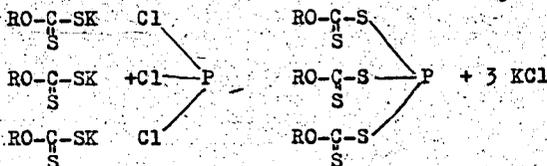


Tätigkeitsbericht vom 20. 1. 1944 bis 20. 8. 1944.

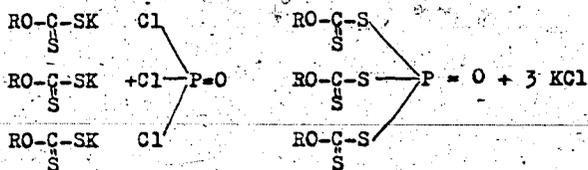
Gestelltes Thema: Reaktion: K-Xanthogenat + Phosphortrichlorid bzw. Phosphor-pentachlorid bzw. Phosphoroxychlorid.

Werden organische P-, S-, N-Verbindungen Schmierölen zugesetzt, so wird eine Verbesserung der Schmierfähigkeit in Bezug auf Druckbeanspruchung erreicht, man erhält Hochdruckschmieröle HD-Öle. Aus obiger Reaktion könnte eine solche Schwefel-Phosphorverbindung erwartet werden.

Der ideale Reaktionsverlauf wäre etwa folgender mit PCl_3 :

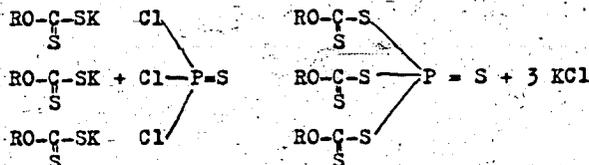


mit $POCl_3$ entsprechend



Mit PCl_3 entsprechend. Diese Reaktion wurde vorläufig nicht ausgeführt.

Es wurde dann noch in das Bereich der Möglichkeit Phosphorsulfochlorid einbezogen, zumal die Anreicherung des Schwefels in der zu erwartenden Verbindung ein besonders günstiges Produkt versprach, etwa nach folgendem Reaktionsverlauf:



Die Darstellung von $PSCl_3$ jedoch stieß auf Schwierigkeiten, ganz abgesehen davon, daß es technisch kaum greifbar gewesen wäre.

Nach einer Anzahl von Vorschriften im Gmelin (Phosphor S. 348,346), wurde nachfolgende Darstellungsweise gewählt:

Man erhitzt in einem 7 - 8 l fassenden Ballon 3 Mol. S_2Cl_2 (Kp. $138^\circ C$) zum Sieden und fügt unter Umschütteln, indem man die jedesmal auftretende Reaktion sich beenden läst, 2 Mol. P in kleinen Stücken hinzu. Die entstandene gelbe Lösung von S in $PSCl_3$ wird unter Beseitigung des unter $125^\circ C$ übergehenden Anteils destilliert. - Man kann noch reinigen durch Schütteln in wenig H_2O , abheben der wäßrigen Flüssigkeit und rektifizieren, wobei anfangs wasserhaltiges, dann reines $PSCl_3$ übergeht. -

Eigenschaften des $PSCl_3$:

Spez. Gew. 1,635

Kp. $125^\circ C$

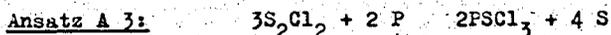
FP $-75^\circ C$

mit Wasser schwer zersetzbar; 1 : CS_2

mit Natronlauge erhält man Na_3PSO_3 .

RK.: $PSCl_3 + 3 C_2H_5ONa \rightarrow (C_2H_5)_3PSO_3 + 3 NaCl$.

Es seien hier nun gleich einige Versuche vorweggenommen. In der oben beschriebenen Weise sollte sollte zunächst $PSCl_3$ dargestellt werden.



Zunächst wurde eine orange gefärbte Flüssigkeit (A_3/I) erhalten. Die Ausbeute betrug 80 gr, d.s. 47%. Die Analyse ergab für S 61,6% ; Cl 21,9%. P-Bestimmung ist bis heute noch nicht vom Hauptlabor eingegangen und ging wahrscheinlich durch Feindeinwirkung verloren. Die wirklichen stoichiometrischen Verhältnisse im $PSCl_3$ sind: 18,3% P; 18,9% S und 62,8% Cl. In dem oben gefundenen Produkt entsprachen also in keiner Weise die Werte denen der wirklichen Verbindung. Es handelte sich also um eine andere Verbindung bzw. um ein Gemisch von mehreren Verbindungen. Die Destillation im Vakuum bei 9 mm Hg und zwischen 24 und $30^\circ C$ im Übergang ergab ein leichtflüssiges hellgrünes Produkt (A_3/II) mit 60 gr Ausbeute, d.s. 35,3%. Seine Analyse zeigte folgende Werte: P = 0,73%; S = 9,0%; Cl = 23,7%, also wieder weit entfernt von den wahren Daten.

