

Von der Technischen Hochschule  
Stuttgart genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

G e r d M ü l l e r  
aus Stuttgart

Berichterstatter : Prof. Dr. E. Ott

Mitberichterstatter:

Tag der Einreichung: 1.12.44.

Die Darstellung vom Phosphorverbindungen  
und ihre Anwendung in Schmiermitteln.

Die nachstehende Arbeit befasst sich mit der Synthese phosphorhaltiger, organischer Präparate, ihrer Prüfung auf Eignung als Schmiermittelzusätze in Ölprüfgeräten und ihrer Erprobung in praktischen Motorversuchen. Die Darstellung und Auswahl der Präparate wurde ausgeführt im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Ott. Ich bin ihm für die stete Förderung und Unterstützung meiner Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Die Anregung zu der Arbeit gab Herr Prof. Glocker vom Inst. für Metallphysik am K.W.I. für Metallforschung Stuttgart. Er leitete auch die Durchführung der Prüfungen und Erprobungen. Dadurch, dass er Chemie, Physik und Maschinenbau an der Hochschule, die Chemische- und Motorenbauindustrie und Dienststellen der Wehrmacht zu einer Arbeitsgemeinschaft zusammenschmolz, wurde das Fortschreiten der Arbeit ermöglicht. Ich danke ihm für Anregungen und Ratschläge, die er mir jederzeit zur Verfügung stellte. Ausserdem danke ich besonders Herrn Dr. Brockstedt, der auch der chemischen Seite der Fragestellung grosses Interesse entgegenbrachte und mir in Unterredungen und durch eigens angestellte Versuche stets behilflich war. Er hat mir auch eine grössere Anzahl von Abbildungen zur Verfügung gestellt. Die erforderlichen Mittel wurden im Rahmen eines Auftrags von der Forschungsführung des RdL und ObdL zur Verfügung gestellt.

In Gemeinschaftsarbeit des Instituts für Metallphysik am KWI für Metallforschung, Stuttgart (Herr Prof. Glocker)<sup>x</sup>, der Staatl. Materialprüfungsanstalt der T.H. Stuttgart (Herr Dr. Brockstedt)<sup>xx</sup>, des Forschungsinstituts für Dampfkraftmaschinen der T.H. Stuttgart (Herr Prof. Newerka, Herr Dipl.-Ing. Dollhopf, Herr Dipl.-Ing. Hagmayer)<sup>xxx</sup>, und der

x R.Glocker, Verbesserung der Lagereigenschaften durch Schmiermittelzusätze. Berichte der Lilienthalgesellschaft für Luftfahrtforschung 170/34

xx K.Wellinger und H.C. Brockstedt, Beständigkeit der Wirkung von chemischen Zusätzen bei Flugmotorenerprobungsläufen in Einzylinder- und Vollmotoren. Prüfungsbericht vom 5.1.44.

xxx A.Wewerka, Grundlagen u. Ergebnisse der Gleitlagerprüfung. Berichte der Lilienthalgesellschaft für Luftfahrtforschung 170/38.

Daimler-Benz A.G. Stuttgart-Untertürkheim (Herr Dipl.-Ing. Anders) wurden umfangreiche Erprobungen durchgeführt. Einen Teil der Ergebnisse habe ich des besseren Verständnisses wegen in die Arbeit aufgenommen.

An den Untersuchungen waren ausserdem beteiligt:

Herr Prof. W.Kamm, Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen der T.H. Stuttgart: Prüfung in Einzylindermotoren.

Herr Obering. Glaubitz, Staatl. Materialprüfungsanstalt der T.H. Stuttgart: Prüfungen mit dem Vierkugelapparat.

Herr Dr. Widmaier, Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen der T.H. Stuttgart: Schmiermittelteste.

I.G.Farbenindustrie A.G.: Schmiermittelteste Prüfstand Oppau, Dr. Penzig), Ausarbeitung von verwandten Präparaten (Farbwerke III Leverkusen Dr. Wahl).

Bei den Arbeiten im Laboratorium, besonders auch bei der Darstellung von Präparaten, die z.Teil in grösserer Menge benötigt wurden, haben mich Frau G. Löckle und Fräulein R. Strobel tatkräftig unterstützt, und ich möchte ihnen auch an dieser Stelle danken.

Einteilung:

Seite:

1. Einleitung	4
2. Darstellung der Präparate	17
3. Verbesserung der Löslichkeit	45
4. Untersuchung der legierten Öle	48
5. Phosphorhaltige Zusätze in der Literatur	59
6. Abbildungen	69
7. Literaturverzeichnis	92

## 1. Einleitung.

Auf Grund einer von englischen Autoren veröffentlichten Versuchreihe <sup>19</sup> und im Hinblick auf Untersuchungen, die Herr Dr. H. C. Brockstedt an der Staatl. Materialprüfungsanstalt der T. H. Stuttgart mit von uns dargestellten Präparaten durchführte, wurde zuerst vermutet, dass ein Zusatz von Triphenylphosphin Mineralölen besonders wertvolle Eigenschaften verleihen könnte. Er sollte einmal den Reibungsbeiwert weitgehend vermindern, zum andern aber die Druckfestigkeit des Ölfilms beträchtlich erhöhen. In meiner Diplomarbeit wurde dann der Nachweis erbracht, dass diese Eigenschaften nicht auf den Zusatz von Triphenylphosphin selbst, sondern auf Beimengungen insbesondere von Monophenylphosphin zurückzuführen sind. Da Monophenylphosphin an der Luft leicht oxydiert wird, ist es für technische Zwecke nicht brauchbar. Auch das ähnlich gebaute Phosphorylchlorid, das sich schon in ganz geringer Konzentration als sehr wirksam erwies, ist auf Grund anderer Eigenschaften, wie niedriger Siedepunkt, leichte Wasserzersetzung und Abspaltung von HCl nicht geeignet.

Zweck vorliegender Arbeit war es, die gewonnenen Erkenntnisse zu verwerten und Präparate zu entwickeln, die infolge ihres übrigen Verhaltens geeignet wären, Schmiermittel auf Mineralölgrundlage zu verbessern.

Dazu wurde zunächst die ebenfalls schon während meiner Diplomarbeit dargestellte phosphorylige Säure trotz ihres schlechten Lösungsverhaltens noch einmal näher untersucht. Als direkter Abkömmling des Phosphorylchlorids versprach sie ebenfalls die Eigenschaft zu besitzen, eine Verbesserung von Reibungsbeiwert und Druckfestigkeit zu kuppeln. Ihre Wirksamkeit entsprach auch der Konfiguration, einige weitere Eigenschaften waren ebenfalls günstig, jedoch verhinderte der Zerfall in Monophenylphosphin, Benzol und Metaphosphorsäure bei stärkerem Erhitzen einen Einsatz im Verbrennungsmotor, der als besonders vordringlich zuerst angestrebt wurde.

Im folgenden wird eine Reihe von Eigenschaften angeführt, welche ein Zusatz für Öle hochbeanspruchter Verbrennungsmotoren (Flugzeugmotoren) neben seiner eigentlichen Wirksamkeit besitzen sollte:

1. Hohe Temperaturbeständigkeit, möglichst über 300° C.
2. Eine Öllöslichkeit, die es erlaubt entsprechende Mengen am besten ohne Erwärmung in das Öl einzubringen. Der Zusatz darf auch bei Wintertemperaturen nicht wieder ausfallen. Eine Verbesserung der Löslichkeit durch entsprechende Lösungsvermittler ist allerdings möglich.
3. Die Korrosion der zu schmierenden Werkstoffe muss in ganz geringen Grenzen gehalten werden.
4. Unempfindlichkeit gegen Wasser und verbleites Benzin.
5. Keine negative Veränderung der physikalischen Öleigenschaften (Viskosität, Stockpunkt, Flammpunkt, Schäumen etc.) und der chemischen Schmiermitteltaste (Verkokung, Alterung, Neutralisationszahl-etc.)
6. Geringe Giftigkeit.
7. Lagerbeständigkeit.
8. Kein erhöhtes Ringstecken.
9. Gangbare Synthese und zugängliche Ausgangsmaterialien.

Wie schon aus der übergrossen Zahl an Patenten auf diesem Gebiet (besonders in den U.S.A.) ersichtlich, ist die Suche nach einem solchen Stoff nicht gerade einfach. Eine Erleichterung tritt dann ein, wenn man keinen Universalzusatz sucht, sondern die Verwendungszwecke etwas abgrenzt. Man kann dann das Fehlen des einen oder anderen der oben angeführten Punkte noch tragbar finden. So hat sich unser Interesse besonders dem Einlaufvorgang zugewandt, bei dem immer häufiger auftretendes Lagerfressen dringend Abhilfe verlangte. Da die Motoren nach dem Einlauf nochmals demontiert werden, sind einige der Forderungen 1-9 nicht so scharf zu stellen. Ausserdem befassten wir uns mit Getriebeölen, wo dann keine so hohen Ölbadtemperaturen auftreten. Allerdings ist hier noch zu erwähnen, dass die Zusätze auf Veränderungen in der Werkstoffpaarung und im Öl verschieden ansprechen, was die Auslese wieder kompliziert.

Bei der Suche nach Stoffen, die konfigurativ der phosphorylierten Säure ähneln, aber wesentlich temperaturbeständiger sind, stiess ich auf den Phenylphosphinsäurediphenylester, der sich noch bei einem Kp 760 370-380° C nahezu ohne Zersetzung destillieren lässt. Er trägt keine freie OH-Gruppe mehr und seine Wirksamkeit ist dementsprechend auch etwas verändert. Über diese

Zusammenhänge soll jedoch weiter unten berichtet werden. Wegen der zunächst erheblichen Herstellungsschwierigkeiten grösserer Mengen des Esters wurde dann auf ähnlich gebaute Substanzen der leichter zugänglichen Phosphorsäureesterreihe zurückgegriffen. Dazu wurden zunächst Diphenylphosphat, später Diphalogenphenylphosphate untersucht, wobei die Wirksamkeit durch die Einführung des Halogens in Parastellung wesentlich erhöht wurde. Auch Schwefelabkömmlinge wurden in den Kreis der Versuche einbezogen. Da jedoch bei diesen sauren Estern die Temperaturbeständigkeit nicht ganz genügte, wurde die OH-Gruppe mit einem Alkohol umgesetzt. Die zuerst erhaltenen überraschend guten Werte mit dem Methyl ester liessen sich nach der Darstellung der leichter löslichen Propyl- und Laurylester auf eine Beimengung des Monochlorids zurückführen. Das Di-p-chlorphenylphosphorsäuremonochlorid jedoch hält wieder Temperaturen über  $280^{\circ}$  nicht stand. Nun stellten wir das temperaturbeständigere Phenylphosphinsäuremonophenylestermonochlorid her, das bei etwaiger Verseifung in den ebenfalls wirksamen Monophenylester übergeht. Zur weiteren Verbesserung wurde der phenolische Kern noch in p-Stellung chloriert. Das Präparat gab dann auch brauchbare Werte, hatte jedoch eine unangenehme Verharzung zur Folge, die seine Verwendung nicht zuliesse. Da die Sulfochloride gegen Wasser im allgemeinen wesentlich beständiger sind, als die Oxychloride, wurden noch Versuche mit dem Di-p-chlorphenylphosphorsäuresulfochlorid durchgeführt. Hierbei ergaben sich mittlere Belastbarkeiten. Ein Versuch, die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Präparaten zu klären, soll weiter unten gemacht werden. Der Vollständigkeit halber sei hier nur noch angeführt, dass die IG in Anlehnung an unsere Arbeiten ein Präparat 891 entwickelte, das nach ihren Angaben eine technische p-Chlorphenyl-phenylphosphinsäure darstellt. Dieses Präparat hat sich als gut erwiesen und lässt sich anscheinend im technischen Masstab darstellen. Es enthält allerdings eine freie, saure Hydroxylgruppe.

Die Berechtigung insbesondere Phosphorverbindungen als Grundlage einer Arbeit über Hochdruckschmiermittel heranzuziehen, hat sich im Verlauf unserer Untersuchungen klar ergeben. Zusätze aus anderen Stoffklassen, seien es nun Fettsäuren, Schwefel- oder

Chlorverbindungen, die in der Literatur mehrfach als gut genannt sind; wurden von uns vergleichsweise geprüft und gaben durchweg unzureichende Ergebnisse. Allerdings lassen sich sowohl diese Angaben, als auch die über Anwendung von Phosphorverbindungen nicht direkt mit den unseren vergleichen, da sie auf verschiedenen Prüfmaschinen gewonnen wurden. Trotzdem haben wir nach Abschluss unserer Arbeit die Literatur nach phosphorhaltigen Zusätzen bearbeitet (s. Teil 5). Die Phosphine, die uns während der Diplomarbeit in der Hauptsache beschäftigten, nehmen nur einen kleinen Teil in der Reihe der Angaben ein. Ebenso die Phosphatide und anorganische Verbindungen wie  $P_4S_3$  und  $PNCl_2$ . Wesentlich größeren Raum beanspruchen die Ester der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure. Auch hier stimmen die Angaben nicht mit unseren Kontrollversuchen überein. So gaben eben neutrale Phosphate ob mit oder ohne Schwefel im Molekül weder erhöhte Werte in der Druckbelastung noch Erniedrigungen im Reibungsbeiwert. Eine Zusammenstellung der angewandten Substanzen findet sich weiter unten.

Für die Ursache der Wirksamkeit solcher Zusätze sind schon verschiedene Erklärungen gegeben worden. Während Kern<sup>150)</sup> die Bildung von Metallphosphatschichten in den Vordergrund stellt, nehmen Beeck, Givens und Smith<sup>149)</sup> an, dass der Phosphor der entsprechenden Verbindung reduziert wird und dann mit den Gleitflächen niedrigschmelzende Phosphide bildet. Die Letzteren ziehen daher auch Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor vor, um die Reduktion von vorneherein zu erleichtern. Bei unseren Untersuchungen hat sich im Gegensatz dazu allerdings ergeben, dass gerade auch Verbindungen des fünfwertigen Phosphors eine hervorragende Wirksamkeit besitzen. Andere Autoren, wie Wolf, Kluge, Frewing, Donandt, Trillat<sup>151-155)</sup> richten ihr Augenmerk in erster Linie auf die durch polare Gruppen verursachte Adsorption der betreffenden Moleküle an die Metalloberfläche. Es sind auch verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, um die Adsorption messbar zu machen. So haben Bachmann und Brieger<sup>156)</sup> eine Messung der Adsorptionswärme von Ölen an Metallpulver durchgeführt; in Amerika entwickelte man ein Adheroskop um die adsorbierten Ölmengen gravimetrisch zu verfolgen. Kadmer<sup>157)</sup> erklärt jedoch in einer neueren Arbeit, er habe keinen Zusammenhang zwischen

dem Dipolmoment und der Schmierfähigkeit feststellen können.

Nach den uns jetzt vorliegenden Ergebnissen bei Phosphorverbindungen verlangen wir von dem Molekül des Zusatzstoffes, dass es neben dem P-Atom noch eine besonders aktive Gruppe enthält, mit deren Hilfe es sich an den Gleitflächen festklammert. Andernfalls wäre die Wirksamkeit von so minimalen Mengen, wie sie etwa 0,1 % darstellen nicht zu erklären. Diese Adsorption halte ich jedoch nicht für den entscheidenden Faktor bei dem ganzen Vorgang. Es muss vielmehr jetzt die Reaktion mit der Oberfläche einsetzen. Daher auch das teilweise völlig verschiedene Verhalten bei Variation der Werkstoffe, daher aber auch die nach dem Laufen feinst polierten Oberflächen (s. Abb. 21 und 22), wie sie auch bei den Versuchen bei der Fa. Daimler-Benz festgestellt wurden. Bei sehr aggressiven Stoffen (Phosphorylchlorid) war der Angriff auf die Metalloberfläche wohl durch entstehende Salzsäure allerdings zu stark, bemerkenswerterweise zeigt diese Verbindung bei Silberlagern keine verbessernde Wirkung (AgCl!!). Die übrigen Stoffe haben jedoch das Vermögen, gerade die Spitzen und Zacken, die auch feinst bearbeitete Oberflächen noch aufweisen, zu glätten bzw. abzutragen. Dadurch wird dem Zerreißen des Schmierfilms und Hand in Hand dem Fressen der Metallteile gewehrt. Von Interesse ist in dieser Hinsicht, dass nach Versuchen von Herrn Prof. Glocker beim elektrolytischen Ätzen von Stahlschliffen mit Phosphorsäure - Essigsäureanhydrid, die Bearbeitungsspuren völlig verschwinden.

Beim Phosphorylchlorid besteht die aktive Gruppe aus den beiden Chloratomen ( $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})_2$ ), bei der phosphoryligen Säure ( $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2$ ) und dem Diphenylphosphat ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}$ ) sind es die sauren OH-Gruppen. Auch der Phenylphosphinsäurediphenylester ( $\text{O}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) enthält die Konfiguration  $=\text{P}=\text{O}$ , jedoch ist hier die OH-Gruppe mit Phenol veräthert. Dass die Veresterung der OH-Gruppe beim Diphenylphosphat die Wirksamkeit stark beeinträchtigt, verdient in diesem Zusammenhang Beachtung. Nach unseren bisherigen Erfahrungen muss nun zu diesen beiden Molekülteilen (P und aktive Gruppe) als drittes noch mindestens eine Aryl- oder Alkylgruppe kommen. Andernfalls müsste ja auch die Phosphorsäure eine gute Wirksamkeit entfalten ( $\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2$ ), was sie aber in der Tat nicht tut. Erhöht wird die Wirksamkeit dann durch Einführung von Halogen im Kern. Dabei wurde zunächst die

p-Stellung gewählt, weil p-Halogenphenole leicht darzustellen sind. Ausserdem haben Lincoln, Byrkit und Steiner<sup>158)</sup> mit Hilfe der Timken-Maschine bei einfachen Aromaten festgestellt, dass gewöhnlich die Verbindungen, die das Halogen in p-Stellung haben einen grösseren Einfluss auf die Filmfestigkeit nehmen. Neuere Präparate, die das Halogen in o-Stellung haben, werden eine Vergleichsmöglichkeit geben. Auf welche Ursache die Verbesserung der Wirksamkeit durch das inaktive Kernhalogen zurückzuführen ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Möglicherweise beteiligt sich das Halogen bei den extremen Bedingungen, bei denen es zu einer weiteren Verbesserung verhilft, ebenfalls an der Reaktion mit den Gleitflächen, Fluor, Chlor und Brom haben sich bei diesen Versuchen als gleichwertig erwiesen. Zuerst wurde daran gedacht, die Acidität spiele bei dem Geschehen an der Oberfläche eine entscheidende Rolle und das Halogen ver helfe dem Diphenylphosphat zu einem optimalen Wert. Chlorphenol ist ja bekanntlich stärker sauer als Phenol. Genaue Messungen des  $pH$ -Werts haben jedoch keine Stütze für diese Ansicht ergeben. Die Ergebnisse der Messungen seien kurz angeführt. Sie wurden mit einer Chinhydronelektrode ausgeführt.

