

- [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**, 129 843 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 22 64 235.9* (1972), Farbwerke Hoechst.  
 [17] K. Clauß, H. Jensen u. E. Lück, *Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 22 28423.7* (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**, 72 565 e (1972).  
 [22] G. Lohaus, *Chem. Ber.* **105**, 2791 (1972); DBP 1230017 (1965); Farbwerke Hoechst; *Chem. Abstr.* **68**, 68 714 v (1968).  
 [23] K. Clauß, H. Jensen u. H. Schnabel, *Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 23 27 804.8* (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**, I (1966).  
 [31] J. Herrmann, *Lebensm.-Ind.* **20**, 13 (1973).

## Methylchlorphosphane und Folgeprodukte

Von Horst Staendeke und Hanß-Jerg Kleiner<sup>[\*]</sup>

*Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet*

Methyldichlorphosphoran und Dimethylchlorphosphoran 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 Flammenschutzes 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 Dimethylphosphinoxid-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.<sup>[1,2]</sup>.)

Die Methylchlorphosphane sind farblose, unzersetzte destillierbare Flüssigkeiten ( $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ :  $K_p = 82^\circ\text{C}^{[3]}$ ,  $F_p = -80^\circ\text{C}^{[17]}$ ,  $d_{20} = 1.30^{[3]}$ ,  $n_D^{20} = 1.4940^{[3]}$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ :  $K_p = 79^\circ\text{C}^{[3]}$ ,  $F_p = -2^\circ\text{C}^{[17]}$ ,  $d_{20} = 1.07^{[3]}$ ,  $n_D^{20} = 1.4760^{[3]}$ ), die sich in inerten organischen Lösungsmitteln gut lösen; wegen ihrer großen Feuchtigkeits- und Lustempfindlichkeit [ $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  ist bei Luftzutritt selbstentzündlich] sind für alle Operationen besondere Apparaturen erforderlich.

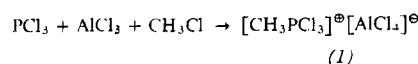
[\*] Dr. H. Staendeke  
Knapsack AG, 5033 Knapsack  
Dr. H.-J. Kleiner  
Farbwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt (Main) 80

## 2. Synthese von Methyldichlorphosphoran<sup>[1]</sup>

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

### 2.1. Synthese aus Methyltrichlorphosphonium-tetrachloroaluminat<sup>[1]</sup>

Leicht gelangt man dagegen zu Methyldichlorphosphoran, wenn man den durch Kinnear-Perrin-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 Methyldichlorphosphoran übergehen.

## 2.2. Synthese durch Gasphasenreaktionen

### 2.2.1. Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Methan<sup>[1]</sup>

In einer Kurzzeitreaktion bei etwa 600 °C entsteht aus Phosphor(III)-chlorid und Methan Methyldichlorphosphoran; bei Verweilzeiten von 0.3 s werden Umsätze von ungefähr 20% erzielt. Als Katalysatoren können neben Sauerstoff und Chlor Kohlenstofftetrahalogenide<sup>[4]</sup> und Phosgen<sup>[5]</sup> eingesetzt werden.

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

### 2.2.2. Umsetzung von rotem Phosphor mit Methylhalogeniden<sup>[1]</sup>

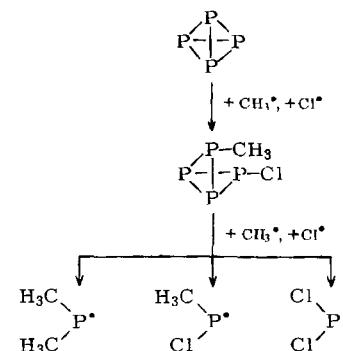
Oberhalb 200 °C reagiert roter Phosphor mit Methylchlorid unter Bildung von Methylchlorphosphoranen. Optimale Bedingungen für diese kupfer-katalysierte Reaktion liegen dann vor, wenn das Kontaktgemisch aus rotem Phosphor und Kupferpulver besteht und ein Temperaturbereich von 350–360 °C eingehalten wird. Es bildet sich überwiegend Methyldichlorphosphoran; 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-Gemisches entgegenstehen.

