

## ANTIOXYDATIVE EIGENSCHAFTEN EINIGER O,O'-DIALKYL(ARYL)DITHIOPHOSPHORSÄURE-DERIVATE

V. TRDLIČKA und J. MOSTECKÝ

*Institut für synthetische Treibstoffe und Erdöl,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 2. Oktober 1970

Es wurde die Hemmwirkung der Dithiophosphorsäure-Derivate Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthyl-S-butylester, Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthyl-S-phenylester, O,O'-Di-äthylphosphorothionyldisulfid und O,O'-Diphenylphosphorothionyldisulfid bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen bei 150°C verfolgt. Diese Wirkung steigt in der Reihe Ester-Disulfid. Die Anwesenheit von Arylresten erhöht die verzögernde Wirkung.

Einige Schwefelderivate der Phosphorsäure wirken als Oxydationsinhibitoren von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase. Eine hohe Wirksamkeit besitzen Verbindungen, die im Phosphatmolekül zwei Atome Schwefel enthalten<sup>1,2</sup>, insbesondere Metallsalze der O,O'-Dialkyldithiophosphorsäuren. Ihre Aktivität hängt sowohl von der Struktur des Alkyls als auch von der Natur der Schwefel-Metallbindung ab<sup>3,4</sup>. Praktisch bewährt haben sich in breiterem Maße die Zinksalze, die übliche Zusatzstoffe für Schmieröle sind<sup>3,5,6</sup>. Die antioxidativen Eigenschaften dieser Salze werden ähnlich wie die der übrigen Schwefelverbindungen in der Weise erklärt, daß sie die primär gebildeten Hydroperoxide in molare Verbindungen zersetzen<sup>7,8</sup>. Auch wurde ihre Fähigkeit zur Teilnahme an der Kettenreaktion festgestellt, bei der sie mit den Hydroperoxidradikalen unter Bildung von weniger aktiven oder inaktiven Verbindungen reagieren und so den Kettenoxydationsprozeß hemmen<sup>2,9</sup>. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus geht das O,O'-Dialkyldithiophosphorsäure-Metallsalz in das entsprechende Disulfid über, das in der weiteren Oxydationsphase unwirksam ist<sup>2</sup>. In der Literatur werden auch experimentelle Angaben über die antioxidative Wirkung von Disulfiden<sup>4</sup> und Dithiophosphorsäure-O,O',S-trialkylestern<sup>10</sup> gemacht.

Zum Vergleich der Hemmwirkung dieser Dithiophosphorsäure-Derivate bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen in der flüssigen Phase wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluß der Disulfide und O,O',S-Triester untersucht, die im Molekül außer Alkylen auch einen Arylrest enthalten. Ihr Einfluß ist aus den Kurven in Abb. 1 zu ersehen, die den Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation von Vaselineöl, das die angeführten Verbindungen enthält, bei 150°C in Abhängigkeit von der Zeit veranschaulichen. Der Vergleich der Resultate zeigt, daß eine stärker verzögernde Wirkung die Derivate besitzen, welche im Molekül Arylreste enthalten, u. zw. sowohl die betreffenden Ester als auch die Disulfide. In dieser Hinsicht ist ihre Wirksamkeit mit den Zinksalzen vergleichbar.

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Darstellung der Verbindungen

Die Reinheit der bereiteten Verbindungen wurde gas- und gelochromatographisch verfolgt und ihre Identität anhand der charakteristischen Absorptionsbanden in den IR-Spektren nachgewiesen.

*Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthyl-S-butylester.* Durch Reaktion von Äthanol mit Phosphor-pentasulfid in Benzol wurde O,O'-Diäthylthiophosphorsäure bereitet<sup>11</sup>, die mit gasförmigem Ammoniak das Ammoniumsalz ergab, das aus Benzol-Äthanol-Mischung umkristallisiert wurde. Die Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Butylbromid führte zum Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthyl-S-butylester;  $n_D^{20}$  1,4995. Für  $C_8H_{19}O_2PS_2$  (242,3) berechnet: 39,65% C, 7,90% H, 12,78% P; gefunden: 39,87% C, 7,85% H, 12,80% P.

*Die O,O'-Dialkyl(aryl)phosphorothionylsulfide* wurden durch langsames Zutropfen von konz. Schwefelsäure in eine wäßrige Lösung von Ammonium-O,O'-dialkyl(aryl)dithiophosphat und Natriumnitrit bereitet<sup>12</sup>. Das gebildete Disulfid wurde aus dem Reaktionsgemisch mit Methylchlorid extrahiert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. O,O'-Diäthylphosphorothionylsulfid:  $n_D^{25}$  1,5557; für  $C_8H_{20}O_4P_2S_4$  (370,4) berechnet: 25,94% C, 5,44% H, 16,73% P; gefunden: 26,26% C, 5,50% H, 17,03% P. O,O'-Diphenylphosphorothionylsulfid: Smp. 74,8°C; für  $C_{24}H_{20}O_4P_2S_4$  (562,6) berechnet: 51,22% C, 3,58% H, 11,01% P; gefunden: 51,32% C, 3,61% H, 10,80% P.

*Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthyl-S-phenylester.* Die Bereitung dieser Verbindung erfolgte durch Reaktion von O,O'-Diäthylphosphorothionylsulfid mit Phenylmagnesiumbromid<sup>12</sup> in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur. Nach Zersetzung des anfallenden Reaktionsgemisches mit Wasser und Eis wurde die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde ein gelbliches Öl erhalten;  $n_D^{25}$  1,5584. Für  $C_{10}H_{15}O_2PS_2$  (262,3) gefunden: 45,78% C, 5,76% H, 11,81% P; gefunden: 45,60% C, 5,83% H, 12,03% P.

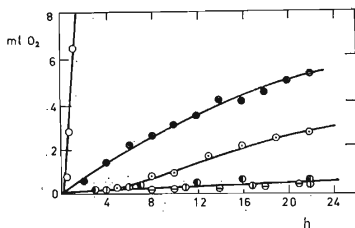


ABB. 1

Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation von 0,5 g Vaselineöl in Gegenwart von O,O'-Dialkylthiophosphorsäure-Derivaten

○ Vaselineöl ohne Zusatzstoff; Vaselineöl in Gegenwart von: ●  $2 \cdot 10^{-5}$  mol  $(C_2H_5O)_2P(S) \cdot SC_4H_9$ , ◆  $2 \cdot 10^{-5}$  mol  $(C_2H_5O)_2P(S)SC_6H_5$ , ⊙  $2 \cdot 10^{-5}$  mol  $[(C_2H_5O)_2P(S)S]_2$ , ⊗  $2 \cdot 10^{-5}$  mol  $[(C_4H_9O)_2P(S)S]_2Zn$ , ⊕  $1 \cdot 10^{-5}$  mol  $[(C_6H_5O)_2P(S)S]_2$ .

*Zink-O,O'-dibutylidithiophosphat.* Die Bereitung dieser Verbindung erfolgte durch Reaktion von wasserfreier O,O'-Dibutylidithiophosphorsäure in inerter Stickstoffatmosphäre mit in Benzol suspendiertem Zinkstaub<sup>13</sup>. Das gebildete Salz war eine gelbliche viskose Flüssigkeit von  $n_D^{25}$  1,5380. Für  $C_{16}H_{36}O_4P_2S_4Zn$  (548,0) berechnet: 35,06% C, 6,62% H, 11,30% P, 11,93% Zn; gefunden: 35,17% C, 6,55% H, 11,46% P, 11,88% Zn.

*Vaselöl*, ein Handelsprodukt, war eine tieffrafinierte paraffinisch-naphthenische Fraktion vom Siedebereich 240—360°C und mittlerem Molekulargewicht 400. Vor der Anwendung wurde es an einer Säule aus aktiviertem Silicagel gereinigt; der Test auf den Gehalt an Peroxide war negativ.

#### Ausführung der Oxydation

0,5 g Vaselinöl wurden in den Reaktionskolben des Oxydationsgeräts<sup>14</sup> eingewogen und dann die Hexanlösung der Substanz zugefügt, deren antioxydative Eigenschaften untersucht wurden. Nach Abdunsten des Hexans im Vakuum wurde der Reaktionskolben an das Oxydationsgerät angeschlossen und das ganze System mit Stickstoff ausgespült. Sobald die Temperatur  $150 \pm 0,2^\circ C$  erreicht hatte wurde Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt, und nach Einstellung der Temperatur wurde der Sauerstoffverbrauch in der Bürette abgelesen. Jede Messung wurde wenigstens zweimal durchgeführt.

*Die Autoren danken Dipl.-Ing. J. Čoupek, Institut für makromolekulare Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, für die gelchromatographischen Untersuchungen und Dipl.-Ing. L. Kábrt, sowie Herrn T. Lehký für die Ausführung der Analysen.*

#### LITERATUR

1. Sanin P. I., Šer V. V., Černjanskaja L. F., Malenterva N. V., Komissarova N. L., Kuzminova G. N.: Trudy Vsesojuz. Nauč.-Tech. Sovesč. Prisdakam Miner. Maslam 1966, 183; Chem. Abstr. 68, 61268 (1968).
2. Burn A. J.: Advan. Chem. Ser. 1968, Nr. 75, 323.
3. Larson R.: Sci. Lubrication (London) 10, 12 (1958).
4. Šer V. V., Voevoda N. V.: Chimija i Technologija Topliv i Masel 4, 56 (1969).
5. Sanin P. I., Šer V. V., Vipper A. B., Gluchoded I. S., Nikitskaja A. E.: Prisdaky k Maslam i Toplivom, Tr. Naučno-Tekničeskovo Soveršanija. Gostoptechizdat, Moskau 1961.
6. Rowe C. N., Dickert J. J.: ASLE Trans. 10, 85 (1967).
7. Kennerly G. W., Patterson W. L.: Ind. Eng. Chem. 48, 1917 (1956).
8. Scott G.: Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Elsevier, London 1965.
9. Shopov D., Ivanov S., Kateva J.: Erdöl u. Kohle 19, 732 (1966).
10. Sanin P. I., Šepeleva E. S., Šer V. V.: Neftechimija 3, 781 (1963).
11. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, XII/II. Teil, 4. Aufl., S. 648. Tieme, Stuttgart 1964.
12. Miller B.: Tetrahedron 20, 2069 (1964).
13. Bacon W. E., Bork J. F.: J. Org. Chem. 27, 1484 (1962).
14. Trdlička V., Kiefmann J., Mostecký J.: Chem. listy 63, 790 (1969).

Übersetzt von M. Wichsová.