Substanz	Konzentr.	ph-Wert gemessen mit der Chinhydronelektrode	ph-Wert gemessen mit dem Folienskolorimeter
Diphenylphosphat	$10^{-4}$ Mol/l	2,0	2
Di-p-chlorphenylphosphat	$10^{-4}$ Mol/l	1,9	2
Di-p-nitrophenylphosphat	$10^{-4}$ Mol/l	2,0	2
Diphenylphosphat	0,1 Gew %	2,7	2,7
Di-p-chlorphenylphosphat	0,1 Gew %	2,4	2,5
Di-p-nitrophenylphosphat	0,1 Gew %	2,4	2,5

Ein Anhaltspunkt für die Ansicht, dass das Halogen erst bei extremen Bedingungen eingreift, wäre das Verhalten des Phenylphosphinsäuredi-p-chlorphenylesters. Der halogenfreie Ester erreicht an und für sich nicht so extrem hohe Werte (über  $900 \text{ kg/cm}^2$ ) und der halogenierte Ester bringt infolgedessen auch keine Verbesserung.

Nachdem die Feststellung der Acidität keinen Fortschritt gebracht hatte, wurden andere Versuche angestellt, um in die Vorgänge an der Metalloberfläche etwas mehr Klarheit zu bringen. Vorausschicken möchte ich, dass wir uns nach den neueren Anschauungen bei einem Reibungsbeiwert von 0,01-0,1, wie wir ihn normalerweise auf der Siebel-Kehl Maschine hatten, im Gebiet der Teilschmierung (Mischreibung) befinden. Obwohl dieser Schmierzustand wahrscheinlich in vielen technischen Lagern vorliegt (Einklaufen) wird er von Autoren, die sich neuerdings mit der Ölprüfung beschäftigen, gemieden. Diese wenden sich in erster Linie der Grenzschmierung zu, da sich mit Maschinen, auf denen Teilschmierung herrscht, die Schmierfähigkeit nicht bewerten liesse. Die Grenzschmierung ist leichter erfassbar und auch die Erklärungsmöglichkeiten für die Wirkung von bestimmten Zusätzen sind in reicherem Masse vorhanden. Fest steht aber, dass die Schmierfähigkeitsbewertung, wie sie durch die Siebel-Kehl-Maschine aufgestellt wird, qualitativ auf technische Lager übertragbar ist (siehe Teil 4) und das war bei diesen Versuchen ausschlaggebend. Es wurden mit unseren Präparaten auch Versuche auf dem Vierkugelapparat von Boerlage gemacht und sie haben sich dabei eben-

falls als wirksam erwiesen, insbesondere dann, wenn oberflächenbehandelte Kugeln verwandt wurden. Die Reibungsverhältnisse auf dem Vierkugelapparat entsprechen weitgehend Grenzreibungsbedingungen. Die Reihenfolge der Wirksamkeit stimmte hierbei allerdings nicht genau mit der auf der Siebel-Kehl-Maschine überein. Versuche auf Grenzreibungseinrichtungen mit Miniaturreibfläche haben jedoch zu keinen Ergebnissen geführt. Da ein Legieren des Phosphors mit der Metalloberfläche (s. Beeck<sup>149</sup>) und FP 861957<sup>159</sup>) bei den zunächst milden Versuchsbedingungen beim Laufbeginn wohl nicht in Frage kommt, der Reibungsbeiwert aber sofort herabgesetzt wird, verbleiben die Möglichkeit der Adsorption und der Reaktion der Zusatzstoffe. Wir haben versucht eine Abnahme der Konzentration der Zusätze, die in Benzol gelöst waren, durch Schütteln mit Eisenpulver zu erreichen. Bei einer Versuchstemperatur von 20° C liessen sich aber auf diese Weise keine aufschlussreichen Ergebnisse erhalten. Auch der Vergleich der Laufgeschwindigkeiten von Öltropfen auf einer Glasplatte, wie ihn Collingridge<sup>155</sup>) empfiehlt, blieb vergeblich. Darauf unternahmen wir es, die Anreicherung der aktiven Stoffe in einer Flüssigkeitsoberfläche durch Messung der Oberflächenspannung festzustellen: ohne Erfolg. Wie mir Herr Prof. Glocker mitteilte, gab auch eine Adsorptionsprüfung mit Hilfe von Metallscheiben, deren Gewicht nach dem Abschleudern eines Teils des Öls durch Rotation festgestellt und verglichen wird, keine reproduzierbaren Werte. Schliesslich haben wir uns einer Methode bedient, welche die Shell N.V. de Petrol. Matschaap entwickelt hat<sup>160</sup>). Man vermischt 5 g Eisenpulver mit 3 g Öl und 2 ccm Benzol. Andererseits gibt man 200 ccm 10 % Schwefelsäure in einen auf eine Saugflasche gesetzten Gläsfiltertiegel. Durch die Flasche strömt ein Kohlensäurestrom so, dass keine Schwefelsäure durch das Filter tropft. Man bringt den Eisenpulverbrei in die Schwefelsäure, lässt diese 10 Minuten einwirken, stellt den Kohlensäurestrom ab und saugt die Flüssigkeit dann in die Flasche. Durch Titration mit n/10 KMnO<sub>4</sub> bestimmt man die gelöste Eisenmenge und erhält so einen Anhaltspunkt für das Netzvermögen. Bezeichnet a die beim Blindversuch in Lösung gegangene Eisenmenge, b die in 10 ccm Filtrat beim Ölversuch gelöste Menge, g die Gramm Öleinwaage und z das Netzvermögen, so ist

$$z = \frac{(a - 20b) 100}{a \cdot g}$$

a.g

Bei unseren Messungen erhielten wir folgende z-Werte:

Rotring rein	2,0 ± 0,2
Rotring + 1 % Triphenylphosphat	7,6
Rotring + 1,2 % Phenylphosphinsäurediphenylester	8,2
Rotring + 1,0 % Phenylphosphinigsäurediphenylester	13,8
Rotring + 1 % Di-p-chlorphenylphosphat	26,1
Rotring + 1 % 891 JG	29,0

Es zeigt sich also, dass das besonders wirksame Di-p-chlorphenylphosphat, das auch von vorneherein einen niederen Reibungsbeiwert ergibt, sehr gut an der Oberfläche haftet. Das verhältnismässig geringe Netzvermögen des Phenylphosphinsäurediphenylesters lässt erkennen, dass die Adsorption bei ihm nicht das ausschlaggebende Moment beim Einfluss auf die Schmierung ist. Auch auf Grund vorstehender Ergebnisse kommen wir so zu dem schon eingangs erwähnten Schluss: Es tritt verhältnismässig rasch eine Adsorption der wirksamen Substanzen an die Metalloberfläche ein. Die Ordnung in solchen "Epilamen" schichten ist ja verschiedentlich mit Hilfe von Röntgenstrahlen und Elektronen beobachtet worden. Bei zunehmender Belastung tritt dann die Reaktion mit der Oberfläche in den Vordergrund. Die Unebenheiten werden als Stellen stärkster Belastung und damit höchster Erwärmung und Reaktionsgeschwindigkeit, zugleich auch grösster Zusatzdichte zuerst entfernt. Zusatz, Reaktionsprodukte und Schmierölmoleküle bilden dann auf der glatt polierten Oberfläche einen sehr stabilen Film. Oberflächenbelagsbildung konnten wir besonders schön bei dem sehr aggressiven Phosphenylchlorid mit blossen Auge beobachten. Die Bildung definierter Verbindungen wurde noch nicht nachgewiesen. Dass phosphorhaltige Reaktionsprodukte die Reibung günstig beeinflussen würden, war aus den Ergebnissen der umfangreichen Erfahrungen der Phosphatierung von Metallen eigentlich schon vorauszusehen. Im Teil 4 sind Zahlen angegeben, die zeigen, dass bei Verwendung von gebonderten Kugeln im Vierkugelapparat Fress- und Schweisspunktslage verbessert wird (s. Abb. 5a).

Im Folgenden sollen nun die von uns angewandten Substanzen ihrer Konstitution und Wirksamkeit gemäss miteinander verglichen werden. Zu diesem Zweck erfolgte eine Zusammenstellung der Konstitutionsformeln. Ein + bedeutet gute, ein 0 mittlere, ein - nicht erhöhte Belastbarkeit. Die Reibungsbeiwerte verhalten sich bei den von

uns gewählten Zusätzen meist etwa analog. (Nicht so z.B. beim Schwefel.) Genaue Ergebnisse sind im Teil 4 zusammengestellt.

Ins Auge fallend ist, dass die völlig symmetrisch gebauten Substanzen, wie 28 und 33 keinen Einfluss auf die Schmiereigenschaften nehmen, obwohl sie mit dreiwertigem Phosphor ausgestattet sind. Auch 30, das neben einer Arylgruppe zwei Alkylgruppen besitzt, schliesst sich ihnen an. Offensichtlich fehlt ihnen die Möglichkeit, mit der Oberfläche in nähere Beziehung zu treten und sich darauf anzureichern. Hat sich dann bei erhöhtem Druck ein sehr dünner Schmierfilm gebildet, so reicht der an und für sich geringe Anteil des Zusatzes nicht aus, um wirksam zu werden. Ebenso verhalten sich die neutralen Phosphorsäureester 44, 48, 49, 50 und 16, 17, 18. Weder die Einführung von Halogen in Kern noch der Ersatz des Sauerstoffatoms durch Schwefel haben dabei eine Verbesserung bewirken können. Auch der zunächst scheinbar erzielte Erfolg durch Austausch einer Aryl- gegen eine Alkylgruppe (16, 17, 18) erwies sich als trügerisch. Kleine Verunreinigungen durch Monochlorid tauschten eine Wirksamkeit vor. Nach den Erfahrungen mit 30 ist das Verhalten der neutralen Arylalkylphosphate auch nicht verwunderlich. Auf den ersten Blick erstaunlich dagegen ist die Wirksamkeit der Reihe 1, 4, 3, 5, 25, 26, 27. Ist doch 1 von 44 nur durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms und 27 von 44 durch das Fehlen von deren zwei unterschieden. Dennoch dieses völlig andersartige Verhalten bei der Schmierung. Eine Erklärung ist auch hier wohl in der stärkeren Adsorption des 1 bzw. 27 und einer grösseren Reaktionsfähigkeit zu suchen. Durch die direkte Nachbarschaft der Phenylgruppe mit dem Phosphoratom wird das Molekül befähigt sich am Metall anzuklammern oder mit ihm zu reagieren. Dass der  $P=O$  - Sauerstoff dabei nur hinderlich ist, zeigt der von Anfang an niedrigere Reibungskoeffizient von 27 gegenüber 1. Allgemein zeigt diese Reihe ja einen höheren Reibungsbeiwert als die Phosphorsäureesterreihe, was auf die fehlende OH-Gruppe zurückzuführen ist. Die Einführung von Alkylgruppen in den Kern (25, 26) hat auf die Wirksamkeit keinen grossen Einfluss, erleichtert aber das Einbringen ins Öl, da die Löslichkeit der Präparate stark zunimmt. 7 und 9 sind sehr wirksame Präparate. Die Verbesserung durch das Halogen bei 9 wurde bereits erwähnt. Diese Stoffe haben eine saure OH-Gruppe, mit deren Hilfe wohl das Festhalten am Metall

Table 2



erfolgt. Dass die Phenylgruppe aber andererseits zur Bindung an Öl notwendig ist, zeigt die Wirkungslosigkeit von 43. Die Einführung von Halogen anstelle der Hydroxylgruppe (45, 14) erhöht die Temperaturbeständigkeit, erniedrigt die Wirkung je um einen geringen Betrag. Wird der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt (23, 24, 20, 21) so geht die Wirksamkeit in jedem Fall etwas zurück. Der gebundene Schwefel ist also in diesen Verbindungen nicht aktiv und wird anscheinend auch bei hohen Pressungen nicht wirksam. Elementarer Schwefel (42) gibt auf der Siebel-Kehl-Maschine in bestimmten Konzentrationen (0,008 %) mittlere Belastungen, hat aber von vorneherein einen hohen Reibungskoeffizienten. Er wirkt eben erst in dem Augenblick, in dem die Metallflächen zum Fressen kommen und ist daher wohl als Einlaufmittel nicht sehr geeignet.

Die Sauerstoffbrücken bei 7 und 9 zwischen Phenyl und Phosphor haben für die Wirksamkeit keine Bedeutung, da auch das 38 (JG-Präparat 891), das sie nicht enthält, gut wirksam ist. Es ist thermisch verhältnismässig stabil. Ihm voraus ging das 36, ebenfalls von guter Wirksamkeit aber bei 250° zersetzlich. Auch bei 36 und 38 bzw. 37 lassen sich die OH-Gruppen durch Halogen ersetzen, ohne dass die Wirkung sehr verändert würde. (2,32) Beim 31 sind die Chloratome schliesslich durch Wasserstoff ersetzt. Dieses sehr wirksame Präparat ist aber wegen anderer Eigenschaften nicht brauchbar. Dass auch die Wasserstoffatome ein Haften am Metall bewirken, ist bemerkenswert; allerdings ist eine teilweise Oxydation gerade dieses Präparates an der Luft nicht ausgeschlossen.

Erwähnt sei noch, dass das Einschieben von N zwischen Aryl und Phosphor die Wirksamkeit aufgehoben hat (40, 41).

Wir sehen also auch bei der Betrachtung des Baus der entsprechenden Verbindungen die Wahrscheinlichkeit des Primäreffekts der Adsorption. Was für Verbindungen beim Sekundäreffekt, der Reaktion mit den Oberflächen, gebildet werden, ist bis heute noch nicht festgestellt.

Wir haben im Verlauf unserer Arbeit eine grössere Zahl phosphorhaltiger, z. Teil bisher unbekannter Verbindungen synthetisiert. Es hat sich bis jetzt die Wirksamkeit einiger dieser

Stoffe in Hinsicht auf die Verbesserung von Schmiermitteln auf Prüfmaschinen, im Lagerprüfstand und auch im Motor erwiesen. Die Anwendung im Motor stellt naturgemäss an die Präparate ganz ausserordentliche, strenge Anforderungen. Weitere Erprobungen, auch in Getrieben sind noch im Gange. Dass die Einführung von Halogenen in p-Stellung in den Kern von Arylestern der Phosphorsäure die Wirksamkeit erhöht, die Einführung von Alkylresten die Löslichkeit in Mineralölen verbessert, kann als gesichert angesehen werden.

2. Darstellung der Präparate.

1. Phenylphosphinsäurediiphenylester
2. Phosphenylchlorid
3. Phenylphosphinsäuredi-p-chlorphenylester
4. Phenylphosphinsäuremonophenylester
5. Phenylphosphinsäuremono-p-chlorphenylestermonochlorid
6. Isopropylbenzoldichlorphosphin
7. Di-phenylphosphat
8. Di-p-nitrophenylphosphat
9. Di-p-chlorphenylphosphat
10. Di-p-bromphenylphosphat
11. Di-p-fluorphenylphosphat
12. Di-2,4-dichlorphenylphosphat
13. Dikresylphosphat
14. Di-p-chlorphenylphosphorsäuremonochlorid
15. Diphenylphosphorsäureäthylester
16. Di-p-chlorphenylphosphorsäuremethylester
17. Di-p-chlorphenylphosphorsäurepropylester
18. Di-p-chlorphenylphosphorsäurelaurylester
19. Phosphorsulfochlorid
20. Diphenylthiophosphat
21. Di-p-chlorphenylthiophosphat
22. Diphenylphosphorsäurethiophenylester
23. Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid
- ~~24. Di-p-chlorphenylthiophosphorsäuremonochlorid~~
25. Phenylphosphinsäuredikresylester
26. Phenylphosphinsäuredi-p-butylphenylester
27. Phenylphosphinigsäurediphenylester.

Erstmalig dargestellte Substanzen.

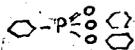
Nr.	Name	
3	Phenylphosphinsäuredi-p-chlorphenylester	F(k) 67,5-69,5° rein Kp <sub>13</sub> 276-277°
5	Phenylphosphinsäuremono-p-chlorphenylestermono- chlorid	Kp <sub>760</sub> 320-435° nicht isolier.
10	p-Bromphenylphosphorsäuredichlorid	Kp <sub>20</sub> 155-170° nicht ger.
10	Di-p-bromphenylphosphorsäuremono- chlorid	Kp <sub>20</sub> 260-280° nicht ger.
11	p-Fluorphenylphosphorsäuredichlorid	Fp <sub>15</sub> 134-145° nicht ger.
11	Di-p-fluorphenylphosphorsäuremono- chlorid	Kp <sub>15</sub> 180-210° nicht ger. Kp <sub>34</sub> 210-213° rein
11	Tri-p-fluorphenylphosphat	Kp <sub>16</sub> 235-250° nicht ger.
11	Di-p-fluorphenylphosphat	F(k) 95-96° rein
12	Di-2,4-dichlorphenylphosphat	-- nicht ger.
16	Di-p-chlorphenylphosphorsäuremethylester	F(k) 131-132° rein
17	Di-p-chlorphenylphosphorsäurepropylester	F(k) 113,5-114,5° rein
18	Di-p-chlorphenylphosphorsäurelaurylester	F 95 - 100°
21	Di-p-chlorphenylthiophosphat	--
22	Diphenylphosphorsäurethiophenylester	Kp <sub>28</sub> 288,290°
25	Phenylphosphinsäuredikresylester	Kp <sub>26</sub> 255-278° nicht ger.
26	Phenylphosphinsäuredi-p-butylphenylester	Kp <sub>20</sub> 305-318° nicht ger.
27	Phenylphosphinigsäurediphenylester	Kp <sub>15</sub> 225-228° rein

Neu festgestellte Konstanten bekannter Substanzen:

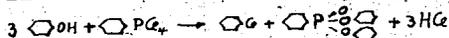
Phenylphosphinsäuredi- phenylester	F(k) 73-74°	Michaelis <sup>1,2)</sup>	F 63,5°
Di-p-chlorphenylphosphat	F(k) 130-131°	Authenrieth <sup>20)</sup> Zetzsche <sup>37)</sup>	F 126-127° F 133-135°
Tri-p-bromphenylphosphat	Kp <sub>20</sub> 320-355°	--	
Di-p-bromphenylphosphat	F(k) 163,5°	Zetzsche <sup>37)</sup>	F 199-201°
Di-p-chlorphenylphos- phorsäuremonochlorid	F(k) 53-54° Kp <sub>15</sub> 225-226°	--	
Tri-p-chlorphenyl- phosphat	F(k) 112-113° Kp <sub>18</sub> 292-295°	Authenrieth <sup>20)</sup> Agfa <sup>21)</sup>	F 99-100° F 112°

1. Phenylphosphinsäurediphenylester.

Beilst. 16/804



Michaelis und Kammerer<sup>1,2)</sup> haben diesen Ester zuerst dargestellt. Sie liessen Phenol und Phosphenyltetrachlorid aufeinander einwirken. Dabei erhielten sie eine dicke, ölige Flüssigkeit, die über 360° siedelte und beim Abkühlen erstarrte. Während sich die Substanz in Benzol, Äther und Äthanol leicht löste, konnten aus wässrigem Alkohol weisse Nadeln vom F 63,5° gewonnen werden. Wässrige Natronlauge blieb auf den Ester ohne Einwirkung, alkoholische Natronlauge zerlegte ihn in Phenol und Phosphenylsäure. Die Synthese verlief nach der Gleichung:



Wir gingen bei der Darstellung ebenfalls vom Phosphenylchlorid aus. In 500 g leiteten wir unter Kühlung mit Eiswasser so lange einen kräftigen, trockenen Chlorstrom, bis die ganze Masse zum Tetrachlorid erstarrt war<sup>3)</sup>. Dazu benötigten wir 2-3 Stunden. Nach der Zugabe von 1 kg Phenol, wobei Salzsäure in Strömen entwich, wurde die verflüssigte Masse noch einige Zeit stark gerührt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte. Anschliessend wurde mit Hilfe eines Salzbadestilliert. Zu Beginn stieg das Thermometer stetig und eine Mischung von Phenol und Chlorbenzol destillierte ab. Bei der weiteren Destillation unter Normaldruck ging der Ester bei 370-380° leicht gelb gefärbt über. Spätere Ansätze wurden im Vakuum destilliert und der bei Kp<sub>20</sub> 260-270° übergehende Ester völlig farblos erhalten. Die Ausbeute schwankte zwischen 95 und 100 % (auf Phosphenylchlorid berechnet). Das erstarrte Produkt begann bei 64,5° (k) zu schmelzen. Die Schmelze war aber erst bei 69-73°, je nach Ansatz, klar geworden. Nach mehrfachem Unkristallisieren aus Äthanol war der Schmelzpunkt 73-74 (k).

