

- [4] G. T. Bryan u. E. Ertürk, *Science* 167, 996 (1970).
 [5] G. T. Bryan, E. Ertürk u. O. Yoshida, *Science* 168, 1238 (1970).
 [6] R. S. Shallenberger u. T. E. Acree, *Nature* 216, 480 (1967).
 [7] B. Unterhalt, *Deut. Apoth.-Ztg.* 110, 289 (1970).
 [8] L. B. Kier, *J. Pharm. Sci.* 61, 1394 (1972).
 [9] Zusammenstellung s. A. van Eijk, *Gordian* 73, 44 (1973).
 [10] R. H. Mazur, J. M. Schlatter u. A. H. Goldkamp, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2684 (1969).
 [11] S. Yamaguchi, T. Yoshikawa, S. Ikeda u. T. Ninomiya, *Agr. Biol. Chem.* 34, 181, 187 (1970).
 [12] K. Clauß u. H. Jensen, *Tetrahedron Lett.* 1970, 119.
 [13] D. Kobelt, E. F. Paulus u. K. Clauß, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3627.
 [14] K. Clauß u. H. Jensen, DOS 2001017 (1970), Farbwerke Hoechst; *Chem. Abstr.* 75, 129843 e (1971).
 [15] K. Clauß, H.-J. Friedrich u. H. Jensen, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
 [16] K. Clauß u. H. Jensen, *Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 2264235.9* (1972), Farbwerke Hoechst.
 [17] K. Clauß, H. Jensen u. E. Lück, *Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 2228423.7* (1972), Farbwerke Hoechst.
 [18] H. Vorbrüggen, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1631.
 [19] J. B. Cohen u. H. W. Dudley, *J. Chem. Soc.* 97, 1745 (1910).
 [20] Vgl. F. Effenberger, *Angew. Chem.* 81, 374 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 295 (1969).
 [21] K. Clauß u. G. Lohaus, DOS 2024694 (1970), Farbwerke Hoechst; *Chem. Abstr.* 76, 72565 e (1972).
 [22] G. Lohaus, *Chem. Ber.* 105, 2791 (1972); DBP 1230017 (1965); Farbwerke Hoechst; *Chem. Abstr.* 68, 68714 v (1968).
 [23] K. Clauß, H. Jensen u. H. Schnabel, *Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 2327804.8* (1973), Farbwerke Hoechst.
 [24] G. M. Atkins jr. u. E. M. Burgess, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6135 (1972).
 [25] R. Die et al., *J. Heterocycl. Chem.* 9, 973 (1972).
 [26] R. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* 661, 118 (1963).
 [27] E. J. Moriconi u. Y. Shimakawa, *J. Org. Chem.* 37, 196 (1972).
 [28] E. Cohen u. B. Clarberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1994 (1962).
 [29] *Advan. Drug Res.* 6 (1971).
 [30] L. M. Beidler, *Advan. Chem. Ser.* 56, 1 (1966).
 [31] J. Herrmann, *Lebensm.-Ind.* 20, 13 (1973).

Methylchlorphosphane und Folgeprodukte

Von Horst Staendeke und Hanß-Jerg Kleiner^[*]

Herrn Professor Werner Schulteis zum 70. Geburtstag gewidmet

Methyldichlorphosphan und Dimethylchlorphosphan sind nur recht schwierig zu erhalten. Die Leichtigkeit, mit der aus ihnen zahlreiche Folgeprodukte hergestellt werden können, ist ein Zeichen für die hohe Reaktivität dieser Organohalogenphosphane. Anwendungsmöglichkeiten solcher Organophosphor-Verbindungen liegen u. a. auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes, des Korrosionsschutzes und des Flammsschutzes sowie der Katalyse von Gasphasenreaktionen, z. B. der Entschwefelung von Gasgemischen.

1. Einleitung

Die große Zahl von Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Organophosphor-Verbindungen ist ein Maß für das Interesse, das dieser Stoffklasse entgegengebracht wird. Dies gilt sowohl für die Synthese neuer Verbindungen als auch für die Einführung phosphorhaltiger funktioneller Gruppen in andere Moleküle, um ihre chemischen oder physikalischen Eigenschaften zu verändern.

So lassen sich beispielsweise durch die hydrolysebeständige Fixierung des Dimethylphosphanoxid-Restes, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})-$, an organischen Verbindungen vielfältige, sehr unterschiedliche Effekte erzielen wie Löslichkeitssteigerung, Erhöhung der Oberflächenaktivität und antistatische Wirkung.

