



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 433 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 2/46
C 07 D 333/46

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 338 992 7
(31) 8901048-2

(22) 22.03.90
(32) 23.03.89

(44) 16.04.92
(33) SE

(71) siehe (73)

(72) Nyander, Johan; Jönsson, Sonny; Elman, Björn; Petersson, Ann-Britt; Sundell, Per-Erik; Göthe, Sven; Nyström, Jan-Erik, SE

(73) AB Wilh. becker, 11783 Stockholm, SE

(74) Felke + Walter, Patentanwälte, Am Stadtpark 2-3, O - 1156 Berlin, DE

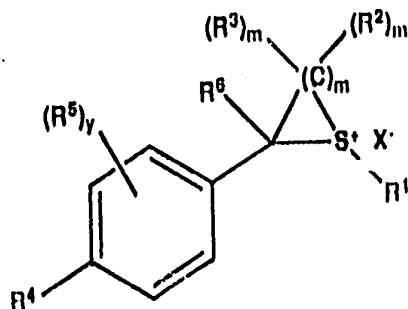
(54) Polymerisationsinitiatoren

(55) Polymerisationsinitiatoren; Initiatoren, aktivierte; Aktivierung, photochemische; Elektronenbeschußaktivierung; Sulfoniumsalze, heterocyclisch, kondensierte; Sulfoniumsalze, arylkondensierte; Ringöffnungsreaktion; Carbokationen

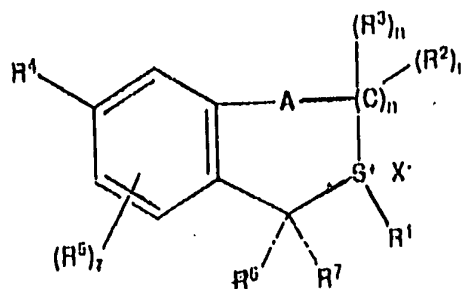
(57) Verwendung von Verbindungen als Initiatoren für die kationische Polymerisation durch thermische Aktivierung oder photochemische Aktivierung (UV-Bestrahlung) oder Aktivierung durch Elektronenbeschuß (EB) wird beschrieben. Die Initiatoren für die Polymerisation bestehen aus einem heterocyclischen, arylsubstituierten oder mit einem Arylring kondensierten Sulfoniumsalz zusammen mit einem nicht nucleophilen Anion. Während der Aktivierung des Initiators wird durch eine Ringöffnungsreaktion eine Kohlenstoff-Schwefel-Bindung gebrochen, was zur Bildung eines Sulfids und eines Carbokations (Carbeniumions) innerhalb des gleichen Moleküls führt. Das Carbokation initiiert die Polymerisation. Da die Aktivierung nicht zur Fragmentierung des Initiatormoleküls in kleinere Moleküle führt, bilden sich keine schwefelhaltigen Abbauprodukte, die ansonsten verdampfen oder aus dem Polymer auswandern würden und so zu einem nachteiligen Geruch führen würden.

Patentansprüche:

1. Verwendung von heterocyclischen, arylsubstituierten oder mit aromatischen Ringen kondensierten Sulfoniumsalzen mit einem nicht nucleophilen Anion, in denen die Sulfoniumgruppe derart angeordnet ist, daß durch Aktivierung der Ring des Sulfoniumsalzes geöffnet wird, wodurch ein stabilisiertes Carbokation hergestellt wird, das in der Lage ist, die kationische Polymerisation zu initiieren, und dabei ein Sulfid entsteht, das kovalent an das kationische Fragment gebunden ist, wobei diese Sulfoniumsalze eine der folgenden Strukturformeln aufweisen:

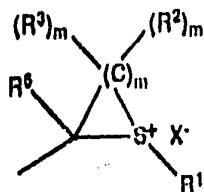


Struktur I



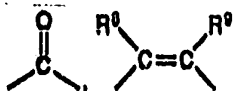
Struktur II

worin m eine ganze Zahl zwischen 3 und 5, n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, z eine ganze Zahl zwischen 0 und 3, y eine ganze Zahl zwischen 0 und 4 bedeuten, X eine Gruppe der Formel MY_z(1) oder Q(2) darstellt, in denen MY_z(1): M gleich Sb, As, P, B oder Cl, Y Halogene (vorzugsweise F oder Cl) oder O darstellt und worin r eine ganze Zahl zwischen 4 und 6 ist, und in der die Formel Q(2) eine Sulfonsäure R-SO₃ bedeutet, in der R eine Alkyl- oder Arylgruppe oder eine durch Halogene, vorzugsweise durch F oder Cl, substituierte Alkyl- oder Arylgruppe darstellt, R¹ eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, oder eine Arylgruppe bedeutet, R² Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe darstellt, wobei alle Gruppen R² unabhängig voneinander sind, R³ Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe darstellt, wobei alle Gruppen R³ unabhängig voneinander sind, R⁴ Wasserstoff, Halogen, eine Alkenyl-, z. B. eine Vinylgruppe, eine Cycloalkenyl-, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Hydroxyl- oder Alkyl-C₁-C₁₂-terminierte Poly(alkylenoxid)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe darstellt, R⁵ Halogen, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Hydroxylgruppe oder durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen terminierte Polyalkylenoxidgruppen mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe, wobei in der Struktur I R⁴ und R⁵ (y = 1 bis 2) auch die Gruppe



darstellen können, bedeutet,

R⁶ Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe darstellt, R⁷ Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe darstellt, A

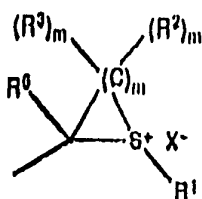


oder eine Einfachbindung bedeutet,

R^8 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C_1 - C_{20} -Gruppe, eine Hydroxyl- oder durch C_1 - C_{12} -Alkylgruppen terminierte Poly(oxyalkylenoxid)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe darstellt,

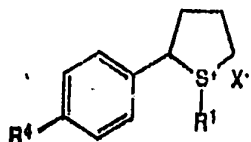
R^9 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C_1 - C_{20} -Gruppe, eine Hydroxyl- oder Alkyl- C_1 - C_{12} -terminierte Poly(oxyalkylen)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe darstellt, oder worin R^8 und R^9 zusammen einen Arylring darstellen, der mit dem heterocyclischen Sulfoniumring kondensiert ist, wobei dieser Arylring gegebenenfalls durch eine Gruppe R^{10} substituiert ist, die wiederum ein Halogen, eine Nitrogruppe, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C_1 - C_{20} -Gruppe, eine Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe, vorzugsweise eine C_1 - C_{20} -Gruppe, eine Hydroxylgruppe oder eine durch C_1 - C_{12} -Alkylgruppen terminierte Poly(alkylenoxid)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe sein kann, als Polymerisations-Initiator für die kationische Polymerisation mittels thermischer Aktivierung oder photochemischer Aktivierung (UV-Bestrahlung) oder mittels Aktivierung durch Elektronenbeschuss (EB).

- Verwendung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz die Struktur der Formel I aufweist, worin $m = 3$, $X = MY_r$, $R^2 = H$, $R^3 = H$, und $R^6 = H$ bedeuten und y , R^1 , R^4 , R^5 , M , Y und r wie in Anspruch 1 definiert sind.
- Verwendung nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß R^4 eine Gruppierung der Formel



ist und y , R^1 und R^5 wie in Anspruch 1 definiert sind.

- Verwendung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz die Strukturformel



aufweist, worin R^1 eine Methyl-, Ethyl- oder n-Butylgruppe, R^4 Wasserstoff, eine Methyl- oder Methoxygruppe und X^- eine SbF_6^- , PF_6^- oder BF_4^- -Gruppe bedeuten.

- Verwendung nach Anspruch 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz eine der folgenden Verbindungen ist:

S-Methyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Methyl-2-(p-tolyl)-tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-(p-tolyl)-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)-tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Ethyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-tetrafluoroborat, S-Ethyl-2-(p-tolyl)-tetramethylensulfonium-tetrafluoroborat, S-(n-Butyl)-2-phenyl-tetramethylensulfoniumhexafluorophosphat oder S-(n-Butyl)-2-(p-methoxyphenyl)-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat.

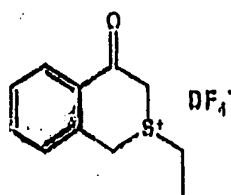
- Verwendung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz die Strukturformel II aufweist, worin A eine Gruppe



definiert sind.

