ⁻¹
F(000)	1296
Kristallgröße	0.26 · 0.25 · 0.02 mm
θ -Weite	2.17–24.66°
Gemessene Reflexe	10289
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	4806 [$R_{int} = 0.327$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1181
Parameter/Einschränkungen	376 / 42
Goof	0.754
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.099 wR2 = 0.211
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.313 wR2 = 0.272
Verbleibende Elektronendichte	0.510 / -0.801 e/ \AA^3
CCDC-Nr.	905550

6.20. DPhPO-3-HQ (28):



Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{42}H_{33}O_5P_3$
Molare Masse	710.59
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Z	2
Gitterkonstanten	a = 853.64(6) pm b = 1143.50(8) pm c = 1853.03(12) pm $\alpha = 105.375(5)^\circ$ $\beta = 92.616(6)^\circ$ $\gamma = 92.727(6)^\circ$
Volumen	1738.9(2) Å ³
Dichte	1.357 g/cm ³
μ	0.218 mm ⁻¹
F(000)	740
Kristallgröße	0.25 · 0.12 · 0.11 mm
θ -Weite	2.39–25.00°
Gemessene Reflexe	11330
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	5994 [R _{int} = 0.095]
Unabhängige Reflexe mit I > 2 σ (I)	3736
Parameter/Einschränkungen	460 / 0
Goof	0.864
R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.125
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.088, wR2 = 0.133
Verbleibende Elektronendichte	0.595 / -0.579 e/Å ³
CCDC-Nr.	905551

6.21. DPhPO-4-HQ (30):



Diffraktometer	STOE IPDS2T
Zusammensetzung	$C_{54}H_{42}O_6P_4$
Molare Masse	910.76
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 1058.94(8)$ pm $b = 851.58(4)$ pm $c = 2463.85(17)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.700(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2190.1(2)$ Å ³
Dichte	1.381 g/cm ³
μ	0.227 mm ⁻¹
F(000)	948
Kristallgröße	$0.26 \cdot 0.12 \cdot 0.11$ mm
θ -Weite	2.53 – 25.63°
Gemessene Reflexe	9509
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	4099 [$R_{int} = 0.138$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2937
Parameter/Einschränkungen	293 / 0
Goof	0.972
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.079$, $wR2 = 0.199$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.100$, $wR2 = 0.215$
Verbleibende Elektronendichte	$0.835 / -0.914$ e/Å ³
CCDC-Nr.	905552

7. Literaturverzeichnis

- [1] Pinfa (Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association); Innovative and Sustainable Flame Retardants in Transportation **2010**, 6.
- [2] B. Woodrow (Herausgeber); World Fire Statistics **2011**, 27, 5-7.
- [3] H. Pham, M. Marks; in Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry. John Wiley and Sons, Weinheim, Deutschland, **2005**.
- [4] B. Ellis; Chemistry and Technology of Epoxy Resin; Blackie Academic & Professional, London, England, **1993**.
- [5] C. A. May (Herausgeber), Epoxy Resins. Chemistry and Technology, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Marcel Dekker, New York, USA, **1988**.
- [6] P. Brøndsted, H. Lilholt, A. Lystrup; Annu. Rev. Mater. Res. **2005**, 35, 505-538.
- [7] N. M. Chikhradze, F. D. Marquis, L. A. Japaridze, G. S. Abashidze, L. M. Okujava; Mater. Sci. Forum **2010**, 654-656, 2612-2615.
- [8] Todesursachenstatistik des Statistischen Bundesamtes, verfügbar unter www-genesis.destatis.de/genesis/online, Code 23211-0001 (aufgerufen am 17. Okt. 2012).
- [9] R. Weber, B. Kuch; Environ. Int. **2003**, 29(6), 699–710.
- [10] C. A. de Wit; Chemosphere **2002**, 46(5), 583-624.
- [11] R. J. Law, C. R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, C. A. de Wit; Chemosphere **2006**, 64(2), 187-208.
- [12] C. A. de Wit, D. Herzke, K. Vorkamp; Sci. Total Environ. **2010**, 15, 2885-2918.
- [13] A. Leisewitz, H. Kruse, E. Schramm; Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Forschungsbericht 204 08 542 (alt) 297 44 542 (neu) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Auftragnehmer: Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt am Main, **2001**.
- [14] Directive 2002/96/EC on Waste of Electric and Electronic Equipment (WEEE). Offic. J. Eur. Union **2003**, 46(L37), 24-38.
- [15] Directive 2002/95/EC on Restriction of certain hazardous Substances (RoHS) in Electric and Electronic Equipment. Offic. J. Eur. Union **2003**, 46(L37), 19-23.
- [16] Directive 2006/1907/EC on Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (REACH). Offic. J. Eur. Union **2006**, 49(L396), 1-849.
- [17] J. Troitzsch; International Plastics Flammability Handbook. Hanser, München, Deutschland, **1990**.

