

Zur Kenntnis der Trithiokohlensäure. III<sup>1)</sup>

## **Über die Verwendbarkeit von Trithiokohlensäure-di-ester als „Additives“ und Sparbeizmittel**

VON ZAKI EL-HEWEHI UND FRANZ RUNGE

### **Inhaltsübersicht**

Trithiokohlensäure-di-ester wurden hergestellt und nach ihrer Verwendbarkeit als Zusätze für Schmieröle und als Sparbeizmittel untersucht.

---

Angeregt durch die Arbeiten von A. LÜTTRINGHAUS<sup>2)</sup>, worin Trithione als „Sparbeizmittel“ vorgeschlagen wurden und in Hinblick auf die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen Trithione und Trithiokohlensäure-di-ester, wurden eine Reihe von Trithiokohlensäure-di-ester hergestellt<sup>1)</sup> und nach ihrer Eignung als Oxydationsinhibitoren bei den Schmierölen sowie auf ihre Sparbeizwirkung geprüft.

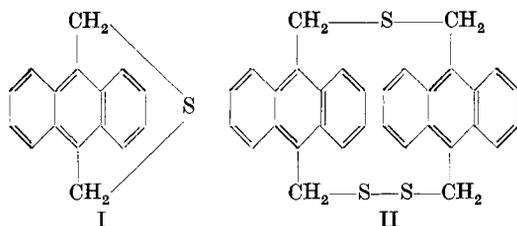
Während Dialkyl- und Diaralkyl-trithiocarbonate durch die Umsetzung von Alkyl- bzw. Aralkyl-halogeniden mit Kaliumtrithiocarbonat erhalten werden können, gelingt die Darstellung von aromatischen und heterocyclischen Trithiokohlensäure-di-ester nur durch die Kondensation von Thiophosgen mit den entsprechenden Natrium-thiophenolaten.

Bei der Darstellung von Trithiokohlensäure-di-estern auf dem Wege der Alkyl- bzw. Aralkyl-halogenide und Kaliumtrithiocarbonat, werden bisweilen Dialkyl- bzw. Diaralkylsulfide als Nebenprodukt erhalten. So gelang es uns nicht, die Kondensation von 9,10-Bis-chlormethyl-anthracen mit Kaliumtrithiocarbonat mit dem erwarteten Ergebnis durchzuführen. Statt des Trithiokohlensäure-di-esters wurden zwei Produkte erhalten, die vermutlich die folgenden Formeln besitzen:

---

<sup>1)</sup> Vgl. F. RUNGE u. Z. EL-HEWEHI, J. prakt. Chem. [4] 7, 268 (1959); [4] 7, 279 (1959).

<sup>2)</sup> A. LÜTTRINGHAUS, Angew. Chem. 62, 450 (1950); 64, 661 (1952).



Schmierölzusätze oder „Additives“ sind in den letzten zwei Jahrzehnten mehrfach mit Erfolg angewandt worden. Sie werden zweckmäßig in die folgenden Klassen gruppiert:

- I. Oxydationsinhibitoren,
- II. Hochdruckzusätze
- III. Detergents
- IV. Viskositäts- und Stockpunkt-Verbesserungsmittel
- V. Schaumverhütungsmittel.

Während die Oxydationsinhibitoren die Ölalterung hemmen, haben die Detergents zur Aufgabe, abgelagerte Motorverschmutzungen in Dispersion zu überführen. Hochdruckzusätze vermögen das Festfressen von Gleitflächen zu verhindern, indem sie offenbar auf metallischen Flächen Filme mit ein- oder mehr-molekularen Schichten ausbilden, so daß blankes Metall nicht gegen blankes Metall in Kontakt kommt.

In der vorliegenden Arbeit wird lediglich die erste Klasse von „Additives“ behandelt.

In der Literatur werden verschiedene Trithiokohlensäure-di-ester als Oxydationsinhibitoren (und Hochdruckzusätze) für Schmieröle vorgeschlagen<sup>3)</sup>. In eigenen Versuchen zeigten die Trithiokohlensäure-di-ester zum größten Teil günstige Eigenschaften als Oxydationsinhibitoren. Die Wirkung war am ausgeprägtesten bei den araliphatischen Trithiokohlensäure-di-estern, während bei den Estern der Dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure,  $\text{S:C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOR})_2$ , die Inhibitorwirkung mit zunehmender Kettenlänge des Alkyl-Restes merklich abnahm (s. Tab. 1.)