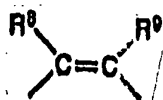
$-C(=O)-$, $n = 1$, $R^2 = H$, $R^3 = H$, $R^6 = H$, $R^7 = H$, $X = MY_r$ bedeuten und R^5 , M , Y und r wie in Anspruch 1

7. Verwendung nach Anspruch 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz 2-Ethyl-4-oxo-isothiochromanium-tetrafluoroborat mit der Strukturformel



ist.

8. Verwendung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz die Strukturformel II aufweist, worin A die Gruppierung



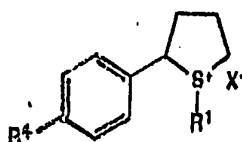
$n = 1$, $X = MY$, bedeuten und $z, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, M, Y$ und r wie in Anspruch 1 definiert sind.

9. Verwendung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz die Strukturformel II aufweist, worin A eine Einfachbindung, $n = 1$ oder 2 , $X = MY$, sind und $z, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, M, Y$ und r wie in Anspruch 1 definiert sind.
10. Verwendung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz die Strukturformel



aufweist, worin R^1 eine Methyl- oder Ethylgruppe, R^6 Wasserstoff oder eine Phenylethenylgruppe, R^7 Wasserstoff und X^- SbF_6^- , PF_6^- oder BF_4^- bedeuten.

11. Verwendung nach Anspruch 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Sulfoniumsalz 2-Methyl-1,3-dihydro-2-benzothiophenium-hexafluoroantimonat, 2-Ethyl-1,3-dihydro-2-benzothiophenium-tetrafluoroborat oder S-Methyl-2-(2-phenylethenyl)-[3,4]-benzotetrahydrothiophenium-hexafluorophosphat ist.
12. Arylsubstituierte, cyclische Sulfoniumsalze der Strukturformel



gekennzeichnet dadurch, daß es S-Methyl-2-phenyl-tetramethylen-sulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-phenyl-tetramethylen-sulfonium-hexafluorophosphat, S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylen-sulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Ethyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-tetrafluoroborat, S-Ethyl-2-(p-tolyl)-tetramethylensulfonium-tetrafluoroborat, S-(n-Butyl)-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat oder S-(n-Butyl)-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat sind.

Diese Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen als Initiatoren für die kationische Polymerisation durch thermische Aktivierung oder photochemische Aktivierung (UV-Bestrahlung) oder Aktivierung durch Elektronenbeschuß (EB). Der Polymerisations-Initiator besteht aus einem heterocyclischen, arylsubstituierten oder mit einem Arylring fusionierten Sulfoniumsalz in Kombination mit einem nicht nucleophilen Anion. Während der Aktivierung des Initiators wird eine Kohlenstoff-Schwefel-Bindung aufgebrochen, was zur Bildung eines Sulfids und eines Carbocations (Carbeniumions) innerhalb des gleichen Moleküls führt. Das Carbocation initiiert die Polymerisation. Da diese Aktivierung nicht zu einer Fragmentierung des Initiator-moleküls in kleinere Moleküle führt, bilden sich keine niedermolekularen, schwefelhaltigen Abbauprodukte, die

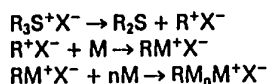
ansonst verdampfen oder auswandern würden und dadurch zu einem schlechten Geruch führen. Die kationischen Initiatoren zur Ringöffnung in dieser Erfindung weisen deshalb große ökologische Vorteile sowohl während der Polymerisation als auch bei der Handhabung der Polymerisationsprodukte auf. Diese Erfindung betrifft auch einige Verbindungen, die für sich neuartige Verbindungen darstellen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die kationische Polymerisation (eine neuere Übersichtsarbeit über das Gebiet siehe: Comprehensive Polymer Science 3, 1989, 579 ff.) wird im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation nicht durch die Anwesenheit von Sauerstoff in der Luft inhibiert und verläuft nach der UV-Initiierung im Dunkeln. Die kationische Polymerisation ergänzt die radikalische Polymerisation auch in Hinblick auf die polymerisationsfähigen Monomeren. So werden die elektronenreiche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelverbindungen (z. B. Alkenylether) leicht kationisch polymerisiert, während Acrylat-Monomere im allgemeinen nicht reagieren. Vinylether bilden bei der radikalischen Polymerisation jedoch keine Homopolymerisate. Eine weitere wichtige Klasse handelsüblicher Polymere sind die Epoxide, die unter kationischen Bedingungen leicht polymerisieren, bei der radikalischen Polymerisation jedoch inert sind. Die Anwendbarkeit der kationischen Polymerisation wurde durch die Tatsache stark eingeschränkt, daß in letzter Zeit entwickelte kationische Initiatoren ungünstigere technische Eigenschaften aufweisen, z. B. eine unbefriedigend hohe Initiierungstemperatur, schlechte Löslichkeit in Monomergemisch und geruchsbelästigende Abbauprodukte.

Starke Protonensäuren (z. B. HClO_4 , HBF_4) oder Lewis-Säuren (z. B. AlCl_3 , BF_3) initiieren die kationische Polymerisation z. B. von Vinylethern und Epoxiden. Diese Säuren haben hinsichtlich der technischen Brauchbarkeit wenig Bedeutung, z. B. bei der Härtung von Beschichtungen, hauptsächlich wegen der augenblicklich einsetzenden Polymerisation, wenn Initiator und Monomer gemischt werden, d. h. diese Systeme haben keine „Topfzeit“. Diese Probleme konnten durch die Entwicklung „latenter Protonensäuren“ umgegangen werden. Strukturell handelt es sich dabei um arylsubstituierte „Onium-Salze“, z. B. Sulfonium-, Iodonium- oder Arsoniumsalze, mit nicht nucleophilen Anionen, z. B. SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- und BF_4^- . Diese Salze sind stabile, latente Quellen der entsprechenden starken Brönstedt-Säuren HSbF_6 , HAsF_6 und HBF_4 , die bei der Aktivierung erzeugt werden und dann die Polymerisation initiieren. Die Salze sind bis zur Aktivierung inaktiv. Die größte Zahl dieser Klasse latenter Initiatoren benötigt eine photochemische Aktivierung (Bestrahlung mit UV-Licht), siehe Belg. Patent 828.670 (1974), US-Pat. 3.981.897 (1976), Belg. Pat. 837.782 (1970), Belg. Pat. 833.472 (1976).

Kürzlich wurde gezeigt, daß einige Sulfonium- und Iodoniumsalze thermisch aktiviert und für die Initiierung einer kationischen Polymerisation verwendet werden können. Es wurden zwei Verfahren für die Aktivierung entwickelt: Redoxinitiierung (A. Ledwith, Polymer 1978, 12, 1217) und die thermische Initiierung Jap. Pat. 63-211.111, 1988 (C. A. 111, 1989, 40092y), Jap. Pat. 63-223.002, 1988 (C. A. 1989, 110, 173 955h), S. P. Pappas und L. W. Hill, J. Coating Technol. 1981, 53, 43; S. P. Pappas und H. B. Feng, „Cationic Polymerization and Related Processes“, Hrsg. E. J. Goethals, Academic Press, New York, 1984, T. Endo und H. Uno, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985, 23, 359; T. Endo und H. Arita, Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1985, 6, 137. Diese Initiatoren haben gemeinsam, daß die Aktivierung zu einer Fragmentierung führt, zu einer Dissoziation des Initiatormoleküls in Abbauprodukte mit niedrigerem Molekulargewicht (z. B. Sulfid) und gleichzeitig zur Initiierung einer kationischen Polymerisation, siehe Abbildung.



Der Mangel bei den bisher entwickelten Initiatoren (PDI) kann somit in drei Punkten zusammengefaßt werden, wobei diese Erfindung in allen drei Punkten wesentliche Verbesserungen zur Verfügung stellt:

1. Die PDI weisen eine schlechte Löslichkeit in Monomeren auf, die im allgemeinen lipophilen Charakter haben;
2. die PDI führen bei der Aktivierung zu niedermolekularen Abbauprodukten, deren Abgabe zu Umweltproblemen führen kann.