Besondere Bedeutung hat in jüngster Zeit die durch einen solchen Einbau erreichbare Verringerung der Entflamm-

barkeit brennbarer Verbindungen erlangt. Aufgrund des hohen Phosphorgehalts in dem kleinen Molekülrest wird eine genügende Schutzwirkung bereits durch Einbau relativ geringer Mengen der Phosphorkomponente ermöglicht. Hierdurch wird das Grundgerüst der polymeren Verbindung so wenig verändert, daß ihre sonstigen physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben.

Die Methylverbindungen sollen hier wegen ihrer relativ schwierigen Zugänglichkeit und ihrer besonderen Eigenschaften behandelt werden. (Zusammenfassungen über Organophosphor-Verbindungen s.^[1,2])

Die Methylchlorphosphane sind farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten $(\text{CH}_3\text{PCl}_2: K_p = 82^\circ\text{C}^{[3]}, F_p = -80^\circ\text{C}^{[1,7]}, d_{20} = 1.30^{[3]}, n_D^{20} = 1.4940^{[3]}; (\text{CH}_3)_2\text{PCl}: K_p = 79^\circ\text{C}^{[3]}, F_p = -2^\circ\text{C}^{[1,7]}, d_{20} = 1.07^{[3]}, n_D^{20} = 1.4760^{[3]})$, die sich in inerten organischen Lösungsmitteln gut lösen; wegen ihrer großen Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit $[(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ ist bei Luftzutritt selbstentzündlich] sind für alle Operationen besondere Apparaturen erforderlich.

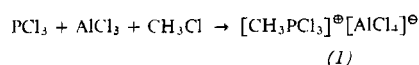
[*] Dr. H. Staendeke
 Knapsack AG, 5033 Knapsack
 Dr. H.-J. Kleiner
 Farbwerke Hoechst AG
 623 Frankfurt (Main) 80

2. Synthese von Methylchlorphosphan^[1]

Die Herstellung aus Methanphosphonigsäure, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$, und ihren Derivaten, aus Methylphosphan, aus Tetramethylcyclotetraphosphan sowie aus Organometall-Verbindungen ist praktisch ohne Interesse, weil auch die Ausgangsverbindungen nur schwer zugänglich sind.

2.1. Synthese aus Methyltrichlorphosphonium-tetrachloraluminat^[1]

Leicht gelangt man dagegen zu Methylchlorphosphan, wenn man den durch Kinnear-Perren-Reaktion



entstehenden Komplex (1) reduziert (z. B. mit Aluminium) und dann molare Mengen Alkalimetallchlorid zugibt.

Aus dem Komplex (1) erhält man durch partielle Hydrolyse bzw. Reaktion mit Schwefel als Zwischenstufe das Phosphonsäuredichlorid, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, bzw. Thiophosphonsäuredichlorid, $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, die dann mit Reduktionsmitteln (Ausbeuten ca. 50 %) bzw. mit Entschwefelungsmitteln (Ausbeuten bis 92 %) in Methylchlorphosphan übergehen.

2.2. Synthese durch Gasphasenreaktionen

2.2.1. Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Methan^[1]

In einer Kurzzeitreaktion bei etwa 600 °C entsteht aus Phosphor(III)-chlorid und Methan Methylchlorphosphan; bei Verweilzeiten von 0,3 s werden Umsätze von ungefähr 20 % erzielt. Als Katalysatoren können neben Sauerstoff und Chlor Kohlenstofftetrahalogenide^[4] und Phosgen^[5] eingesetzt werden.

Nach diesem Verfahren wurde Methylchlorphosphan in USA mehrere Jahre lang produziert.

2.2.2. Umsetzung von rotem Phosphor mit Methylhalogeniden^[1]

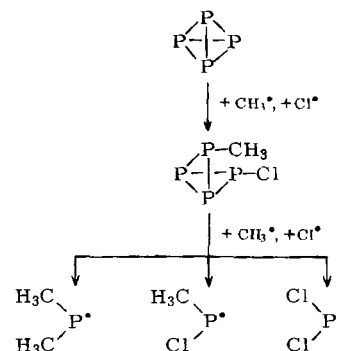
Oberhalb 200 °C reagiert roter Phosphor mit Methylchlorid unter Bildung von Methylchlorphosphanen. Optimale Bedingungen für diese kupfer-katalysierte Reaktion liegen dann vor, wenn das Kontaktgemisch aus rotem Phosphor und Kupferpulver besteht und ein Temperaturbereich von 350–360 °C eingehalten wird. Es bildet sich überwiegend Methylchlorphosphan; die Ausbeute (bezogen auf umgesetztes Methylchlorid) liegt bei 25 %.

Einer Übertragung dieses Verfahrens in den technischen Maßstab dürften die hohen Kosten für roten Phosphor und die aufwendige Vorbereitung des Katalysator/Phosphor-Gemischs entgegenstehen.

