

Gemischte Xanthogensäureanhydride¹⁾

VON GÜNTER LOSSE und EBERHARD WOTTGEN

Inhaltsübersicht

Es wird die Darstellung von Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydriden und Dixanthogensäure-dialkylestern durch Umsetzung von Kalium-Alkylxanthogenaten mit Chloriden des Phosphors und des Schwefels beschrieben. Die Verbindungen zeigen Sammlerwirkung bei der Flotation sulfidischer Erze.

Gemischte Anhydride der Xanthogensäure mit Carbonsäuren²⁻⁷⁾, Phosphorsäure und ihren Estern⁴⁾⁸⁾⁹⁾, schwefliger Säure⁴⁾¹⁰⁾ und Schwefelsäure¹⁰⁾ sind in der Literatur verschiedentlich beschrieben worden, da diese Verbindungen beträchtliches Interesse hinsichtlich ihrer insektiziden und fungiziden Wirkung besitzen. Verschiedene Derivate der Xanthogensäure und die Alkylxanthogenate werden außerdem als Sammler in der Schwimmaufbereitung sulfidischer Erze eingesetzt. Sie haben jedoch den Nachteil, daß sie sich im sauren p_H -Bereich merklich zersetzen.

Ziel unserer Untersuchungen war es, die noch nicht beschriebenen gemischten Anhydride der Xanthogensäure mit der phosphorigen Säure darzustellen sowie der Reihe der Alkylxanthogen-schwefeligsäure- und -schwefelsäureanhydride zu erweitern und die Wirkung dieser Verbindungen als Sammler zu untersuchen.

¹⁾ Mitteilung Nr. 47 aus dem Forschungsinstitut für Aufbereitung, Freiberg (Sachsen), Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. H. KIRCHBERG.

²⁾ O. W. WILLCOX, J. Amer. chem. Soc. **28**, 1032 (1906).

³⁾ B. HOLMBERG, J. prakt. Chem. (2) **71**, 264 (1905).

⁴⁾ M. M. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1026 (1916).

⁵⁾ G. BULMER u. F. G. MANN, J. chem. Soc. (London) **1945**, 677.

⁶⁾ DRP. 714483 vom 6. 11. 1941, Ref. C. A. **1944**, 1836.

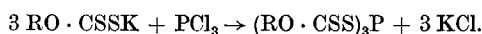
⁷⁾ S. V. ŽURAVLEV u. M. I. GALČENKO, Ž. prikl. Chim. **20**, 1038 (1947), Ref. C. A. **1949**, 143.

⁸⁾ DBP. 835302 vom 23. 2. 1956, Ref. Z. **1953**, 7929.

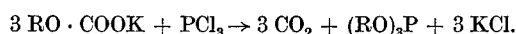
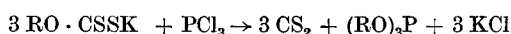
⁹⁾ M. S. MALINOVSKIJ u. Z. F. SOLOMKO, Ž. obšč. Chim. (Moskva, Leningrad) **30**, 652 (1960) 2, Ref. Inhaltsverzeichnisse sowjetischer Fachzeitschriften **9**, 1421 Reihe III B (Juli 1960).

¹⁰⁾ USP. 2743209 vom 24. 4. 1956, Ref. C. A. **1956**, 11598.

Man gelangt zu diesen gemischten Anhydriden durch Umsetzung von Kalium-Alkylxanthogenaten mit Phosphortrichlorid in einem inerten Lösungsmittel, sofern Xanthogenate der niederen Alkohole eingesetzt werden.



Werden die Xanthogenate höherer Alkohole mit PCl_3 umgesetzt, so bilden sich dagegen unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff die entsprechenden Alkylphosphite, eine Reaktion, die man auch bei der Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf alkylkohlen-saurer Salze beobachtet¹¹⁾.