Die durch die Umsetzung von Alkyl- bzw. Aralkyl-halogeniden mit Thioharnstoff, zumeist in äthanolischer Lösung, hergestellten Alkyl- bzw. Aralkyl-thiuronium-halogenide, die auch als die entsprechenden

<sup>3)</sup> Monsanto Chemical Co., U.S.Pat. 2396487 (1946); C. A. **40**, 2974 (1946); Sinclair Refining Co., U.S.Pat. 2476165 (1949); C. A. **43**, 7955 g (1949); Socony Vacuum Oil Co. Inc., U.S.Pat. 2498863 (1950); C. A. **44**, 4668 i (1950); Socony Vacuum Oil Co. Inc., U.S.Pat. 2552055 (1951); C. A. **45**, 7347 i (1951); Farbwerke Hoechst, D.B.P. 835302 (1952); C. A. **49**, 15855 h (1955); Phillips Petroleum Co., U.S.Pat. 2634291 (1953); C. A. **48**, 2768 g (1954).

Tabelle I

Zusatz	Konzentration %	Rückstand mg	Zusatz	Konzentration %	Rückstand mg
ohne	—	201,6 bis 209	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{cases} \left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2 \right]_2$	0,5	92,0
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SC}_7\text{H}_{15} \\ \text{SC}_7\text{H}_{15} \end{cases}$	0,5	86,4	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{cases} \left[ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2 \right]_2$	0,5	78,3
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SC}_{12}\text{H}_{25} \\ \text{SC}_{13}\text{H}_{26} \end{cases}$	0,5	90,8	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{SCH}_2\text{COOH} \end{cases} \left[ \text{thiophene ring}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2 \right]_2$	0,5	93,4
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SC}_{16}\text{H}_{33} \\ \text{SC}_{16}\text{H}_{33} \end{cases}$	0,5	79,8	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	0,25	67,5
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_7\text{H}_{15} \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_7\text{H}_{15} \end{cases}$	0,5	65,3	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \end{cases}$	0,5	50,7
$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_9\text{H}_{19} \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_9\text{H}_{19} \end{cases}$	0,5	80,9	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{cases}$	0,25	102,2

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Zusatz	Konzentration %	Rückstand mg	Zusatz	Konzentration %	Rückstand mg
$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{12}\text{H}_{25} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	0,5	80,5		0,25	104,3
$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{16}\text{H}_{33} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$	0,5	94,0		0,25	76,5
$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$	0,5	93,6		0,1	38,5
$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	0,5	54,5		0,5	52,3

Pikrate oder Reineckate<sup>4)</sup> charakterisiert werden können, werden bekanntlich durch Basen gespalten unter Bildung der, für die Herstellung von Trithiokohlensäure-di-estern nach dem Thiophosgen-Verfahren benötigten Thiole. Die Thiuronium-Salze der Dimethyltrithiocarbonat-1,1'-dicarbonsäure wiesen eine günstige Oxydationsinhibitor-Wirkung auf (s. Tab. 1). Erwähnenswert ist die Beobachtung, daß Thiuronium-Salze starke fungicide Eigenschaften haben.

Die Wirkung dieser schwefelhaltigen Ester ist jedenfalls auf die Ausbildung einer festhaftenden Schicht von Öl auf Metall zurückzuführen, so daß das übrige Öl dem katalytischen Einfluß der Metalle entzogen ist.

Vor mehr als 100 Jahren wurde beobachtet, daß beim Beizen von Metallen mit Säuren gewisse Zusätze, sogenannte „Sparbeizmittel“, wie zum Beispiel der Extrakt von Kleie, den Angriff des Metalls durch die Säure zu unterdrücken vermögen. Es handelt sich im allgemeinen um organische Verbindungen, wie Aldehyde, Amine, Schwefelverbindungen u. a.