Leitet man ein Phosphordampf/Methylchlorid-Gemisch bei 350 °C über Aktivkohle^[6,7], so werden als Reaktionsprodukte im wesentlichen Methylchlorphosphan und Dimethylchlorphosphan erhalten. Die Ausbeute liegt bei 70 % (wiederum bezogen auf umgesetztes Methylchlorid).

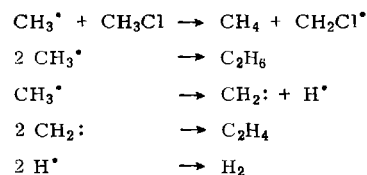
2.2.3. Reaktionsverlauf

Die Alkylierungsreaktionen in der Gasphase verlaufen wahrscheinlich nach einem radikalischen Mechanismus^[8], bei dem als erster Schritt eine homolytische Spaltung des Alkylhalogenids angenommen wird (Schema 1). Im Ein-



Schema 1. Gasphasenreaktion von rotem Phosphor mit Methylchlorid.

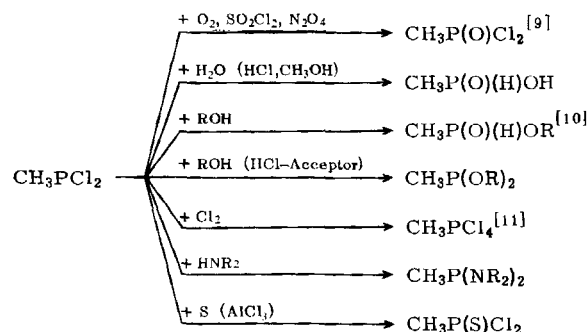
klang mit dieser Annahme konnte die gesamte Skala möglicher Phosphorverbindungen – $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{CH}_3)_2\text{P}\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{P}\text{Cl}_2$ und PCl_3 – nachgewiesen werden. Für einen radikalischen Reaktionsverlauf spricht ferner das Auftreten zahlreicher phosphorfreier Nebenprodukte, die durch Rekombinationsreaktionen entstanden sein können (Schema 2).



Schema 2. Phosphorfreie Nebenprodukte bei der Gasphasenreaktion von rotem Phosphor mit Methylchlorid.

3. Reaktionen von Methylchlorphosphan

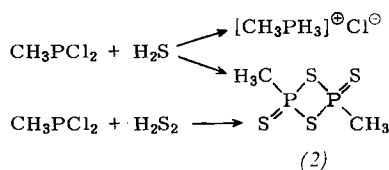
Wegen der hohen Reaktivität von Methylchlorphosphan sind zahlreiche seiner Folgeprodukte durch einfache Umsetzungen erhältlich (Schema 3).



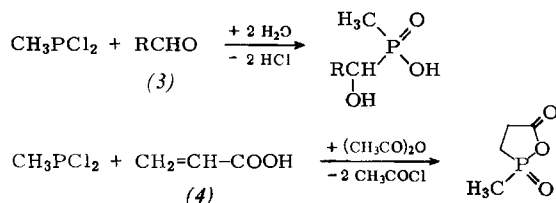
Schema 3. Reaktionen von Methylchlorphosphan.

Bei der Reaktion mit Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen wirkt Schwefelwasserstoff^[12] auch als Reduktionsmittel,

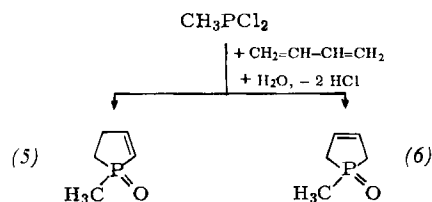
während mit Disulfan^[13] lediglich eine Schwefelung zu (2) eintritt.



Eine neue Phosphor-Kohlenstoff-Bindung kann durch eine große Zahl von Reaktionen^[14] geknüpft werden. Besonders wichtig sind die Umsetzungen mit C=O- und C=C-funktionellen Verbindungen vom Typ (3) bzw. (4).



Durch Kondensationsreaktionen mit Dienen^[15] (Diels-Alder-Reaktion) ist ein Zugang zur Gruppe der tertiären cyclischen Phosphanoxide wie (5) und (6) möglich.

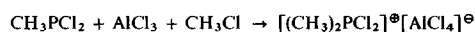


4. Synthese von Dimethylchlorphosphan^[1]

Die Herstellung von Verbindungen mit der (CH₃)₂P-Gruppe gestaltet sich noch wesentlich schwieriger als die der CH₃P-Derivate. Deshalb bleiben Verfahren, wie z.B. die Umsetzung von Dimethylphosphinigsäureamiden, (CH₃)₂PNR₂, mit Chlorwasserstoff oder von Dimethylphosphan oder Tetramethyldiphosphan mit Chlor ohne Bedeutung.