Ansatz A 4: Im Ansatz A_4 wurde nun Xanthogenat und Produkt A_3/I zur Reaktion gebracht, wobei unter Wärmeentwicklung die Gesamtreaktion bei etwa $60^\circ C$ verlief. Nach Ausäthern und abdestillierten krist. aus dem Rückstand Schwefel aus und es blieb eine geringe Menge einer zähen Flüssigkeit. Eine Analyse des Rückstandes ergab 96,4% S, d.h. das Produkt bestand in der Hauptsache aus Schwefel.

Ansatz A 5: In A_5 wurde die Reaktion von Xanthogenat + A_3/II untersucht. Die Reaktionstemp. betrug wieder $60^\circ C$, das Reaktionsprodukt war dunkelbraun und nach einigen Tagen krist. S aus. Ein Kupferstreifen zeigte bei $90^\circ C$ bereits nach einigen Stunden starke Korrosion.

Die Löslichkeit in den Ölen V 120, SS 903, SS 970, Komponente 7, Ester 455, 515 und 3022, war gut. Die Analyse ergab, S = 24,5%, P = 1,3 %, Cl = 0%.

Ansatz A₇: In Versuch A₇ sollte PSCl_3 aus S_2Cl_2 und rotem P hergestellt werden. Der rote P reagierte zunächst überhaupt nicht um schliesslich eine plötzliche, explosionsartige Reaktion auszulösen. Das dabei entstandene Produkt war für weitere Versuche unbrauchbar.

Ansatz A₈: Schliesslich wurde nocheinmal versucht, aus S_2Cl_2 + weissem P PSCl_3 herzustellen. Die dabei erhaltene hellgelbe Flüssigkeit ergab in der Analyse 18 % S, 62 % Cl, 1,93% P. Leider fällt der P-Wert gegenüber den sehr guten S- und Cl-Werten sehr ab. Es wäre noch nach einer vom analytischen Labor empfohlene Methode zur Bestimmung des P-Gehaltes der P-Wert zu kontrollieren.

Nachdem im Vordergrund des Interesses aber die Reaktion Xanthogenat + PCl_3 stand, wurde obiges Problem ~~fastig~~ zurückgestellt.

Nach Angaben von Frl. Dr. Rössig wurde Xanthogenat zunächst in Normalbenzin aufgeschlämmt und dann unter Rühren durch Zutropfen mit PCl_3 versetzt. Dabei stieg die Reaktionstemp. bis etwa 70°C an. Nach 2 stündigem Rühren bei dieser Temp. und nach Abkühlen wurde mit Wasser und Äther ausgeschüttelt. Unverbrauchtes Xanthogenat sowie PCl_3 wurden in H_2O gelöst, bzw. versetzt und so aus dem Produkt gewaschen. Daß sich häufig schwer trennbare Emulsionen von neu entstandenem Produkt und nicht reagiertem Anteil bildeten, wurde mit Äther ausgeschüttelt indem sich das neuentstandene Produkt löst. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man hellbraune bis dunkelbraune Produkte. Diese Produkte zeigten meist eine sehr starke Korrosion und hohe Säurezahl. Zu ihrer Verbesserung wurde mit Isononylalkohol verestert; als Katalysator diente Benzolsulfosäure und als Träger der Reaktionsprodukte Toluol. Die Veresterungstemp. wurde so beim Siedepunkt des Trägers gehalten, also bei 120°C . Die Ausbeuten lagen meist zwischen 25 - 35%.

In gleicher Weise wurde auch in der Reaktion Xanthogenat + POCl_3 verfahren. Die sehr schlechte Korrosionsbeständigkeit dieser Produkte stellte jedoch auch diese Aufgabe einstweilen in den Hintergrund. X

Ansatz A₁: 648 gr Kaliumxanthogenat + 152 gr POCl_3 wurden zur Reaktion gebracht. Mit 400 gr Normalbenzin das Xanthogenat aufgeschlämmt. Reaktionstemp. ca. 50°C . Zur Veresterung 1 Mol. Isononylalkohol verwandt, 250 gr Toluol als Träger und 0,2 gr Benzolsulfosäure als Katalysator. Es wurde eine rotbraune Flüssigkeit erhalten, ~~XXXXXX~~ SZ-24 mg KOH/1 gr Subst., S-Gehalt = 13,74 % (Theorie 33%), Cl-Gehalt = 0. Nach Veresterung SZ 3,7 mg KOH/1 gr Subst. Die Löslichkeit in den Ölen V 120, SS 903, SS 970 Komponente 7, E 455, 515, 3022 sowie

CH_3OH , CH_3COCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, C_6H_6 , Benzin, CCl_4 , Tetrahydrofuran
sehr gut.