16,7 mg Sbstz (im Vakuum getr.): 42,5 mg CO<sub>2</sub>, 7,4 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P (310) Berechnet C 69,7 H 4,2

Gefunden C 69,4 H 5,0.

Bei der Darstellung grösserer Mengen wurde die Destillation des Esters nicht mehr durchgeführt, da auch das hellbraun gefärbte

Rohprodukt für unsere Zwecke ausreichte.

Um die Zersetzlichkeit des Esters durch siedendes Wasser zu prüfen, wurden 20 g 2 Stunden mit einem Überschuss Wasser gekocht. Das Ausgangsprodukt wurde nach der Aufarbeitung unverändert zurückgewonnen. Die Darstellung grösserer Mengen des Esters benutzten wir zur Prüfung der Reaktion. Bei einem Ansatz von 500 g Phosphenylchlorid u. 1000 g Phenol wurde der bei der Destillation des Esters anfallende Vorlauf bis 181,5° C aufgefangen. Er betrug 374 g. Beim Rektifizieren siedete er zwischen 137 und 181,5°. Durch Vorversuche - Destillation von Gemischen Chlorbenzol + Phenol - war schon festgestellt worden, dass die beiden Komponenten gemeinsam siedende Mischungen bilden, die sich durch Fraktionieren nicht trennen lassen. Der Phenolgehalt wurde deshalb massanalytisch bestimmt. Er betrug 19,78 %. Der Restgehalt von 246 g musste Chlorbenzol sein. Durch Behandeln mit der berechneten Menge NaOH (25,9 g) in wenig Wasser wurde das Phenol entfernt. Die restliche Flüssigkeit siedete konstant bei 133°. Die Ausbeute an Chlorbenzol betrug demnach 77,1 %. Ein grosser Teil der fehlenden 21,9 % ist wahrscheinlich bei der starken Salzsäureentwicklung der Reaktion entwichen.

## 2. Phosphenylchlorid.

Beilst. 15/753 (421).



Früher hatte ich eine Menge von etwa 4 kg Phosphenylchlorid nach dem 2. Michaelis'schen Verfahren<sup>4,5,6)</sup>, das von Grüttnner und Wiernick<sup>7)</sup> verbessert wurde, hergestellt. Weissenheimer<sup>8)</sup>, der nach beiden Methoden gearbeitet hat, bezeichnet das Aluminiumchloridverfahren als das weitaus bequemere. Meiner Ansicht nach hat es jedoch gegenüber der pyrogenen Darstellungsart eine Reihe entscheidender Nachteile, welche einer Darstellung grösserer Mengen im Wege stehen. Schon die Beschaffung grosser Mengen genügend reinen Aluminiumchlorids macht gerade heute grosse Schwierigkeiten, technisches AlCl<sub>3</sub> verringert die Ausbeute beträchtlich. Sowohl das gesamte Aluminiumchlorid, als auch grössere Mengen Benzol und PCl<sub>3</sub> gehen bei dem Prozess verloren. Die unerfreuliche Aluminiumchloridschmiere bringt grosse Reinigungsarbeiten mit

sich. Ausserdem ist jedesmal eine Vakuumdestillation erforderlich, die in Gefässen über 4 Liter laboratoriumsässig keine Freude ist. Schliesslich hat es sich gezeigt, dass im Gegensatz zu den üblichen Erfahrungen, ein Ansatz in grösserem Masstab (je 1 kg Benzol und  $\text{PCl}_3$ ) wesentlich kleinere Ausbeuten lieferte, als die sonst von mir gewählten Ansätze mit je 400 g der Ausgangskomponenten erwarten liessen. Auch die Anwendung von selbsthergestelltem Aluminiumchlorid, von Aluminium und Sublimat oder Zusätze von Calciumcarbonat, Borsäure, Phosphorpentoxyd, Zinntetrachlorid und Siliciumtetrachlorid<sup>9)</sup> brachten keine Ausbeuteverbesserung.

Daraufhin wurde von einer Firma, die mit der Ausarbeitung einer Darstellungsmethode betraut wurde, der Weg eingeschlagen, den Bowles und James<sup>10)</sup> aufgezeigt haben. Hier machte aber die Beheizung einer nach deren Angaben gebauten Quarzapparatur äusserst grosse Schwierigkeiten. Chromnickeldraht verschiedener Stärke, ja sogar Wolframdraht erwies sich als ungenügend. Versuche mit Siliciumstäben und Chromnickelband ergaben bis jetzt ebenfalls noch keine positiven Ergebnisse. Auch aus apparativen Gründen scheint sich diese Anordnung für die Darstellung grösserer Mengen nicht zu eignen. Ausbeuten von 80 g in 24 Stunden waren das höchste, was bis jetzt erreicht wurde.

Ich entschloss mich daher, die 1. Methode von Michaelis, die Reaktion von Benzol und Phosphortrichlorid in der Hitze, in einer verbesserten Apparatur durchzuführen. Während Michaelis<sup>11)</sup> durchschnittlich nur 100 g in 10 Stunden erhielt, erhöhten Pope und Gibson<sup>12)</sup> die Ausbeute durch Einleiten von Kohlendioxyd auf 140 g in 9 Stunden. Arbusow<sup>13)</sup> erzielte durch Füllen des Heizrohres mit unglasierten Tonstücken das 1 1/2 fache der Michaelis-Ausbeute und Meisenheimer<sup>8)</sup> schreibt von einer weiteren Erhöhung durch Anwendung eines Quarzrohres. Ich konnte nun zeigen, dass man leicht das 5-6 fache der Ausbeute erhalten kann, so dass man in einem ganztägigen Ansatz (24 Std.) in einer Apparatur 1 kg Phosphenylchlorid herstellen kann.

Wesentliche Punkte meiner Apparatur waren folgende: Die Röhren wurden alle sehr weit gewählt, um eine Verstopfung möglichst hinten an zu halten. (Masse s. Abb. 1 und 2). Die Verbindungen waren aus Gummi, an Stellen, die mit den heissen Dämpfen zusammenkamen aus Wasserglas-Talkum-Asbest. Dieser Kitt hat sich sehr gut bewährt.

Kontinuierliches Arbeiten wurde durch Anbringen eines Einfüllstutzens am Rücklaufrohr ermöglicht. Der CO<sub>2</sub>-Strom wurde auf 3 Blasen in der Sekunde eingestellt. Dieser rasche Strom sollte die Dämpfe verhältnismässig schnell durch das glühende Rohr treiben. Die Heizung erfolgte durch Gas, wobei eine mittlere Rotglut eingestellt wurde. Eine Temperaturmessung mit einem opt. Pyrometer an der äusseren Rohrwand ergab 800-850° C, eine Thermoelementsmessung während der Reaktion im Innern des Rohres 730-750°. Der Vorlauf, der bei der Destillation des Reaktionsproduktes anfiel, wurde jeweils wenigstens teilweise wieder zu den nächsten Ansätzen verwandt.

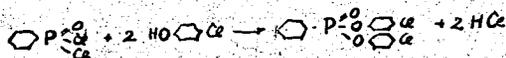
PCl <sub>3</sub> ccm	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ccm	Vorlaufdest. ccm	Dauer Std	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub> -Aus- beute g
500	500	--	6	190
750	750	--	18	330
250	250	1000	25	800
500	500	500	15	850
700	700	100	12	575
600	600	300	14	800
600	600	100	14	900

Versuche mit Stahlröhren ergeben ebenfalls brauchbare Ausbeuten.

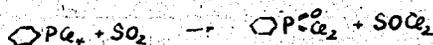
### 3. Phenylphosphinsäuredi-p-chlorphenylester.



Diese Verbindung ist in der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben. Sie wurde analog ihrer chlorfreien Stammsubstanz aus Chlorphenol und Phenylphosphinsäuredichlorid dargestellt<sup>1,2)</sup>.



Das Dichlorid kann aus Phosphenylchlorid und Sauerstoff<sup>3,14)</sup> oder über das Tetrachlorid mit SO<sub>2</sub><sup>1,14)</sup> dargestellt werden. Wir wählten die letztere Methode und erhielten das Dichlorid als dicke Flüssigkeit vom Kp 257-265 (unk) in einer Ausbeute von 92 % auf Phosphenylchlorid berechnet.



Bei der Darstellung des Esters bedienten wir uns eines Lösungsmittels. 40 g Chlorphenol, 30,5 g Dichlorid und 50 ccm Benzol wurden unter Durchleiten von Stickstoff bei aufgesetztem Rückflusskühler so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis keine Salzsäure im Gasstrom mehr nachzuweisen war. Dies war nach 12 Stunden der Fall. Das Benzol wurde abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.  $Kp_{13}$  276-277. Die Ausbeute war 43 g, das sind 74 % der Theorie. Das dicke Öl kristallisierte zunächst auch im Eisschrank bei  $-14^{\circ}$  nicht, erstarrte aber nach einigen Tagen spontan. Wir behandelten zur Entfernung von etwa anhaftendem Chlorid mit heissem Wasser, schüttelten mit Ammoniak und kristallisierten aus wässrigem Alkohol um.  
F (k) 67,5-69,5.

#### Chlorierung des Phenylphosphinsäurediphenylesters.

Es wurde versucht, den Ester direkt zu chlorieren und dabei 3 Chloratome einzuführen. Zu diesem Zweck wurden 100 g Ester unter Zugabe von etwas Jod bei  $90-100^{\circ}$  mit Chlor behandelt. Es ergab sich eine stündliche Chloraufnahme von etwa 8,5 g. Nach 4 Stunden hatte das Gewicht um 34,5 g zugenommen, was der gewünschten Chloraufnahme hätte entsprechen müssen.

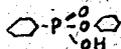
Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum bei 13 mm fraktioniert. Die 132 g Rohprodukt ergaben zunächst einen Vorlauf (10 g) von fettähnlicher Konsistenz und gelber Farbe. Dann kam der Hauptanteil beim  $Kp_{13}$   $255-300^{\circ}$  C in Form einer hochviskosen, gelben Flüssigkeit (85 g). Als Rückstand blieb eine schwarze, asphaltartige Masse (25 g).

Die Chlorbestimmung ergab nun allerdings, dass nur 2 Atome Chlor eingetreten waren. Wahrscheinlich befanden sie sich in den Phenolkernen.

30,85 mg Substanz ergaben 23,44 mg AgCl (Carius)  
gefunden Chlor: 18,80 %, berechnet für 2 Atome Chlor: 19,78 %.

#### 4. Phenylphosphinsäuremonophenylester. 3,14)

Beilst. 16/804

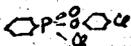


Wie bei Präparat 3 wurde zuerst Phenylphosphinsäuredichlorid dar-

gestellt. 27 g Dichlorid wurden mit 13 g Phenol unter Durchleiten von Stickstoff so lange am Rückfluss erhitzt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Dann wurde fraktioniert. Zuerst kam ein kleiner Vorlauf, die Hauptmenge dann bei 320-380°. Das Destillat wurde mit Wasser gekocht um das Chlorid zu verseifen und der nach dem Abkühlen erstarrte Rückstand bei 50° mit konz. Ammoniakwasser behandelt. Der zurückbleibende Diphenylester (9 g) wurde abfiltriert und der Monophenylester mit Salzsäure ausgefällt. Zur völligen Abscheidung liessen wir über Nacht stehen.

Bei einem Versuch, die Bildung des Diphenylesters zurückzuhalten, gingen wir vom Natriumphenolat aus und behandelten es mit dem Dichlorid, wie oben. Auch hier wurde aber eine grössere Menge des neutralen Esters erhalten.

#### 5. Phenylphosphinsäuremono-p-chlorphenylestermonochlorid.

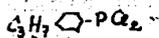


Da sich auch hier, wie bei Präparat 4, der mitgebildete, neutrale Ester nicht durch Destillation trennen lässt und die Scheidemethode mit Ammoniak in diesem Fall nicht anwendbar ist, haben wir darauf gesehen, die Bildung des neutralen Esters weitgehend zurückzudrängen. Dies ist uns dadurch gelungen, dass wir die Reaktion in möglichst kurzer Zeit zu Ende führten. 20 g Phenylphosphinsäuredichlorid wurden mit 14 g Chlorphenol 2 Stunden am Rückfluss erhitzt und sofort destilliert. Nach einem Vorlauf von 300-320° (1 g) wurde die Hauptfraktion von 320-435° (18 g) aufgefangen. Ein kleiner Nachlauf kam noch von 435-440°. Ausserdem blieb im Destillierkälbchen eine geringe Menge eines schwarzen Rückstands.

Um den Gehalt an Monochlorid zu bestimmen, wurde ein Anteil des Destillats mit n/10 NaOH 1/4 Stunde zum Sieden erhitzt und die überschüssige Lauge zurücktitriert. Bei einer Einwaage von 1,7567 g Destillat wurden 104,15 ccm n/10 NaOH verbraucht. Der Gehalt an Monochlorid beträgt demnach 87,3 % der Hauptfraktion, das sind 56,6 % Ausbeute auf das Ausgangsmaterial berechnet. Bei der Berechnung der verbrauchten Natronlauge ist zu berücksichti-

gen, dass auf ein Mol Chlorid, 2 Mole Lauge verbraucht werden. Im Blindversuch wurde neutraler Ester mit Natronlauge erhitzt. Dabei wurde jedoch keine n/10 NaOH verbraucht.

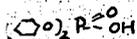
### 6. Isopropylbenzoldichlorphosphin. 15)



Zu 250 g Isopropylbenzol und 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wurden unter Rühren 290 g Phosphortrichlorid getropft. Darauf wurde 48 Stunden lang im Sandbad am Rückfluss erhitzt. Während dieser Zeit wurden weitere 15 g Aluminiumchlorid in 2 Portionen dann zugegeben, wenn die Chlorwasserstoffentwicklung sehr schwach geworden war. Das Rühren wurde nur tagsüber (insgesamt 20 Stunden) fortgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde zuerst das unveränderte Phosphortrichlorid unter normalem Druck, dann das Isopropylbenzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einer roten Flüssigkeit und einer hellen Kruste. Von den festen Bestandteilen wurde abgossen und bei 10 mm fraktioniert. Der Vorlauf war nur klein; dann wurden 75 g einer farblosen, bei 125-127° siedenden Flüssigkeit gewonnen. Die Ausbeute war also 16 % der Theorie auf Isopropylbenzol berechnet. Das Isopropylbenzoldichlorphosphin wurde noch einmal im Vakuum fraktioniert. Der zähflüssige Rückstand enthält ebenfalls noch wesentliche Mengen des Phosphins. Zweckmäßigerweise wird er aber, um Verluste zu vermeiden, nicht aufgearbeitet, sondern dient beim nächsten Ansatz anstelle von Aluminiumchlorid als Katalysator.

### 7. Diphenylphosphat.

Beilst. 6/178 (95)



Die Phosphorsäureester der aliphatischen und aromatischen Oxykörper haben in den letzten 20 Jahren dauernd an Bedeutung gewonnen. Die neutralen Phenolester der verschiedensten Phenole werden

in grossem Umfang als Weichmachungsmittel, Isolierstoffe, Netzmittel, Schmiermittel und zur Reinigung von Abgasen und Abwasser verwandt. Dazu kommt noch eine grosse Zahl kleinerer Anwendungsgebiete. Da ich bei der Darstellung meiner disubstituierten Ester zunächst von neutralen Estern ausging, möchte ich eine kurze Übersicht über deren Darstellung geben. Triphenylphosphat wurde zuerst von Jacobsen<sup>16)</sup>, später von Heim<sup>17)</sup> aus Phenol und Phosphoroxychlorid durch Erwärmen und anschliessendes Fraktionieren erhalten. Als Nebenprodukte entstehen hierbei das Phenylphosphorsäuredichlorid ( $Kp_{11}$  121<sup>18)</sup>) und das Diphenylphosphorsäuremonochlorid ( $Kp_{13}$  195<sup>18)</sup>). Der neutrale Phenolester schmilzt bei 49<sup>019)</sup> und hat einen  $Kp_{11}$  von 245°. Authenrieth stellte ihn durch Umsatz einer alkalischen Phenollösung mit Phosphoroxychlorid in der Kälte her<sup>20)</sup>. Die Agfa vermied dann die Entstehung grösserer Mengen Nebenprodukte und das lästige Auftreten von Chlorwasserstoff durch den Umsatz von  $POCl_3$  mit Natriumphenolat<sup>21)</sup>. Eine Erleichterung der Umsetzung von Jacobsen erreichten die Imperial Chemical Industries Ltd<sup>22,23)</sup> durch Zugabe basischer Stoffe wie Anilin, Pyridin, Toluidin s.a. Fischer<sup>24)</sup>, während Adickes, Brunert und Lückner<sup>25)</sup> und die Dow Chemical Co<sup>26)</sup>  $SnCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  als Katalysatoren mit gutem Erfolg anwandten. Als Ersatz für Phosphoroxychlorid dienen bei der Celluloid Corp<sup>27)</sup>  $PCl_5$  und Wasser, bei den Victor Chemical Works<sup>28)</sup> Pentachlorid und Pentoxyd. Methoden von geringerer Bedeutung sind der Umsatz von Diarylsulfit mit  $PCl_5$  durch Carré und Libermann<sup>29)</sup> und die Oxydation von Triphenylphosphit mit Hilfe von Luft,  $SO_3$ , Stickoxyden und den entsprechenden Katalysatoren, wie Vanadinpentoxyd<sup>30,31)</sup>.