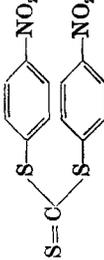
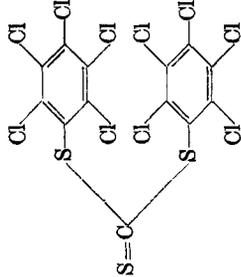
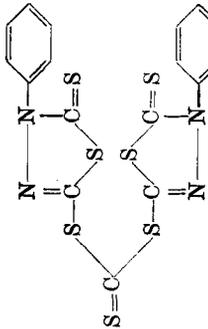
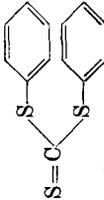
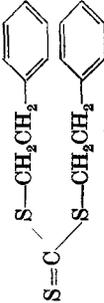
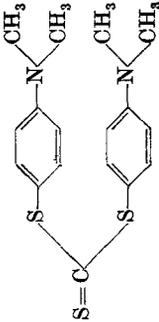
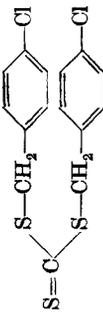
Der hohe Schwefelgehalt sowie die Beständigkeit der Trithiokohlensäure-di-ester gegenüber starken Säuren, auch bei erhöhten Temperaturen, lassen auf eine günstige Sparbeizwirkung schließen. Die Affinität von Schwefelatomen, die stets über bewegliche Elektronen verfügen, zur Metalloberfläche ist bekannt. Es sollte also nicht überraschen, wenn Trithiokohlensäure-di-ester mit

<sup>4)</sup> Vgl. Z. EL-HWEHI u. M. S. E. SALEH, J. prakt. Chem. [4] 7, 291 (1959).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

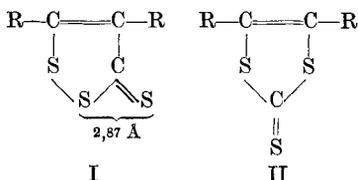
Zusatz	Konzentration %	Rückstand mg	Zusatz	Konzentration %	Rückstand mg
$  \begin{array}{c}  \text{S}=\text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{SCH}_2\text{COOH} \quad \text{SCH}_2\text{COOH} \\  \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \\   \\ \text{S} \end{array} \right]_{1/2}  \end{array}  $	0,5	145,8	$  \begin{array}{c}  \text{S}=\text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{SCH}_2\text{COOH} \quad \text{SCH}_2\text{COOH} \\  \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\   \\ \text{S} \end{array} \right]_{1/2}  \end{array}  $	0,5	101,0
			$  \begin{array}{c}  \text{S}=\text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{SCH}_2\text{CH}_2 \quad \text{SCH}_2\text{CH}_2 \\  \left[ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \right]  \end{array}  $	0,5	54,1

Tabelle 2

Ester	Wirksamkeit	Ester	Wirksamkeit
$\begin{array}{c} \text{SC}_{16}\text{H}_{33} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{SC}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$	+		—
$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{18}\text{H}_{33} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{SCH}_2\text{CO} \cdot \text{OC}_{18}\text{H}_{33} \end{array}$	—		—
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{S}-\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_2$	+		—
	—		++
	—		++

++ sehr wirksam    + wirksam    — ohne Wirkung

der Anhäufung von Affinität in drei benachbarten Schwefelatomen Adsorptionsfähigkeit auf Eisenflächen besitzen. LÜTTRINGHAUS<sup>2)</sup> hatte die Sparbeizwirkung der Trithione (I) auf den Abstand zweier Schwefelatome (2,87 Å) zurückgeführt, der mit dem Fe—Fe-Abstand in  $\alpha$ -Eisengitter (2,86 Å) übereinstimmt, so daß eine Bedeckung der Eisenoberfläche geometrisch begünstigt wird, eine Überlegung, die wir auf die so ähnlich strukturierten Trithiokohlensäure-di-ester (II) übertragen möchten.



Um die Wirksamkeit unserer Präparate als Sparbeizmittel zu erproben, verwendeten wir 20proz. Schwefelsäure bei Siedetemperatur. Wegen der sehr geringen Wasserlöslichkeit, wurden die Trithiokohlensäure-di-ester in wenig Tetrahydrofuran gelöst und der Säure zugefügt.

Araliphatische Trithiokohlensäure-di-ester zeigten die günstigsten Eigenschaften als Sparbeizmittel, aliphatische Trithiokohlensäure-di-ester waren weniger wirksam, während aromatische und heterocyclische Trithiokohlensäure-di-ester völlig ohne Wirkung blieben (Tab. 2).