In der folgenden Übersicht sind die gewonnenen Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride aufgeführt:

Xanthogen-phosphorigsäureanhydrid	Schmp. (korr.) °C
Methyl-	67—69
Äthyl-	57—60
Isopropyl-	92—95
Butyl-	29—30
sec.-Butyl-	56—57

Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich aus den Analysenwerten, Molgewichten und ihrem Verhalten gegenüber Kupfersalzen. Mit Kupfersalzen kommt es zur Aufspaltung und zur Bildung von Kupfer-Xanthogenat, das sich als schwerlöslicher Niederschlag ausscheidet.

Bei der Bildung von gemischten Anhydriden entstehen in geringen Mengen Nebenprodukte, hauptsächlich Trialkyl-phosphorigsäureester, die aber die Ausbeute nicht wesentlich beeinflussen.

Die gemischten Anhydride sind gegenüber halbkonzentrierter Schwefel- und Salzsäure beständig. Bei Einwirkung von starker Kali- oder Natronlauge zeigen sie erst nach längerer Zeit Zersetzungerscheinungen. Sie schmelzen unter Zersetzung und zeigen deshalb keinen scharfen Schmelzpunkt.

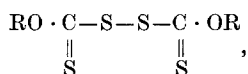
Von Cu-, Ag- und Hg-Salzen werden die gemischten Anhydride gespalten; gegenüber Fe-, Co-, Ni-, Zn- und Mn-Salzen sind sie beständig.

Die Anhydride lösen sich gut in apolaren Lösungsmitteln und in Aceton, weniger gut in Alkoholen und sind im Wasser unlöslich.

¹¹⁾ V. J. KOVALENKO, Sbornik statej po obscej chimii 1, 299 (1953), Ref. Z. 1954, 6462.

Wie sich nach den bisherigen Versuchen zeigte, besitzen die Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride eine gute flotative Wirkung für sulfidische Erze sowohl in saurer als auch alkalischer Trübe und erwiesen sich den entsprechenden Xanthogenaten überlegen. Sie werden in dieser Hinsicht noch weiter untersucht.

Versuche, durch Umsetzung von Kalium-Alkylxanthogenaten mit Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid zu den entsprechenden gemischten Xanthogen-schwefligsäure-⁴⁾¹⁰⁾ bzw. -schwefelsäureanhydriden¹⁰⁾ zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Statt dessen bildeten sich stets die Dioxanthogensäure-dialkylester der Formel



von denen einzelne Verbindungen aus der Literatur bereits bekannt sind¹²⁻¹⁵⁾.

Experimenteller Teil

(Alle Schmelzpunkte sind korrigiert)

1. Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride

3 Mole alkylxanthogensaures Kalium wurden in der 2,5fachen Gewichtsmenge Benzin (Kp. etwa 50–60 °C) bzw. Äther aufgerührt, auf 0 °C gekühlt und ein Mol Phosphortrichlorid in der dreifachen Gewichtsmenge Benzin oder Äther zugetropft. Die Temperatur soll dabei 20 °C nicht übersteigen. Es wurde mehrere Stunden bei Zimmertemperatur weiter gerührt und nach beendeter Umsetzung vom Rückstand abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Benzin oder Äther extrahiert, der Extrakt mit dem Filtrat vereinigt und eingengt. Nach mehrstündigem Stehen bei –10 °C schieden sich Kristalle aus, die aus Benzin umkristallisiert wurden.

Methylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid

Ausbeute: 46% d. Th., Schmp. 67–69 °C.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{S}_6\text{P}$ (352,5) Mol.-Gew. gef.: 325,0 (in Benzol)

ber.: C 20,44%; H 2,57%; S 54,58%; P 8,79%

gef.: C 20,19%; H 2,54%; S 55,16%; P 9,10%.

Äthylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid

Ausbeute: 48% d. Th., Schmp. 57–60 °C

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}_6\text{P}$ (394,6) Mol.-Gew. gef.: 370,5 (in Benzol)

ber.: C 27,39%; H 3,8%; S 48,76%; P 7,85%

gef.: C 27,7%; H 3,8%; S 49,2%; P 7,6%.

¹²⁾ G. S. WHITBY u. H. GREENBERG, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **23**, 21 (1929), Ref. Z. **1930**, I 39.