Diphenylphosphat wird nach den obigen Verfahren nur bei der Umsetzung von alkalischer Phenollösung mit  $POCl_3$  nach Authenrieth<sup>20)</sup> sofort erhalten. Die Bildung dieses Esters aus  $P_2O_5$  und Phenol hat Rembold<sup>32)</sup>, die Darstellung durch Verseifung von Triphenylphosphat mittels starkem Alkali Glutz<sup>33)</sup> beschrieben. Jacobsen<sup>16)</sup>, Rapp<sup>34)</sup>, Hoeflake<sup>19)</sup> sowie Brigl und Müller<sup>35)</sup> verseiften das Monochlorid durch Wasser oder verdünnte Alkalilösung.

Da uns technisches Triphenylphosphat zur Verfügung stand, gingen wir zunächst davon aus und behandelten 1 Mol neutrales Phosphat, das in Wasser aufgeschlämmt war, mit 2 Molen NaOH. Beim Erhitzen bis zum Sieden des Wassers setzt bei Anwendung grösserer Mengen eine äusserst stürmische Reaktion ein. Die klare Lösung

wird nun mit Salzsäure angesäuert. Dabei tritt der typische Phenolgeruch auf. Man versetzt mit Soda im Überschuss und entfernt das Phenol, das nicht ins Natriumsalz verwandelt wird, durch sechsmaliges Ausäthern. Zu Beginn löst sich eine grössere Menge Äther in der alkalischen Flüssigkeit. Man entfernt den Äther auf dem Wasserbad und lässt erkalten. Beim Ansäuern fällt das Diphenylphosphat sofort in feinen, weissen Kristallen. Es wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Versuche, das Phenol mit Wasserdampf zu entfernen, lieferten keine guten Ergebnisse. Der grösste Ansatz, der von uns auf vorstehende Weise auf einmal verarbeitet wurde, betrug 2 kg Triphenylphosphat.

Bei einem Darstellungsversuch nach Authenrieth<sup>20)</sup> wurden aus 94 g Phenol und 52 g  $\text{POCl}_3$ , 87 g Triphenyl- und 14 g Diphenylphosphat erhalten.

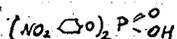
Ein weiterer Versuch beschäftigte sich mit der Verseifung des Monochlorids. 306 g  $\text{POCl}_3$  und 376 g Phenol lieferten nach 20-stündigem Erhitzen 50 g Dichlorid und 255 g Monochlorid. Letzteres ergab beim Erwärmen mit verdünntem Alkali glatt Diphenylphosphorsäure.

Der mittels Salzsäure ausgefällte Ester ist kein einheitliches Produkt. Die Schmelzpunkte der so erhaltenen Präparate sind sehr verschieden und auch in der Löslichkeit bestehen grosse Unterschiede. So wurden bei lufttrockenen Substanzen die Schmelzpunkte  $66-68^\circ$ ,  $67-69^\circ$ ,  $48-110^\circ$ ,  $49-115^\circ$  festgestellt. Unter bestimmten Versuchsbedingungen fällt demnach direkt ein wasserfreies Produkt an (F.  $70^\circ$  Hoeflake<sup>19)</sup>), während in anderen Fällen ein Mischpräparat vorliegt. Alle diese Präparate gehen aber beim Liegen an der Luft im Verlauf mehrerer Tage entweder in das  $2\text{H}_2\text{O}$  enthaltende Diphenylphosphat vom F (k)  $50-51^\circ$  oder in das wasserfreie Produkt vom F (k)  $68-69,5^\circ$  über. Das wasserhaltige Präparat wird in schönen Kristallen auch stets dann gewonnen, wenn man aus siedendem Wasser umkristallisiert. Hierbei bleibt allerdings stets ein Teil in Lösung, der dann wieder mit Säure ausgefällt werden muss. Beim Liegen im Vakuumexsiccator entsteht immer das wasserfreie Diphenylphosphat. Das höher schmelzende Zwischenprodukt, das zu den grossen Schmelzintervallen führt und dem Gesamtpräparat auch eine abnorm geringe Öllöslichkeit ver-

leicht, wurde nicht näher untersucht; vielleicht handelt es sich um ein Pyrophosphat. Aus all diesen Verhältnissen erklären sich auch die widersprechenden Angaben in der Literatur. Rapp<sup>34)</sup> gibt als F. 56°, Authenrieth<sup>20)</sup> 61-62°, Hoeflake hat dann mit 51° und 70° richtige Werte<sup>19)</sup>. Um zu versuchen, ob das Diphenylphosphat nicht destillierbar ist, wurde die Substanz bei 0,09 mm Hg langsam im Ölbad erhitzt. Bei 210-230° im Ölbad begannen sich Kristalle in der Vorlage abzusetzen. Sie schmolzen aber wesentlich tiefer als 45°. Der Ester hatte sich also bereits zersetzt und Phenol war abdestilliert.

### 8. Di-p-nitrophenylphosphat.

Beilst. 6/237



Zur Darstellung versuchte ich zunächst vom Triphenylphosphat auszugehen, dieses zu nitrieren und dann zu verseifen. Bei der Verseifung würde das Molekül jedoch vollständig aufgespalten. In 100 g 100 %ige Salpetersäure wurden unter Rühren bei -3 bis -5° 25 g fein pulverisiertes Triphenylphosphat in Portionen eingetragen und nachher noch 3 Stunden bei 20° weitergerührt. Aus der homogenen Flüssigkeit wird das nitrierte Produkt mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Die Ausbeute war 35 g, das sind 95 % der Theorie. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig umkristallisierten Produktes F (k) war 156-157°. Rapp<sup>34)</sup> gibt 155° an. 5 g des Triphosphats wurden mit 0,5 g NaOH in alkoholischer Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet. Dabei konnten wir nur p-Nitrophenol isolieren. Versuche, Triphenylphosphat auf dieselbe Weise zu verseifen, waren erfolgreich, folglich liegt der Misserfolg bei der Verseifung in der Natur des Tri-p-nitrophenylphosphats begründet. Ein Vorversuch, Triphenylphosphat mit 65 % Salpetersäure zu nitrieren, ergab nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Ein weiterer Versuch beschäftigte sich mit der üblichen Methode des Erhitzens von Phenol und Phosphoroxychlorid. Zunächst entwickelte sich wie üblich Chlorwasserstoff. Bei höherem Erhitzen trat

aber dann plötzlich unter Aufblähen Verkohlung ein. Dasselbe hat auch schon Rapp festgestellt<sup>34)</sup>, wie wir später bemerkten. Vielleicht lässt sich diese Reaktion durch dauerndes Tiefhalten der Temperatur doch durchführen.

Das Schütteln von p-Nitrophenol in alkalischer Lösung mit Phosphoroxychlorid nach Authenrieth<sup>20)</sup> führte ebenfalls zu keinem Ergebnis.

Beim Nitrieren von Diphenylphosphat mit 100 % Salpetersäure wurde nur p-Nitrophenol erhalten. Die Arbeitsweise von Rapp<sup>34)</sup> gibt nur ganz geringe Ausbeuten.

Schliesslich wurde das Präparat nach Hoeflake<sup>19)</sup> in guter Ausbeute erhalten. 10 g Diphenylphosphat werden bei -5 bis -10° in 30 ccm HNO<sub>3</sub> (s: 1,49) unter Rühren eingetragen und die erhaltene Flüssigkeit sofort in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein Öl ab, das über Nacht im Eisschrank erstarrt. Es wird mit konz. Salzsäure gewaschen. Um das Produkt von Isomeren zu befreien, wurde 2 Mal aus Essigester umkristallisiert. F (k) 174,5-175,5°. Das Rohprodukt enthält normalerweise 15-16 % o-Nitrophenol.

30,8 mg Sbstz geben 2,12 ccm N<sub>2</sub> bei 21° und 750 mm Hg.

22,30 mg " " 1,65 ccm " " 26° " 744 mm Hg.

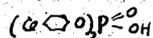
gef. 7,8 % Stickstoff, ber. 8,2 %

gef. 8,2 % " " 8,2 %.

Das im Vakuumexsiccator getrocknete Präparat zieht an der Luft 1 Mol Wasser an.

### 9. Di-p-chlorphenylphosphat.

Beilst. 6/188 (-)



Auch dieser Ester ist auf verschiedenen Wegen bequem zugänglich. Wir gewannen ihn einmal durch Verseifung des Monochlorids, zum andernmal durch Umsetzen des Triphosphats mit wässriger Natronlauge. Durch Kombination der beiden Verfahren konnte die Darstellung grösserer Mengen für den Laboratoriumsbetrieb wesentlich vereinfacht werden.

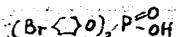
Das Triphosphat wurde von Authenrieth<sup>20)</sup> aus Chlorphenol und Phosphoroxychlorid in alkalischer Lösung gewonnen und ein F von 99-100° festgestellt. Die Agfa stellte den Ester aus dem Natriumphenolat und  $\text{POCl}_3$  dar<sup>21)</sup> und gibt einen F von 112°. Durrans<sup>36)</sup> gewann das Produkt aus Triphenylphosphat und Sulfurylchlorid, wobei Eisenpulver als Katalysator diente. Die letzte Methode verlangt zur völligen Entfernung des Eisens eine Destillation des gesamten Ansatzes und kam daher nicht in Frage. Auch das Di-p-chlorphenylphosphat wurde zuerst von Authenrieth<sup>20)</sup> als Nebenprodukt bei der Triphosphatarstellung erhalten. Er stellte es ausserdem durch Verseifung des Triphosphats mit alkoholischer Kalilauge her und erhielt aus verdünnter Salzsäure Blättchen vom F 126-127°. Zetzsche und Náchmann<sup>37)</sup> stellten für ihr aus Monochlorid und neutralem Phosphat durch Verseifung gewonnenes Präparat einen F von 133-135° (k) fest.

Das Ausgangsmaterial - p-Chlorphenol - bekamen wir nach der Methode von Dubois<sup>38, 39)</sup> durch Einwirkung von überschüssigem Sulfurylchlorid auf Phenol und anschliessendem Trennen der Isomeren durch fraktionierte Destillation. Aus 2 kg Phenol und 3,2 kg Sulfurylchlorid, die innerhalb 6 Stunden zugetropft wurden, erhielten wir 624 g von 185-200° und 1900 g von 200-217°. Das höher siedende Chlorphenol wurde durch Ausfrieren und Abschleudern gereinigt. Zu 3 Molen p-Chlorphenol (385,5 g) lässt man unter Rühren 1 Mol  $\text{POCl}_3$  (153,5 g + 30 g Überschuss wegen der Verluste, da HCl etwas wegführt) tropfen und erhitzt dann bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung am Rückfluss. Die Reaktion ist in ungefähr 7 Stunden zu Ende. Nun wird die gesamte Reaktionsmasse mit wässriger Natronlauge bis zur Wasserlöslichkeit gekocht. Dabei geht das Triphosphat in Diphosphat und das Dichlorid in Monophosphat über. Letzteres zersetzt sich in Chlorphenol und Phosphorsäure<sup>40)</sup>. Beim Ansäuern fällt mit Chlorphenol verunreinigtes Di-p-chlorphenylphosphat als Öl aus. Eine Reinigung mit Hilfe von Soda, wie beim Diphenylphosphat ist in diesem Fall nicht möglich, da Chlorphenol damit ebenfalls ein Natriumsalz bildet. Das Chlorphenol wurde daher zum grössten Teil durch Wasserdampfdestillation entfernt, eine Methode, die für grössere Mengen nicht sehr geeignet erscheint. Die Ausbeute an rohem Diphosphat betrug 225 g, das sind 70,5 % der Theorie (die gesamte Reaktion ist dabei über das Triphosphat berechnet.) Beim

Umkristallisieren aus Benzol verbleibt das restliche Phenol in Lösung. Schliesslich wurde noch aus Wasser umkristallisiert. Hierbei fiel das Di-p-chlorphenylphosphat im glänzenden Kristallblättchen an und hatte einen F (k) von 130-131°.

Bei der Darstellung des Diphosphats aus reinem Monochlorid, liessen wir letzteres in 2n NaOH von 70-80° unter Rühren eintropfen. Nach einiger Zeit musste zur völligen Lösung nochmals Wasser nachgegeben werden. Wir erhielten aus 630 g Monochlorid 570 g Diphosphat, d.s. 95,5 % der Theorie. Diese Methode ist deswegen angenehm, weil sich umständliche Reinigungsoperationen erübrigen.

#### 10. Di-p-bromphenylphosphat.



Von den p-Bromphenylphosphorsäureestern wurden bis jetzt erhalten: Tri-p-bromphenylphosphat durch Authenrieth und Mühlingshaus<sup>41)</sup>. Sie setzten Phenylacetat mit  $\text{PBr}_5$  um und gewannen den Ester in geringer Menge mit einem F von 101°. Glutz<sup>33)</sup> erhielt denselben Körper aus Triphenylphosphat und Brom im Einschlussrohr. Zetzsche und Nachmann<sup>37)</sup> bekamen das Di-p-bromphenylphosphat aus Diphenylphosphat und Brom in siedendem Chloroform und fanden für den aus Wasser oder  $\text{CHCl}_3$  umkristallisierten Körper F 199-201. Ausserdem ist das hier weniger interessierende Monophenylphosphat bekannt<sup>37,42)</sup>.

Da wir eine grössere Menge des Stoffs benötigten, griffen wir auf ergiebigere Darstellungsmethoden zurück. Wir setzten Bromphenol mit Phosphoroxychlorid um. Das dazu benötigte p-Bromphenol wurde nach der Methode von Adams und Marvel<sup>43)</sup> hergestellt. Man lässt Brom unter Kühlung und Rühren auf Phenol in Schwefelkohlenstoff einwirken und fraktioniert das Isomergemisch nach Entfernung des Lösungsmittels unter Benutzung einer Kolonne. Wir verwandten dazu eine 3 cm hohe Schicht gläserner Raschigringe. Der Siedepunkt des erhaltenen p-Bromphenols war  $\text{Kp}_{25}$  145-150°. Die Ausbeute war bei einem Ansatz von 500 g Phenol 750 g, das sind 81 % der Theorie.

340 g p-Bromphenol (1 Mol) wurden auf 190° erhitzt und unter

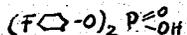
Rühren 1 Mol Phosphoroxychlorid eingetropt. Es entwickelte sich ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 10 Stunden lang am Rückfluss erhitzt und das Reaktionsprodukt dann fraktioniert:

120 g p-Bromphenylphosphorsäuredichlorid Kp<sub>20</sub> 155-170°  
200 g Di-p-bromphenylphosphorsäuremonochlorid Kp<sub>20</sub> 260-280°  
105 g Tri-p-bromphenylphosphat Kp<sub>20</sub> 320-335°

Die einzelnen Fraktionen wurden nicht weiter gereinigt. Zur Darstellung des Diphosphats kann man das Monochlorid oder das Triphosphat verseifen. Beim Kochen des Triphosphats mit wässriger Natronlauge wird Bromphenol abgespalten. Das Diphosphat geht als Natriumsalz in Lösung und wird mittels konz. HCl als helles Öl wieder ausgeschieden. Beim Waschen mit kaltem Wasser erstarrt das Öl zu einer farblosen Kristallmasse. Diese wird aus heissem Wasser umkristallisiert. Das Di-phosphat kristallisiert in glänzenden Kristallblättchen und hat einen F (k) von 162-163,5° C.

Auch aus Di-p-bromphenylphosphorsäuremonochlorid, das bei Zimmertemperatur erstarrt, liess sich das Diphosphat durch Kochen mit wässriger Natronlauge herstellen. F (k) 163,5. Merkwürdigerweise fanden Zetzsche und Nachmann einen viel höheren Schmelzpunkt: 199-201°<sup>37)</sup>.

#### 11. Di-p-fluorphenylphosphat.



Phosphorsäureester des p-Fluorphenols sind bis jetzt nicht bekannt. p-Fluorphenol wurde über das Anisidin nach dem Borfluoridverfahren von Schiemann<sup>44)</sup> gewonnen. Dazu wurde frisch destilliertes Anisidin diazotiert und die Diazoniumlösung unter Kühlung mit Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Der entstandene Brei wurde abgesaugt und der feste Anteil im Vakuumexsiccator getrocknet. Dann erfolgte die pyrogene Zersetzung. Das erhaltene Fluoranisol wurde mit Hilfe von Aluminiumchlorid verseift und Fluorphenol vom Kp<sub>14</sub> 81-84° in guter Ausbeute erhalten.

26 g p-Fluorphenol (2 Mol) wurden mit 19,4 g POCl<sub>3</sub> (1 Mol) 15 Stunden bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung am Rückfluss

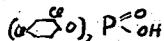
erhitzt und das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert: p-Fluorphenylphosphorsäuredichlorid  $Kp_{15}$  134-145°.

Di-p-fluorphenylphosphorsäuremonochlorid  $Kp_{15}$  180-210°

Tri-p-fluorphenylphosphat  $Kp_{16}$  235-250°.

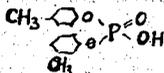
Die Ausbeute an rohem Monochlorid war 18 g. Es wurde erneut destilliert und hatte einen  $Kp_{34}$ : 210-215°. Mit wässriger Natronlauge umgesetzt und wie üblich aufbereitet erhielten wir das Diphosphat. Im Gegensatz zum Chlor- und Bromderivat kommt das Fluorderivat aus Wasser erst beim Ansäuern heraus. Wir erhielten feine, glänzende Kristallblättchen, die nach dem Trocknen im Vakuum einen  $F(k)$  95-96° zeigten. Die Substanz erwies sich bei der C-Bestimmung als sehr schwer verbrennbar und gab zu niedrige Werte. Das Triphosphat erstarrte ebenfalls in der Kälte.

### 12. Di-2,4-dichlorphenylphosphat.



Das 2,4-Dichlorphenol wurde frei von Isomeren nach den Angaben von Kohn und Sussmann<sup>45)</sup> durch Einleiten von verdünntem Chlor in Phenol unter Kühlung dargestellt. Das erhaltene Produkt wurde dann mit der entsprechenden Menge  $\text{POCl}_3$  umgesetzt. Ohne zu Fraktionieren wurde dann sofort mit Natronlauge verseift und das Diphosphat wie üblich isoliert. Es bildete zunächst einen hellen Sirup, der nach einigen Tagen im Eisschrank kristallisierte.

### 13. Dikresylphosphat.



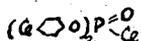
Aus technischem Trikresylphosphat wurde durch Erhitzen mit NaOH Dikresylphosphat als rötlicher Sirup erhalten.

Versuch mit Dichlorresorcin.

Dichlorresorcin wurde nach Reinhard<sup>46)</sup> dargestellt und mit  $\text{POCl}_3$  am Rückfluss erhitzt. Hierbei entstand eine harzartige, durchsichtige, spröde Masse, die sich nicht wie üblich mit Natronlauge verseifen liess.