- [18] A. Wurtz; Justus Liebigs Ann. Chem. **1859**, 110, 1311-1318.
- [19] P. Castan (Gebrüder de Trey), CH 211116, **1940**.
- [20] www.rtmcomposites.com/whatrtm.html (aufgerufen am 15. Oktober 2012).
- [21] www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-Data-Sheets/Prepreg_Technology.pdf (aufgerufen am 15. Oktober 2012).
- [22] www.hexcel.com/Resources/DataSheets/RTM-Data-Sheets/RTM6_global.pdf (aufgerufen am 15. Oktober 2012).
- [23] G. J. Appleby-Thomas, P. J. Hazell, C. Stennett; J. Mater. Sci. **2009**, 44, 6187-6198.
- [24] www.leuna-harze.de (aufgerufen am 28. November 2012).
- [25] www.dow.com/product-line/den/product/den-438/ (aufgerufen am 15. Oktober 2012).
- [26] T. R. Hull, A. A. Stec: Polymers and Fire. In: Fire Retardancy of Polymers. New Strategies and Mechanisms. RSC Publishing, Cambridge, UK, **2009**.
- [27] M. M. Hirschler; Fire Performance of Organic Polymers, Thermal Decomposition, and Chemical Composition. In: Fire and Polymers. Materials and Solutions for Hazard Prevention. ACS Symposium Series **2001**, 797, 293-306
- [28] J. L. Bolland, G. Gee; Trans. Faraday Soc. **1946**, 42, 236-252.
- [29] www.flameretardants-online.com (aufgerufen am 26. April 2013).
- [30] S. Bourbigot, S. Duquesne; Intumescence-Based Fire Retardants. In: Fire Retardancy of Polymeric Materials, 2. Auflage, CRC Press Taylor Francis Group, New York, USA, **2010**.
- [31] J. W. Hastie; Combust. Flame **1973**, 21(1), 49-54.
- [32] H. Sato, K. Kondo, S. Tsuge, H. Ohtani, N. Sato; Polym. Degrad. Stab. **1998**, 62, 41-48.
- [33] J. Kaspersma, C. Doumen, S. Munro, A.-M. Prins; Polym. Degrad. Stab. **2002**, 77, 325-331.
- [34] Pinfa; Innovative Flame Retardants in E&E Applications **2010**, 3. Auflage, 5.
- [35] E. Weil, S. Levchik; J. Fire Sci. **2004**, 22, 25-40.
- [36] S. Bocchini, G. Camino; Halogen Containing Flame Retardants. In: Fire Retardancy of Polymeric Materials, 2. Auflage, CRC Press Taylor Francis Group, New York, USA, **2010**.
- [37] K. K. Shen, E. Olson; Borates as fire retardants in polymers. In: Fire and Polymers IV. Materials and Concepts for Hazard Prevention. ACS Symposium Series **2005**, 922, 224-236.
- [38] R. Vik; Chem. Listy **2010**, 104(8), 798-802.
- [39] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring; Materials **2010**, 3, 4300-4327.
- [40] J. G. Kersjes, R. H. M. Kierkels (Pillsbury Winthrop LLP); US 0005745 A1, 2001.
- [41] J. Dai, B. Li, J. Appl. Polym. Sci. **2010**, 116, 2157-2165.