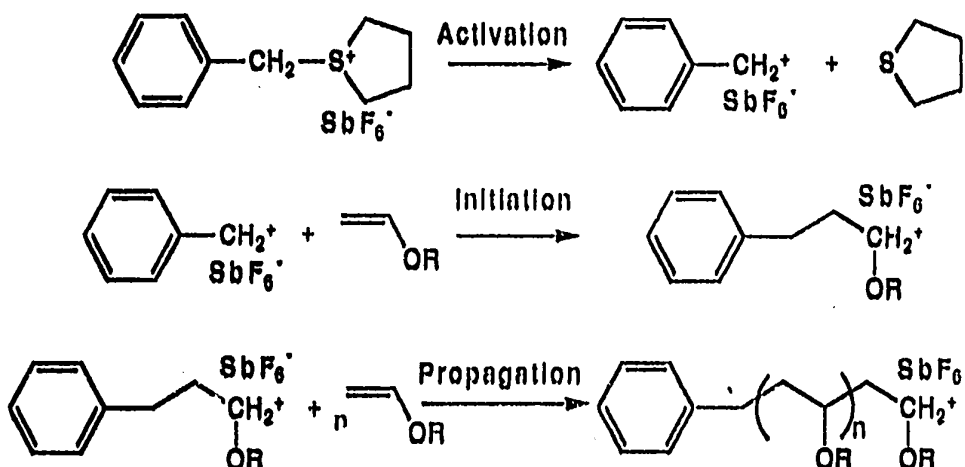
Das ist besonders ausgeprägt bei Sulfoniumsalzen, wenn niedermolekulare Sulfide entstehen.

3. Handelsüblich erhältliche Initiatoren sind auf die photochemische Aktivierung beschränkt.

Die Aktivierung eines thermischen Initiators schließt die heterolytische Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung ein, wodurch das stabilste Carbocation gebildet wird. Die Aktivierungstemperatur für ein alkylsubstituiertes Sulfoniumsalz ist in hohem Maße von der Struktur der Substituenten abhängig. Die Aktivierungstemperatur erniedrigt sich, wenn ein in höherem Maße stabilisiertes Carbocation gebildet werden kann. Substituenten mit einer Fähigkeit zur Resonanzstabilisierung (z. B. Benzyl- oder Allylgruppen) erniedrigen die Temperatur, bei der die kationische Polymerisation einsetzt. Elektronenabgebende Substituenten (z. B. Alkyl- oder Alkoxygruppen) in den ortho- oder para-Stellungen der Benzylgruppe erniedrigen die Aktivierungstemperatur weiter. Neben der Steuerung der Initiierungs-Temperatur haben die Substituenten einen starken Einfluß auf die Löslichkeit des Initiatorsalzes. Bisher entwickelte Initiatoren wiesen eine schlechte Löslichkeit in „lösungsmittelfreien“ Monomeren wie Epoxiden, Alkenylethern oder Styrenen auf. Das hängt mit dem großen Polaritätsunterschied zwischen Initiator und dem Monomergemisch zusammen. Hydrophobe Substituenten wie längere n-Alkylgruppen können den polaren Charakter des Initiatormoleküls verändern und die Löslicheitseigenschaften in hydrophoben Monomeren verbessern.

Sulfide mit niedrigem Molekulargewicht haben auch bei sehr geringer Konzentration (im ppm-Bereich) einen sehr starken und unangenehmen Geruch. Sie werden in der Aktivierungsstufe gebildet und es ist sehr schwierig, ihre Emission während der Polymerisation zu unterbinden. Zusätzlich dazu könnten verbleibende Sulfide zu einem späteren Zeitpunkt an die Polymeroberfläche wandern und einen riechenden Polymerfilm bilden. Es ist deshalb sehr wichtig, einen Initiator strukturell so zu modifizieren, daß die Bildung von niedermolekularen Sulfiden vermieden wird.

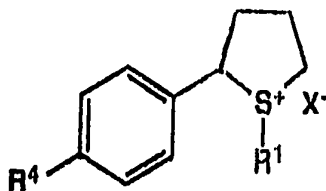
Das unten stehende Reaktionsschema erläutert die Chemie eines Beispiels eines kürzlich entwickelten Initiators, wobei Tetrahydrothiophen während der Aktivierung gebildet wird und danach die kationische Polymerisation eines Vinylethers initiiert wird.



Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen als Initiatoren für die kationische Polymerisation mittels thermischer oder photochemischer Aktivierung (UV-Bestrahlung) oder mittels Aktivierung durch Elektronenbeschuß (EB). Der Initiator für die Polymerisation besteht aus einem heterocyclischen, arylsubstituierten oder einem mit einem Arylring kondensierten Sulfoniumsalz in Kombination mit einem nicht nucleophilen Anion. Während der Aktivierung des Initiators wird eine Kohlenstoff-Schwefel-Bindung aufgebrochen, was zur Bildung eines Sulfids und eines Carbocations (Carbeniumions) innerhalb des gleichen Moleküls führt. Das Carbocation initiiert die Polymerisation. Da diese Aktivierung nicht zur Fragmentierung des Initiator-Moleküls in kleinere Moleküle führt, bilden sich keine niedermolekularen, schwefelhaltigen Abbauprodukte, die sonst verdampfen oder aus dem Polymeren auswandern würden und zu einer Geruchsbelästigung führen. Die erfindungsgemäßen kationischen Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation besitzen daher große ökologische Vorteile sowohl während der Polymerisation als auch bei der Handhabung der Polymerisationsprodukte.

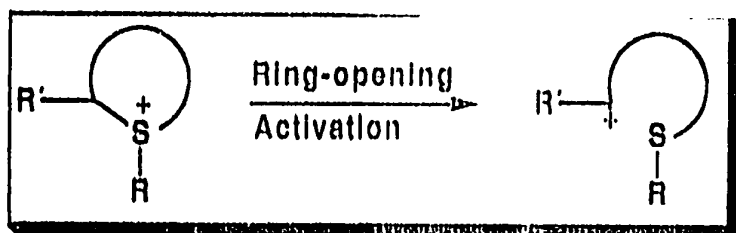
Entsprechend einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung werden neuartige Verbindungen zur Verfügung gestellt, die arylsubstituierte, cyclische Sulfoniumsalze der folgenden Strukturformel sind:



und die unter den folgenden ausgewählt werden können:

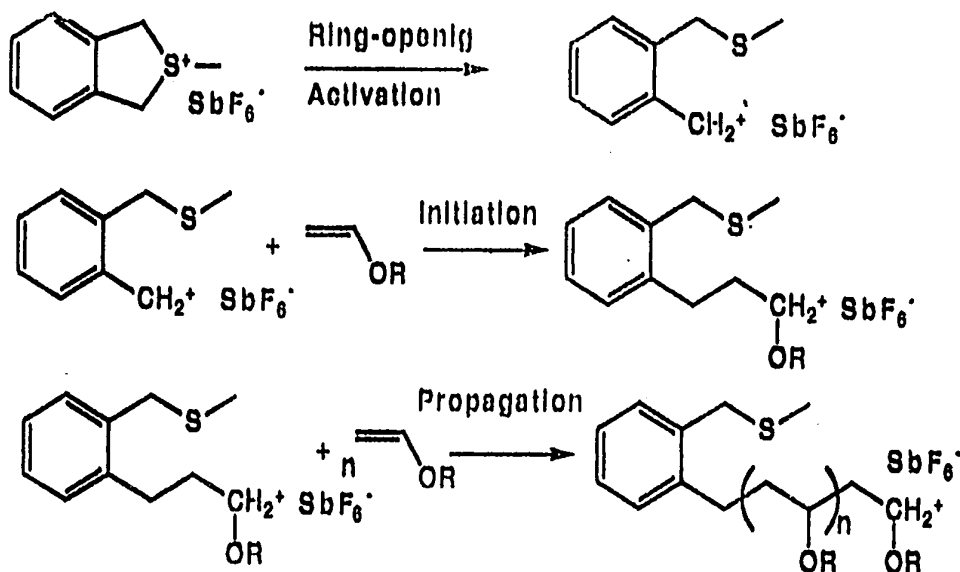
- S-Methyl-2-phenyl-tetramethylsulfonium-hexafluoroantimonat,
- S-Methyl-2-phenyl-tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat,
- S-Methyl-2-(p-tolyl)-tetramethylsulfonium-hexafluoroantimonat,
- S-Methyl-2-(p-tolyl)-tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat,
- S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)-tetramethylsulfonium-hexafluoroantimonat,
- S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)-tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat,
- S-Ethyl-2-phenyl-tetramethylsulfonium-hexafluoroborat,
- S-Ethyl-2-(p-tolyl)-tetramethylsulfonium-tetrafluoroborat,
- S-Butyl-2-phenyl-tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat und
- S-Butyl-2-(p-methoxyphenyl)-tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat.

Wenn diese Verbindungen als Initiatoren für die kationische Polymerisation verwendet werden, werden die Verbindungen durch Elektronenbeschuß (EB), UV-Bestrahlung oder thermisch aktiviert, wodurch eine Ringöffnung erfolgt. Das dadurch entstehende Carbocation und das Sulfid befinden sich innerhalb des gleichen Moleküls und so können folglich keine niedermolekularen Abbauprodukte entstehen:



Es werden große ökologische Vorteile durch die Verwendung dieser Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation, sowohl während der Polymerisation als auch bei der Handhabung der Endprodukte, erzielt.