14. Di-p-chlorphenylphosphorsäuremonochlorid.

Beilst. 6/188



Dieses Chlorid wurde von Authenrieth<sup>20)</sup> aus Di-p-chlorphenylphosphat und  $\text{PCl}_5$  durch Erwärmen erhalten und aus der erstarrten Masse nicht isoliert, sondern sogleich zum Amid umgesetzt. Wir stellten das Präparat durch Umsatz von Chlorphenol mit Phosphoroxychlorid her. Dazu wurden 1280 g rohes p-Chlorphenol (Kp  $202-218^\circ$ ) mit 875 g  $\text{POCl}_3$  19 Stunden am Rückfluss erhitzt und das Reaktionsprodukt der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen:

430 g p-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid Kp<sub>26</sub>  $160-220^\circ$   
1030 g Di-p-chlorphenylphosphorsäuremonochlorid Kp<sub>23</sub>  $220-270^\circ$   
260 g Tri-p-chlorphenylphosphat im Rückstand.

Aus den 430 g Dichlorid wurden durch Erhitzen mit 260 g p-Chlorphenol weitere 327 g Monochlorid und eine grössere Menge Triphosphat erhalten, während der Vorlauf nur noch 35 g betrug.

Das Monochlorid hatte nach wiederholter Fraktionierung einen Kp<sub>15</sub>  $225-226^\circ$ .

Analyse nach Carius: 200,7 mg Sbstz, 257,0 mg  $\text{AgCl}$ .

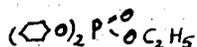
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3\text{P}$  (337,5) gef. Chlor 31,7 %, ber. 31,3 %.

Auch bei tagelangem Stehen bei  $-15^\circ$  erstarrte die ölige, farblose Flüssigkeit zunächst nicht. Nach etwa 3 Wochen erfolgte spontane Kristallisation. Aus Hexan erhielten wir farblose und fast geruchlose Kristalle vom F (k)  $53-54^\circ$ .

Das Triphosphat wurde ebenfalls destilliert (Kp<sub>18</sub>  $292-295$ ) und aus Äther umkristallisiert; F (k)  $112-113^\circ$ .

15. Diphenylphosphorsäureäthylester.

Beilst. 6/179



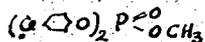
Zur Darstellung solcher gemischten Ester bieten sich folgende Möglichkeiten:

1. Umsatz von Triphenylphosphat mit Natriumalkoholat (Morel<sup>47</sup>).
2. Reaktion von Diphenylphosphorsäuremonochlorid und Natriumalkoholat (Morel<sup>48</sup>).
3. Verwendung von Phosphorsäurealkylesterdichlorid und Natriumphenolat (Morel<sup>49</sup>).
4. Direkte Veresterung von Diphenylphosphorsäure mit Alkohol unter entsprechender Entfernung des Wassers etwa durch  $\text{CaCl}_2$  im Apparat von Thielepape.
5. Der Ansatz von Monochlorid und Alkohol unter Zugabe eines HCl- abspaltenden Mittels wie Pyridin.
6. Reaktion von diphenylphosphorsaurem Natrium mit Alkylhalogenid.

Die Methoden 1 und 4 wurden bei Vorversuchen als nicht ergiebig befunden, bei 6 wurde überhaupt kein Umsatz erzielt. Es wurde daher nach der 2. Methode gearbeitet. Das Monochlorid wurde nach Rapp<sup>34</sup>) durch Erhitzen von 188 g Phenol und 188 g  $\text{POCl}_3$  (1 Mol + 35 g Überschuss s. Ephraim<sup>50</sup>) während 14 Stunden am Rückfluss dargestellt. Beim Fraktionieren erhielten wir neben 125 g Monochlorid vom  $Kp_{25}$   $215^\circ$ , 80 g Dichlorid.

Das Monochlorid wurde mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in Athanol umgesetzt. Unter Kochsalzabscheidung trat Reaktion ein. Es wurde filtriert, der Alkohol abgedampft und im Vakuum fraktioniert. Nach einem kurzen Vorlauf kam der Ester.  
 $Kp_{15}$ :  $205-220^\circ$ .

16. Di-p-chlor<sup>phenyl</sup>phosphorsäuremethylester.



Zur Darstellung dieser Verbindung, die bis jetzt nicht bekannt war, gingen wir ebenfalls vom Monochlorid aus. Beim Umsatz mit Natriummethylat erfolgte Kochsalzausscheidung. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum destilliert, nach Abtrennen eines reichlichen Vorlaufs vom  $Kp_{28}$  240-280 aber nur wenig einer erstarrten Masse erhalten, die einen F von 100-105° hatte. Es wurde daher versucht, das Monochlorid mit Methanol in Pyridin reagieren zu lassen. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser aufgenommen. Dabei fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der aus Methanol umkristallisiert eine Substanz ergab, die bei 250° noch nicht geschmolzen war. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Wir erhitzen nun 13 g Monochlorid mit 1,5 g Methylalkohol in Äther 2 Stunden zum Sieden, dampften den Äther ab und kristallisierten den erstarrten Rückstand 2 Mal aus Petroläther um. Der F (k) war 131-132°. Der Ester ist in den üblichen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform) leicht löslich. Eine schwach saure Reaktion, verursacht wohl durch Spuren des Monochlorids, war noch vorhanden.

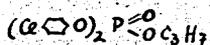
34,34 mg Sbstz., Carius, 30,22 mg AgCl. gef Chlor 21,7 %, ber. 21,3 %.

17,48 mg Sbstz., 5,05 mg H<sub>2</sub>O, 21,70 mg CO<sub>2</sub>

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>P (333) gef. H 3,2 % C 46,3 %

ber. H 3,3 % C 46,8 %

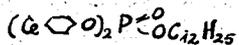
17. Di-p-chlorphenylphosphorsäurepropylester.



Versuche, diesen Ester aus dem Natriumsalz des Di-p-chlorphenylphosphats und Propylbromid in absolutem Alkohol zu erhalten, schlugen fehl. Ansätze von Monochlorid, Natrium und überschüssigem Propylalkohol lieferten ebenfalls keine schönen Ergebnisse. Daraufhin nahmen wir nur die genau berechnete Menge n-Propanol

sowie Monochlorid und Natrium und liessen in Benzol reagieren. 4,6 g Natrium wurden unter Erwärmen und Durchleiten von Wasserstoff mit 11,9 g n-Propanol und 80 ccm Benzol zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen liessen wir 56,8 g Monochlorid in 100 ccm Benzol zutropfen und erhitzen noch 3 Stunden am Rückfluss. Nun wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die Kochsalzlösung im Scheidetrichter abgetrennt. Die benzolische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol zuletzt im Vakuum abgedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte im Eisschrank und wurde 3 Mal aus Petroläther umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. F (k) 113,5-114,5°. Die Substanz reagierte neutral.

18. Di-p-chlorphenylphosphorsäurelaurylester.



Zur Darstellung wurden 4,6 g Natrium mit 50 ccm trockenem Xylol übergossen und eine Lösung von 37 g Laurylalkohol in 100 ccm Xylol bei Zimmertemperatur langsam zugetropft. Es wurde dabei trockener Wasserstoff durchgeleitet. Dann wurde beim Kochpunkt des Xylols so lange am Rückfluss erhitzt, bis sich alles Natrium umgesetzt hatte, was nach etwa 5 Stunden der Fall war. Unter Kühlung mit Eiswasser liessen wir dann 40 g Monochlorid in Xylol zum Natriumlaureat tropfen. Unter Erwärmung trat Reaktion ein. Das feste Laureat ging in Lösung, Kochsalzabscheidung konnte nicht beachtet werden. Es wurde noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt, das Xylol abgedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und zur Entfernung etwa vorhandener Di-p-chlor-phenylphosphorsäure mit Sodalösung geschüttelt. Nun trockneten wir mit Natriumsulfat, verdampften den Äther und vertrieben den Xylolrest im Vakuum. Das zurückbleibende Öl erstarrte bald. Der Ester ist leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Essigester und Pyridin, weniger löslich in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Das aus Petroläther umkristallisierte Produkt hatte einen F von 95-100°.

## 19. Phosphorsulfochlorid.



Wir benötigten zur Darstellung von schwefelhaltigen Substanzen eine grössere Menge Phosphorsulfochlorid. Zu dessen Gewinnung sind eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden. Betrachtet man neuere Arbeiten, die sich des  $PSCl_3$  als Hilfssubstanz bedienen, so wird auch hier noch auf den verschiedensten Wegen vorgegangen. Schon daraus erhellt, dass bis jetzt für das Laboratorium keine ideale Lösung gefunden war. Zuerst wurde es von Serullas<sup>51)</sup> aus Schwefelwasserstoff und Phosphorpentachlorid dargestellt. Ihm folgten Wöhler und Miller<sup>52)</sup>, die weissen Phosphor auf Schwefelmonochlorid einwirken liessen. Beide Methoden wurden auch später noch angewandt, sind jedoch, wie schon die Ausgangsmaterialien zeigen, nicht gerade angenehm in der Durchführung. v. Flemming reinigte das nach Wöhler erhaltene Produkt durch Schütteln mit Wasser<sup>53)</sup>. Pletz<sup>54)</sup> löste  $PCl_5$  in  $CS_2$  und leitete reinen Schwefelwasserstoff ein. Baudrimont liess Phosphorpentachlorid auf Antimontrisulfid einwirken. Hierbei bereitet jedoch die Entfernung des  $SbCl_3$  Schwierigkeiten. Simon<sup>55)</sup> hat sich dieser Darstellungsart ebenfalls bedient.

Andere Autoren benutzten Reaktionen im geschlossenen Rohr. Henry<sup>56)</sup> erhitzte Schwefel und Phosphortrichlorid, die sich bei der Temp. des siedenden  $PCl_3$  nicht miteinander verbinden im Rohr auf "ungefähr"  $130^\circ$  und erhielt eine quantitative Umsetzung. Bei der Nachbearbeitung seiner Versuche erhielten wir trotz späterer Erhöhung der Temperatur, sehr wechselnde Ergebnisse. Teils war vollständiger Umsatz eingetreten, teils wurden die Komponenten unverändert zurückerhalten oder war der Umsatz unvollständig. Durch Zusatz von 1 % trockenem  $Na_2S$ , wie ihn Woodstock und Adler<sup>57)</sup> vorschlugen, und bei Einhaltung einer Temperatur von  $150-160^\circ$  erhielten wir stets quantitative Umsätze.

Thorpe<sup>58)</sup> schmolz  $P_2S_5$  mit  $PCl_5$  ebenfalls im Rohr und auch die Fazi<sup>59)</sup> arbeitete unter denselben Bedingungen mit  $P_2S_5$  und  $CCl_4$ .

Alle diese Arbeitsweisen kranken aber an den Unannehmlichkeiten und Zeitverlusten, die zwangsläufig mit dem Arbeiten im geschlossenen Rohr verbunden sind.

Neuere technische Darstellungen gehen von Ferrophosphor und Schwefelchlorid aus<sup>60)</sup>. Die JG hat nun in letzter Zeit ein Verfahren ausgearbeitet<sup>61)</sup>, bei dem die Dämpfe von  $\text{PCl}_3$  in auf über  $140^\circ$  nicht aber über  $160^\circ$  erhitzten Schwefel geleitet werden. Ich vereinfachte diese Darstellungsart fürs Labor dadurch, dass das  $\text{PCl}_3$  einfach unter Röhren in den erhitzten Schwefel eingetropft wurde. Die Ausbeute entspricht etwa der von der JG mit  $\text{PCl}_3$ -Dampf erhaltenen. Nach 6-stündiger Reaktionszeit erhielt die JG aus 250 g Schwefel und 500 g  $\text{PCl}_3$  205 g  $\text{PSCl}_3$  vom Kp  $118-122^\circ$ . Wir erhitzen 400 g Schwefel in einem 3-Halskolben auf verschiedene Temperaturen und liessen dann jeweils 250 ccm  $\text{PCl}_3$  eintropfen. Die Tropfzeit wurde ebenfalls variiert. Der Schwefel wurde stark gerührt, wobei uns ein KPG-Rührer gute Dienste leistete. Das Gemisch  $\text{PCl}_3$ - $\text{PSCl}_3$  destillierte sofort bei einer Temperatur von  $80-115^\circ$  ab. Es wurde nachher fraktioniert und das zurückerhaltene  $\text{PCl}_3$  wieder verwandt. Apparatur siehe Abb. 3.

Versuchsergebnisse:

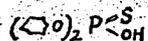
Nr.	Dauer des Eintropfens Std.	Schwefel- temp. ° C	Ausbeute g	= % der Th. auf $\text{PCl}_3$ ber.
1	7	190-200	160	52
2	3	190-200	85	27,2
3	4	190-210	95	30,4
4	4	160-170	50	16,2
5	4	240-250	85	27,2
6	4 (dabei wurde 4 Mal die gesamte Menge eingetropft).	200-210	65	21,1

Die Versuchsreihe zeigt, dass die von der JG angewandte Temperatur von  $140-160^\circ$  nicht ausreicht, wenn das  $\text{PCl}_3$  eingetropft wird. Die JG gibt an, dass die von ihnen gewählte Temperatur auch deshalb besonders günstig sei, weil der Schwefel oberhalb  $160^\circ$  zu dickflüssig werde. Bei meinen Versuchen hat sich jedoch gezeigt, dass die Viskosität der Schwefelschmelze bis  $250^\circ$  für einen Glasrührer keinerlei Schwierigkeiten macht. Wir fanden, soweit sich das aus unserer kleinen Reihe sagen lässt, eine optimale Temperatur von  $190-210^\circ$ . Höhere Temperaturen kürzen die Verweilzeit des Phosphortrichlorids offensichtlich zu sehr ab. Für Laboratoriums-

zwecke dürfte die vorstehende Darstellungsart die bequemste sein.

### 20. Diphenylthiophosphat.

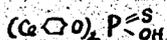
Beilst. 6/181 (96)



Nach Authenrieth und Hildebrand<sup>62)</sup> wurden 3 Mole Phenol (57 g) in 120 ccm 20 % NaOH gelöst und 1 Mol  $\text{PSCl}_3$  (33 g) zugegeben. Dann wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, die ölige Schicht in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte in der Kälte und wurde aus Alkohol umkristallisiert. F (k)  $53^\circ$ . Die Ausbeute war 40 g. S-Best nach Carius: 37,90 mg Sbstz, 26,72 mg  $\text{BaSO}_4$ , gef S 9,7 %, ber. 9,8 %.

1 Mol des Thiophosphats wurde mit 1 Mol NaOH (alkoholisch, mit wässriger Natronlauge ist das Triphosphat nach Authenrieth<sup>62)</sup> Seite 1100 nicht verseifbar), 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, die Lösung zur Trockene gedampft, der Rückstand in Soda gelöst und das Phenol mittels Äther entfernt. Die wässrige Schicht wurde angesäuert und wieder mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht hinterliess nach dem Trocknen und Eindampfen ein gelbliches Öl, das im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar war: Diphenylthiophosphat.

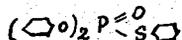
### 21. Di-p-chlorphenylthiophosphat.



Der neutrale Ester wurde ganz analog dem Triphenylthiophosphat nach Authenrieth und Hildebrand<sup>62)</sup> aber nicht kristallisiert gewonnen und anschliessend mit Äthylalkoholischer NaOH verseift. Dabei wurde ein kunkles Öl erhalten. 64,53 mg Sbstz, 101,31 mg  $\text{CO}_2$ , gef C 43,8 %, ber C 43,0 %. Strecker u. Grossmann<sup>65)</sup> bezweifeln, dass nach dieser Methode das Tri-p-chlorphenylthiophosphat erhalten wurde. Allerdings hat

Authenrieth das analoge Triphenylthiophosphat mit richtigen Konstanten ebenso erhalten.

## 22. Diphenylphosphorsäurethiophenylester.



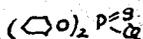
Zur Darstellung dieses Esters gaben wir berechnete Mengen Diphenylphosphorsäuremonochlorid und Thiophenol zusammen. Es erfolgte zunächst keine Reaktion. Diese begann jedoch sofort nach Zugabe von Pyridin. Nun wurde noch 6 Stunden erhitzt und dann das entstandene Pyridinchlorhydrat mittels Wasser herausgelöst. Hierauf wuschen wir mit verdünnter Salzsäure (Pyridin), dann mit Sodälösung, schliesslich mit reinem Wasser und trockneten mit Natriumsulfat. Bei der Destillation im  $\text{CO}_2$ -Strom ergaben sich folgende Fraktionen:

1. Vorlauf Kp<sub>15</sub> 60-64° (etwa 10 Tropfen)
2. Vorlauf Kp<sub>30</sub> 245-275°
3. Hauptlauf Kp<sub>23</sub> 275-282°

Beim Rektifizieren wurde der Ester als farbloses Öl vom Kp<sub>28</sub> 288-290° erhalten. Der Ester war noch nicht bekannt, wohl aber sein Isomeres, das Triphenylthiophosphat.

## 23. Diphenylthiophosphorsäuremonochlorid.

Beilst. 6/181 (96).

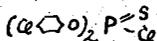


Als Ausgangsmaterial zu diesem Produkt diente Phosphorigsäurediphenylestermonochlorid. Dieses wurde nach der Arbeitsweise von Noack<sup>63)</sup> sowie Anschütz und Emery<sup>64)</sup> aus Phenol und Phosphortrichlorid erhalten. Bei der Vakuumdestillation des Reaktionsprodukts im  $\text{CO}_2$ -Strom kam das Chlorid beim Kp<sub>11</sub> 172°. Nun erhitzte man nach dem Vorgang von Anschütz und Emery<sup>18)</sup> bzw. Strecker und Grossmann<sup>65)</sup> das Chlorid mit der berechneten Menge Schwefelblumen kurze Zeit auf 190-200°, indem man gleichzeitig  $\text{CO}_2$  durchleitete. Das Reaktionsprodukt, eine braungefärbte Masse,

wurde im Vakuum fraktioniert. Das dabei erhaltene Produkt vom  $Kp_{11}$  193-194° war durch Schwefel noch etwas verunreinigt und daher gelb gefärbt. Es wurde durch Umrystallisieren aus Hexan rein erhalten.

24. Di-p-chlorphenylthiophosphorsäuremonochlorid.

Beilst. 6/188 (107)



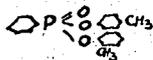
Zunächst wurde ein Versuch gemacht, dieses Chlorid aus Natrium-p-chlorphenolat und Phosphorsulfochlorid in Xylol darzustellen. Hierbei erhielten wir jedoch aus 50 g  $\text{PSCl}_3$  und 84 g Phenolat nur 5 g des gesuchten Thiochlorids. Wir stellten es daher analog dem Präparat 23 her. Zunächst erhitzen wir 2 Mol (238 g) p-Chlorphenol vom  $Kp$  210-217 mit 1,5 Mol  $\text{PCl}_3$  (206 g) unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  1 1/2 Stunden am Rückfluss. Dann wurde sofort fraktioniert:

130 g Vorlauf und Dichlorid	$Kp_{12}$	0-207°
135 g Monochlorid	$Kp_{10}$	207-235°
40 g Triphosphit	$Kp_{10}$	270°

Vorversuche, bei denen nach Angaben von Strecker und Grossmann<sup>65)</sup> ein grosser Überschuss an  $\text{PCl}_3$  verwandt worden war (1 Mol Chlorphenol + 3 bzw. 2 Mole  $\text{PCl}_3$ ) gaben nur ganz geringe Mengen Monochlorid.