- [42] X. Wanga, Y. Hua, L. Songa, W. Xinga, H. Lua, P. Lvd, G. Jied; *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22(12), 2480-2487.
- [43] C. Feng, Y. Zhang, S. Liu, Z. Chi, J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 3208-3216
- [44] J. Green; *J. Fire Sci.* **1992**, 10(6), 470-487.
- [45] P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.* **2002**, 42(2), 139-183.
- [46] U. Braun; Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten. Dissertation, Freie Universität Berlin, Deutschland, **2005**.
- [47] T. Saito (Sanko Chemical Co.); US 3702878, **1972**.
- [48] S. Hoerold (Clariant); US 6420459, **2002**.
- [49] A. Schäfer; Gasphasenaktive phosphacyclische Flammschutzmittel und deren Wirkmechanismen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland, **2008**.
- [50] A. P. Mouritz, A. G. Gibson; *Fire Properties of Polymer Composites*. Springer, Dordrecht, Niederlande, **2006**.
- [51] *Polym. Adv. Technol.* **2006**, 17(4): Special issue on nanocomposites and flame retardancy, 205-340.
- [52] S. Seibold; Halogenfrei flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis von Präformulierungen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland, **2007**.
- [53] A. Schäfer, S. Seibold, W. Lohstroh, O. Walter, M. Döring; *J. App. Polym. Sci.* **2007**, 105, 685-696.
- [54] C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 3903-3909.
- [55] T. Saito, O. Ibara, M. Kitani, H. Kobe, H. Ohishi; DE 3444740 A1, **1985**.
- [56] C. S. Wang, C. H. Lin, C. Y. Chen; *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 3051-3061.
- [57] C. H. Wang, C. S. Lin; *Polymer* **1999**, 40, 747-757.
- [58] S. Brehme, B. Schartel, J. Goebbels, O. Fischer, D. Pospiech, Y. Bykov, M. Döring; *Polym. Deg. Stab.* **2011**, 96(5), 875-884.
- [59] O. Fischer, D. Pospiech, A. Korwitz, K. Sahre, L. Häußler, P. Friedel, D. Fischer, C. Harnisch, Y. Bykov, M. Döring; *Polym. Deg. Stab.* **2011**, 96(12), 2198-2208.
- [60] Y. L. Liu; *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40(3), 359-368.
- [61] C.-S. Cho, L.-W. Chen, Y.-S. Chiu; *Polym. Bull.* **1998**, 41, 45-52.
- [62] M. Spontón, J. C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 2142–2151.

- [63] M. J. Alcón, M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22(15), 1265-1271.
- [64] K. C. Cheng, S. Y. Yu, W. Y. Chiu; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83(13), 2741-2748.
- [65] T. S. Wang, J. K. Parng, M. D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74(2), 413-421.
- [66] S. V. Levchik, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes, Y. Henry; *Polym. Adv. Technol.* **1996**, 7(11), 823-830.
- [67] T. S. Wang, J. F. Yeh, M. D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59(2), 215-225.
- [68] Y. L. Liu, G. H. Hsiue, R. H. Lee, Y. S. Chiu; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63(7), 895-901.
- [69] O. Mauerer; *Polym. Deg. Stab.* **2005**, 88(1), 70-73.
- [70] A. Toldy, P. Anna, I. Csontos, A. Szabó, G. Marcosi; *Polym. Deg. Stab.* **2007**, 92(12), 2223-2230.
- [71] U. Braun, A. I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech; *Polymer* **2006**, 47, 8495-8508.
- [72] R. M. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, A. I. Balabanovich, U. Knoll, U. Braun, B. Schartel; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105(5), 2745-2759.
- [73] B. Schartel, U. Braun, A. I. Balabanovich, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. M. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt; *Eur. Polym. J.* **2008**, 42, 704-715.
- [74] J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Döring, R. M. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, B. Schartel; *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293(6), 503-514.
- [75] C. S. Cho, S. C. Fu, L. W. Chen, T. R. Wu; *Polym. Int.* **1998**, 47(2), 203-209.
- [76] J.-Y. Shieh, C.-S. Wang; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1636-1644.
- [77] O. Shunzan, S. Seietsu (National Science Council); JP 220427, **2001**.
- [78] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv, G. Xie; *Polymer* **2010**, 51, 2435-2445.
- [79] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, 92, 164-170.
- [80] U. Glauner, U. Storzer, H. Keller, H. Rieckert (Schill+Seilacher); WO 109347 A1, **2009**.
- [81] B. Just, S. Imeri, H. Keller, U. Storzer (Schill+Seilacher); EP 2090618 A2, **2009**.
- [82] S. V. Levchik, S. Dashevsky, E. D. Weil, Q. Yao (Akzo Nobel N.V.); WO 029258, **2003**.
- [83] A. D. Bright, P. Y. Moy, A. Gregor, R. L. Pirelli (Supresta LLC); WO 027536, **2008**.
- [84] S. Seibold, A. Schäfer, W. Lohstroh, O. Walter, M. Döring; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108(1), 264-271.