4.1. Synthese aus Dimethyldichlorphosphonium-tetrachloroaluminat^[1]

Steht Methyldichlorphosphan als Ausgangsverbindung zur Verfügung, so kann es in Analogie zur Kinnear-Perren-Reaktion umgesetzt werden:



Die reduktive Aufarbeitung des Komplexes ergibt Dimethylchlorphosphan.

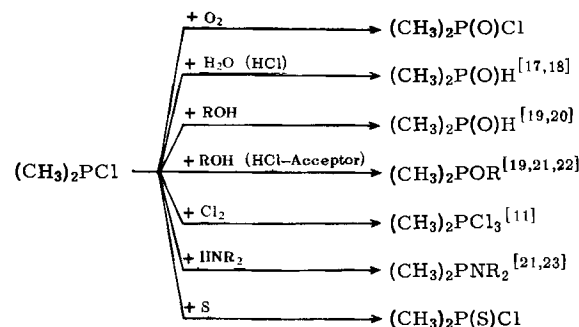
In ähnlicher Weise wie bei der Monomethylverbindung ist auch aus diesem Komplex das Thiophosphinsäurechlorid, (CH₃)₂P(S)Cl, zugänglich, dessen Entschwefelung (vorzugsweise mit Trialkylphosphanen) in guten Ausbeuten Dimethylchlorphosphan liefert.

4.2. Synthese durch Gasphasenreaktionen

Für die Herstellung von Dimethylchlorphosphan eignen sich wegen der geringeren thermischen Stabilität der Dimethylverbindung weder die Hochtemperatur-Reaktion von Phosphor(III)-chlorid mit Methan noch die kupfer-katalysierte Umsetzung von rotem Phosphor mit Methylchlorid. Dagegen liefert die Reaktion von Phosphordampf mit Methylchlorid in einer Aktivkohle-Zone^[6] bei 350 °C ein Methylchlorphosphan-Gemisch mit einem Anteil von mindestens 30 % Dimethylchlorphosphan^[7]. Die beiden Komponenten lassen sich durch Phasentrennung isolieren^[16], da Dimethylchlorphosphan nach Überführung in das Chlorwasserstoffaddukt nicht mehr mit Methyldichlorphosphan mischbar ist.

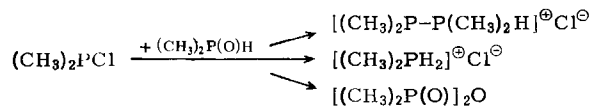
5. Reaktionen von Dimethylchlorphosphan

Auch Dimethylchlorphosphan ist einer Reihe von Reaktionen leicht zugänglich (Schema 4).



Schema 4. Reaktionen von Dimethylchlorphosphan.

Sehr kompliziert ist die Reaktion von Dimethylchlorphosphan mit seinem Hydrolyseprodukt Dimethylphosphanoxid^[24] (Schema 5).



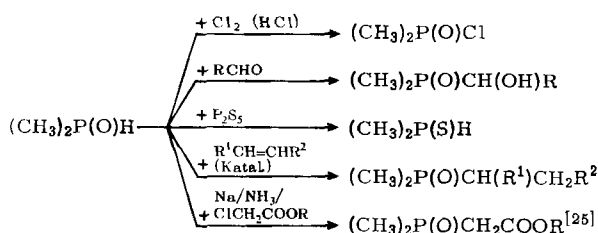
Schema 5. Reaktion von Dimethylchlorphosphan mit Dimethylphosphanoxid.

Der Übergang von Dimethylchlorphosphan in die Gruppe der tertiären Phosphane und Phosphanoxide kann auf vielfältige Weise realisiert werden, so durch Reaktion mit ungesättigten Verbindungen oder Carbonylverbindungen, bei der eine neue P-C-Bindung geknüpft wird.

5.1. Reaktionen von Dimethylphosphanoxid

Einige Folgeprodukte des Dimethylchlorphosphans lassen sich vorteilhaft aus Dimethylphosphanoxid gewinnen^[21],

denn es ist nicht luftempfindlich und nur mäßig hygroskopisch ($F_p = 39-41^\circ\text{C}$; $K_p = 54^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$) (Schema 6).



Schema 6. Reaktionen von Dimethylphosphanoxid.

6. Anwendungsmöglichkeiten

6.1. Pflanzenschutz

Im Rahmen der Entwicklung biozider Phosphorsäureester sind auch zahlreiche biologisch wirksame Derivate von Phosphon- und Phosphinsäuren synthetisiert worden. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung der Ausgangsverbindungen verteuern jedoch derartige Präparate und stehen somit ihrer verstärkten Anwendung entgegen. Außerdem muß eine allgemeine Beobachtung hinsichtlich Warmblüttoxizität und insektizider Aktivität berücksichtigt werden, die hier am Beispiel des Übergangs von Phosphorsäureestern wie Methylparathion (7) in die entsprechenden Phosphon- (8) und Phosphinsäure-Derivate (9) aufgezeigt werden soll (Tabelle 1)^[26].