Das unten stehende Reaktionsschema erläutert die Aktivierung eines ringöffnenden Sulfoniumsalzes mit einem nicht nucleophilen Anion, entsprechend dieser Erfindung, und anschließender Initiierung und Kettenwachstum der kationischen Polymerisation eines Vinylethers:

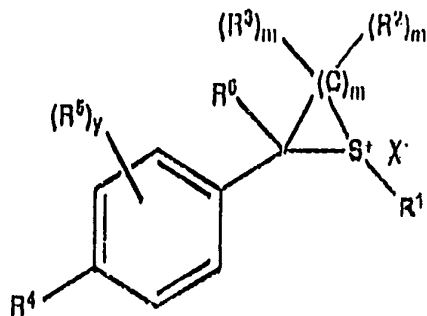


Um das nach der Aktivierung gebildete Sulfid innerhalb des katio-Fragments zu behalten, ist es erfindungsgemäß von großer Bedeutung, daß

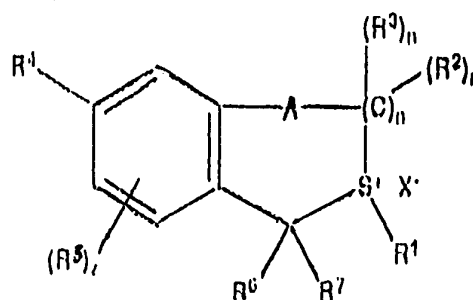
1. das Sulfoniumsalz eine heterocyclische, arylsubstituierte oder an einen Arylring kondensierte Verbindung ist,
2. der am meisten stabilisierende Substituent an der Sulfoniumgruppe ein Benzyl- oder substituierter Benzylrest ist,
3. der am meisten stabilisierende Substituent an den das Sulfoniumion enthaltenden Heterocyclus gebunden ist, um die ringöffnende Bildung des Carbocations zu unterstützen.

Um eine kationische Polymerisation wirksam zu unterstützen, ist es weiterhin notwendig, daß das Anion (Gegenion) nicht nucleophil ist und daß das Sulfoniumsalz im Monomergemisch löslich ist. Geeignete Verbindungen, die über eine kationische Polymerisation polymerisierbar sind und die zusammen mit den erfindungsgemäßen, ringöffnenden Katalysatoren verwendet werden können, sind Epoxide, Alkenylether, cyclische Ether, Lactone, Oxetane, Styrene, Vinylarene, alicyclische Vinylverbindungen (z. B. Vinylcyclohexan), spiro-Orthoester, spiro-Orthocarbonate, bicyclische Orthoester, Isobuten, Butadien, Isopren und Phenol-Formaldehyd-Harze.

Demzufolge sind die erfindungsgemäßen Initiatoren für die Polymerisation heterocyclische, arylsubstituierte oder mit einem Arylring kondensierte Sulfoniumsalze in Kombination mit nicht nucleophilen Anionen. Die Aktivierung der erfindungsgemäßen cyclischen Sulfoniumsalze besteht in einer ringöffnenden Reaktion, wodurch ein Carbocation mit endständigen Sulfidgruppen gebildet wird. Folglich sind die Sulfidgruppen an das zur Initiierung verwendete Carbocationen-Fragment kovalent gebunden. Die erfindungsgemäßen Polymerisations-Initiatoren weisen eine der folgenden Strukturformeln auf:



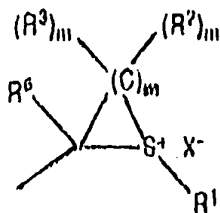
Struktur I



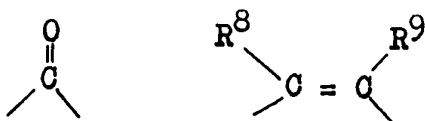
Struktur II

worin m eine ganze Zahl zwischen 3 und 5, n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, z eine ganze Zahl zwischen 0 und 3, y eine ganze Zahl zwischen 0 und 4 ist, X eine Gruppe der Formel MY₁(1) oder der Formel Q(2) darstellt, worin in MY₁(1) M Sb, As, P, B oder Cl ist, Y ein Halogen (vorzugsweise F oder Cl) oder O bedeutet und r eine ganze Zahl zwischen 4 und 6 ist, wobei Beispiele für MY₁(1) SbF₆, AsF₆, BF₄ und ClO₄ sind, und die Formel Q(2) eine Sulfonsäure R-SO₃ darstellt, worin R eine Alkyl- oder Arylgruppe ist oder worin R durch Halogene, vorzugsweise F oder Cl, substituierte Arylgruppe ist, wobei Beispiele für Q(2) CF₃SO₃ und CH₃C₆H₄SO₃ sind,

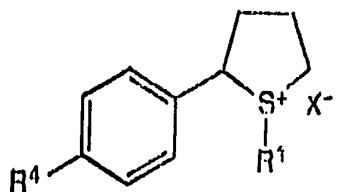
worin R¹ eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe darstellt, worin R² Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe bedeutet, wobei alle Gruppen R² unabhängig voneinander sind, R³ Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe bedeutet, wobei alle R³-Gruppen unabhängig voneinander sind, R⁴ Wasserstoff, Halogen, eine Alkenyl-, z. B. eine Vinylgruppe, eine Cycloalkenyl-, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Hydroxyl- oder eine Poly(alkylenoxid)gruppe mit endständigen C₁-C₁₂-Alkenylgruppen mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder eine Thioaryloxygruppe bedeutet, R⁵ Halogen, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Hydroxyl- oder eine Poly(alkylenoxid)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten und mit endständigen C₁-C₁₂-Alkylgruppen, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe bedeutet, wobei in der Struktur I R⁴ oder R⁵ (y = 1-2) auch die Gruppe



sein kann, worin R⁶ Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, oder eine Arylgruppe darstellt, R⁷ Wasserstoff, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe oder eine Arylgruppe bedeutet, A eine Gruppierung



oder eine Einfachbindung darstellt, R⁸ Wasserstoff, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Hydroxyl- oder Alkyl-(C₁-C₁₂)-terminierte Poly(alkylenoxid)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe oder eine Thioaryloxygruppe bedeutet, R⁹ Wasserstoff, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Hydroxyl- oder Poly(oxyalkylen)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten und mit endständigen Alkyl-C₁-C₁₂-Gruppen, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe bedeutet, oder worin R⁸ und R⁹ zusammen einen Arylring bedeuten, der an einen heterocyclischen Sulfoniumring kondensiert ist, wobei dieser Arylring gegebenenfalls durch eine Gruppe R¹⁰ substituiert ist, die ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂₀-Gruppe, eine Hydroxyl- oder Alkyl-C₁-C₁₂-terminierte Poly(alkylenoxid)gruppe mit bis zu 10 Alkylenoxideinheiten, eine Arylgruppe, eine Aryloxy- oder Thioaryloxygruppe sein kann. Einige der erfindungsgemäßen Initiatoren sind als solche neuartige Verbindungen, während andere bereits bekannte Verbindungen sind. Diese zuletzt genannten wurden jedoch bisher nicht als Initiatoren für die Polymerisation beschrieben oder vorgeschlagen. Die Verbindungen, die als solche neuartig sind, weisen die allgemeine Formel



auf und sind S-Methyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluoro-antimonat, S-Methyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat, S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat, S-Ethyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-tetrafluoroborat, S-Ethyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-tetrafluoroborat, S-(n-Butyl)-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat und S-(n-Butyl)-2-(p-methoxyphenyl)-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat.

Ausführungsbeispiele

Diese Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, die jedoch nicht dazu gedacht sind, den Umfang der Erfindung in irgendeiner Art und Weise einzuschränken.

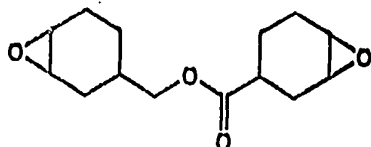
Thermisch induzierte kationische Polymerisation

Es wurden zwei unterschiedliche, difunktionelle, kationisch polymerisierbare Monomere, die 1 Gew.-% Initiator enthalten, verwendet. Die Initiatorlösungen wurden dadurch hergestellt, daß der Initiator im Monomeren gelöst wurde.