#### Prüfung der Sparbeizwirkung: (Tabelle 2)

Als Versuchstemperatur wurde die Siedetemperatur von 20proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewählt. Versuchsobjekte waren verrostete Eisennägel. 2% des Gewichtes der 20proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Trithiokohlensäure-di-ester wurden in wenig Tetrahydrofuran gelöst und in das Säurebad gegeben. Bei positiver Wirkung entwickelte sich nach einigen Minuten aus den Nägeln keine  $\text{H}_2$ -Blasen mehr (falls keine Aktivstellen wie z. B. frische Schnittflächen vorhanden sind). Versuchsdauer 2 Stunden.

### Beschreibung der Versuche

#### Herstellung von Trithiokohlensäure-di-ester

- a) Aus Alkyl- bzw. Aralkyl-halogeniden und Kalium-trithiocarbonat

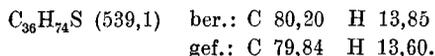
##### *Trithiokohlensäure-di-oktadecylester*

In einem 1-Liter-Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und einem Gaseinleitungsrohr für  $\text{O}_2$ -freien Stickstoff versehen war, wurden 28,2 g (0,15 Mol)  $\text{K}_2\text{CS}_3$  in 500  $\text{cm}^3$  gewöhnlichen Äthanol suspendiert und auf die Siedetemperatur gebracht. Dann wurden 57,7 g (0,2 Mol) Oktadecylchlorid tropfenweise zugegeben. Die Zugabe erfolgte unter Stickstoff während 5 Stunden. Anschließend wurde noch 3 Stunden gekocht und das Äthanol abdestilliert. Aus dem festen Rückstand wurde Trithiokohlensäure-di-oktadecyl-ester durch Extraktion mit heißem Tetrahydrofuran herausgelöst und das Lösungsmittel entfernt.

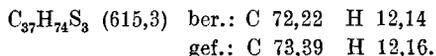
Ausbeute betrug 25 g = 40,6% d. Th.

Da der Ester durch wenig Di-oktadecylsulfid verunreinigt war, wurde er mit siedendem Methanol extrahiert, um das Sulfid möglichst zu beseitigen.

Aus der methanolischen Lösung schieden sich beim Erkalten gelbliche Mikrokristalle des Sulfids vom Schmp. 101° ab.

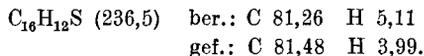


Der methanol-unlösliche Rückstand wurde anschließend einer chromatographischen Zerlegung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach BROCKMANN) unterworfen. Der gelbe Petroläther-Eluat wurde aus Äther + Methanol umkristallisiert. Schmp.: 69°.

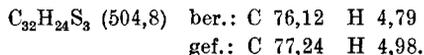


#### *Umsetzung von 9,10-Bis-chlormethylantracen mit Kaliumtrithiocarbonat*

13,7 g (0,05 Mol) 9,10-Bis-chlormethylantracen<sup>5)</sup> und 20 g (0,10 Mol)  $\text{K}_2\text{CS}_3$  wurden in 500 cm<sup>3</sup> gewöhnlichem Äthanol suspendiert und in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 24 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann wurde zur Trockene eingedampft. Der gelbe Rückstand wurde mit heißem Tetrahydrofuran im Soxhlet extrahiert und der filtrierte Extrakt mit Äthanol bis zur Trübung versetzt. Es schieden sich glänzende orangefarbene Schuppen (I) vom Schmp. 266° (u. Zers.) ab. Ausbeute 0,6 g (5% d. Th. bezogen auf Bis-chlormethylantracen)



Der Rückstand bestand aus einem Produkt (II), das aus Dimethylformamid + Äthanol umkristallisiert werden konnte. Es stellt ein gelbes Pulver dar, das bei etwa 220° (u. Zers.) schmolz. Ausbeute: 11,3 g (90% d. Th.)



#### b) Aus Thiol-Verbindungen und Thiophosgen

##### *b<sub>1</sub>) Herstellung von m-Chlorphenyl-dithio-biazolon-sulphydrat<sup>6)</sup>*

14,2 g (0,1 Mol) m-Chlorphenylhydrazin wurden unter Kühlung mit 15,2 g (0,2 Mol) Schwefelkohlenstoff versetzt, wobei das Gemisch zu einer kristallinen Masse erstarrte. Nach der Zugabe von 11,2 g KOH (0,2 Mol), gelöst in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol, wurde 8 Stunden am Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheiden beim Abkühlen Kristalle ab, die aus Methanol + Äther umkristallisiert wurden. Es handelt sich um das Kaliumsalz des obigen Thiophenols.