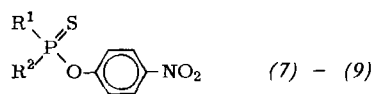
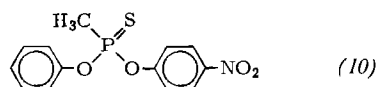


Tabelle 1. Toxizität (Ratte) und insektizide Aktivität (Blattläuse) von Methylparathion (7) und den entsprechenden Phosphon- (8) und Phosphinsäure-Derivaten (9).

Verb.	R ¹	R ²	Toxizität LD ₅₀ [mg/kg]	Insektizide Akt. Konz. [%]	Abtötung [%]
(7)	CH ₃ O	CH ₃ O	20	0.0001	100
(8)	CH ₃ O	CH ₃	1	0.001	100
(9)	CH ₃	CH ₃	100	0.1	100

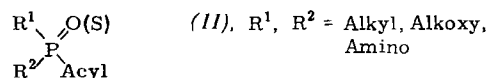
Der oxidative und hydrolytische Abbau der Phosphon- und Phosphinsäureester führt, ähnlich günstig wie bei den Phosphorsäure-Derivaten, zu harmlosen Verbindungen, den Säuren.

Das unseres Wissens bisher einzige Insektizid mit Methylphosphor-Gruppierung, Colep® (10)^[27], ist bemerkens-



wert, weil es nicht in das Formelschema (11) der Schrader-Regel^[26] für biologisch wirksame Phosphorverbindungen

paßt. Bei Colep ist eine Alkoxy- durch die Phenoxy-Gruppe ersetzt.



6.2. Färbereitechnik

Beim Färben von synthetischen Fasern oder Mischgeweben aus wäßriger Färbeflotte verbessert ein Zusatz von Organophosphor-Verbindungen^[28], z. B. Methanphosphonsäure-dimethylester, die Gleichmäßigkeit und Tiefe der Färbungen.

Die Verwendung von Färbebeschleunigern („Carrier“), die eine „Öffnung“ der Faser und hierdurch ein besseres Eindringen des Farbstoffes bewirken, kann die Lichtechtheit der Färbung beeinträchtigen, wenn Reste bestimmter Carrier-Typen in der Faser zurückbleiben. Werden jedoch Phosphanoxide^[29], z. B. Octyldimethylphosphanoxid, dem Färbabad, dem Nachbehandlungsbad oder der Carrierzubereitung zugemischt, so kann eine Verminderung der Lichtechtheit praktisch völlig verhindert werden.

Wenn die Aufbereitung des Abwassers wäßriger Färbeflotten besonders schwierig oder aufwendig erscheint, bietet sich das Färben aus organischen Lösungsmitteln (in Gegenwart geringer Mengen Wasser) an. Die Aufarbeitung der gebrauchten Färbeflotte reduziert sich dabei auf eine Destillation des Wasser-Lösungsmittel-Gemisches. Zahlreiche Handelsfarbstoffe sind jedoch in organischen Lösungsmitteln nur unzureichend löslich. Eine wesentliche Verbesserung bringt hier der Einsatz von Organophosphor-Verbindungen^[30], z. B. Decyldimethylphosphanoxid, mit sich:

1. der ambivalente Charakter des Phosphanoxids (hydrophile Methyl-, lyophile Decyl-Gruppe) bewirkt eine leichte Emulgierbarkeit des Wassers im Lösungsmittel,
2. durch die ausgeprägte lösungsvermittelnde Eigenschaft wird die Farbstoffkonzentration in der organischen Färbeflotte beträchtlich erhöht, so daß mit einer wesentlich größeren Palette von Farbstoffen gleichmäßige und tiefe Färbungen erzielt werden können.

6.3. Korrosionsschutz

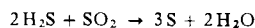
Eine wichtige Voraussetzung für einen dauerhaften Korrosionsschutz ist eine ausreichende Haftung des Überzugs auf der Metalloberfläche. Besonders vorteilhaft sollte es demnach sein, das Metall mit einer Verbindung zu behandeln, die einerseits mit dem Metall reagiert und andererseits noch genügend „Affinität“ zum Schutzanstrich besitzt.

