

## Darstellung von Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydriden<sup>1)</sup>

Von EBERHARD WOTTGEN und DORIS LUFT

### Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Kalium-alkylxanthogenäten höherer Alkohole mit Phosphortrichlorid konnte die Reihe der Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride erweitert werden. Die thermische Zersetzung dieser Verbindungen führt zur Bildung von 1-Alkenen. Alle dargestellten Verbindungen besitzen für sulfidische Erze Sammlereigenschaften.

---

In früheren Mitteilungen wurde auf die Bildung von Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydriden und deren flotativen Eigenschaften hingewiesen<sup>2)</sup><sup>3)</sup>. In der Zwischenzeit wurde diese Verbindungsklasse weiter untersucht. Während die Anhydridbildung mit Xanthogenaten niedriger Alkohole mit Ausbeuten bis zu 80% verläuft, ist diese bei den Xanthogenaten höherer Alkohole zunehmend von Nebenreaktionen begleitet.

Es zeigte sich, daß die Darstellung der höheren Glieder der gemischten Anhydride stärker von den Reaktionsbedingungen abhängt als die der niederen. Dies ist auch der Grund, daß sie sich bei früheren Darstellungsversuchen einer Isolierung entzogen. Während sich gemischte Anhydride bis zum Isobutylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid auch bei Temperaturen bis etwa 70 °C mit guten Ausbeuten bilden, sind bei den höheren Gliedern Temperaturen über 40 °C zu vermeiden. Selbst bei Umsetzungen, die bei 0 °C ausgeführt wurden, werden noch erhebliche Mengen an Nebenprodukten festgestellt. Dies erschwert die Reindarstellung der höheren Glieder der gemischten Anhydride, die im Gegensatz zu den kristallinen niederen Gliedern gelbe Flüssigkeiten von ölicher Konsistenz sind. Eine destillative Entfernung der Verunreinigungen ist — mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff — auf Grund der thermischen Instabilität der gemischten Anhydride auch unter vermin-

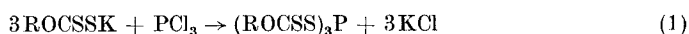
---

<sup>1)</sup> Mitteilung Nr. 96 aus dem Forschungsinstitut für Aufbereitung Freiberg (Sachs.), Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. KIRCHBERG.

<sup>2)</sup> G. LOSSE u. E. WOTTGEN, J. prakt. Chem. [4] **13**, 260 (1961).

<sup>3)</sup> E. WOTTGEN, Freiburger Forschungsh., Leipzig (1963, Dez.) A 302, S. 5—51.

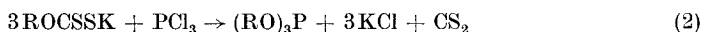
dertem Druck nicht möglich. Durch Extraktion der Verunreinigungen mit Äthanol werden die gemischten Anhydride in analysenreinem Zustand gewonnen. Letztere sind in Äthanol nur schwer löslich. Im Sinne der Reaktionsgleichung



konnte die Reihe der gemischten Anhydride um die in der Tabelle angegebenen Glieder erweitert werden.

Xanthogenphosphorigsäureanhydrid	Refraktion
Isoamyl-	$n^{30}$ 1,58
Hexyl-	$n^{30}$ 1,5749
Heptyl-	$n^{30}$ 1,5548
Octyl-	$n^{30}$ 1,5500
Decyl-	$n^{30}$ 1,5448
Dodecyl-	$n^{30}$ 1,5275

Auf die Eigenschaften der Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride wurde bereits hingewiesen<sup>1) 2)</sup>. Näher untersucht wurde ihr thermisches Verhalten. Bei der thermischen Zersetzung sowohl unter normalen als auch vermindertem Druck bilden sich der entsprechende Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Phosphorigsäure und 1-Alkene. Die Bildung von Alkylphosphiten wurde nicht beobachtet. Somit ist die Entstehung von Alkylphosphiten bei der Darstellung der Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride, die summarisch durch die Gleichung



beschrieben wurde, allein auf eine Zersetzung der eingesetzten K-alkylxanthogenate zurückzuführen. Eine intermediäre Anhydridbildung spielt dabei nicht mit.

Unter Normalbedingungen zeigen die gemischten Anhydride wie ihre Grundkörper, die Xanthogenate, nach längerer Zeit Zersetzungserscheinungen, wobei sich Alkohol,  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  bilden. Unter Luftabschluß und bei einer Temperatur unter  $10^\circ\text{C}$  sind sie über längere Zeit haltbar.

Wie zu erwarten war, besitzen auch die höheren Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride gute Sammlereigenschaften für sulfidische Erze.

## Experimenteller Teil

### Alkylxanthogen-phosphorigsäureanhydride

4–5 Mole Kaliumalkylxanthogenat werden mit der 2,5fachen Gewichtsmenge Benzin (Kp.  $60\text{--}70^\circ\text{C}$ ) aufgerührt und unter Eiskühlung und Rühren 1 Mol Phosphortrichlorid in

der 3fachen Gewichtsmenge Benzin zugetropft. Nach 2—4 Stunden ist die Umsetzung beendet.

Das entstandene KCl wird abfiltriert und aus dem Filtrat das Benzin abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgezogen.

### **Isoamylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid**

Ausbeute: 51,5% d. Th.,  $n_{D}^{20}$  1,5800,  $d_{4}^{20}$  1,14

ber.: C 41,41%; H 6,39%; S 36,94%; P 5,95%;

gef.: C 41,31%; H 6,39%; S 36,6 %; P 5,86%.

### **Hexylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid**

Ausbeute: 33,6% d. Th.,  $n_{D}^{20}$  1,5749,  $d_{4}^{20}$  1,117

ber.: C 44,81%; H 6,98%; S 34,18%; P 5,5 %;

gef.: C 44,14%; H 6,84%; S 34,00%; P 5,46%.

### **Heptylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid**

Ausbeute: 26,0% d. Th.,  $n_{D}^{20}$  1,5548,  $d_{4}^{20}$  1,089

ber.: C 47,65%; H 7,5 %; S 31,8%; P 5,12%;

gef.: C 47,81%; H 7,58%; S 32,1%; P 5,2 %.

### **Octylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid**

Ausbeute: 40,7% d. Th.,  $n_{D}^{20}$  1,5500,  $d_{4}^{20}$  1,07

ber.: C 50,12%; H 7,94%; S 29,73%; P 4,79%;

gef.: C 49,35%; H 7,67%; S 29,2 %; P 5,06%.

### **Decylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid**

Ausbeute: 36,7% d. Th.,  $n_{D}^{20}$  1,5448,  $d_{4}^{20}$  1,045

ber.: C 54,21%; H 8,68%; S 26,21%; P 4,24%;

gef.: C 54,43%; H 8,88%; S 27,1 %; P 4,64%.

### **Dodecylxanthogen-phosphorigsäureanhydrid**

Ausbeute: 31% d. Th.,  $n_{D}^{20}$  1,5275,  $d_{4}^{20}$  1,0178

ber.: C 57,45%; H 9,27%; S 23,59%; P 3,80%;

gef.: C 57,81%; H 9,84%; S 24,00%; P 3,99%.

Freiberg (Sa.), Forschungsinstitut für Aufbereitung, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1964.