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

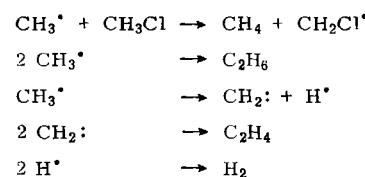
### 2.2.3. Reaktionsverlauf

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



Schema 1. Gasphasenreaktion von rotem Phosphor mit Methylchlorid.

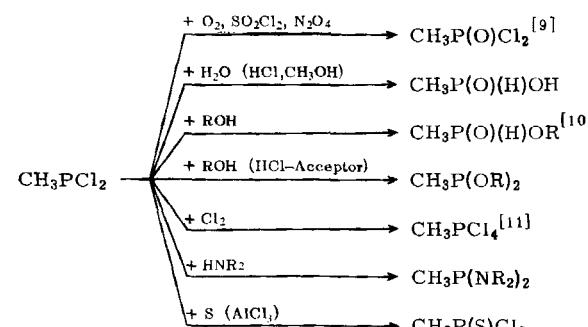
klang mit dieser Annahme konnte die gesamte Skala möglicher Phosphorverbindungen –  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  und  $\text{PCl}_3$  – nachgewiesen werden. Für einen radikalischen Reaktionsverlauf spricht ferner das Auftreten zahlreicher phosphorfreier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



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

## 3. Reaktionen von Methyldichlorphosphoran

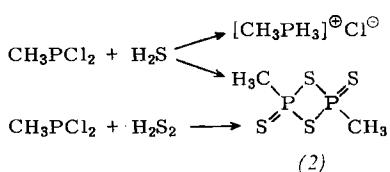
Wegen der hohen Reaktivität von Methyldichlorphosphoran sind zahlreiche seiner Folgeprodukte durch einfache Umsetzungen erhältlich (Schema 3).



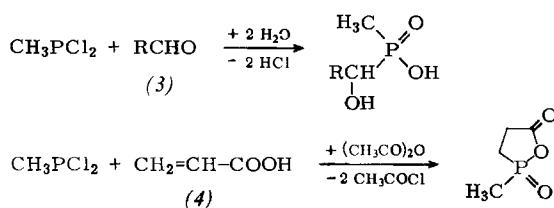
Schema 3. Reaktionen von Methyldichlorphosphoran.

Bei der Reaktion mit Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen wirkt Schwefelwasserstoff<sup>[12]</sup> auch als Reduktionsmittel,

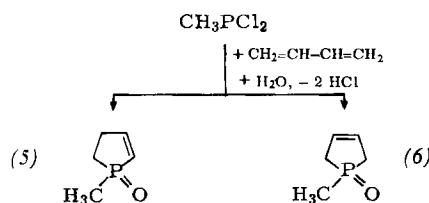
während mit Disulfan<sup>[13]</sup> lediglich eine Schwefelung zu (2) eintritt.



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



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



#### 4. Synthese von Dimethylchlorophosphoran<sup>[1]</sup>

Die Herstellung von Verbindungen mit der  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe gestaltet sich noch wesentlich schwieriger als die der  $\text{CH}_3\text{P}$ -Derivate. Deshalb bleiben Verfahren, wie z.B. die Umsetzung von Dimethylphosphinigsäureamiden,  $(\text{CH}_3)_2\text{PNR}_2$ , mit Chlorwasserstoff oder von Dimethylphosphoran oder Tetramethyldiphosphoran mit Chlor ohne Bedeutung.

##### 4.1. Synthese aus Dimethyldichlorophosphonium-tetrachloroaluminat<sup>[1]</sup>

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



Die reduktive Aufarbeitung des Komplexes ergibt Dimethylchlorophosphoran.

In ähnlicher Weise wie bei der Monomethylverbindung ist auch aus diesem Komplex das Thiophosphinsäurechlorid,

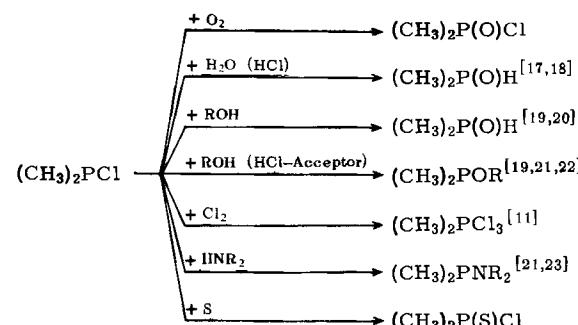
( $\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ , zugänglich, dessen Entschwefelung (vorzugsweise mit Trialkylphosphanen) in guten Ausbeuten Dimethylchlorophosphoran liefert.