Als Chemisorptionsmittel für eine derartige Behandlung von Oberflächen aus Stahl, Aluminium, Kupfer und Titan eignet sich ein Phosphanoxid-Derivat^[31], das Dimethyl-2-oxopropylphosphanoxid, $(\text{CH}_3)_2\text{P(O)CH}_2\text{COCH}_3$. Unter Einbeziehung der C=O- und P=O-Gruppen bildet sich vermutlich mit dem Oxidüberzug der Metalloberfläche eine Chemisorptionsschicht aus, die wegen ihres überwie-

gend lyophilen Charakters auch eine gute Bindung zum Anstrichmittel herstellt.

6.4. Katalyse

Für die Entfernung von Schwefelverbindungen aus Gasgemischen bietet sich die Reaktion



an. Führt man diese Umsetzung in polaren, aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Phosphanoxiden^[32], z. B. Trimethylphosphanoxid, durch, so kann der Schwefelgehalt bis praktisch zur Nachweisgrenze abgesenkt und gleichzeitig kristalliner Schwefel in einer Reinheit von mehr als 99,8 % gewonnen werden. Der Anwendungsbereich für dieses Gasreinigungungsverfahren ist recht groß: Der Gehalt an Schwefelwasserstoff darf zwischen 0,0001 Vol.-% und mehr als 5 Vol.-% schwanken.

6.5. Konfektionierung von Waschmitteln

Bei der Entwicklung neuer Detergentien sind u. a. folgende Eigenschaften von besonderer Bedeutung: Beständigkeit gegenüber Wasserhärtebildnern, hohe Waschkraft, gutes Lösevermögen für Kalkseifen, biologische Abbaubarkeit und Hydrolysestabilität. Eine Gruppe von Trialkylphosphanoxiden^[33], bei denen ein Alkylrest 10–18 C-Atome, die beiden anderen nicht mehr als 3 C-Atome enthalten dürfen, erfüllt diese und darüber hinaus noch weitere Anforderungen:

thermische Stabilität (wichtig für die Sprühtrocknung körniger Waschmittel),

geringe Hygroskopizität (zur Vermeidung des Zusammenbackens körniger Waschmittel),

bakteriostatische Wirksamkeit (wichtig beim Einsatz als Kaltwaschmittel).

Wegen dieser günstigen Eigenschaften wird eine Verwendung in Waschmitteln, Seifen, Flüssigreinigern und Scheuermitteln vorgeschlagen^[33].

6.6. Flammschutz^[34, 35]

Die Frage einer Verringerung der Entflammbarkeit brennbarer Materialien hat in letzter Zeit für einige Anwendungsgebiete (z. B. Innenausstattung von Flugzeugen und Automobilen, Elemente für den Hochbau, Textilien für Krankenhäuser) zunehmende Bedeutung erlangt. Speziell in USA wurde bereits eine Reihe gesetzlicher Vorschriften erlassen. Diesen Auflagen kommen die Hersteller durch die Entwicklung schwer entflammbarer Produkte nach. Die unterschiedlichen Brenncharakteristiken der Kunststoffe und Textilmaterialien machen die Entwicklung spezifischer Flammenschutzmittel erforderlich.

Als wirksame Elemente spielen hierbei Chlor, Brom, Stickstoff, Phosphor und Antimon in Form geeigneter Verbindungen, die den Materialien entweder lediglich als Additive zugemischt oder aber darin chemisch verankert werden,

eine Rolle. Über die Wirkungsweise der Flammenschutzmittel gibt es zahlreiche Vorstellungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Phosphor das wirksamste Element ist. Je nach chemischer Konstitution des Materials müssen 1–6 % Phosphor eingebaut werden, um eine flammwidrige Ausrüstung zu erreichen; z. B. wird Cellulose bei einem P-Gehalt von 2,5–4 % selbstverlöschend, bei 7–8 % nicht brennbar. Dabei konnte beobachtet werden, daß die Wirksamkeit als Flammenschutzmittel (bezogen auf den Phosphorgehalt) in der Reihe Phosphanoxid > Phosphinsäure > Phosphonsäure > Phosphorsäure abnimmt.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Phosphanoxiden sowie von Derivaten der Phosphin- und Phosphonsäuren liegt neben ihrer Hydrolysestabilität darin, daß der eingeführte Molekülrest fest mit dem Polymeren verknüpft ist und in seinem chemischen Aufbau modifiziert werden kann. Hierdurch läßt sich ein „reaktiver“ Einbau in die Matrix von Polymeren erreichen, der auch bei Langzeitbeanspruchung die sonstigen physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften des Grundkörpers nur geringfügig beeinflußt. Als Beispiel soll hier die flammwidrige Ausrüstung von Cellulosegeweben erörtert werden.