Ansatz A₂: 648 gr Kaliumhexylxanthogenat + 137 PCl_3 . Reaktionstemp, ca. 70°C .
Arbeitsweise wie A₁. Endprodukt hellgelbe Flüssigkeit, S-Gehalt
3,2%, Ausbeute 160 gr = 68,4 %, Löslichkeit ^{im Äther} der infrage kommenden
Öle sehr gut.

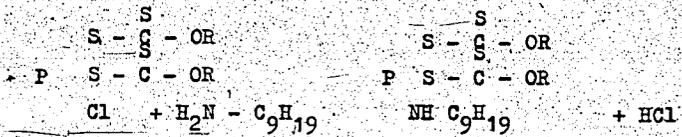
Ansatz A₆: 650 gr Kaliumhexylxanthogenat + 137 gr PCl_3 . Nach waschen mit
Wasser und Äther wurde ein rotes Produkt erhalten. Veresterung
erfolgt mit 50 gr $i\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ bei 200°C und 0,2 gr Benzolsulfosäure
als Katalysator. Der überschüssige $i\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ wurde bei 70°C im
Übergang und 10 mm Quecksilber abdestilliert. Bei 60°C erfolgte
eine Raffination mit Bleicherde (2%) gebrannten Kalk (3%). Ausbeute
200 gr = 35%, SZ = 2,0 mg KOH/1 g Subst. 1 Kupferstreifen zur Korro-
sion eingehängt zeigte nach 24 Stunden leichte Anlauffarben. Das
Produkt wurde etwas trüb, zersetzte sich also. Ferner wurde ein
Korrosionsversuch angesetzt mit einer Mischung von 10% Ag in Ein-
lauföl. Analysenergebnis das Produktes A₆: 5,7 % S, 8,63 % P,
und Cl-Spuren.

Ansatz A₉: Gleiches Arbeitsverfahren wie A₆. Zum Unterschied wurde aber hier mit
 Al_2O_3 bei 60° 1 Stunde raffiniert. SZ 24 mg KOH/ 1 g Subst. Trotz die-
ser hohen SZ war nach 15 Stunden bei 90°C im Trockenschrank weder
Korrosion am Cu-Streifen zu beobachten, noch eine Veränderung des Pro-
duktes. Nach 20 Stunden dunkelte das Produkt etwas nach. Nach 4 Tg.
fand Zersetzung und Korrosion statt. Analysenbefund 3,84% S; 9,51%
P, chlorfrei. Wie die Analysendaten zeigen, verläuft die Umsetzung
von Kaliumhexylxanthogenat mit PCl_3 in keiner Weise so einfach,
wie das am Anfang in einer Gleichung dargestellt wurde. Es blieb also
weiter nicht übrig, als Material zu sammeln, um irgendeine ^{bestimmte} Wieder-
^{einsetzung} der Analysenwerte der verschiedenen Produkte zu finden.

Ansatz A₁₀: Ansatz wie im vorhergehenden Versuch. Destillation des zum Auf-
schlüssen verwandten Normalbenzins, sowie des Waschäthers zunächst ohne
Vakuum bis 110° und nachher mit Vakuum 13 mm Quecksilber bis 65°C
im Übergang. Schliesslich Waschen mit 2%iger Natronlauge. Nach Her-
auswaschen der Natronlauge und anschliessender Vakuumdestillations
ergibt eine Korrosionsprobe nach 16 Stunden leichte Korrosion. Ein
Teil des Produktes wurde mit $i\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ bei 230°C verestert ^{und} mit
 Al_2O_3 raffiniert. Nach 48 Std. jedoch zersetzte sich eine zur Korro-
sion eingestellte Probe.

Der Versuch A₁₀ zeigte, dass durch die Veresterung die Beständigkeit des Produkts bei höherer Temp. (bis ca. 100°C) sehr zurückging.