#### 4.2. Synthese durch Gasphasenreaktionen

Für die Herstellung von Dimethylchlorophosphoran 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<sup>[6]</sup> bei 350 °C ein Dimethylchlorophosphoran-Gemisch mit einem Anteil von mindestens 30 % Dimethylchlorophosphoran<sup>[7]</sup>. Die beiden Komponenten lassen sich durch Phasentrennung isolieren<sup>[16]</sup>, da Dimethylchlorophosphoran nach Überführung in das Chlorwasserstoffaddukt nicht mehr mit Methyldichlorophosphoran mischbar ist.

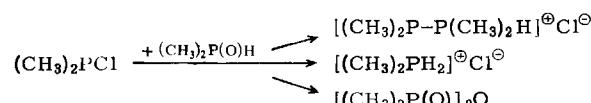
#### 5. Reaktionen von Dimethylchlorophosphoran

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



Schema 4. Reaktionen von Dimethylchlorophosphoran.

Sehr kompliziert ist die Reaktion von Dimethylchlorophosphoran mit seinem Hydrolyseprodukt Dimethylphosphinoxid<sup>[24]</sup> (Schema 5).



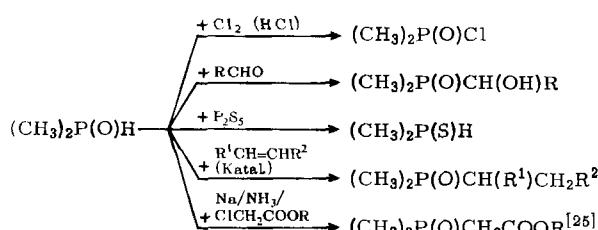
Schema 5. Reaktion von Dimethylchlorophosphoran mit Dimethylphosphinoxid.

Der Übergang von Dimethylchlorophosphoran 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 Dimethylphosphinoxid

Einige Folgeprodukte des Dimethylchlorophosphans lassen sich vorteilhaft aus Dimethylphosphinoxid gewinnen<sup>[21]</sup>,

denn es ist nicht luftempfindlich und nur mäßig hygrokopisch ( $F_p = 39\text{--}41^\circ\text{C}$ ;  $K_p = 54^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ ) (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 Warmblüttertoxizität 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)<sup>[26]</sup>.

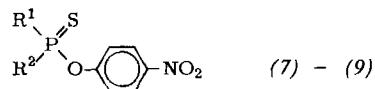
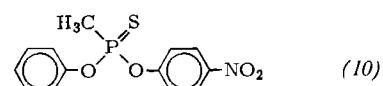


Tabelle 1. Toxizität (Ratte) und insektizide Aktivität (Blattläuse) von Methylparathion (7) und den entsprechenden Phosphon- (8) und Phosphinsäure-Derivaten (9).

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

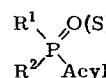
Der oxidative und hydrolytische Abbau der Phosphon- und Phosphinsäureester führt, ähnlich günstig wie bei den Phosphorsäure-Derivaten, zu harmlosen Verbindungen, den Säuren.

Das unseres Wissens bisher einzige Insektizid mit Methyl-Phosphor-Gruppierung, Colep® (10)<sup>[27]</sup>, ist bemerkens-



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

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



(11). R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl, Alkoxy, Amino

### 6.2. Färbereitechnik

Beim Färben von synthetischen Fasern oder Mischgeweben aus wässriger Färbeflotte verbessert ein Zusatz von Organophosphor-Verbindungen<sup>[28]</sup>, 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 Lichtechnheit der Färbung beeinträchtigen, wenn Reste bestimmter Carrier-Typen in der Faser zurückbleiben. Werden jedoch Phosphanoxide<sup>[29]</sup>, z. B. Octyldimethylphosphanoxid, dem Färbebad, dem Nachbehandlungsbad oder der Carrierzubereitung zugemischt, so kann eine Verminderung der Lichtechnheit praktisch völlig verhindert werden.