Der Entzündung der Baumwolle geht eine Depolymerisation (ab 180 °C) und Pyrolyse unter Bildung brennbarer Spaltprodukte voraus, deren Konzentration bei 350 °C so groß wird, daß ein zündfähiges Gemisch vorliegt. In den Ablauf der Pyrolysevorgänge greifen die Flammenschutzmittel ein, indem sie

1. die Pyrolysetemperatur erniedrigen,
2. den Anteil der nichtbrennbaren, gasförmigen Spaltprodukte (CO₂, H₂O) dadurch erhöhen, daß sie u. a. eine dehydratisierende Wirkung^[*] ausüben,
3. den Pyrolyserückstand von 10 % auf etwa 50 % steigern, so daß statt 80 % nur noch 30–40 % brennbare Verbindungen gebildet werden.

Als Flammenschutzmittel, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose verknüpft werden, sind z. B. Dimethylphosphinsäurechlorid^[36] oder Methanphosphonsäureanhydrid^[37] vorgeschlagen worden. Wichtiger und seit längerer Zeit für die Flammfestausrüstung von Baumwolltextilien genutzt sind die Verfahren, bei denen zunächst eine Imprägnierung des Gewebes mit dem Flammenschutzmittel erfolgt, an die sich zur Fixierung des Substrats auf der Faser eine Kondensationsreaktion mit einer zweiten Komponente anschließt^[34, 38].

Besondere Bedeutung haben die bei diesem Verfahren eingesetzten Flammenschutzmittel THPC [(HOCH₂)₄P⁺Cl⁻] und Pyrovatex® [(CH₃O)₂P(O)CH₂CH₂CONHCH₂OH]. Der durch diese Behandlung erreichte Flammenschutz ist waschbeständig und beeinträchtigt die Gewebeeigenschaften (Griff, Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit, Knitterbeständigkeit) nur wenig.

Eingegangen am 27. Juli 1973 [A 970]

[*] Aus Flammenschutzmitteln auf Basis von Phosphorverbindungen entsteht bei Bränden als wirksame Substanz Phosphorsäure, die als Dehydrationsmittel den Abbau organischer Produkte zu Kohlenstoff begünstigt.

[1] G. M. Kosolapoff u. L. Maier: Organic Phosphorus Compounds. Wiley-Interscience, New York 1972, Bd. 1–4.

[2] K. Sasse in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XII/1.