Ansatz A₁₂: In A₁₂ wurde nun versucht, durch primäres Amin irgendwie bei der Reaktion Xanthogenat + PCl₃ auftretendes freies oder gebundenes Cl zu eliminieren, etwa nach folgender Gleichung:



Man hoffte so evtl. zu einem neutralen Produkt zu kommen. ~~Mit~~ ^{Mit} primärem Amin zeigt sich diese Hoffnung in Versuch A₁₂ trügerisch. Nachdem Xanthogenat ~~mit~~ ^{mit} PCl₃ unter den bereits bekannten Bedingungen aufeinander einwirkten, wurde noch primäres Nonylamin zutropfen lassen. Destillation ohne Vakuum bis 140°C und darauffolgend mit Vakuum bis 110°C ergab ein Produkt mit SZ 2,3 mg KOH/ 1 g Sub. Der Kupferstreifen wies starke Korrosion auf. Nach waschen mit 5%iger Natronlauge ~~Katz xxx~~ und raffinieren mit Natronkalk wurde das Kupferblech immer noch stark angegriffen. Diese Versuche mussten einstweilen zurückgestellt werden, da zunächst ~~im~~ ^{dem} Auftrag ^{1 1/2} kg Produkt aus Xanthogenat mit PCl₃ und POCl₃ herzustellen zu erledigen war.

3 x

Ansatz A₁₃: ~~Dreifacher Ansatz von~~ (1300 Kaliumhexylxanthogenat + 280 ge PCl₃) Xanthogenat in Normalbenzin aufgeschlämmt, PCl₃ zutropfen lassen, gewaschen mit H₂O, mit Äther ausgeschüttelt. Dann ohne Vakuum bis 150°C abdestilliert und mit 2%iger NaOH gewaschen. Korrosion sehr schlecht. Abermaliges waschen mit 100 cm³ 5%iger Natronlauge und raffinieren mit Natronkalk bei 45°C ergab eine SZ von ~~4,2 mg KOH~~ 0 mg KOH. Analysenbefund 0,65 % Cl, 8,6 % S. Korrosion nach 24 Std. merklich.

4 x

Ansatz A₁₄: ~~Vierfacher Ansatz von~~ (1300 gr Kaliumhexylxanthogenat + 280 gr PCl₃) nach Arbeitsweise wie in Ansatz A₁₃. Ausbeute 1650 gr, d.s. 38,8%. SZ 19,2 mg KOH/1 gr Subst., nach 2 Tg. keine nennenswerte Korrosion, aber Zersetzung des Produkts beobachtbar. P : 8,51 %.

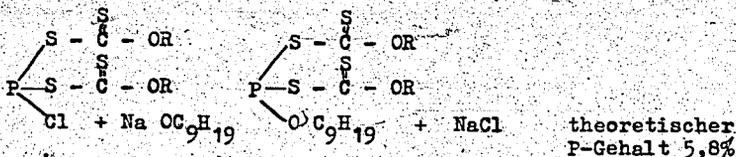
4 x

Ansatz A₁₆: ~~Vierfacher Ansatz~~ (1300 gr Kaliumhexylxanthogenat + 300 gr POCl₃). Arbeitsweise wie in Ansatz A₁₃, SZ 3,74 mg KOH/1 gr Subst.. Produkt wurde bei 60°C eine Std. lang in Natronkalk raffiniert. Eine Probe ergab nach 1 Tg. eine leichte Korrosion. SZ 0,15 mg KOH/ 1 gr Subst. Cl-Gehalt 1,98 %, Ausbeute 1550 gr.

Ansatz A₁₅ und A₂₀: In A₁₅ und A₂₀ wurden im Stickstoffstrom 998 gr Natriumnonylat aus Isononylalkohol und metallischem Natrium hergestellt.

Ansatz: 1100 gr i-C₉H₁₉OH + 140 gr Na = 996 gr i-C₉H₁₉ONa + 3H₂

Ansatz A₁₉: Wie in A₁₂ wurde in A₁₉ versucht auf Vorschlag von Herrn Dr. Zorn mit Natriumnonylat irgendwie bei der Reaktion auftretendes ~~Cl~~ zu eliminieren etwa nach folgender Gleichung:



Nach eintropfen von PCl₃ in die Aufschlammung von Xanthogenat in Normalbenzin betrug die Säurezahl 33 mg KOH/1 gr Subst. und der Cl-Gehalt 6,55%. Nun wurden 200 gr Natriumnonylat zugesetzt und einen halben Tag lang gerührt. Säurezahl von aufgearbeitetem Produkt 1,87 mg KOH/ 1 gr Subst., Cl-Gehalt 3,13%. Nach weiterer Einwirkungsdauer des Nonylats (1/2 Tg.) sank die Säurezahl auf 0 ab, während der Cl-Gehalt mit 3,16 % etwa gleich blieb. Nach waschen mit Wasser und raffinieren mit Natronkalk bei 40°C betrug der Cl-Gehalt 0,7% und die SZ 0,29 mg KOH/1 gr Subst. Eine zur Korrosion eingehängte Probe zeigte nach 2 Tg. am Cu-Blech nur Anlauffarben. Von dem Produkt wäre noch eine P-Bestimmung zu machen.

Ansatz A₄₇: Kaliumhexylxanthogenat + PCl₃.