Wenn die Aufbereitung des Abwassers wässriger Färbefloten 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<sup>[30]</sup>, 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

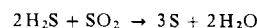
Eine wichtige Voraussetzung für einen dauerhaften Korrosionsschutz ist eine ausreichende Haftung des Überzugs auf der Metallocberfläche. Besonders vorteilhaft sollte es demnach sein, das Metall mit einer Verbindung zu behandeln, die einerseits mit dem Metall reagiert und andererseits noch genügend „Affinität“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

Als Chemisorptionsmittel für eine derartige Behandlung von Oberflächen aus Stahl, Aluminium, Kupfer und Titan eignet sich ein Phosphanoxid-Derivat<sup>[31]</sup>, das Dimethyl-2-oxopropylphosphanoxid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>. Unter Einbeziehung der C=O- und P=O-Gruppen bildet sich vermutlich mit dem Oxidüberzug der Metallocberfläche 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<sup>[32]</sup>, 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 Gasreinigungsverfahren 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 Hydrolysesestabilität. Eine Gruppe von Trialkylphosphanoxiden<sup>[33]</sup>, 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<sup>[33]</sup>.

#### 6.6. Flammenschutz<sup>[34, 35]</sup>

Die Frage einer Verringerung der Entflammbarkeit brennbarer Materialien hat in letzter Zeit für einige Anwendungsbiete (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 entflambarer 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 % selbstverlöschen, 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 Hydrolysesestabilität darin, daß der eingebrachte 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 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) dadurch erhöhen, daß sie u. a. eine dehydratisierende Wirkung<sup>[1]</sup> 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<sup>[36]</sup> oder Methanphosphonsäureanhydrid<sup>[37]</sup> vorgeschlagen worden. Wichtiger und seit längerer Zeit für die Flammfestaurüstung 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<sup>[34, 38]</sup>.

Besondere Bedeutung haben die bei diesem Verfahren eingesetzten Flammenschutzmittel THPC [ $(\text{HOCH}_2)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ ] und Pyrovatex® [ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH})$ ]. 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 Dehydratisationsmittel 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. 3 519 685 (1964), Hooker Chemical Corp.
- [5] DOS 2046314 (1970), Stauffer Chemical Corp.
- [6] DOS 1 568 928 (1966), Knapsack.
- [7] DOS 2 116 355 (1971), Knapsack.
- [8] B. M. Gladstein, 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. 3 223 737 (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. Haegele, Chem. Ber. 103, 2274 (1970); O. J. Scherer u. W. Gick, Z. Naturforsch. 25 b, 891 (1970); US-Pat. 3 161 687 (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 1 618 603 (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 1 793 203 (1968), Farbwerke Hoechst.
- [19] F. Seel u. K. D. Velleman, Chem. Ber. 105, 406 (1972).
- [20] DAS 1 952 605 (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. 258 310 (1968); Chem. Abstr. 72, 132 958q (1970); Y. N. Kargin, A. N. Smirnov u. A. P. Khardin, Khim. Khim. Tekhnol. 1968, 26; Chem. Abstr. 72, 67312h (1970); US-Pat. 3 309 408 (1963), Monsanto Co.
- [23] E. A. Dietz jr. u. D. R. Martin, Inorg. Chem. 12, 241 (1973); US-Pat. 3 532 774 (1965), Monsanto Co.
- [24] F. Seel u. K. D. Velleman, Chem. Ber. 104, 2972 (1971).
- [25] R. A. Malevannaya, E. N. Tsretkov u. M. I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. 41, 2359 (1971); Chem. Abstr. 76, 113 317w (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 1 619 485 (1966), DOS 1 619 515 (1967), beide Farbenfabriken Bayer.
- [29] DOS 2 146 761 (1971), Farbwerke Hoechst.
- [30] DOS 2 146 760 (1971), DOS 2 146 762 (1971), beide Farbwerke Hoechst.
- [31] DOS 2 043 989 (1970), American Cyanamid Co.
- [32] DOS 2 108 284 (1971), BASF.
- [33] US-Pat. 3 331 878 (1963), Lever Bros. Co.; US-Pat. 3 304 263 (1963), US-Pat. 3 304 330 (1962), DBP 1 228 365 (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. Aksanova 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. Tsvet. 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. 1 317 468 (1970), Cotton Producers Institute.

## Möglichkeiten und Grenzen der delegierten maschinellen Literaturrecherche

Von Robert Fugmann und Gottfried Ploß<sup>[\*]</sup>

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

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

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