- [85] M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, A. Schäfer; Advanced Flame-Retardant Epoxy Resins for Composite Materials. In: Fire and Polymers V. Materials and Concepts for Fire Retarancy. ACS Symposium Series **2009**, 1013, 174-190.
- [86] M. Ciesielski, A. Schäfer, M. Döring; Polym. Adv. Technol. **2008**, 19(6), 507-151.
- [87] J. Artner, M. Ciesielski, M. Ahlmann, O. Walter, M. Döring, R. M. Perez, V. Altstädt, J. K. W. Sandler, B. Schartel; Phosphorus, Sulfur, and Silicon **2007**, 182, 2131–2148.
- [88] B. Schartel, A. I. Balabanovich, U. Braun, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech; J. Appl. Polym. Sci. **2007**, 104(4), 2260-2269.
- [89] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt; Europ. Polym. J. **2011**, 47, 1081-1089.
- [90] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt; Macromol. Mater. Eng. **2011**, 296(1),14-30.
- [91] L. Zang, S. Wagner, M. Ciesielski, M. Döring; Polym. Adv. Technol. **2011**, 22, 1182-1191.
- [92] M. Rakotomalala; Synthesis and Investigation of Heterocyclic Organophosphorus Compounds as Flame Retardants for Epoxy Resins. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland, **2011**.
- [93] M. Rakotomalala, M. Ciesielski, T. Zevaco, M. Döring; Phosphorus, Sulfur, and Silicon **2011**, 186, 989-996.
- [94] C. Heinzmann; Phosphorhaltige organische Salze als Flammenschutzmittel in Epoxidharzen. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland, **2011**.
- [95] J. Jung-König; Synthese von Derivaten des 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid zur Beschichtung mineralischer Oberflächen. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland, **2011**.
- [96] IEC (International Electrotechnical Commission) 60695-11-10:1999 + A1:2003.
- [97] ASTM (American Society for Testing and Materials) E1354 - 11b.
- [98] B. Perret; New halogen-free flame retardants for fast curing epoxy resin systems and their carbon fiber reinforced composites for the automotive and aviation industries. Dissertation, Freie Universität Berlin, Deutschland, **2012**.
- [99] ISO (International Organization for Standardization) 4589-2: 1996.
- [100] ISO 5660-1: 2002.
- [101] Überwiegend noch unveröffentlichte Ergebnisse. Siehe z. T. [89,90]