Das Monomer 1 bestand aus Triethylenglykol-divinylether (TEGDVE, GAF Chemical Corp., DVE-3) mit der folgenden Struktur:



Das Monomer 2 bestand aus 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexan-carboxylat (EEC, Union Carbide, UVR 6110) mit der folgenden Struktur:



Die Polymerisationsansätze wurden mit einem aufzeichnenden Differential-Kalorimeter DSC-7 von Perkin-Elmer untersucht. Die Lösungen des Monomer/Initiator-Gemischs (3–5 mg) wurden in Aluminiumpfannen gegeben und diese verschlossen und danach in das Kalorimeter eingeführt. Das Temperaturprogramm betrug 10°C/Minute. Der Temperatur-Bereich betrug 20–225°C in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Initiators. Die DSC-Kurven wiesen im allgemeinen einen scharfen exothermen Peak auf, der von der durch die Sulfoniumsalze initiierten kationischen Polymerisation herrührte. Die Ergebnisse – Peak-Temperatur (Tp) und Polymerisationswärme (-ΔH) – sind in der Tabelle 1 dargestellt. Die Peak-Temperatur wird als die Temperatur des maximalen Wärmefflusses definiert und liegt ungefähr bei der Temperatur, bei der die Aktivierung und Initiierung erfolgen. Die Unterschiede in Tp (65–157°C) spiegeln die unterschiedliche Fähigkeit der Substituenten zur Unterstützung der Ringöffnung und zur Stabilisierung des initilierenden Carbocations wider. -ΔH ist die Reaktionswärme je Mol des Monomeren. Die Reaktionswärme pro Mol ist ein Maß für die Umsetzung des Monomeren. Um jedoch die Umsetzung der Monomeren entsprechend berechnen zu können, ist eine theoretische Reaktionswärme notwendig, und zwar für die verwendeten Monomeren und bei verschiedenen Temperaturen, die nicht zur Verfügung standen. Die gehärteten Filme sind jedoch hart und geruchslos, was wichtige technische Kriterien sind, so daß wir daraus schließen, daß eine 100%ige Umsetzung der Monomeren etwa 150–160 KJ/Mol bei 120 bis 140°C im Falle des TEGDVE entspricht.

Vergleichsbeispiel 1

In diesem Beispiel wurden Monomer 1 (TEGDVE) und Benzyl-tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat (BTMS⁺SbF₆⁻) verwendet. Diese Verbindung stellt einen guten Vertreter der bisher entwickelten Initiatoren dar (J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1985, 23, 359). Der Initiator wird entsprechend der unten stehenden Gleichung gespalten:



Es wurde ein hartes, vernetztes Polymer erzeugt, jedoch tritt ein starker Geruch nach Tetrahydrothiophen auf, wenn die Aluminiumpfannen geöffnet wurden. Tp und -ΔH werden in der Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Für diesen Vergleich wurden das Monomer 2 (EEC) und BTMS⁺SbF₆⁻, das gleiche Sulfoniumsalz als Initiator wie im Vergleichsbeispiel 1, verwendet. Die thermisch induzierte Spaltung verläuft ebenso, wie es im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben worden ist. Es wurde ein hartes, vernetztes Polymer erhalten, jedoch ein starker Geruch nach Tetrahydrothiophen bemerkbar, sobald die Aluminiumpfannen geöffnet wurden.

In den nun folgenden Beispielen wurden verschiedene erfindungsgemäße Sulfoniumsalze der Strukturen I und II als Initiatoren für die kationische Polymerisation verwendet. Die Sulfoniumsalze wurden alle nach den in den Beispielen beschriebenen Verfahren hergestellt. Bei allen Polymerisationsversuchen, in denen verschiedene, jedoch analoge Strukturen von I und II eingesetzt wurden, wurden harte und vernetzte Polymere erhalten. Es wurde jedoch kein Geruch von organischen Sulfiden oder schwefelhaltigen Verbindungen bemerkt, wenn die Aluminiumpfannen geöffnet wurden. Tp und -ΔH werden in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 1

TEGDVE wurde als Monomer verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-phenyltetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat entsprechend Struktur A1 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 2

EEC wurde als Monomer verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat entsprechend Struktur A1 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 3

TEGDVE wurde als Monomer verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat entsprechend Struktur A2 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 4

EEC wurde als Monomer verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur A2 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ werden in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 5

Als Monomer wurde TEGDVE eingesetzt. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat entsprechend der Struktur A3 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 6

Als Monomer wurde EEC verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat entsprechend der Struktur A3 (siehe unten) eingesetzt. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 7

Als Monomer wurde TEGVE eingesetzt. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur A4 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 weiter unten dargestellt.

Beispiel 8

Als Monomer wurde TEGDVE verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat entsprechend der Struktur A5 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 9

Als Monomer wurde EEC verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimonat entsprechend der Struktur A5 (siehe unten) eingesetzt. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 10

Als Monomer wurde TEGDVE eingesetzt. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur A6 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 11

Als Monomer wurde EEC verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur A6 (siehe unten) eingesetzt. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 12

Als Monomer wurde TEGDVE eingesetzt. Als Initiator wurde S-Ethyl-2-phenyltetramethylensulfonium-tetrafluoroborat entsprechend der Struktur A7 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 13

Als Monomer wurde TEGDVE verwendet. Als Initiator wurde S-Ethyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-tetrafluoroborat entsprechend der Struktur A8 (siehe unten) eingesetzt. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 14

Als Monomer wurde TEGDVE eingesetzt. Als Initiator wurde S-(n-Butyl)-2-phenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur A9 (siehe unten) eingesetzt. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 15

TEGDVE wurde als Monomer eingesetzt. Als Initiator wurde S-(n-Butyl)-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur A10 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 16

Als Monomer wurde TEGDVE eingesetzt. Als Initiator wurde 2-Methyl-1,3-dihydroisothianaphthenium-hexafluoroantimonat entsprechend der Struktur B1 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 17

Als Monomer wurde TEGDVE eingesetzt. Als Initiator wurde 2-Ethyl-1,3-dihydroisothianaphthenium-tetrafluoroborat entsprechend der Struktur B2 (siehe unten) verwendet. Tp und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 18

Als Monomer wurde TEGDVE eingesetzt. Als Initiator wurde S-Methyl-2-(E-2-phenylethenyl)-[3,4]-benzo-2,5-dihydrothiophenium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur B3 (siehe unten) verwendet. Nach der Lösung des Initiators B3 im Monomeren startete die Polymerisation innerhalb von 10 Minuten.

Beispiel 19

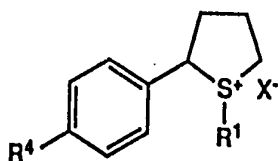
Als Monomer wurde TEGDVE verwendet. Als Initiator wurde S-Methyl-[3,4]-benzo-5-phenyl-2,7-dihydrothiopinium-hexafluorophosphat entsprechend der Struktur C1 (siehe unten) verwendet. T_p und $-\Delta H$ sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 20

Als Monomer wurde TEGDVE verwendet. Als Initiator wurde 2-Ethyl-4-oxo-isothiochromanium-tetrafluoroborat entsprechend der Struktur D1 (siehe unten) eingesetzt.

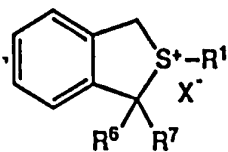
Strukturen

Struktur A1–A10:



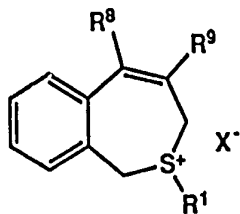
Struktur	R ¹	R ⁴	X ⁻
A1	CH ₃	H	SbF ₆ ⁻
A2	CH ₃	H	PF ₆ ⁻
A3	CH ₃	CH ₃	SbF ₆ ⁻
A4	CH ₃	CH ₃	PF ₆ ⁻
A5	CH ₃	OCH ₃	SbF ₆ ⁻
A6	CH ₃	OCH ₃	PF ₆ ⁻
A7	CH ₂ CH ₃	H	BF ₄ ⁻
A8	CH ₂ CH ₃	CH ₃	BF ₄ ⁻
A9	n-C ₄ H ₉	H	PF ₆ ⁻
A10	n-C ₄ H ₉	OCH ₃	PF ₆ ⁻

Struktur B1–B3:



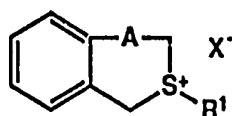
Struktur	R ¹	R ⁶	R ⁷	X ⁻
B1	CH ₃	H	H	SbF ₆ ⁻
B2	CH ₂ CH ₃	H	H	BF ₄ ⁻
B3	CH ₃	CHCHC ₆ H ₅	H	PF ₆ ⁻

Struktur C1:



Struktur	R ¹	R ⁸	R ⁹	X ⁻
C1	CH ₃	Ph	H	PF ₆ ⁻

Struktur D1:



Struktur	R ¹	A	X ⁻
D1	CH ₂ CH ₃		BF ₄ ⁻

Tabelle 1: Ergebnisse der thermisch induzierten kationischen Polymerisation nach DSC

Beispiel	Initiator	Monomer	Tp (°C)	-ΔH (kJ/mol)
Vergl.bsp. 1	BTMS ⁺ SbF ₆ ⁻	TEGDVE	121,9	152,0
Vergl.bsp. 2	BTMS ⁺ SbF ₆ ⁻	E3C	147,8	142,4
1	A1	TEGDVE	124,9	159,7
2	A1	EBC	135,6	107,5
3	A2	TEGDVE	128,1	142,9
4	A2	EBC	157,3	57,6
5	A3	TEGDVE	103,2	155,1
6	A3	EBC	123,2	134,3
7	A4	TEGDVE	122,5	137,4
8	A5	TEGDVE	69,0	125,4
9	A5	EBC	91,8	127,1
10	A6	TEGDVE	65,5	127,0
11	A6	EBC	87,0	41,9
12	A7	TEGDVE	139,3	140,5
13	A8	TEGDVE	134,6	150,2
14	A9	TEGDVE	141,2	136,7
15	A10	TEGDVE	77,3	127,8
16	B1	TEGDVE	147,7	144,4
17	B2	TEGDVE	146,9	139,8
19	C1	TEGDVE	141,7	142,0
20	D1	TEGDVE	121,1	136,1

Die Peak-Temperatur (Tp) wird als die Temperatur definiert, bei der der maximale Wärmefluss eintritt, und -ΔH stellt die Reaktionswärme je Monomermol dar.

Durch UV-initiierte kationische Polymerisation

Beispiel 21

Die Polymerisation wurde durch Verwendung eines aufzeichnenden Differentialkalorimeters Perkin-Elmer DSC-7, das mit einem doppelstrahligen Photokalorimeter-Zusatz DPA-7 einschließlich einer 200-W-Hochdruck-Quecksilber-Xenon-Lampe (Hanovia 901-B0011) ausgerüstet war, untersucht. 1 Gew.-% des Initiators 2-Ethyl-4-oxothiochromanium-tetrafluoroborat entsprechend der Struktur D1 wurde in TEGDVE gelöst. 2 bis 3 mg dieser Lösung wurden in Aluminiumpfannen gegeben und diese in das DSC-Gerät eingeführt. Die Probe wurde 4 Minuten bei 20°C durch die oben beschriebene Lampe isotherm bestrahlt.

Die Ergebnisse der exothermen kationischen Polymerisation waren:

Die Bestrahlungszeiten zum maximalen Wärmefluss (tp) betrug 0,86 Minuten und die Polymerisationswärme (-ΔH) betrug 106,4 kJ/Mol. Es wurde ein hartes, vernetztes Polymer erzeugt. Somit während als auch nach der Polymerisation wurde kein nachweisbarer Geruch von einem organischen Sulfid oder von schwefelhaltigen Verbindungen festgestellt.

Durch Elektronenstrahl (EB) initiierte kationische Polymerisation

Die Lösungen wurden hergestellt, indem 0,75 Gew.-% Initiator in Gemischen aus 90 Gew.-% TEGDVE und 10 Gew.-% CAB (Celluloseacetatbutyrat, Dickungsmittel) gelöst wurden. Die Proben wurden auf Polyethylenfolien ausgestrichen und in Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt, wobei ein Energy Sciences Electrocurtain verwendet wurde. Die angewandte Dosis betrug 1 Mrad.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde BTMS⁺SbF₆⁻, das gleiche Sulfoniumsalz als Initiator wie in den Vergleichsbeispielen 1 und 2, verwendet. Es wurde ein hartes, vernetztes Polymer hergestellt, an dem jedoch ein starker Geruch nach Tetrahydrothiophen festgestellt wurde.

Beispiel 22

2-Methyl-1,3-dihydroisothianaphthenium-hexafluoroantimonat entsprechend der Struktur B1 wurde als Initiator verwendet. Es wurde ein hartes, vernetztes Polymer hergestellt, das keinen nachweisbaren Geruch nach organischen Sulfiden oder schwefelhaltigen Verbindungen aufwies.

Löslichkeits-Test

Um die verbesserte Löslichkeit der erfindungsgemäß verwendeten Initiatoren im Vergleich zu bisher entwickelten Initiatoren zu demonstrieren, wurde ein weniger polares (hydrophoberes) Monomer als TEGDVE ausgewählt, nämlich Cyclohexyvinylether (CHVE). In beiden Beispielen unten weisen die Sulfoniumsalze das gleiche Anion, PF_6^- , auf.

Vergleichsbeispiel 4

$\text{BTMS}^+\text{PF}_6^-$ (J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985, 23, 359) war sehr schwer löslich in CHVE (80 Gew.-% in Aceton).

Beispiel 23

Eine homogene Lösung von 1 Gew.-% des Initiators A9 in CHVE (80 Gew.-% in Aceton) wurde leicht hergestellt.

Experimenteller Teil

Eine Vielzahl unterschiedlicher Sulfoniumsalze der allgemeinen Strukturen I und II nach dieser Erfindung wurden synthetisch hergestellt und charakterisiert.

Die Kernresonanzspektren (NMR) wurden mit einem 200-MHz-Spektrometer Bruker AC 200 aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in ppm (δ) unter Bezugnahme auf Tetramethylsilan als innerem Standard angegeben. Die Schmelzpunkte wurden mit einem aufzeichnenden Differentialkalorimeter DSC-7 von Perkin-Elmer bestimmt und die UV-Absorptionsspektren mittels eines UV/VIS-Spektrometers Lambda 17 von Perkin-Elmer aufgenommen. Alle Chemikalien wurden von Aldrich Chemical Co. bezogen.

S-Methyl-2-phenyl-tetramethylsulfonium-hexafluoroantimonat (A1)

Zu einer Lösung von 1,632 g (10 mmol) 2-Phenyltetrahydrothiophen (es wurde eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 2-Aryltetrahydrothiophenen verwendet: D. L. Tuleen und R. H. Bennett, J. Heterocycl. Chem. 1969, 6, 115) in 4 ml Acetonitril wurden 2,129 g (15 mmol) Methyljodid bei Zimmertemperatur zugegeben. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel abgedampft und 20 ml Wasser zugesetzt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether mehrere Male gewaschen, um nicht umgesetzte Ausgangsverbindung zu entfernen. Dann wurden 2,587 g (10 mmol) NaSbF_6 zugegeben. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das mit Methylenchlorid in eine CH_2Cl_2 -Phase extrahiert wurde. Die Methylenchlorid-Phase wurde mit einer wässrigen Natriumsulfat-Lösung und Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Abdampfen des Lösungsmittels wurde das gewünschte Produkt A1 als ein Gemisch der zwei Diastereoisomeren erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ : 7,4–7,7 (10H, 7,43–7,56 (4H, m, Ar-H); 7,23–7,43 (4H, m, Ar-H); 5,60 (1H, dd, J = 5,8 und 11,9 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 5,48 (1H, dd, J = 6,3 und 9,6 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 3,96–4,21 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-$); 3,56–3,90 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-$); 3,24 (3H, s, $>\text{S}^+-\text{CH}_3$); 2,53 (3H, s, $>\text{S}^+-\text{CH}_3$); 2,39 (3H, s, Ar- CH_3); 2,39 (3H, s, Ar- CH_3); 2,2–3,0 (8H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylsulfonium-hexafluoroantimonat (A5)

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift synthetisiert, die für A1 beschrieben worden ist, wobei von 1,933 g (10 mmol) 2-(p-Methoxyphenyl)tetrahydrothiophen ausgegangen worden ist. Es wurde ein gelbes Öl des Diastereoisomerengemisches von A5 in 47%iger Ausbeute erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ : 7,5–7,8 (4H, m, Ar-H); 6,9–7,1 (4H, m, Ar-H); 5,63 (1H, dd, J = 5,6 und 12,1 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 5,32 (1H, dd, J = 6,4 und 9,5 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 4,0–4,3 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-$); 3,85 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$); 3,83 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$); 3,6–3,9 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-$); 3,28 (3H, s, $>\text{S}^+-\text{CH}_3$); 2,55 (3H, s, $>\text{S}^+-\text{CH}_3$); 2,3–3,1 (8H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Analyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{OSSb}$:

Berechnet: C = 32,4% H = 3,9% S = 7,2%

Gefunden: C = 33,8% H = 3,9% S = 7,4%

S-Methyl-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat (A6)