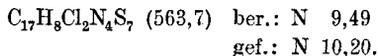
##### *b<sub>2</sub>) Herstellung des Trithiokohlensäure-di-esters*

5,2 g (0,02 Mol) m-Chlorphenyl-dithio-biazolon-sulphydrate wurden in überschüssiger, wäßriger Kalilauge gelöst und mit 1,2 g (0,01 Mol) Thiophosgen unter kräftigem Schütteln

<sup>5)</sup> E. GUDRINJETZE jr. u. G. WANAG jr., Chem. Zbl. 1957, 13033.

<sup>6)</sup> Vgl. M. BUSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2507 (1894).

versetzt. Das ausgeschiedene, kristalline Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Hellbraune oolithische Kristalle vom Schmp. 174°. Ausbeute: 5 g (90% d. Th.).

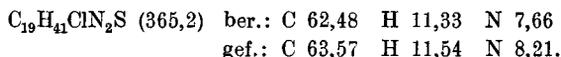


### Herstellung von Thiuronium-Salzen

#### Oktadecyl-thiuronium-chlorid:

28,8 g (0,1 Mol) Oktadecylchlorid und 7,6 g (0,1 Mol) Thioharnstoff wurden in 200 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst, die Lösung 60 Stunden am Rückfluß gekocht und anschließend heiß filtriert. Beim Erkalten fiel das Thiuronium-Salz in weißen, fettigen Schuppen aus und wurde aus Äthanol umkristallisiert. Farblose, fettige Schuppen vom Schmp. 133° (unscharf).

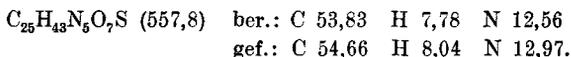
Ausbeute: 25,9 (70,6% d. Th.).



#### Oktadecyl-thiuronium-Pikrat:

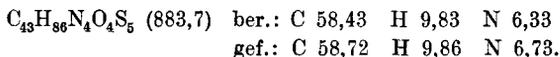
Durch Zusammengießen der äthanolischen Lösungen von Thiuroniumchlorid und Pikrinsäure. Die aus Äthanol umkristallisierten, tiefgelben Nadelchen schmolzen bei 139,5°.

Ausbeute: quantitativ.



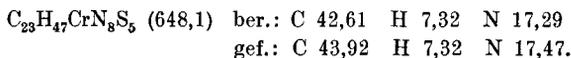
#### Bis-oktadecyl-thiuronium-(dimethyl-trithiocarbonat-1,1'-dicarbonat):

Oktadecyl-thiuroniumchlorid gelöst in heißem Äthanol, wurde mit der berechneten Menge di-methyl-trithio-carbonat-1,1'-dicarbonsaurem Kalium, gelöst im warmen Wasser, versetzt, dabei fiel ein gelblicher Niederschlag, der bei 143—145° (u. Zers.) schmolz, aus.



#### Oktadecyl-thiuronium-reineckat:

Durch Zusammengießen einer äthanolischen Lösung von Oktadecyl-thiuroniumchlorid und einer wäßrigen Lösung vom REINECKE-Salz. Rosarote Mikrokristalle aus Äthanol + Wasser, die bis 250° nicht schmolzen.



### Prüfung der Oxydationsinhibitor-Wirkung (Tabelle 1)

Als Grundöl wurde Buna-Öl 50 Mot. 12 angewandt.

Geprüft wurde im allgemeinen in 0,5proz. Lösung. Wo die Substanzmengen nicht ausreichten, wurden geringere Konzentrationen genommen.

10 g Buna-Öl (Äthylenpolymerisat) wurden in einer Apparatur ähnlich der des Indiana-Oxydationstestes durch Hindurchleiten von Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 800 cm<sup>3</sup>/h unter der katalytischen Wirkung von Kupferstreifen 7 Stunden lang künstlich gealtert und der in Petroläther unlösliche Alterungsrückstand nach Trocknung bei 100° ausgewogen.

Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt, die folgenden Angaben sind Mittelwerte.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Dr. J. TEUBEL von der F.- und E.-Stelle des VEB Hydrierwerk Zeitz, für die Durchführung der Oxydationsinhibitorversuche unseren Dank aussprechen.

*Halle (Saale), Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1959