- [102] S. Patai (Herausgeber); The chemistry of the quinonoid compounds. Wiley, London, UK, **1974** (Band 1), **1988** (Band 2).
- [103] A. A. Kuttyrev, V. V. Moskva; Russ. Chem. Rev. **1987**, 56(11), 1028-1044.
- [104] A. A. Kuttyrev; Russ. J. Gen. Chem. **1996**, 66(3), 474-490.
- [105] D. Enders, A. Saint-Dizier, M.-I. Lannou, A. Lenzen; Eur. J. Org. Chem. **2006**, 26-49.
- [106] A. N. Pudovik, G. V. Romanov, V. M. Pozhidev; Russ. Chem. Bull. **1978**, 27(7), 1450-1452.
- [107] T. Reetz, W. Groves (Monsanto Chemical Company); US 2935518, **1960**.
- [108] E. C. Ladd, M. P. Harvey (United States Rubber Company); US 2609376, **1952**.
- [109] F. Ramirez, S. Dershowitz; J. Org. Chem. **1957**, 22(7), 856-858.
- [110] W.-C. Su, C.-S. Sheng (Chung Shan Institute of Science & Technology); US 101793 A1, **2005**.
- [111] P. Müller, Y. Bykov, M. Döring; Polym. Adv. Technol., im Druck.
- [112] P. Müller, M. Ciesielski, Y. Bykov, M. Döring, J. Krämer, Altstädt, B. Perret, B. Schartel; Phosphorous containing flame retardant additives via Michael-Addition to acrylates. Poster, präsentiert im Rahmen des 12. European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM) in Alessandria, Italien, 26.-30. Juni **2011**.
- [113] E. Seiji, K. Takao, O. Akitada, S. Tatsuhiro, I. Tadashi; DE 2646218, **1977**
- [114] R. A. Stockland, R. I. Taylor, L. E. Thompson, P. B. Patel; Org. Lett. **2005**, 7(5), 851-853.
- [115] R. C. Miller; J. Org. Chem. **1959**, 24, 2013-2015.
- [116] A. A. Ostwald, Can. J. Chem. **1959**, 37, 1498-1506.
- [117] A. Zwierzack; Can. J. Chem. **1967**, 45, 2501-2512.
- [118] M. Henningsen (BASF SE), A. Kaffee, J.-F. Stumbe, M. Döring, A. Schmidt, L. Zang, V. Altstädt, J. Krämer; WO 168174 A1, **2012**
- [119] Y. Qiang; Tetrahedron Letters **2007**, 48, 2749-2753.
- [120] S. Wagner; Novel Phosphorus based Flame Retardants for Engineering Plastics and Epoxies. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Deutschland, **2012**.
- [121] C. Mauric, R. Wolf (Sandoz Ltd.); US 4388431, **1983**.
- [122] Q. Yao, A. G. Arthur, W. Junzuo (Albemarle Corporation); WO 123389 A1, **2011**.
- [123] M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker (BASF); WO 062171 A2, **2003**.
- [124] Chem. unserer Zeit **2004**, 38, 434-435.