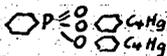
115 g Monochlorid wurden dann mit 11,5 g Schwefel auf 250° erhitzt<sup>65)</sup>. Dabei trat die gewünschte Reaktion unter Erwärmung und Braunfärbung ein. Das erhaltene Öl wurde im Vakuum fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf kam die Hauptmenge (120 g) beim  $Kp_{12}$  230-260°. Nach einigen Tagen erstarrte das Chlorid spontan, wurde abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen.

### 25. Phenylphosphinsäuredikresylester.



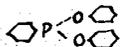
Dieser Ester wurde analog dem Phenylester hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente neben Phosphenylchlorid ein Gemisch der drei isomeren Kresole im Verhältnis 1:1:1. Beim Zusammengeben der Komponenten erfolgte eine heftige Reaktion und starke Salzsäureentwicklung. Es wurde noch 2 Stunden lang gerührt und dann destilliert. Nach einem kurzen Vorlauf kam der Ester bei  $Kp_{26}$  255-278° wobei die Hauptmenge zwischen 270 und 272° überging. Aus 55 g Phosphenylchlorid und 100 g Kresol wurden 55 g Ester erhalten, das sind 53 % der Theorie. Der Ester erstarrte auch beim Abkühlen auf 0° nicht. Der Siedepunkt bei normalem Druck war  $Kp_{760}$ : 390-400°.

### 26. Phenylphosphinsäuredi-p-butylphenylester.



Diese Verbindung wurde durch Zugabe von 17 g Butylphenol zu 6,7 g Phosphenylchlorid nach dessen Chlorierung gewonnen. Das Butylphenol war aus p-Butylbenzolsulfonsäure durch Alkalischmelze dargestellt worden. Zur Beendigung der Reaktion wurde 4 Stunden lang gerührt und dann im Vakuum fraktioniert. Nach einem kurzen Vorlauf kam die Hauptmenge zwischen 260-318° bei 20 mm Hg, davon der grösste Anteil bei 305-318°. Die Ausbeute war 12 g = 76 % der Theorie. Der Ester, eine ölige Flüssigkeit, ist wesentlich dünnflüssiger, als Präparat 25, was sich besonders in der Kälte bemerkbar macht.

### 27. Phenylphosphinigsäurediphenylester.



Diese bis jetzt noch nicht beschriebene Substanz lässt sich sehr leicht durch Erhitzen von Phosphenylchlorid und Phenol gewinnen. Man erwärmt 50 g Phosphenylchlorid mit 88 g Phenol 3 Stunden im Sandbad, wobei die Temperatur zwischen 150 und 170° gehalten wird. Dann wird destilliert. Zuerst kommt der Vorlauf und das überschüssige Phenol, dann bei  $Kp_{13}$  217-228° der gesuchte Ester. Nach dem Rektifizieren siedete er beim  $Kp_{15}$  225-228°. Die Ausbeute betrug 70 g = 85,5 % der Theorie. Nach einigen Tagen erstarrte der Ester zu einer farblosen Kristallmasse. 234,85 mg Substanz ergaben 90,85 mg  $Mg_2P_2O_7$  (Carius) berechnet P: 10,87 %, gef. P: 10,8 %.

### 3. Verbesserung der Ollöslichkeit von Zusatzstoffen.

Eine ungenügende Löslichkeit in Mineralöl wurde zuerst beim Diphenylphosphat festgestellt. Es wurde daher versucht, diese durch Auswahl eines geeigneten Lösungsvermittlers zu erhöhen. Der Lösungsvermittler musste natürlich so beschaffen sein, dass die Eigenschaften des Schmiermittels nicht verschlechtert wurden, was besonders an das thermische Verhalten wieder hohe Ansprüche stellte.

Es lag die Aufgabe vor, die Lösung eines polaren Körpers, des Diphenylphosphats mit einem weitgehend unpolaren Stoffgemisch, dem Mineralöl, zu vermitteln. Nach einigen Versuchen griffen wir auf den Laurylalkohol zurück. Laurylalkohol hat einen verhältnismässig hohen Siedepunkt, er ist in Öl löslich und löst andererseits Diphenylphosphat leicht. Dieses günstige Verhalten nach zwei Seiten ist auf den Molekülbau zurückzuführen. Einmal enthält der Laurylalkohol die polare Hydroxylgruppe, zum andern aber den lipophilen Dodecylteil. Besonders günstig für einige praktische Versuche war, dass eine Lösung von 1 Teil Diphenylphosphat und

einem Teil Laurylalkohol nach dem Erhitzen auf 120° zum Vertreiben des Kristallwassers des Diphenylphosphats eine homogene Flüssigkeit bildete. Diese vereinfachte dann das Einbringen des Zusatzes wesentlich.

Im Folgenden ist ein Auszug aus verschiedenen Lösungsversuchen gegeben:

Öl	Zusatz (Diphenyl- phosphat)	Lösungsvermittler (techn. Lauryl- alkohol der D. Hydrierwerke)	erhitzt auf C	gestanden bei C	Befund
Shell AB 11	0,6 %	--	150	20	trüb
"	0,6 %	--	150	-15	stark getrübt
"	0,6 %	1,0 %	150	20	fast klar
"	0,6 %	1,0 %	150	-15	leicht getrübt
"	0,6 %	2,0 %	150	20	klar
"	0,6 %	2,0 %	150	-15	fast klar
Essolub 40	0,3 %	--	120	20	leicht getrübt
"	0,2 %	--	120	20	klar
"	0,6 %	0,5	120	20	klar
"	1,0 %	1,2	120	20	klar
Rotring	0,3 %	--	120	20	klar
"	0,5 %	--	120	20	leicht getrübt
"	1,0 %	--	120	20	stark getrübt
"	1,0 %	0,7	120	20	klar
"	1,2 %	1,5	120	20	klar

Auch beim Präparat 891 JG hatte der Laurylalkohol eine ähnliche Wirkung. Später handelte es sich jedoch darum, die Präparate ohne Erhitzen in das Öl einzurühren. Hierzu hatte Herr Dr. Brockstedt beim 1586/80 JG schon festgestellt, dass es sich bei einem Mischungsverhältnis von 1586/80: Benzol.: Spiritus wie 2:1:1 kalt einrühren liess. Nach unseren Versuchen flockt das Präparat auch bei -18°, bei welcher Temperatur es 3 Tage gehalten wurde, nicht aus.

Um auch den Phenylphosphinsäurediphenylester auf diese ange-

nehme Weise dem Öl einzuverleiben, haben wir zahlreiche Lösungsmittel durchprobiert. Die Versuche mit Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Äthanol, Butanol, Methyläthylketon und anderen verliefen ergebnislos und erst die Kombination Ester: Benzol: Äthanol wie 4:3:3 brachte den Erfolg. Diese Mischung, die ein dünnflüssiges Öl darstellt, lässt sich kalt in Rotring einrühren, ohne dass bei  $-15^{\circ}$  wieder etwas ausfallen würde.

Späterhin wurde nun versucht, die Anwendung von Lösungsvermittlern und Lösungsmitteln dadurch zu umgehen, dass entsprechend lipophilmachende Gruppen ins Molekül eingebaut wurden. Das ist auch bei den beiden in Angriff genommenen Präparaten vollauf gelungen. Durch Umsatz von Phosphenyltetrachlorid mit p-Butylphenol bzw. einem Gemisch der 3 isomeren Kresole wurden der Phenylphosphinsäuredi-p-butylphenylester und der Phenylphosphinsäuredikresylester hergestellt. Beides sind klare Flüssigkeiten, die sich bei Zimmertemperatur in einer Konzentration von 1,5 % dem Öl beimischen lassen. Höhere Konzentrationen wurden nicht herzustellen versucht.

Auch beim Di-p-chlorphenylphosphat wurde dasselbe Verfahren angewandt. Es wurden Abkömmlinge mit einer Methyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- und Laurylgruppe am Kern dargestellt. Als vorläufiges Ergebnis sei hier nur festgehalten, dass das Di-(2-chlor 4 butyl-phenyl) phosphat sich mit Ligroin 1:1 mischen lässt, während sich das Di-p-chlorphenylphosphat nur zu 0,07 % in demselben Lösungsmittel löst. Diese Versuche werden z.Zt. noch von Herrn Fischer im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt und vervollständigt.

Es hat sich somit gezeigt, dass Lösungsvermittler wohl für Anfangsversuche zweckmässig waren, die endgültig angewandten Präparate aber schon im Interesse eines etwaigen langen Lagerens durch Einführen von lipophilen Gruppen öllöslich gemacht werden sollten.

#### 4. Untersuchung der legierten Öle.

Durch Einsatz der verschiedensten Prüfmethode wurde eine sorgfältige Erprobung der Schmiermittel gewährleistet. Ohne Ölprüfmaschine kann man bei der Prüfung so vieler Präparate nicht auskommen, da motorische Versuche jeweils einen grossen Aufwand an Zeit und Material erfordern, um dann doch nicht diese scharfe Differenzierung zu geben. Dabei hat sich erwiesen, dass die mit einer Verschleissprüfmaschine der Bauart Siebel-Kehl erhaltenen Ergebnisse sehr schön mit denen übereinstimmen, die auf dem Lagerprüfstand und im motorischen Versuch gewonnen wurden. Folgende Versuchseinrichtungen wurden benutzt:

- a) Verschleissprüfmaschine Bauart "Siebel-Kehl"
- b) Lagerprüfstand
- c) Fahrversuche mit einem 21 BMW-Wagen
- d) Versuche mit Flugzeugmotoren
- e) Prüfung auf dem Vierkugelapparat
- f) Ringsteckversuche und andere Schmiermittelteste

#### a) Prüfung mit der Verschleissprüfmaschine der Bauart Siebel-Kehl durchgef. von Herrn Dr. Brockstedt an der Staatl. Materialprüfungsanstalt der T.H. Stuttgart.

Diese Maschine arbeitet mit rein gleitender Reibung. Das Schema der Prüfanordnung, die ausführlicher in meiner Diplomarbeit beschrieben ist, geht aus Abb. 15 hervor. Dort sind auch die Abmessungen der Probekörper angegeben. Diese befinden sich in einem Schmiermittelbad, dessen Temperatur konstant auf  $120^{\circ}$  C gehalten wird, und laufen mit ihren Stirnflächen gegeneinander. Um hohe Flächenpressungen zu erreichen, ist die untere, ruhende Probe segmentförmig ausgespart. Die gesamte Berührungsfläche beträgt  $33 \text{ mm}^2$ . Während bei diesen Versuchen die unteren, ruhenden Proben aus Stahl St 60.11 normalgeglüht gefertigt sind, bestehen die oberen aus der Kolbenlegierung EC 124, bzw. Bleibronze oder Silber. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von  $v = 1 \text{ m/sek}$  wurde der Laufweg je Versuch und Belastungsstufe zu 2,0 km gewählt, was einer Dauer von ca 1/2 Stunde entspricht. Das Drehmoment wurde laufend aufgezeichnet und daraus der Reibungsbeiwert errechnet. Vor Beginn

jeder Versuchsreihe wurden die Oberflächen sorgfältig geläppt und liefen dann zunächst mit einer Flächenpressung von  $120 \text{ kg/cm}^2$ . Darauf erfolgte Ausbau, Reinigung und Ermittlung des Abriebs- dann Wiedereinbau mit frischem Öl. In Abständen von je 2,0 km Laufweg wurde dann ohne Ausbau der Proben bis zum Fressen der Gleitflächen (Steilanstieg des Reibungsbeiwerts) aufbelastet. Ein Gesamtbild der Maschine gibt Abb 16, die Wirkung des Zusatzes von Phosphenylchlorid zeigen die Abbildungen 23-25.

Ergebnisse:

Die nachstehenden Versuche wurden alle mit dem Stoffpaar Stahl EC 124 durchgeführt. Bei Präparaten, bei denen durch eine Versuchsreihe die optimale Konzentration ermittelt wurde, befindet sich hinter dem Prozentgehalt ein o. Als Öl wurde durchweg Rotring benutzt.

Nr.	Zusatz	Konz.	Höchste ertragene Belastung	Reibungsbeiwert Anf.	Reibungsbeiwert Ende	Bem.
	<del>Reines Öl (Rotring)</del>		150	<del>0,08</del>		
	Dibutylphosphit	1,0	450	nieder		
7	Diphenylphosphat	1,0 o	750-1000	<0,01	<0,01	+1% Laurylalkohol
1	Phenylphosphinsäure-diphenylester	1,2 o	600-1000	0,02		
4	Phenylphosphinsäure-monophenylester	1,0	450	nieder		
2	Phosphenylchlorid	0,1 o	850	0,01	0,01	
36	Phosphenylige Säure	0,3-0,4 o	750	0,01	0,01	
38	#891' I.G. Farben	0,8 o	750	0,01	0,01-0,02	
	#1534' I.G. Farben	1,0 o	450	0,04	0,08	
9	Di-p-chlorphenylphosphat	1,0 o	>1400	<0,01	<0,01	
9	" 1 Std. auf 200° erhitzt	1,0	>1400	<0,01	0,02	
15	Diphenyläthylphosphat	1,5	550	0,025	0,025	
49	Triäresylphosphat + Ölsäure	1,5) 1,0)	450	0,02	0,02	
50	Tri-p-chlorphenylphosphat	1,0	150	0,08		

12	Di-2,4-dichlorphenylphosphat	1,0	500	0,02	0,08	
32	Diphenylchlorphosphat	0,4-0,5 g	950	0,01	0,01	
6	Isopropylbenzoldichlorphosphin	0,5	750	0,01	0,02	
13	Dikresylphosphat	1,0	350	0,015	0,05	
43	Triphenylthiophosphat	1,0	150	0,08		
22	Diphenylthiophenylphosphat	1,0	180	0,06	0,08	
16	Di-p-chlorphenylphosphorsäuremethylester	1,0	1400	0,02	0,02	mit Chlorid verunreinigt!
	" " "	0,5	850	0,01	0,01	
10	Di-p-bromphenylphosphat	1,0	1100	0,01	0,02	
21	Di-p-chlorphenylthiophosphat	1,0	1050	<0,02	<0,02	
20	Diphenylthiophosphat	1,0	800	<0,02	<0,02	
8	Di-p-nitrophenylphosphat	1,0	550	0,02	0,08	
17	Di-p-chlorphenylphosphorsäurepropylester	1,0	1400	0,02	0,02	verunreinigt!
	" " "	1,0	150	0,08	0,08	gereinigt!
18	Di-p-chlorphenylphosphorsäurelaurylester	1,0	150	0,04	0,08	
11	Di-p-fluorphenylphosphat	1,0	1400	0,01	0,01	
14	Di-p-chlorphenylphosphorsäuremonochlorid	1,0	950	<0,01	<0,01	
	dsgl. 1 Stk auf 300° erhitzt	1,0	150	0,08		
	dsgl.	0,5	650	0,01	0,01	
3	Phenylphosphinsäuredi-p-chlorphenylester	1,0	500	0,04	0,06	
5	Phenylphosphinsäuremono-p-chlorphenylestermonochlorid	1,0	650	<0,02	<0,02	verharzt

23	Diphenylphosphorsäure-sulfochlorid	1,0	300	0,03	0,04
24	Di-p-chlorphenylphosphorsäuresulfochlorid	1,0	550	0,04	0,07
	Phenylphosphinsäuredi-phenylester chloriert	1,0	450	0,04	0,07
42	Schwefel	0,008	450	<u>0,10</u>	0,14
41	Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin	1,0	150	0,08	
40	Monoäthylanilin-N-oxychlorphosphin	1,0	200	0,04	0,08
25	Phenylphosphinsäuredi-kresylester	1,5	850	0,02	0,08
26	Phenylphosphinsäuredi-p-butylphenylester	1,5	750	0,04	0,09
27	Phenylphosphinigsäuredi-phenylester	1,0	900	0,04	0,04
	Essolub 20 rein	--	120	0,13	
	Essolub 40 rein	--	120	0,10	

x Es wurden auch höhere Konzentrationen untersucht. Diese zeigten jedoch ein wesentlich schlechteres Verhalten. Versuche mit geringeren Konzentrationen sind eingeleitet.

Ohne Wirkung waren:

- ~~Diphenylphosphinsäure; deren Lösungsverhalten zu schlecht ist.~~
- Oxyphosphazobenzolanilid (0,5 %).
- mit Diphenylphosphat in Xylol präparierte Laufringe.
- 3 % Salizylsäuremethylester (käuflich von Schuchardt, Görlitz), der von Evans und Elliot<sup>141)</sup> angegeben wurde.
- 2 % Benzolsulfochlorid, das sich die Gulf Oil Co patentieren liess<sup>142)</sup>. Das Präparat wurde nach Gattermann aus Benzolsulfonsäure dargestellt<sup>143)</sup>.
- Naphtalintetrachlorid, patentiert von Evans<sup>144)</sup>, dargestellt aus Naphtalin nach Schwarzer<sup>145)</sup>.
- Chloriertes Diphenylsulfid in 1 %iger Lösung, angegeben von der General Electric Co<sup>146)</sup>, dargestellt aus Diphenylsulfid<sup>146)</sup>.
- Monochlorthianthren, dargestellt nach Fries und Vogt<sup>147)</sup>.
- Diphenylsulfid, dargestellt nach Hartmann, Smith und Dickey<sup>148)</sup>.

b) Lagerprüfstandsversuche im Maschinenlaboratorium der T.H. Stuttgart, Forschungsinst. f. Wärmekraftmaschinen. (Herr Prof. Wewerka).

Dieser Prüfstand zeigt wesentlich grössere Dimensionen, als die Siebel-Kehl-Maschine und gibt die Überleitung zur Praxis. Eine Abbildung der Maschine befindet sich in dem Bericht von Wewerka<sup>138)</sup>, ein Schema der Prüfanordnung gibt Vath<sup>139)</sup>. Die Maschine kann bis zu 10 Tonnen belastet werden, so dass man Pressungen bis 1000 kg/cm<sup>2</sup> erhält. Die Lagerbelastung erfolgt hydraulisch durch 2 Ölkolben. Der Lagerdurchmesser beträgt 45 mm, die Länge 20 mm. Bei 3000 Umdrehungen des Antriebsmotors ergibt sich eine Gleitgeschwindigkeit von 7 m/sek. Die Prüfvelle besteht aus nitriertem Stahl und ist geschliffen und geläpft. Das Durchmesserspiel des Lagers beträgt 0,09 mm. (s. Abb. 17) Die Lagerschalenwerkstoffe können jeweils gewechselt werden. Bei Erreichung der Grenzleistung tritt eine starke Erhöhung der Lagertemperatur ein und die Prüfmaschine wird über die Sicherung des Antriebsmotors abgestellt.