- [3] V. G. Gruzdev, S. Z. Ivin u. K. V. Karavanov, Zh. Obshch. Khim. 35, 1027 (1965); Chem. Abstr. 63, 9979f (1965).
- [4] US-Pat. 3519685 (1964), Hooker Chemical Corp.
- [5] DOS 2046314 (1970), Stauffer Chemical Corp.
- [6] DOS 1568928 (1966), Knapsack.
- [7] DOS 2116355 (1971), Knapsack.
- [8] B. M. Gladshstein, L. N. Shitov, B. G. Kovalev u. L. Z. Soborovskii, Zh. Obshch. Khim. 35, 1570 (1965); Chem. Abstr. 63, 18141g (1965).
- [9] V. A. Shokol, G. A. Golik u. G. I. Derkach, Zh. Obshch. Khim. 41, 545 (1971); Chem. Abstr. 75, 49226r (1971); O. I. Tuzhikov, A. P. Khardin u. V. I. Shevchenko, Khim. Khim. Tekhnol. 1968, 42; Chem. Abstr. 72, 67047a (1970).
- [10] M. Finke u. H. J. Kleiner, Liebigs Ann. Chem., im Druck; DOS 1946574 (1969), Farbwerke Hoechst.
- [11] S. Pantel u. M. Becke-Goehring: Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Springer, Berlin 1969.
- [12] US-Pat. 3223737 (1962), Monsanto Co.
- [13] M. Baudler u. H. W. Valpertz, Z. Naturforsch. 22b, 222 (1967).
- [14] I. A. Rogacheva u. E. L. Gefter, Zh. Obshch. Khim. 41, 2634 (1971); Chem. Abstr. 76, 127093g (1972); W. Kuchen u. G. Haegeler, Chem. Ber. 103, 2274 (1970); O. J. Scherer u. W. Gick, Z. Naturforsch. 25b, 891 (1970); US-Pat. 3161687 (1960), Monsanto Co.; A. N. Pudovik, V. K. Khairullin u. G. V. Dmitrieva, Zh. Obshch. Khim. 40, 1034 (1970); Chem. Abstr. 73, 77331y (1970); A. N. Pudovik, G. V. Dmitrieva, N. P. Anoshina, T. A. Zyablikova u. V. K. Khairullin, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. 1972, 1159; Chem. Abstr. 77, 101758y (1972).
- [15] DOS 2036173 (1970), Farbenfabriken Bayer.
- [16] DOS 1618603 (1967), Knapsack.
- [17] F. Seel, K. H. Rudolph u. W. Gombler, Angew. Chem. 79, 686 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 708 (1967); F. Seel u. K. H. Rudolph, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 233 (1968).
- [18] DOS 1793203 (1968), Farbwerke Hoechst.
- [19] F. Seel u. K. D. Velleman, Chem. Ber. 105, 406 (1972).
- [20] DAS 1952605 (1969), Farbwerke Hoechst.
- [21] H. J. Kleiner, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [22] A. P. Khardin, A. N. Smirnov u. Y. N. Kargin, UdSSR-Pat. 258310 (1968); Chem. Abstr. 72, 132958q (1970); Y. N. Kargin, A. N. Smirnov u. A. P. Khardin, Khim. Khim. Tekhnol. 1968, 26; Chem. Abstr. 72, 67312h (1970); US-Pat. 3309408 (1963), Monsanto Co.
- [23] E. A. Dietz jr. u. D. R. Martin, Inorg. Chem. 12, 241 (1973); US-Pat. 3532774 (1965), Monsanto Co.
- [24] F. Seel u. K. D. Velleman, Chem. Ber. 104, 2972 (1971).
- [25] R. A. Malevannaya, E. N. Tsvetkov u. M. I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. 41, 2359 (1971); Chem. Abstr. 76, 113317w (1972).
- [26] G. Schrader: Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester. Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- [27] C. Fest u. K. J. Schmidt: The Chemistry of Organophosphorus Pesticides. Springer, Berlin 1973.
- [28] DOS 1619485 (1966), DOS 1619515 (1967), beide Farbenfabriken Bayer.
- [29] DOS 2146761 (1971), Farbwerke Hoechst.
- [30] DOS 2146760 (1971), DOS 2146762 (1971), beide Farbwerke Hoechst.
- [31] DOS 2043989 (1970), American Cyanamid Co.
- [32] DOS 2108284 (1971), BASF.
- [33] US-Pat. 3331878 (1963), Lever Bros. Co.; US-Pat. 3304263 (1963), US-Pat. 3304330 (1962), DBP 1228365 (1962), alle Procter & Gamble.
- [34] J. W. Lyons: The Chemistry and Uses of Fire Retardants. Wiley-Interscience, New York 1970.
- [35] U. Einsele, Z. Gesamte Textilind. 72, 984 (1970).
- [36] A. D. Kiselev, N. A. Aksenova u. L. I. Kutsenko, Zh. Prikl. Khim. 38, 1355 (1965); Chem. Abstr. 63, 7156f (1965); A. D. Kiselev u. L. I. Kutsenko, Khim. Tekhnol. Proizvod. Tsellyul. 1968, 276; Chem. Abstr. 72, 91615e (1970).
- [37] K. A. Petrov, I. I. Sopikova u. E. E. Nifantev, Vysokomolekul. Soedin. 7, 1667 (1965); Chem. Abstr. 64, 5283g (1966).
- [38] Brit. Pat. 1317468 (1970), Cotton Producers Institute.

Möglichkeiten und Grenzen der delegierten maschinellen Literaturrecherche

Von Robert Fugmann und Gottfried Ploß[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Chemiker von heute befindet sich fortwährend auf der Suche nach Informationen, die ihm für seine Arbeit nützlich sein können. Ist das, was ihn interessiert, genügend genau definierbar, so kann er bei dieser Suche die Hilfe von Informationswissenschaftlern und speziellen Speichereinrichtungen in Anspruch nehmen. Solche Informationen jedoch, deren Relevanz für seine Arbeit nur er selbst subjektiv beurteilen kann, und die für ihn oft wertvolle Anstöße zu schöpferischem Denken sind, wird er immer nur durch eigene Literaturstudien oder durch persönliche Kontakte erlangen können. Hier zeigen sich die Grenzen einer jeden delegierten Literaturrecherche.

Die fortwährend anwachsende Flut von Publikationen im Bereich der Naturwissenschaften hat dazu geführt, daß es dem einzelnen Naturwissenschaftler nicht mehr möglich ist, sein Fachgebiet selbst laufend auf neue Publikationen

hin zu überwachen. Dazu ist er rein zeitlich nicht imstande, aber auch, weil er nicht die Spezialkenntnisse besitzt, die zur Befragung großer moderner Literaturspeicher erforderlich sind. Er muß deshalb seine Informationswünsche an Institutionen delegieren, die es sich zur Aufgabe gemacht haben, Informationsbedürfnisse anderer zu befriedigen. Solche Institutionen sind für zahlreiche Fachgebiete überall in der Welt aus der Erkenntnis heraus entstanden, daß

[*] Dr. R. Fugmann und Dr. G. Ploß
Farbwerke Hoechst AG
Abteilung für Wissenschaftliche Dokumentation, F 821
623 Frankfurt am Main 80, Postfach 800320