- [125] F. R. Atherton, H. T. Openshaw, A. R. Todd; *J. Chem. Soc.* **1945**, 660-663.
- [126] F. R. Atherton, A. R. Todd; *J. Chem. Soc.* **1947**, 674-678.
- [127] S. Wagner, M. Rakotomalala, Y. Bykov, O. Walter, M. Döring; *Heteroatom Chem.* **2012**, 23(2), 216-222.
- [128] S. Li, C. He, D. Tong, L. Li; CN 102504197, **2012**.
- [129] B. Schartel; *Materials* **2010**, 3(10), 4710-4745.
- [130] J. Jirincy, C. B. Reese; *Br. Polym. J.* **1980**, 12, 81-84.
- [131] B. Just, U. Dittrich, H. Keller, M. Döring, U. Storzer, M. Ciesielski; WO 084488, **2006**.
- [132] M. Jayakannan, S. Ramakrishnan; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 759-767.
- [133] W. Mueller, E. Muesel, K. Heinemann, E. Träger; US 0247344 A1, **2006**.
- [134] A. Allen, D. R. Manke, W. Lin; *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 151-154.
- [135] M. Bauer (Fraunhofer-Gesellschaft); EP 1544227 A1, **2005**.
- [136] G. Blumenfeld, E.-N. Petersen, H. Richtzenhain, W. Vogt, N. Vollkommer (Dynamit Nobel AG); DE 2508468 A1, **1976**.
- [137] E.-N. Petersen, N. Vollkommer (Dynamit Nobel AG); DE 2527802 A1, **1976**.
- [138] J. J. Kurland; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1980**, 18(3), 1139-1145.
- [139] D. C. Blackley; *Emulsion Polymerisation. Theory and Practice.* Applied Science Publishers LTD, London, England, **1975**.
- [140] C. H. Issidorides, R. Gulen; *Org. Syn.* **1958**, 38, 65 / *Coll. Vol.* **1963**, 4, 679.
- [141] P. Müller, Y. Bykov, O. Walter, M. Döring; *Heteroatom Chem.* **2012**, 23(4), 383-394.
- [142] P. Müller, O. Fuhr, M. Döring; *Heteroatom Chem.*, im Druck.
- [143] I. G. M. Campbell, I. D. R. Stevens; *Chem. Commun.* **1966**, 15, 505-506.
- [144] E. E. Nifant'ev, T. S. Kukhareva, O. V. Davydochkina; *Zh. Obsch. Khim.* **1992**, 62, 222-223.
- [145] A. Worku, A. Bharadwaj, R. Thibault, M. Wilson, D. Potts (Dow Global Technologies Inc.); WO 025165, **2010**.
- [146] E. K. Trutneva, Ya. A. Levin; *Russ. Chem. Bull.* **1983**, 32(7), 1532-1533.
- [147] X.-N. Xia, Y.-B. Lu, X. Zhou, Y.-Q. Xiong, X.-H. Zhang, W.-J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 3842-3847.
- [148] A. Ueda, T. Matsumoto, T. Imamura, K. Tsujimoto; JP 63185992, **1988**.
- [149] G. C. Davis (General Electric Company); US 5312890 A, **1994**.
- [150] B. Dhawan, D. Redmore; *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4018-4021.
- [151] C. E. Griffin, R. B. Davison, M. Gordon; *Tetrahedron* **1966**, 22, 561-566.

- [152] R. F. Hudson; Structure and mechanism in organo-phosphorus chemistry. Organic Chemistry - A Series of Monographs, Band 6. Academic Press, London, England, **1965**.
- [153] K. R. Bharucha, J. Chem. Soc. **1956**, 2446-2447.
- [154] B. A. Howell, K. E. Carter; Polym. Prepr. **2010**, 51(1), 755-756.
- [155] K. Kobiro, M. Shi, Y. Inoue; Chemistry Letters **1999**, 28(7), 633-634.
- [156] SADABS, Siemens area detector absorption correction program, Siemens, **1997**.
- [157] G. M. Sheldrick; Acta Cryst. A **2008**, A64, 112-122.
- [158] SHELX-97, G. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**. Verfügbar unter <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/> (aufgerufen am 21. September 2011).
- [159] Xpma, L. Zsolnai, G. Huttner; Universität Heidelberg, Deutschland, **1997**. Verfügbar unter http://www.aci.uni-heidelberg.de/aci_sub/ (aufgerufen am 21. September 2011).
- [160] Mercury 2.4, Cambridge Crystallographic Data Centre, UK, **2010**. Verfügbar unter www.ccdc.cam.ac.uk/free_services/mercury/downloads/Mercury_2.4/ (aufgerufen am 21. September 2011).
- [161] A. Pudovik; Zh. Obsch. Khim. **1962**, 41(9), 1971.
- [162] H. W. Coover, R. L. McConnel (Eastman Kodak Company); US 2889455, **1959**.
- [163] J. G. Hill, B. E. Rossiter, K. B. Sharpless; J. Org. Chem. **1983**, 48, 3607-3608.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Mehrfunktionelle phosphorhaltige Flammschutzmittel für Epoxidharze

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich ~~wie folgt~~/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Karlsruhe, 10.05.'13
Ort und Datum

Patrick Müller

Unterschrift

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.