Wie Wewerka und Mitarbeiter gefunden haben, steigt die spez. Tragfähigkeit mit dem Schmieröldruck parabolisch, und zwar in einem weiten Bereich mit  $\sqrt{p}$ . Infolgedessen ergibt sich bei Aufzeichnung auf doppeltlogarithmiertem Papier eine geradlinige Kurve. Diese ermöglicht eine Überprüfung der Genauigkeit der Versuche (Abb 18) und ist daher auch bei den Versuchen mit unseren Präparaten angewandt worden. Bei der Prüfung ergaben sich nachstehende Ergebnisse. Die Tabelle enthält die spez. Tragfähigkeit verschiedener Lagerwerkstoffe bei einem Schmieröldruck von  $p = 1$  atü und den oben genannten Versuchsbedingungen.

Schmieröl

B C 8  
4,5° Engler/50° C

	Bleibronze	Silber	Sonder- messing	Leichtmetall Mahl 124
	kg/cm <sup>2</sup>	kg	kg	kg
rein	270	390	300	600
0,05 % Phosphenylchlorid	490	500	28	140-53
0,3 % Phosphenylige Säure	450	65	740	90
0,6 % 891 <del>86</del> I G. Fr. ber	410	52	1200	210
1,2 % Phenylphosphinsäu- rediphenylester	780	198	470	21
			1000	230
				760
				27

Die Zahlen lassen erkennen, dass weitgehende qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Siebel-Kehl-Maschine vorhanden ist. Abb 18 zeigt die Abhängigkeit der Belastung vom Öl-Druck, Abb 19 die Auswirkung der Zusätze auf die Lagertemperatur. Die Endtemperatur bei Erreichung der Grenzlast (kritische Lagertemperatur) ist bei den verschiedenen Zusätzen gleich hoch, die Wirkung auf die Tragfähigkeit ist jedoch bei den verschiedenen Lagerwerkstoffen deutlich unterschieden.

### c) Fahrversuche mit einem 2 l BMW - Kraftwagen

Durchgeführt von Herrn Prof. Clocker, Institut für Metallphysik, am Kaiser-Wilhelm - Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Bei Erhitzungsversuchen an legierten Ölen hatte sich z.T. ein erhebliches Nachlassen der Wirksamkeit feststellen lassen. Dauerversuche auf der Siebel-Kehl-Verschleissprüfmaschine bei 120° C und auf dem Lagerprüfstand hatten nur einen geringen Abfall gegeben. Zur Klärung der Verhältnisse, die bei der praktischen Verwendung im Motor von grosser Bedeutung sind, wurden daher Fahrversuche mit einem 2 l BMW-Kraftwagen durchgeführt. Öl wurde jeweils vor Antritt und nach bestimmten Abschnitten der Fahrt entnommen und auf der Siebel-Kehl-Maschine geprüft. Dabei nimmt die Wirksamkeit am Anfang ziemlich rasch ab und geht später in einen allmählichen Abfall über. (Abb. 6 u. 7) Die angegebenen Fahrstrecken wurden dabei ohne Frischölzugabe zurückgelegt. Eine Ergänzung des Zusatzes (Abb. 7 u. 8) stellte die anfängliche Wirksamkeit wieder her, die dann erneut nachliess.

Für die Beurteilung der Schmiermittel war dabei neben dem Reibungsbeiwert im wesentlichen die ertragene Flächenpressung massgebend: das ist die Pressung, bei der noch kein Fressen der Gleitflächen auftritt. Absinkende Werte in der Flächenpressung u. ansteigende Reibungsbeiwerte weisen auf ein Nachlassen der Wirksamkeit der Zusätze hin. Man muss jedoch beachten, dass der Reibungsbeiwert bei manchen Zusätzen auch bei kleinen ertragenen Pressungen sich bis zum Presspunkt kaum ändert. (Diphenylphosphat)

Ob das Absinken der Wirksamkeit auf einer Reaktion des Zusatzes mit dem Schmieröl oder den zu schmierenden Metallteilen beruht, ist noch nicht völlig klar. (s. Einleitg.) Rein thermische Zer-

setzung, die nur in der Nähe der Verbrennungszone in stärkerem Masse in Frage kommt, dürfte nicht ausschlaggebend sein, da die besten Zusätze etwa die thermische Beständigkeit des Schmieröles selbst erreichen.

Versuche mit einem stehenden Einzylinder MSU-Motor 201, die im Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen, Stuttgart, (Prof. Kamm) durchgeführt wurden, ergaben ein analoges Bild (Abb. 9).

#### d) Versuche mit Flugmotoren.

Durchgeführt von der Fa. Daimler-Benz.

Beim Flugmotor sind die Verhältnisse insofern günstiger gegenüber dem Kraftwagenmotor, als von Zeit zu Zeit immer wieder Frischöl nachgefüllt werden muss und die absinkenden Werte der Flächenpressung daher einen konstanten Mittelwert nicht unterschreiten. Beim Kraftwagenmotor wird ja das Öl bekanntlich nur in sehr grossen Abständen gewechselt. Die Ergebnisse der Versuche mit den verschiedenen Zusätzen sind in den Abb. 10-14 dargestellt. Bei keinem der drei untersuchten Zusätze bleibt die anfängliche Wirksamkeit voll erhalten.

Beim Diphenylphosphat (Abb. 15) ist nach etwa 5 Stunden im Vollmotor ein Abfall auf  $p \approx 350 \text{ kg/cm}^2$  eingetreten, ein Wert, der auch beim weiteren Betrieb nicht mehr absinkt. Die ertragene Pressung für Rotringöl ohne Zusatz beträgt unter diesen Umständen bei wesentlich höherem Reibungsbeiwert ungefähr  $150 \text{ kg/cm}^2$ .

Der Phenylphosphinsäurediphenylester gibt schon nach 3 Stunden einen mittleren Pressungswert von  $325 \text{ kg/cm}^2$  (Abb. 11, 12). Im Gegensatz zum Diphenylphosphat, bei dem der Reibungsbeiwert 0,025 bleibt, steigt er hier mit dem Abfall der ertragenen Pressung an und beträgt im ungünstigsten Fall 0,07.

Die Wirkungsabnahme im Einzylindermotor (Abb. 11, 13, 14) geht wesentlich langsamer vor sich als beim Vollmotor, was vermutlich auf die höhere thermische Beanspruchung im Letzteren zurückzuführen ist.

Beim Zusatz 891 trat nach dem anfänglichen Abfall der Wirksamkeit wieder ein geringer Anstieg ein. Es ergab sich dann eine

mittlere ertragene Flächenpressung von  $500 \text{ kg/cm}^2$  und ein Reibungsbeiwert von 0,025. Der erneute Anstieg erfolgte nach der ersten Zugabe einer grösseren Menge Frischöl.

Serienversuche mit IG 891 zeigten dann die Wirkung dieser Präparate beim Einlauf. Das immer wieder aufgetretene Fressen von Lagern, das einen grossen Zeitaufwand erforderte, unterblieb.

#### e) Prüfung auf dem Vierkugelapparat von Boerlage

Durchgef. von Herrn Obering. Glaubitz an der Staatl. Materialprüfungsanstalt der T.H. Stuttgart.

Die Versuche mit geschwefelten Ölen (auch Getriebeölen) zeigten entgegen solchen auf dem VKA von Boerlage und in hochbelasteten Getrieben keine oder nur eine mässige Verbesserung bei der Prüfung auf der Siebel-Kehl-Maschine. Um Vergleichsmöglichkeiten und weitere Prüfungsmöglichkeiten zu erhalten, insbesondere aber um die Anwendungsmöglichkeiten unserer Präparate für Getriebeöle kennen zu lernen, wurden auf Veranlassung von Herrn Dr. H.C. Brockstedt Versuche auf dem VKA durchgeführt.

Der Vierkugelapparat wurde von Boerlage<sup>135)</sup> im Jahre 1933 bei der Bataafschen Petroleum Maatschappij in Delft zur Prüfung von Höchstdruckschmiermitteln entwickelt. Sein besonderer Vorzug ist die Verwendung von Stahlkugeln als Probekörper, die billig und in sonst nicht erreichter Gleichmässigkeit erhalten werden können. Im Lauf der Jahre hat sich herausgestellt, dass die mit dieser Versuchsanordnung erhaltenen Werte besonders gut mit den Verhältnissen übereinstimmen, wie sie in Getrieben und an anderen Zahnradschmierstellen auftreten. (s.a. Seemann<sup>136)</sup>).

Der Apparat wurde 1941 von der Rhenania-Ossag<sup>136)</sup> und später von der DVL<sup>137)</sup> überprüft und erneut erprobt. Als Reibungselement dienen 4 pyramidenartig angeordnete Stahlkugeln (Abb. 4), von denen 3 mittels eines Flemmrings und einer Überwurfmutter im Versuchstopf festgehalten werden. In diesen Topf kommt auch das zu prüfende Schmiermittel. Die 4. Kugel wird in einem Futter festgeklemmt, welches über eine Spindel mit der Welle des antreibenden Elektromotors fest verbunden ist (Abb. 5). Das den Motor tragende Gehäuse kann mittels einer Hebelanordnung von

unten her belastet werden und gibt die Belastung schliesslich auf die Schmierstellen weiter. Das auftretende Reibungsmoment wird mit Hilfe einer Indikatorfeder gemessen.

Bei den Versuchen in der Materialprüfungsanstalt wurden Stahlkugeln bzw. gebonderte (phosphatierte) Stahlkugeln verwandt. Die Verwendung von gebonderten Kugeln erfolgte nach Vorversuchen der Daimler-Benz A.G. (Dipl.-Ing. Bokemüller und Dr. Seemann). Die Kugeln laufen jeweils eine Minute bei einer bestimmten Belastung. Dann werden sie ausgebaut, gereinigt und die Verschleisskalotten ausgemessen. Man misst in der Lauf- und der dazu senkrechten Richtung und trägt den gemittelten Wert der unteren 3 Kugeln gegen die Belastung auf. Die 4. Kugel zeigt einen kreisförmigen Verschleissring, der nicht weiter berücksichtigt wird. Der Fresspunkt ist der Punkt, bei dem plötzliche Reibungs- und Verschleisszunahme eintritt (Abb. 5a). Beim Schweisspunkt sind die Kugeln fest miteinander verschweisst. Andere Begriffe, wie Sprungpunkt, Aktivpunkt sind nicht berücksichtigt, da sie noch einer eindeutigen Klärung bedürfen.

Ergebnisse auf VKA (Stahlkugeln)

Ölsorte	Zusatz %	Fresspunkt (kg Belastung)	Schweisspunkt (kg Belastung)
Rotring	-	110	180
M Ö W S	-	100	200
Essolub E 20	-	110	180
M Ö W S	+ 1 % Diphenylphosphat	160	200
"	+ 0,8 % 891 (J.G.)	140	190
"	+ 0,5 % 1455 (J.G.)	120	160
"	+ 3,0 % 1534 (J.G.)	140	220
Rotring	+ 0,8 % 891 (J.G.)	160	220
"	+ 0,3 % 1455 (J.G.)	110	200
"	+ 3,0 % 1534 (J.G.)	150	200
"	+ 1,0 % Diphenylphosphat	170	200
"	+ 1,0 % Laurylalkohol	170	200

Rotring	+ 0,5 % 14/135 (J.G.)	130	180
"	+ 0,5 % 14/104 (J.G.)	150	180
"	+ 0,1 % Phosphenylchlorid	150	180
"	+ 0,4 % Diphenylchlorphosphin	110	180
"	+ 1,5 % Triphenylphosphin + 1,0 % Tristearin	110	180
"	+ 1,0 % Tristearin	90	200
"	+ 1,5 % Triphenylphosphat	110	180
"	+ 1,0 % 100 M	210	260
"	+ 0,4 % M 100	190	200
"	+ 1,5 % M 100	230	280
"	+ 1,0 % M 100 1h bei 200° C erhitzt	200	240
"	+ 1,5 % Phenylphosphin- säurediphenylester	90	180
"	+ 0,5 % 1586 (J.G.)	150	170
"	+ 1,0 % M 401	190	240
Hypoidöl <sup>136)</sup>	geschwefelt	~ 1000	~ 1000

Stahlkugeln gebondert

Ölsorte	Zusatz %	Fresspunkt (kg Belastung)	Schweißpunkt (kg Belastung)
Rotring	-	-	340
M Ö W S	-	-	300
"	+ 1 % Diphenylphosphat	-	600
"	+ 0,8 % 891 (J.G.)	-	700
"	+ 0,5 % 1455 (J.G.)	-	700
"	+ 3,0 % 1534 (J.G.)	-	650
Rotring	+ 0,8 % 891 (J.G.)	-	700
"	+ 1,0 % Diphenylphosphat + 1,0 % Laurylalkohol	-	600
"	+ 1 % M 100	850	950

f) Ringsteck- und Alterungsversuche, ausgeführt vom techn. Prüfstand der JG. Oppau (Dr. Penzig).

Während sich der Phenylphosphinsäurediphenylester beim Ringsteckversuch ungünstiger verhalten hatte, als das Präparat I.G.891, ergab er bei den Alterungsversuchen durchweg bessere Werte. Man muss hierbei berücksichtigen, dass bei den Ringsteckversuchen extreme motorische Bedingungen angewandt werden. Andererseits sind die Alterungsteste nicht ohne weiteres auf die motorischen Verhältnisse übertragbar.

Rotring  
ohne Zusatz +0,6 % 1586/80 +1,2% Ester +0,6%  
891

Frischöl

Zähigkeit in c St	263,5	262,5	250,5	270,3
38° C				
99° C	19,25	18,90	19,01	19,3
Conradsontest in %	0,35	0,26	0,21	0,32
Neutralisationszahl	0	0,81	0,18	1,25
Verseifungszahl	1,01	1,58	1,72	1,45

Gebrauchtöl

BMW Versuch Nr.	695	693	691	694
Zähigkeit in c St	268,5	195,5	256,5	219,9
38° C				
99° C	18,14	15,76	18,95	16,94
Conradsontest in %	0,77	0,60	0,46	0,68
Neutralisationszahl	0,36	0,78	0,51	0,67
Verseifungszahl	0,93	1,35	2,64	1,98

Alterungstest nach

Brit.-Air-Minstry

Verlust %	3,8	3,8	2,0	6,4
Zähigkeit in c St				
bei 38° C	369,5	450	339,6	774
bei 99° C	25,0	27,4	22,4	37,4
Verdickung bei 38° C				
in %	41	71	29	195
Conradsontest	4,59	2,49	1,24	3,44
Asphalt	0	0	0	0

5. Phosphorverbindungen, die in der Literatur als Zusätze zu Schmiermitteln angegeben werden.

Es verdient Beachtung, welche Stoffe schon früher als Schmiermittelzusätze verwandt wurden. Der besseren Übersicht halber sind die Substanzen in drei Klassen eingeteilt:

I. Abkömmlinge der Phosphorsäuren

II. Phosphine

III. Restliche Phosphorverbindungen

Erste Ziffer nach dem Patentbesitzer: Literaturstelle im Register  
Zweite " " " " : Jahreszahl der Patentanmeldg  
Dritte " " " " : Jahreszahl der Patenterteilg  
Vierte " " " " : Jahreszahl einer vorhandenen  
Priorität

I. Abkömmlinge der Phosphorsäuren

Standard Oil Development Co. 66/1934/1935/1933

Ein Turbinenöl mit hohem Flamm- und Selbstentzündungspunkt besteht z.B. aus Trikresylphosphat.

Atlantic Refining Co 67/1934/1935/1933

Mineralöle mit bis zu 10 % eines organischen Phosphorsäuretriesters, der Alkyl- und Arylgruppen enthalten kann, werden als Hochdruckschmiermittel verwandt. Die Verbindungen können auch halogeniert sein. Prüfung erfolgte auf der Tymkenprüfmaschine.

E.J. du Pont de Nemours u. Co 68/1934/1935

Saure Ester aus Ortho-, Meta- oder Pyrophosphorsäure, aus phosphoriger Säure und Hypophosphorsäure und Alkoholen oder Phenolen erhöhen die Wirkung von Druckschmiermitteln.

E.J. du Pont de Nemours u. Co 69/1934/1935

Als Schmiermittel für hohe Drucke verwendet man aliphatische oder aromatische Ester von Phosphorsäuren. Saure Ester eignen sich für normale Drucke und Temperaturen, neutrale Ester für hohe Drucke und Temperaturen.

Socony-Vacuum Oil Co 70/1935/1936

Zur Verhinderung der Korrosion von Metallflächen, die aus Cd-, Ag-, Cu- oder Pb-Legierungen bestehen, erhalten die Mineralschmieröle einen Zusatz von 0,1-1 % Triphenylphosphit.

Socony-Vacuum Oil Co 71/1935/1936

Zur Verhinderung der Korrosion werden Mineralölen Trikresylphosphite in Mengen von 0,1-1 % zugesetzt.

Socony-Vacuum Oil Co

72/1935/1936

Als Antioxygene für Kohlenwasserstofföle werden 0,05-2 % eines Triarylphosphits verwandt.

Celluloid Corp

73/1935/1937/1934

Schmiermittel aus einem mineralischen oder pflanzlichen Öl werden mit einem Emulgiermittel und einem neutralen Ester der Phosphorsäure gemischt. Der Ester enthält mindestens eine Arylgruppe. Auch Ester der Thiophosphorsäure sind anwendbar. Die Schmiermittel eignen sich besonders für hohe Drucke und Geschwindigkeiten.

Standard Oil Development Co

74/1934/1937

Schmier- oder Isolieröle bestehen aus einem Ester der Phosphorsäure, wie Trikresylphosphat, dem noch Antioxydationsmittel zugesetzt sind.

Standard Oil Co

75/1936/1937

Um die Korrosion an bestimmten Lagermetallen zu verhindern, wird dem Schmieröl eine Mischung von Mono-, Di- und Trialkylphosphiten zugesetzt.

Canadian Industries Ltd

76/1935/1937

Zur Vermeidung des Festfressens werden Lager unter Verwendung von aliphatischen Estern der Phosphorsäure geschmiert. Dabei reagieren die Ester mit der Lagersoberfläche.

Continental Oil Co

77/1936/1937/1935

Mineralölen wird eine kleine Menge eines Phosphorsäureesters eines aliphatischen oder aromatischen Thiophenols oder Thioalkohols zugemischt.

Standard Oil Development Co

78/1937/1938/1936

Flüssige organische Ester der Phosphorsäure (Tri-kresylphosphat) werden als Schmieröl für Präzisionsapparate verwandt.

A. Foulon

79

Phosphorsäureester werden als korrosionsfeste Hochdruckschmiermittel verwandt.

E.J. du Pont de Nemours u. Co

80/1937/1938

Zusätze zu Hochdruckschmiermitteln werden aus Naphthenylalkoholen und Abkömmlingen der Phosphorsäure, wie  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PSCl}_3$  usw. erhalten.