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift synthetisiert, die für A1 beschrieben worden ist. Die Ausgangsverbindung waren 1,933 g (10 mmol) 2-(p-Methoxyphenyl)tetrahydrothiophen, jedoch wurde das NaSbF_6 durch 1,841 g (10 mmol) KPF_6 ersetzt. Es wurde ein gelbes Öl des Diastereoisomeren-Gemisches von A6 in 71%iger Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ : 7,5–7,6 (4H, m, Ar-H); 6,9–7,1 (4H, m, Ar-H); 5,63 (1H, dd, J = 5,6 und 12,1 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 5,32 (1H, dd, J = 6,4 und 9,5 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 4,0–4,3 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-$); 3,85 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$); 3,85 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$); 3,6–3,9 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-$); 3,28 (3H, s, $>\text{S}^+-\text{CH}_3$); 2,55 (3H, s, $>\text{S}^+-\text{CH}_3$); 2,3–3,1 (8H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

S-Ethyl-2-phenyl-tetramethylsulfonium-tetrafluoroborat (A7)

1,632 g (10 mmol) 2-Phenyltetrahydrothiophen (J. Heterocyclic Chem. 1969, 6, 115) wurden in 10 ml trockenem Methylenchlorid bei 0°C gelöst. Zu dieser Lösung, die unter Stickstoff gehalten wurde, wurden 10 ml einer 1 M Lösung von Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid (10 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend fünf Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein Öl erhalten, das mehrere Male mit Diethylether gewaschen wurde. Dann wurde das Öl in Methylenchlorid gelöst, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Auf diese Weise wurde ein gelbes Öl als ein 2,4/1-Gemisch der beiden Diastereoisomeren von A7 mit 76% Ausbeute erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ : 7,8–7,4 (5H, m, Ph-H); 5,7–5,3 (1H, $>\text{S}^+-\text{CH}$), einschließlich 5,64 (dd, J = 5,4 und 12,4 Hz, Nebenisomeres) und 5,38 (dd, J = 6,4 und 10,1 Hz, Hauptisomeres); 4,2–3,0 (4H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,55 (t, J = 7,4 Hz, CH_3 im Hauptisomeren); 1,01 (t, J = 7,4 Hz, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

S-Ethyl-2-(p-tolyl)-tetramethylsulfonium-tetrafluoroborat (A8)

10 ml einer 1 M Lösung von Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid (10 mmol) wurden zu 10 ml einer trockenen Lösung von 1,773 g (10 mmol) 2-(p-Tolyl)-tetrahydrothiophen in Methylenchlorid nach der Vorschrift, die für A7 beschrieben worden ist, zugegeben. Auf diese Weise wurde ein gelbes Öl des Diastereoisomerengemisches von A8 in 76%iger Ausbeute erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ : 7,52–7,56 (4H, m, Ar-H); 7,28–7,37 (4H, m, Ar-H); 5,64 (1H, dd, J = 5,8 und 11,8 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 5,37 (1H, dd, J = 6,3 und 9,9 Hz, $>\text{S}^+-\text{CH}-$); 4,0–4,2 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,6–3,9 (2H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3,65 (2H, q,

$>S^+-CH_2-CH_3$; 2,35–3,25 (10H, m, $>S^+-CH_2-CH_2-CH_2-$, $>S^+-CH_2-CH_3$); 2,37 (3H, s, Ar-CH₃); 1,00 (3H, t, J = 7,4 Hz, $>S^+-CH_2-CH_3$); 1,51 (3H, t, J = 7,4 Hz, $>S^+-CH_2-CH_3$); 2,34 (3H, s, Ar-CH₃).

S-(n-Butyl)-2-phenyl-tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat (A9)

1,773 g 2-(p-Tolyl)tetrahydrothiophen (10 mmol) wurden mit 2,76 g (15 mmol) 1-Butyliodid nach der Vorschrift, die für die Verbindung A1 beschrieben worden ist, alkylert, dann wurde jedoch das NaSbF₆ durch 1,841 g (10 mmol) KPF₆ ersetzt. Es wurde ein hellgelbes Öl des Diastereoisomerengemisches von A9 mit 25%iger Ausbeute erhalten. ¹H-NMR (Aceton-d₆): 7,4–7,8 (10H, m, Ph-H); 5,69 (1H, dd, $>S^+-CH-$); 5,43 (1H, dd, $>S^+-CH-$); 3,5–4,2 (8H, m, $>S^+-CH_2-$); 2,40–3,25 (8H, m, $>S^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH-$); 1,15–2,0 (8H, m, CH₃-CH₂-CH₂-); 0,91 (3H, t, CH₃-); 0,73 (3H, t, CH₃-).

S-(n-Butyl)-2-(p-methoxyphenyl)tetramethylsulfonium-hexafluorophosphat (A10)

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift hergestellt, die für die Verbindung A1 beschrieben worden ist. Als Ausgangsstoffe wurden 1,933 g (10 mmol) 2-(p-Methoxyphenyl)tetrahydrothiophen und 2,76 g (15 mmol) 1-Butyliodid eingesetzt. An Stelle des NaSbF₆ wurden 1,841 g (10 mmol) KPF₆ verwendet. Es wurde ein hellgelbes Öl des Gemisches der Diastereoisomeren von A10 mit 21 % Ausbeute erhalten. ¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): delta 7,55–7,67 (4H, m, Ar-H); 6,98–7,13 (4H, m, Ar-H); 5,65 (1H, dd, J = 5,5 und 12,2 Hz, $>S^+-CH-$); 5,38 (1H, dd, J = 6,5 und 10,7 Hz, $>S^+-CH-$); 3,5–4,2 (8H, m, $>S^+-CH_2-$); 3,86 (3H, s, Ar-CH₃); 3,84 (3H, s, Ar-CH₃); 2,40–3,25 (8H, m, $>S^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH-$); 1,15–2,0 (8H, m, CH₃-CH₂-CH₂-); 0,93 (3H, t, CH₃-); 0,76 (3H, t, CH₃-).

2-Methyl-1,3-dihydroisothianaphthenium-hexafluoroantimonat (B1)

Zu 1,326 g (10 mmol) 1,3-Dihydroisothianaphthen (J.A. Oliver und P.A. Ongley, Chem. Ind. [London] 1965, 1024), gelöst in 3 ml Aceton, wurden 2,129 g (15 mmol) Methyljodid bei Zimmertemperatur und unter Stickstoff-Atmosphäre zugegeben. Es wurde anschließend 24 Stunden gerührt und dann das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde mit Diethylether gewaschen, um nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zu entfernen. Es wurden 2,251 g weiße Kristalle von 2-Methyl-1,3-dihydroisothianaphtheniumjodid (81 % Ausbeute) erhalten.

Zu einer Menge von 20 ml Ethanol wurde bei Zimmertemperatur und unter guter Durchmischung 0,319 g (1,86 mmol) AgSbF₆ und 0,259 g (1,86 mmol) 2-Methyl-1,3-dihydroisothianaphtheniumjodid zugegeben. Nach zwei Stunden konnten 0,214 g feste AgI abgefiltriert werden. Durch Eindampfen der zurückbleibenden Ethanollösung wurden 0,344 g 2-Methyl-1,3-dihydroisothianaphthenium-hexafluoroantimonat als weiße Kristalle erhalten (95,5% Ausbeute), F = 126,2°C. ¹H-NMR (Aceton-d₆): delta 7,39–7,55 (4H, m, Ar-H); 4,90 (2H, d, J = 16,0 Hz, $>S^+-CH-$); 4,59 (2H, d, J = 16,0 Hz, $>S^+-CH-$); 2,71 (3H, s, $>S^+-CH_3$); ¹³C-NMR (Aceton-d₆) delta 133,8; 128,3; 125,9; 48,1; 23,9.

2-Ethyl-1,3-dihydroisothianaphthenium-tetrafluoroborat (B2)

10 ml einer 1 M Lösung von Triethyloxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid (10 mmol) wurden zu einer trockenen Lösung von 1,326 g (10 mmol) 1,3-Dihydroisothianaphthen (Chem. Ind. London, 1965, 1024) bei 0°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff gehalten und fünf Stunden lang gerührt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein schwarzes Öl erhalten, das nach Behandlung mit Diethylether kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Ethanol wurden weiße Kristalle mit 53% Ausbeute erhalten, F = 75,3°C. ¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): delta 7,4–7,6 (4H, m, Ar-H); 5,17 (2H, d, J = 17,1 Hz, $>S^+-CH-Ar$); 4,97 (2H, J = 17,1 Hz, $>S^+-CH-CH-Ar$); 3,45 (2H, q, $>S^+-CH_2-CH_3$); 1,50 (3H, t, $>S^+-CH_2-CH_3$); ¹³C-NMR (Aceton-d₆) delta 135,05; 129,79; 126,75; 46,97; 36,76; 9,35.