Nach der üblichen Aufarbeitungsmethode sollte in diesem Versuch durch Behandlung des Produktes mit verschiedenen konz. Lösungen von NaOH die Möglichkeit untersucht werden, wie weit sich die SZ herunterdrücken lässt.

Waschen mit 5%iger NaOH, SZ 7,77 mg KOH/1 gr Subst.

Waschen mit 10%iger NaOH, SZ 2,8 mg KOH/1 gr Subst.

Dann Kupferblech zur Korrosion eingehängt, nach 12 Std. leichte Korrosion feststellbar, besonders an der Grenzfläche Luftflüssigkeit.

Nun folgt die Veresterung mit i-C₉H₁₉OH. Die SZ erhöhte sich auf 12,1 mg KOH/1 gr Subst. Durch Veresterung trat also eine Zerstörung des Produkts ein. Schliesslich wurde noch mit MgO bei 60°C raffiniert. Die SZ betrug dann 4,4 mg KOH/1 gr Subst..

Die Beobachtung der Korrosion wurde durch Feindeinwirkung ~~ver-~~ unterbrochen.

Ansatz A₁₈: In A₁₈ wurde ein Teil des Produkts mit 10%iger Natronlauge gewaschen, der andere Teil bei 100° C 2 Tg. lang mit i-C₉H₁₉ verestert. Nach Veresterung Produkt Cl-frei, SZ 4,88 mg KOH/ 1 gr. Subst. Raffination mit MgO, SZ sinkt auf 2,88 mg ab. Nach 1 Tg. Einwirkungsdauer leichte Korrosion beobachtbar. Behandlung mit 10% NaOH, SZ 2,6 mg KOH/ 1 gr Subst. Nach Raffination mit MgO SZ 1,44 mg KOH. Nach 1 Tg. Einwirkungsdauer leichte Korrosion.

Ansatz A₂₁: Wegen Feindeinwirkung konnte der Versuch nicht zu Ende geführt werden.

Ansatz A₂₂: A₂₂ war ein grösserer Ansatz nach der Arbeitsweise von A₁₉. Statt mit Natronkalk wurde mit MgO raffiniert. Ausbeute 1200 gr entsprechend 18,8 %, SZ 2,94 mg KOH/1 gr Subst. Analyse 8,78% S, 0,53 % Cl und 4,04 % P.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass bei der bisherigen Arbeitsweise eine Veresterung des Produktes die Korrosionsfestigkeit zwar steigert, die Beständigkeit des Produkts bei höherer Temp. jedoch (90° C im Trockenschrank) stark vermindert. Mit Natronlauge wird bis zu einer Konz. von 15% bei vorsichtigem Arbeiten (kühlen) die SZ herabgesetzt, das Produkt jedoch mehr oder weniger zerstört und die Ausbeute verschlechtert. Wird das Cl mit Alkoholat aus dem Produkt eliminiert, was weitgehend gelingt, so sinkt die SZ ab und das Produkt bleibt auch bei höherer Temp. beständig. Diese Arbeitsweise wäre also der Veresterung und der Behandlung mit Natronlauge vorzuziehen. Das Verfahren mit Aminen wäre einem genaueren Studium noch zu unterziehen.

Nach der bisherigen Arbeitsweise nämlich Aufschlännen von Xanthogenat in Normalbenzin waren die Ausbeuten sehr schlecht. Die Reaktion scheint in der festen Phase (Xanthogenat in Normalbenzin aufgeschlännt) mit dem in flüssiger Phase vorliegendem PCl₃ nur unvollständig ~~zu~~ zu verlaufen. Der Idealfall wäre beide Produkte in Lösung aufeinander einwirken zu lassen. Bei einer Besprechung mit Herrn Dr. Zorn wurde deshalb von ihm vorgeschlagen, mit organischen Stoffen zu arbeiten, die Xanthogenat lösen. Solche Lösungsmittel für Xanthogenat sind z.B. die Ketone. Es ist darauf zu achten, diese diese H₂O-frei sind und nicht ^{mit} PCl₃ reagieren.

Zunächst wurden nun Versuche mit Cyclohexanon angestellt. Ausserdem wurden Butanon, K-Fraktion (ein Gemisch von Ketonen), o-Methylcyclohexanon, mp-Methylcyclohexanon als Lösungsmittel für Xanthogenat versucht. Isobutyron und Aceton wäre noch auszuprobieren. Ausserdem wäre noch andere, ^{von} ~~parallel~~ tiefsiedende organische Lösungsmittel für Xanthogenat zu suchen.