¹³⁾ EP. 177493 vom 15. 2. 1922, Ref. Z. **1922**, IV 255.

¹⁴⁾ E. BILLMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2184 (1902).

¹⁵⁾ S. V. ŽURAVLEV, Ž. prikl. Chim. **21**, 300 (1948), Ref. Z. **1948**, II 1180.

Isopropylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid

Ausbeute: 68% d. Th., Schmp. 92–95 °C

 $C_{12}H_{21}O_3S_6P$ (436,7) Mol.-Gew. gef.: 460,0 (in Benzol)

ber.: C 33,01%; H 4,85%; S 44,05%; P 7,09%

gef.: C 33,3%; H 4,83%; S 44,25%; P 7,23%.

Butylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid

Ausbeute: 38% d. Th., Schmp. 29–30 °C

 $C_{15}H_{27}O_3S_6P$ (478,6) Mol.-Gew. gef.: 459,7 (in Benzol)

ber.: C 37,63%; H 5,68%; S 40,18%; P 6,47%

gef.: C 38,0%; H 5,61%; S 41,0%; P 6,12%.

Sec.-Butylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid

Ausbeute: 48% d. Th., Schmp. 56–57 °C

 $C_{15}H_{27}O_3S_6P$ (478,6) Mol.-Gew. gef.: 498,0 (in Benzol)

ber.: C 37,63%; H 5,68%; S 40,18%; P 6,47%

gef.: C 37,88%; H 5,72%; S 40,70%; P 6,47%.

2. Dixanthogensäure-dialkylester

2 Mole alkylxanthogensäures Kalium wurden in der 2,5–3fachen Gewichtsmenge Benzin (Kp. etwa 50–60 °C) bzw. Äther aufgerührt und ein Mol Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid in der dreifachen Gewichtsmenge Benzin oder Äther zugetropft. Die Temperatur soll dabei 30 °C nicht überschreiten. In den meisten Fällen war die Reaktion nach 2 Stunden beendet. Es wurde vom Rückstand abfiltriert, der Rückstand mit Benzin oder Äther extrahiert und der Extrakt mit dem Filtrat bereinigt. Nach dem Einengen wurden die sich ausscheidenden Kristalle abgesaugt und aus Benzin umkristallisiert.

Dixanthogensäure-dimethylester

Ausbeute: 55% d. Th., Schmp. 23 °C

 $C_4H_6O_2S_4$ (214,4) Mol.-Gew. gef.: 212,2 (in Benzol)

ber.: C 22,41%; H 2,83%; S 59,84%

gef.: C 22,40%; H 2,9 %; S 60,0 %.

Dixanthogensäure-diäthylester

Ausbeute: 72% d. Th., Schmp. 29 °C

 $C_6H_{10}O_2S_4$ (242,4) Mol.-Gew. gef.: 240,0 (in Benzol)

ber.: C 29,73%; H 4,16%; S 52,91%

gef.: C 29,71%; H 4,07%; S 52,80%.

Dixanthogensäure-dipropylester

Ausbeute: 68% d. Th., n_D^{20} 1,6035 $C_8H_{14}O_2S_4$ (270,5) Mol.-Gew. gef.: 260,0 (in Benzol)

ber.: C 35,53%; H 5,22%; S 47,42%

gef.: C 36,03%; H 5,55%; S 47,9%.

Dixanthogensäure-diisopropylester

Ausbeute: 86% d. Th., Schmp. 58 °C

 $C_8H_{14}O_2S_4$ (270,5) Mol.-Gew. gef.: 275,3 (in Benzol)

ber.: C 35,53%; H 5,22%; S 47,42%

gef.: C 35,50%; H 5,12%; S 47,20%.

Dixanthogensäure-dibutylester

Ausbeute: 74% d. Th., n_D^{20} 1,5840 $C_{10}H_{16}O_2S_4$ (298,5) Mol.-Gew. gef.: 280,0 (in Benzol)

ber.: S 43,97%

gef.: S 44,58%.

*Halle, Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität und
Freiberg, Forschungsinstitut für Aufbereitung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1960.