Analyse für C₁₀H₁₃BF₄S:

Berechnet: C = 47,7% H = 5,2% S = 12,7%

Gefunden: C = 47,9% H = 5,2% S = 12,5%

S-Methyl-2-(E-2-phenylethenyl)-(3,4)-benzo-2,5-dihydrothiophenium-hexafluorophosphat (B3)

Zu einer gerührten Lösung von 82,19 mmol Lithiumthiomethoxid (hergestellt aus n-Butyllithium und Methylmercaptan) in 130 ml Ethanol/THF (2:3) wurden 12,54 g (50,17 mmol) 2-Brom-benzylbromid zugegeben. Es wurde eine Stunde am Rückfluß gekocht und anschließend eine gesättigte, wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Das Gemisch wurde aufkonzentriert und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt destilliert, wodurch eine klare Flüssigkeit von O-Brombenzyl-methylsulfid (9,88 g; 89% Ausbeute) erhalten wurde. 2,96 ml einer 1,58 M Lösung von Butyllithium in Hexan (4,61 mmol) wurden zu einer Lösung von 1,0 g (4,61 mmol) O-Brombenzyl-methylsulfid in 2 ml THF bei –70°C unter Stickstoff gegeben. Nach 10 Minuten wurde die Temperatur auf –30°C erhöht und 35 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 0,61 g (4,61 mmol) Zimtaldehyd, gelöst in 2 ml THF, zugesetzt. Eine Stunde später wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,25 ml Wasser gestoppt. Der organische Teil des Reaktionsgemisches wurde abgetrennt, aufkonzentriert und dann Methylenchlorid zugegeben. Die Methylenchloridlösung wurde dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wurde filtriert und eingedampft. Durch Schnellchromatographie unter Verwendung von Methylenchlorid:

Petrolether (85:15) als Eluierungsmittel wurden 0,68 g o-(Thiomethoxymethylphenyl)-E-(2-phenylethenyl)carbinol als Öl erhalten (55% Ausbeute).

452 mg Hexafluorophosphorsäure (80%ig in Wasser, 1,857 mmol) wurden zu einer Lösung von 251 mg (0,928 mmol) o-(Thiomethoxymethylphenyl)-E-(2-phenylethenyl)carbinol in 4 ml Essigsäureanhydrid bei 0°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden lang gerührt und danach das Lösungsmittel abgedampft. Das Rohprodukt wurde in Methylenchlorid gelöst. Diese Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft, wodurch 199 mg bräunlichgrauer Kristalle von B2 als ein 1,3:1-Gemisch der 2 Diastereoisomeren erhalten wurden (54% Ausbeute). ¹H-NMR des Haupt-diastereo-isomeren (Aceton-d₆): delta 7,2–7,7 (9H, m, Ar-H); 6,74 (1H, d, J = 15,8 Hz, =CH-Ph); 6,58 (1H, dd, J = 8,1 und 15,8 Hz, –CH=CH-Ph); 5,99 (1H, d, J = 8,1 Hz, –CH=CH=CH-Ph); 5,23 (1H, d, J = 16,6 Hz, $>S^+-CHH-$); 4,70 (1H, d, J = 16,6 Hz, $>S^+-CHH-$); 2,89 (3H, s, CH₃) und des als kleineren Bestandteils vorliegenden

(Neben-)Diastereoisomeren: 7,2–7,7 (9H, m, Ar-H); 7,15 (1H, d, J = 15,4 Hz, =CH-Ph); 6,50 (1H, dd, J = 9,2 und 15,4 Hz, –CH=CH-Ph); 6,34 (1H, d, J = 9,2 Hz, –CH-CH=CH-Ph); 5,05 (1H, d, J = 16,1 Hz, >S⁺-CH-); 4,73 (1H, d, J = 16,1 Hz, >S⁺-CHH-); 2,73 (3H, s, CH₃).

S-Methyl-5-phenyl-[3,4]-benzo-2,7-dihydrothiepinium-hexafluorophosphat (C1)

20,4g (103 mMol) 2-(Brommethyl)benzonitril wurden zu einer Suspension von 12,62g Lithiumthiomethoxid (181 mMol) in 35 ml Ethanol gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zwei Stunden lang am Rückfluß gekocht, danach 50 ml wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zugesetzt. Das so erhaltene Gemisch wurde aufkonzentriert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Extrakte wurden mit Wasser und konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und aufkonzentriert, wodurch 16,0g 2-(Thiomethoxymethyl)benzonitril als hellgelbe Flüssigkeit erhalten wurden, Ausbeute 95%.

Eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid in THF (30,6 ml, 45,6 mMol) wurde zu 5,0g 2-(Thiomethoxymethyl)benzonitril (30,6 mMol) in 6 ml THF bei Zimmertemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend vier Stunden am Rückfluß gekocht, abgekühlt und die Reaktion mit 40 ml 6M HCl gestoppt. Danach wurde weitere 16 Stunden am Rückfluß gekocht und dann das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Das Gemisch wurde danach mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aufkonzentriert. Dadurch wurde ein Rohprodukt erhalten, das durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt wurde, wodurch 5,17g 2-(Thiomethoxymethyl)benzophenon (8,37 mMol) in 5 ml THF wurden 16,7 ml einer Vinylmagnesiumbromidlösung in THF (16,7 mMol) bei Zimmertemperatur unter N₂-Atmosphäre zugegeben. Anschließend wurde zwei Stunden am Rückfluß gekocht, danach gesättigte, wäßrige Ammoniumchloridlösung zugegeben. Danach wurde das Gemisch aufkonzentriert, mit Ether extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert. Auf diese Weise wurden 1,79g Phenyl-(2-thiomethoxymethyl)phenyl-vinylcarbinol erhalten, Ausbeute 77%.

Zu einem Gemisch von 1,63g (6 mMol) Phenyl-(2-thiomethoxymethyl)-phenyl-vinylcarbinol und 12 ml Essigsäureanhydrid wurden 1,94g Hexafluorophosphorsäure (60%ig in Wasser) zugegeben und dieses Gemisch fünf Stunden bei 0°C gerührt. Das Gemisch wurde aufkonzentriert und in Methylenchlorid gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter, wäßriger Natriumcarbonatlösung gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert; dadurch wurden 1,67g C1 als hellbraune Kristalle erhalten, Ausbeute: 70%. ¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): δ 7,0–7,7 (9H, m, Ar-H); 6,6 (1H, t, J = 7 Hz, =CH-); 4,63 (1H, J = 13 Hz, Ar-CH-); 4,26 (1H, d, J = 13 Hz, Ar-CH-); 3,82–4,05 (1H, m, >S⁺-CHH-CH=); 3,3–3,5 (1H, m, >S⁺-CHH-CH=); 2,85 (3H, s, >S⁺-CH₃); UV-Absorption (Maximum) (Ethanol): 203, 239 nm.

2-Ethyl-4-oxo-isothiochromanium-tetrafluoroborat (D1)

1,642g (10 mMol) Isothiochroman-4-on (J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95, 2923) wurde mit einer 1 M Lösung von Triethyloxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid (10 mMol) nach der Arbeitsvorschrift, die für die Verbindung B2 beschrieben worden ist, alkyliert. Durch Umkristallisieren aus Ethanol wurden 1,26g D1 als weiße Kristalle erhalten, Ausbeute 50%, F = 89,6°C. ¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): δ 7,65–8,14 (4H, m, Ar-H); 5,23 (1H, d, J = 16,1 Hz, –CHH-C(O)-); 5,03 (1H, d, J = 16,1 Hz, –CHH-C(O)-); 4,80 (1H, d, J = 17,2 Hz, –CHH-Ar); 4,55 (1H, dd, J = 2,0 und 17,2 Hz, –CHH-Ar); 3,45–3,85 (2H, m, >S⁺-CH₂-CH₃); 1,55 (3H, t, J = 7,5 Hz, >S⁺-CH₂-CH₃); ¹³C-NMR (Aceton-d₆) δ 183,64; 136,04; 131,78; 130,97; 130,75; 130,51; 128,93; 40,06; 34,45; 34,40; 8,85.

UV-Absorption (Maximum) (Ethanol): 254, 293 nm.

Analyse für C₁₁H₁₃BF₄OS:

Berechnet: C = 47,2% H = 4,7% S = 11,5%

Gefunden: C = 47,3% H = 4,6% S = 11,5%