Um einen besseren Einblick in die Strukturformel der Produkte zu gewinnen, wurden von mir eine Reihe P-Bestimmungen ausgeführt. Die dazu noch nötigen Cl- oder S-Bestimmungen werden in Kürze in Angriff genommen, wenn die dazugehörige Apparatur fertig ist und durch Fliegerangriffe nicht wieder eine Verzögerung eintritt,

In folgenden Versuchen wurde nun zunächst einmal mit Cyclohexanon als Lösungsmittel gearbeitet.

Ansatz A₂₃: Cyclohexanon: $d = 0,94$, $K_p 155^\circ$; von PCl_3 wird es in der Zeitdauer unserer Versuche nicht angegriffen.

50 gr Xanthogenat wurden in 250 cm^3 Cyclohexanon bei 65° gelöst, 10 gr blieben ungelöst, 80% gingen also in Lösung.

In einem kleinen Versuch wurde zu einer Lösung von Xanthogenat ~~und~~ Cyclohexanon ^{Per₃} Veintropfen lassen. Es fällt ein weisser Niederschlag der in der Wärme noch stärker wird. Der Niederschlag gibt nach Filtration und Trocknen mit $AgNO_3$ eine dicke Fällung von $AgCl$, durch Flammenfärbung ^{als₂} leicht sich qualitativ Kalium nachweisen. Eine quantitative Analyse ergab nach Perchlorat-Methode 52,7% Kalium und titrimetrisch wurden 45,4% Cl gefunden. Es handelt sich also bei dem Niederschlag in der Hauptsache um KCl .

Ansatz A₂₄: 650 gr Xanthogenat in 3 l Cyclohexanon gelöst bei $40-45^\circ C$, dazu wird nun PCl_3 tropfen lassen. Temp. steigt bis etwa $70^\circ C$ an. Bei dieser Temp. wird nun 5 Std. gerührt, dann mit Wasser gewaschen. Waschwasser stark sauer. Zunächst wird dann Äther ohne Vakuum bis $140^\circ C$ abdestilliert, dann mit Vakuum bis $52^\circ C$ das Cyclohexanon, Ausbeute 300 gr = 55%, SZ = 62,2 mg $KOH/1$ gr Subst. Analysenwerte: 5,8% P, 6,73% S, 0,29% Cl. Der hohen SZ wegen wurde das Produkt mit 10%iger Natronlauge gewaschen. SZ sank auf 0,84 mg KOH ab. Eine zur Korrosion eingesetzte Probe entsprach nicht.

Das Waschwasser wurde eingedampft und der Rückstand ergab in wässriger Lösung mit H_2SO_4 Schwefelausscheidung, was auf Thiosulfat deutet. Nach dem Waschen mit 10%iger $NaOH$ wurde abermals eine P-Bestimmung gemacht, die 4,4% P ergab. Die Natronlauge verursacht also irgendwie eine Zerstörung des Produktes.

Ansatz A₂₅: 216 gr Xanthogenat in 1 l Cyclohexanon gelöst, dazu 46 gr PCl_3 tropfen lassen. Lösungstemp. und Reaktinstemp. $70^\circ C$. Vor dem Eintropfen von PCl_3 in die Lösung wurde diese filtriert und der Rückst. bei $160^\circ C$ getrocknet, Gewicht 27 gr. Es haben sich somit 87,5% Xanthogenat gelöst. Aus diesem Rückstand wurde nochmals mit

frischem Cyclohexanon das noch ungelöste Xanthogenat herausgeholt und abermals getrocknet. Der nun xanthogenatfreie Rückstand betrug 18 gr, d.h. im Xanthogenat sind also 10,6% Verunreinigungen. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und es ergab sich 1. starke alkalische Reaktionen, 2. CO_2 (Nachweis mit $\text{HCl} + \text{BaOH}$), 3. Thiosulfat (bei Ansäuern mit H_2SO_4 Geruch nach SO_2 , ausserdem Entfärbung einer Jodlösung).

Ansatz A₂₆: Durch die bewiesene ~~Verunreinigung~~ Verunreinigung des Xanthogenats konnte irgendwie die saure Natur des Produkts bedingt sein. In A₂₆ wurde also die Lösung von Xanthogenat ~~in~~ ⁱⁿ Cyclohexanon vor dem Eintropfen des PCl_3 filtriert. Nach 5stündigem Einwirken von PCl_3 bei 70°C abermals filtriert. Der Rückstand getrocknet und eine Kaliumbestimmung brachte 37% Kalium. AgNO_3 erzeugte einen dicken Niederschlag von AgCl . Die Cl-Bestimmung ging durch Feindwirkung verloren. Grössenordnungsmässig ergab sich für Kalium der gleiche Wert wie in Versuch A₂₃, sodass auch hier angenommen werden konnte, dass es sich bei dem Rückstand in der Hauptsache um HCl handelt. Der Rückstand vom KCl wog 57 gr, während es nach der Theorie 56,3 gr sein sollten. Die Ausbeute an Produkt war 119 gr = 84 %, SZ 18,2 mg $\text{KOH}/1$ gr Subst. Im Vergleich zu A₂₄ war die SZ von 62,2 mg KOH auf 18,2 mg KOH abgesunken, was unter Umständen auf das Filtrieren der Lösung ~~von~~ (Xanthogenat in Cyclohexanon) zurückgeführt werden kann. Korrosion war schlecht. Analyse ergab 8,46 % S, 0,14 % Cl und 2,6 % P.

Durch Raffination mit MgO bei 60°C 1 Std. lang sank die SZ auf 6,44 mg KOH ab. Die Korrosion war immer noch schlecht.

Ansatz A₂₇: Wie A₂₆, Ausbeute 110 gr = 58%, die Dichte des abdestillierten Cyclohexanons war 0,944, also nicht verändert. Waschwasserrückstand ergab nach Prüfung Cl, SO und Kalium, SZ = 2,27 mg $\text{KOH}/1$ gr Subst. Nach 24 Std. leichte Korrosion beobachtbar. Analysenergebnis 0,27% Cl, 8,94 % S und 3,2 % P. Ein Teil des Produkts wurde mit 10% Natronlauge gewaschen. P-Gehalt war dann 3,64 %. Nach 3 Tg. zeigte der Kupferstreifen Anlauffarben.

Ansatz A₂₈: Arbeitsweise wie A₂₆. Mit Wasser gewaschen, SZ 6,22 mg $\text{KOH}/1$ gr Subst., Ausbeute 135 gr = 72%, P-Gehalt = 2,65%. Ein Teil wurde mit 5%iger Natronlauge gewaschen, SZ = 4,58 mg KOH . P-Gehalt 2,4%, Korrosion schlecht. In den Ölen V 120, SS 903, SS 970, Komponente 7 E 455, 515, 3022 löste sich das Produkt sehr gut. A

Ansatz A₂₉: In A₂₉ wurde nun ein neues Lösungsmittel für Xanthogenat, nämlich Butanon verwendet.

300 gr Xanthogenat in 1 l Butanon gelöst. Bei 70°C gingen 88,5% in Lösung. In bekannter Arbeitsweise wurde die entsprechende Menge PCl₃ in die Lösung tropfen lassen unter 2stündigem Rühren und 65°C. Butanon abdestilliert und das Produkt in H₂O gewaschen. SZ 36,3 gr mg KOH, Probe ging durch Feindeinwirkung verloren, sodass keine weiteren Versuche unternommen werden konnten. Sie werden jedoch fortgesetzt.

Ansatz A₃₀: 300 gr Xanthogenat in 1 l K-Fraktion gelöst. Bei 70°C lösen sich 25,5% Xanthogenat. Nach der üblichen Aufarbeitungsmethode erhält man entsprechend der geringen Löslichkeit auch eine geringe Ausbeute. SZ = 17,3 mg KOH/ 1 gr Subst.

Ansatz A₃₁: In A₃₁ wurde die Arbeitsweise dahin geändert, dass die Lösung von Xanthogenat in Cyclohexanon in die Lösung von PCl₃ in Cyclohexanon unter Rühren eintropfte. Die Reaktionstemp. stieg auf 65°C. Nach Filtrieren wird mit Wasser ^{nur} in 10%iger NaOH gewaschen, Waschwasser auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand untersucht. Die Dest. im Vakuum bis 130°C bei 10 mm Hg ergab eine Ausbeute von 53%. SZ = 26,8 mg KOH/ 1 gr Subst. Nach abermaligem Waschen mit NaOH sank die Ausbeute auf 35,5% ab. SZ 4,3 mg KOH. Analyse ergab 0,43% Cl, 1,237% S und 1,5 % P. Nach 24 Std. zeigte sich ^{am} ~~ein~~ Kupferstreifen noch keine Korrosion, an der Luftflüssigkeitsschicht gelbe Abscheidung beobachtbar, vermutlich S. Durch die Behandlung mit NaH wurde das Produkt also zerstört.

Der Rückstand des ^{nur} Waschwassers ~~mit~~ mit CH₃OH ausgewaschen und dann verascht. Er löst sich in Wasser. Mit BaCl₂ Niederschlag von BaSO₄ mit Ammonmolybdat starker gelber Niederschlag von Ammonphosphormolybdat. Durch das Waschen mit Natronlauge wurde also vermutlich ein Phosphat gebildet.

Ansatz A₃₂: Xanthogenat wurde in einem Gemisch von mp-CH₃-Cyclohexanon gelöst. Bei 70°C lösen sich 60%. Nach dem Eintropfen von PCl₃ wird nicht filtriert, sondern gleich mit H₂O gewaschen, SZ 4,03 mg KOH/ 1 gr Subst. Waschen mit 10%iger Natronlauge ergab ein neutrales Produkt, Ausbeute 96 gr = 77%. P-Gehalt 2,1%

Ansatz A₃₃: Lösungsmittel o-CH₃-Cyclohexanon. Das nicht gelöste Xanthogenat wird nicht filtriert sondern gleich PCl₃ zutropfen lassen. Reaktionstemp. 70°. Nach Filtrieren ist das Produkt neutral und Cl-frei. Nun wurde mit Wasser gewaschen, was einen Anstieg der SZ auf 0,12 mg KOH/1 gr Subst. zur Folge hatte. Nach 3 Std. weißt

ein Kupferblech starke Korrosion auf. Ausbeute 100 gr = 53,5%.
Ein Teil des Produktes wird bei 60°C mit $C_9H_{19}ONa$ behandelt.
Nach waschen mit H_2O und Trocknen mit Na_2SO_4 ist das Produkt
neutral. Der Kupferstreifen zeigte nach 24 Std. noch keine Korro-
sion. Durch Feindeinwirkung wurde die weitere Beobachtung der
Korrosion unterbrochen.

Ansatz A₃₄: 300 gr Xanthogenat in 1 l mp- CH_3 -Cyclohexanon gelöst. Dazu ohne
filtrieren PCl_3 tropfen lassen und 3 Std. bei 65°C rühren. Wieder
ohne zu filtrieren mit Wasser waschen. Produkt neutral. Nach dem
Abdestillieren des Cyclohexanons bei 10 mm Hg bis 100°C steigt die
SZ auf 0,17 mg KOH an. Nach 18 Std. Korrosion beobachtbar. Ausbeute
104 gr = 55,6%. Angabe von Analysendaten infolge Feindeinwirkung
bis jetzt noch nicht möglich gewesen.

Ansatz A₃₅: Wie A₃₄. Nach Destillation im Vakuum (7 mm Hg) bis 80°C ist die
SZ 1,7 mg KOH/1 gr Subst., nachdem das Produkt zunächst neutral
war. Bei A₃₅ wurde nach Einwirkung des PCl_3 filtriert und nicht
mit Wasser gewaschen. Ausbeute 80 gr = 43%. Angabe von Analysen-
daten infolge Feindeinwirkung noch nicht möglich gewesen.

Die Ansätze A₃₆ und A₃₇ konnten wegen Feindeinwirkung noch nicht zu Ende ge-
führt werden.

Abschliessend ist zu sagen: Eine Behandlung mit NaOH zur Neutralisierung einer
auftretenden SZ ist nicht zu empfehlen, da sie, wie sich in einer Reihe von
Versuchen zeigte, nicht nur die Ausbeute verringert, sondern auch das Produkt
ungünstig beeinflusst. In wie weit die Behandlung des Produkts mit $i-C_9H_{19}ONa$,
sowie $i-C_9H_{19}NH_2$ zur Verbesserung der SZ sowie völligen Entfernung des Chlors
führt, ist noch durch weitere Versuche zu ermitteln.

Als bestes Lösungsmittel dürfte bis jetzt mp-Methylcyclohexanon zu bezeichnen
sein. In der Arbeitsweise: Einwirkung von PCl_3 auf die nicht filtrierte Lösung
von Xanthogenat in mp-Methylcyclohexanon und dann folgende Filtration gibt
stets ein neutrales Produkt. Erst nach abdestillieren des Cyclohexanons steigt
die SZ leicht an. Man müsste hier evtl. noch ein tiefsiedendes Lösungsmittel
finden das leicht abdestilliert. Wie sich in verschiedenen Versuchen zeigte,
scheint ein Temp.-Anstieg beim Abdestillieren des Cyclohexanons zum teilwei-
sen Verfall des Produkts zu führen. Die Ausbeuten liegen um etwa 50%.

Ein Einblick in die Strukturformel des Produktes durch exakte Analysen könnte
manche Unklarheiten beseitigen. F-Bestimmungen sind in dieser Richtung bereits
laufend ausgeführt worden, während die Apparatur zur Cl- und S-Bestimmung
noch nicht fertig ist.

07018

Man kann hoffen, dass die Versuche mit mp-Methylcyclohexanon oder noch anderen Lösungsmitteln ein brauchbares Produkt liefern und in ihrer einfachen Arbeitsweise auch technisch brauchbar zu werden versprechen. Bedauerlicher Weise sind die Versuche in letzter Zeit ^{fast} durch Alarm und feindl. Einwirkung gestört bzw. unterbrochen worden.

Heikinger