Atlantic Refining Co

81/1936/1939

Mineralöle erhalten Hochdruckeigenschaften, wenn man Verbindungen zusetzt, die aus  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  mit prim. oder sekundären Aminen dargestellt werden. (z.B.:  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHPOCl}_2$ )

Standard Oil Development Co

82/1938/1939/1937

Schmieröle und Isolieröle erhalten durch Zusatz von Thio- oder

Selenoestern der phosphorigen Säure Beständigkeit gegen hohe Temperaturen.

Standard Oil Development Co 83/1938/-/1937

Zusätze von 0,02-5 % eines organ. Thiophosphits erteilen Schmierölen hohe Oxydationsbeständigkeit.

Socony Vacuum Oil Co 84/1938/1939

Organ. Phosphite und Thiophosphite verleihen Mineralölen eine Verbesserung in Bezug auf Druckeigenschaften und Oxydationsbeständigkeit. Hydrolyse wird durch Zugabe von Aminen verhindert.

Socony Vacuum Oil Co 85/1938/1939

Zusätze von Kondensationsprodukten aus  $PCl_3$  und Aminen, die noch ein freies H-Atom am N besitzen, verhindern die Korrosion und verleihen Hochdruckeigenschaften.

Curt Ehlers 86

Zusätze von Trikresylphosphat zu Motorenölen führen zu Korrosion durch freiwerdende Phosphorsäure.

Standard Oil of California 87/1937/1939

Ester der Thiophosphorsäure verbessern die Druckbeständigkeit (z.B. Triamylthiophosphat).

C.M. Larson 88

Als Oiliness-Zusatzstoffe für Flugmotoren dienen unter anderem auch Phosphate. Man erhält Abscheidung von Bleiphosphat am Auspuff.

Standard Oil Development Co 89/1938/1939/1937

Mineralöle werden mit 0,5-2 % Aralkylphosphaten oder -phosphiten versetzt.

Standard Oil Co 90/1937/1939

Hochraffinierte Öle werden durch Zusatz von Chloralkylphosphiten (prim., sek. und tertiäre) in ihrem Korrosionsverhalten verbessert. Das Chloratom befindet sich vorzugsweise in  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Stellung.

E.J. du Pont de Nemours u Co 91/1936/1939

Die Korrosionswirkung der Öle auf Cd-Ag Legierungen wird durch Zusatz von Alkyl-, Aralkyl- oder Arylphosphaten verhindert.

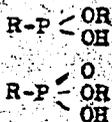
Atlantic Refining Co 92/1937/1939

Zur Erhöhung der Filmzerreißfestigkeit kann man Ölen aliphatische oder aromatische Phosphate, Phosphite oder Thiophosphite zusetzen.

Standard Oil Co 93/1936/1939

Zur Verminderung der Korrosion versetzt man Öl mit Phosphiniten

und Phosphinaten:



E.J. du Pont de Nemours u Co 94/1937/1939

Mineralschmieröle werden durch Zusatz von Naphthenylestern der Phosphorsäuren in Hinsicht auf Hochdruckeigenschaften, Korrosion und Schlamm Bildung verbessert. Diese Verbindungen wirken besser als die entsprechenden Ester der aliphät. Alkohole oder Phenole.

General Electric Co 95/1936/1939

Alkylphosphate werden in Ölmischungen verwandt.

Gulf Oil Corp 96/1938/1939

Öllösliche Phosphorsäureester verbessern Mineralschmieröle für Explosionsmotoren.

N.V. de Bataafsche Petroleum Mj. 97/1939/1940

Schmieröle werden durch Zusatz von Phosphorsäureestern der Formel R-O-P-(Halogen), in ihren Hochdruckeigenschaften verbessert. Korrosion erfolgt dabei nicht.

Standard Oil Co of California 98/1939

Metallsalze substituierter Phosphorsäuren verbessern Schmieröle in ihrer Wärmebeständigkeit. Sie verhindern auch das Festbacken der Kolbenringe.

Standard Oil Development Co 99/1939/1940/1938

Einwirkungsprodukte von Phosphorhalogeniden auf Olefine, Terpene usw. verleihen Schmiermitteln Hochdruckeigenschaften.

E.J. du Pont de Nemours u Co 100/1938/1940/1937

Filmstärke, Schmierfähigkeit, Korrosion u. Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen werden durch Zusatz von Mono-, Di- und Triestern der phosphorigen oder thiophosphorigen Säure verbessert. Die Säuren sind dabei mit verzweigten aliphatischen Alkoholen von 6-9 C-Atomen verestert.

E.J. du Pont de Nemours u Co. 101/1938/1940/1937

Dieselbe Verbesserung wie unter "100" zeigen Zusätze von Alkylthiophosphiten, deren Alkylgruppen direkt an die S-Atome gebunden sind.

Atlantic Refining Co 102/1938/1940

Schmieröle werden mit 0,25-50 % Trikresylphosphit oder einer anderen org. Verbindung mit 3-wertigem Phosphor erhitzt. Ein Teil der gebildeten Reaktionsprodukte bleibt im Öl gelöst.

Gulf Oil Corp

103/1938/1940

Man lässt  $\text{POCl}_3$  auf alkylierte Phenole in Gegenwart geringer Mengen  $\text{P}_2\text{S}_5$  einwirken und setzt die erhaltenen Produkte Mineralschmierölen zu. Die Hochdruckeigenschaften, Oxydationsbeständigkeit und Korrosionswirkung werden verbessert, das Verpichen der Kolbenringe verhindert.

J.G. Farbenindustrie A.G.

104/1937/1941

Schmiermittel aus Polymerisationsprodukten enthalten Tributylphosphat, Tri-p-chloräthylphosphat usw.

Lubri-Zol Corp

105/1938/1940

Man setzt Mineralölen unter anderem Metallsalze von Kondensationsprodukten des Triphenylphosphats, Triphenylphosphits, Trikresylphosphats mit substituierten Fettsäuren zu.

Atlantic Refining Co

106/1936/1940

Trikresylphosphat, Butylphosphat und andere Ester dienen als Lösungsvermittler für Zusätze von Thioharnstoffen zu Schmierölen.

Musher Foundation Inc.

107/1939/1940

Schmieröle mit verminderter Korrosion und Schlammabildung erhält man durch Zusatz von 0,1-0,8 % eines Gemisches von Arylphosphiten mit Lecithin und längeres Erhitzen auf mindestens  $175^\circ$ .

Standard Oil Development Co 108/1939/1940/1938

Zusätze von 0,1-2 % tert. Ester der phosphorigen und thio-phosphorigen Säure zu Schmierölen erhöhen die Schlüpfbarkeit, Temperatur- u. Oxydationsbeständigkeit und vermindern die Neigung zur Verschmutzung und C-Abscheidung.

Texas Co

109/1939/1940/

Schmieröle werden durch Zusatz von tertiären, alicyclischen Phosphiten verbessert. Die Trennung von Di- und Triphosphiten erfolgt durch Vakuumdestillation.

Standard Oil of California 110/1938/1941

Man setzt Mineralölen Metallsalze verschiedener Phosphorsäuren zu, deren H-Atome durch verschiedene Radikale substituiert sind.

Gulf Oil Co

111/1936/1940

Man erhält nichtkorrodierende, oxydationsbeständige Hochdruckschmieröle durch Zusatz von Alkylphenolphosphit, -thiophosphiten und -phosphaten. Die Alkylphenole werden aus Olefinen u. Phenolen bei Gegenwart von Schwefelsäure gewonnen.

Standard Oil Development Co 112/1939/1941/1938

Zusätze von Fettsäuren und anderen Stoffen, wie Phosphite u. Phosphate verbessern Mineralschmieröle.

Texas Co

113/1939/1940

Verbesserte Schmieröle für Verbrennungsmotoren enthalten

0,01-2 % Tri-, Di- oder Monophosphite besonders des Cyclohexanols.

Shell Development Co 114/1938/1940

Präparate, die durch Umsatz von  $PCl_3$  u.  $POCl_3$  mit tertiären Alkoholen gewonnen werden, verleihen Schmiermitteln Hochdruckeigenschaften.

Standard Oil Development Co 115/1938/1941

Zur Verbesserung von Schmierölen werden Phosphitester bestimmter Konfiguration verwandt.

Tide Water Associated Oil Co 116/1939/1941

Mineralöle werden durch Zusatz von 0,1-2 % eines Phosphitesters eines Thiophenols stabilisiert.

Richard Jsrael Levi 117/1939/1940

Ricinusöl wird durch Reaktion mit Phosphorhalogeniden in öllösliche Phosphorsäureester überführt und durch die Ester Mineral-schmieröle verbessert.

Walter G. Whitman 118

Zur Schmierölverbesserung im Motor werden Alkylphosphate zugesetzt.

Monsanto Chemical Co 119/1938/1940

Trihexylphenylphosphit und -phosphat werden als Zusatzmittel zu Schmierstoffen benutzt.

Standard Oil Development Co 120/1936/1940

Trikresylphosphat wird neben anderen Bestandteilen zur Herstellung eines compoundierten Öls verwandt.

Standard Oil Co 121/1936/1940

Antikorrodierende Zusätze zu Mineralölen bestehen aus Alkyl- oder Aryl- Mono-, Di- oder Trithiophosphiten.

Ohio Oil Co 122/1938/1941

Mineralschmieröle erhalten Hochdruckeigenschaften durch Zusatz von bis zu 3 % P-Verbindungen, wie Butyllauryl- oder Kresyl-ester der Phosphorsäure u. phosphorigen Säure.

Lubri Zol Corp 123/1937/1939

Org. Phosphorverbindungen (bes. Ester der verschiedenen Phosphorsäuren) dienen als Antikorrosionsmittel in Hochdruckölen.

Lubri Zol Corp 124/1937/1941

Schmieröle erhalten Hochdruckeigenschaften durch Zusatz von 0,1-2 % gleichzeitig antikorrodierend wirkender halogenierter, aromatischer Thiophosphate.

Texas Co

125/1939/1941

Mineralöle erhalten einen Zusatz eines Phosphitesters. Die Säure ist dabei mit Alkyläthern von Alkylenglykolen verestert.

Canadian General Electric Co Ltd 126/1937/1941

Eine Herabsetzung der Viskosität von Ölen wird durch Zusatz von 25-50 % eines Alkylphosphats erreicht. Dabei enthält das Alkyl nicht mehr als 4 C-Atome.

Celluloid Corp

127/1934/1941

Ein Dampfturbinenöl enthält neben chloriertem Diphenyl etwa 50 Teile Triarylphosphat.

II. Phosphine:

NV de Bataafsche Petroleum Mij 128/1937/1937/1936

Komplexverbindungen, die neben einem anorganischen Bestandteil z.B. ein tertiäres Phosphin (Triäthylphosphin) enthalten, eignen sich als Zusätze zu Schmierölen.

Atlantic Refining Co 129/1936/1938

Mineralöle werden durch Zusatz von Phosphinoxyden und -sulfiden in den Hochdruckeigenschaften, in der Schlüpfrigkeit und im Reibungskoeffizienten verbessert.

Atlantic Refining Co 13001936/1939

Zusätze von 0,1-5 % organischer Phosphine verleihen Mineralölen Hochdruckeigenschaften, z.B. Tripyridylphosphin, Monophenyl-, Diphenylphosphin.

Sun Oil Co 131/1937/1940

Zusätze von Propylbenzol- und Butylbenzoldichlorphosphin verbessern die Hochdruckeigenschaften.

Atlantic Refining Co 102/1938/1940

Anstelle von Trikresylphosphit kann auch Tributylphosphin, Triphenylphosphin usw. benützt werden.

Standard Oil Development Co 132/1940/1941/1939

Zur Verminderung der Schlammabildung werden 0,1-5 % Phosphine zugesetzt: Triphenylphosphin, Monophenylphosphin, Tolyldiisobutylphosphin. Die Phosphine können auch N, S, O, Cl enthalten.

Texas Co 133/1939/1941

Man benützt Zusätze von Phosphinsäureestern.

~~Cities Service Oil Co 134/1939/1941~~

~~Zusätze bestehen aus Kondensationsprodukten organischer Phosphine, oder aus Chlorphosphinoxyden.~~

Standard Oil Co 93/1936/1939

Man setzt zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens von Ölen Triphenylphosphinoxyd und -sulfid zu.

III. Weitere Phosphorverbindungen:

(Sie werden nur kurz mit Literaturangabe genannt, auch die Glycerinester sind hier aufgenommen)

C 38 /I/ 4407	( $\text{PNCl}_2$ ) <sub>x</sub>
C 38 /II/ 1168	Reaktionsprodukt aus Nitrilen und $\text{P}_2\text{S}_5$
C 39 /I/ 1495	Phosphatide
C 39 /II/ 975	Man erhitzt P oder Phosphide mit Öl
C 39 /II/ 976	Org. P-Verbindungen
C 39 /II/ 2195	P in heterocycl. Ringen
C 39 /II/ 4634	Substanzen, die P im Ring haben
C 40 /I/ 2110	Produkt aus $\text{P}_2\text{S}_3$ und Phenolen oder Olefinen
C 40 /I/ 2424	Behandlung des Öls mit $\text{PSCl}_3$ u. Filtration
C 40 /II/ 2700	Phosphorsesquisulfid
C 41 /I/ 608	"phosphorisierte" Öle
C 41 /I/ 608	Phosphorsäure
C 41 /I/ 1633	Phosphatide
C 41 /I/ 1633	Lecithin, Kephalin
C 41 /I/ 2208	"phosphorisierte" Fettöle
C 41 /I/ 2419	Lecithin
C 41 /I/ 2489	Phosphatide
C 41 /I/ 2701	Phosphatide
C 41 /II/ 566	Zusätze von Alkylthiokarbonaten u. Phosphorhalogeniden
C 42 /I/ 419	Phenolabkömmlinge des $\text{PNCl}_2$
C 42 /I/ 1330	Phosphatide
C 42 /I/ 3164	Amorpher Phosphor mit Öl erhitzt
C 43 /II/ 1777	Phosphatide
C 43 /II/ 2130	"phosphorisierte" fette Öle
C 43 /II/ 2131	Phosphatide
C 44 /I/ 406	Öllösl. P-Verbindungen

Soweit es auf Grund unserer Erfahrungen möglich ist, möchte ich die vorstehenden Patente einer kurzen Würdigung unterziehen. Ich möchte vorausschicken, dass wir unsere Entwicklung zunächst ohne Beachtung der Patentliteratur betrieben haben, allein schon deshalb, weil die Ergebnisse, die darin verwertet sind, auf ganz anderen Prüfgeräten gewonnen wurden und daher mit den unseren nicht vergleichbar sind.

Neutrale Phosphorsäureester, die in 67 angegeben werden, ergaben bei uns keinen Effekt, wohl aber saure Ester, die in 68 und 69 angeführt sind. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Dr. Zorn (J.G. Leuna) an Herrn Prof. Glocker sind solche Ester (Diphenylphosphat) auch schon früher in der USA-Luftwaffe eingeführt gewesen. Die in weiteren Patenten angeführten tertiären Ester auch der Thiophosphorsäuren sollen nicht näher besprochen werden. In 76 wird angegeben, dass aliphatische Ester mit der Lageroberfläche reagieren, eine Meinung, die ja auch wir vertreten, wenn bestimmte Schmierverhältnisse vorliegen. Die in 73 bevorzugten Ester der Thiophenole und -alkohole ergaben nach unseren Versuchen keine Verbesserung gegenüber den sauerstoffhaltigen Estern. Die in 81 und 85 genannten Amine haben sich bei uns als unwirksam herausgestellt. In 97 angeführte Dihalogenide sind durch Wasser leicht zersetzlich und daher ungeeignet. Metallsalze substituierter Phosphorsäuren (98) sind nach unseren Versuchen im Allgemeinen nicht löslich. Bemerkenswert ist eine Angabe von 103, dass das Verpichen der Kolbenringe durch Zusatz von Estern verhindert werden soll. Phosphite (113), die mehrfach angeführt werden, haben nach unseren Versuchen keine allzu grosse Wirksamkeit. Die in 128 und 129 genannten Phosphine geben aller Voraussicht nach keine Verbesserung der Hochdruckeigenschaften. Das erwähnte Dichlorphosphin (131) ist trotz gegenteiliger Behauptungen wasserzersetzlich. Die in Abschnitt III öfters genannten Phosphatide wurden von uns nicht näher untersucht. Mit Öl erhitzter Phosphor verbessert wohl die Druckeigenschaften. Man erhält in diesem Fall jedoch dunkel gefärbte Öle und Verharzungen. Phosphorsäure selbst hat, wie wir feststellten, keinen Einfluss.

Alles in allem zeigt sich ein Kunterbunt sich zum Teil widersprechender Angaben. Man muss jedoch wohl damit rechnen, dass in den USA, wo die meisten Patente ausgegeben wurden, einige Präparate auch praktisch verwandt werden, und es ist verwunderlich, dass bei uns bis jetzt so wenig darüber gearbeitet wurde.

6. Verzeichnis der Abbildungen.

1. Apparatur zur Darstellung von Phosphenylchlorid
- 1a. dsgl.
2. dsgl.
3. Apparatur zur Darstellung von Phosphorsulfochlorid.
4. Die Schmierstelle des Vierkugelapparates.
5. Das Vierkugelölprüfgerät.
6. Fahrversuch BMW-Wagen Phenylphosphinsäurediphenylester
7. " " " Diphenylphosphat
8. Prüfung der Öle aus den Fahrversuchen auf der Siebel-Kehl-Maschine
9. Versuch mit einem NSU-Motor - Diphenylphosphat
10. Versuch mit einem Flugmotor - Diphenylphosphat
11. dsgl. Phenylphosphinsäurediphenylester
12. Prüfung der Öle mit der Siebel-Kehl-Maschine
13. dsgl.
14. Versuch mit einem Flugmotor - IG. 891
15. Die Prüfanordnung der Siebel-Kehl-Maschine.
16. Abbildung der Siebel-Kehl-Maschine.
17. Prüfung auf dem Lagerprüfstand
18. dsgl.
19. dsgl.
20. Einfluss der Konzentration auf die Belastbarkeit
21. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Laufringen, Vergr. 2700x
  - a. Reines Rotringöl, Flächenpressung  $p = 30 \text{ kg/cm}^2$
  - b. Rotring + 0,1 % Phosphenylchlorid  $p = 120 \text{ kg/cm}^2$ , dann belastet bis  $p = 450 \text{ kg/cm}^2$
  - c. Rotring + 0,1 % Phosphenylchlorid  $p = 120 \text{ kg/cm}^2$
22. Mikrophotographische Aufnahmen der Lauffläche (Bleibronze)
  - a. Reines Rotringöl, belastet bis 1300 x
  - b. Rotring + 0,1 % Phosphenylchlorid, belastet bis  $450 \text{ kg/cm}^2$   
1400  $\text{kg/cm}^2$
23. Die Wirkung des Zusatzes von Phosphenylchlorid
24. dsgl.
25. Einlaufversuch mit Phosphenylchlorid

Die Abb. 4 und 5 sind aus einer Arbeit von Krienke Oel und Kohle 40/19 (1944), 5a von Seemann, Oel und Kohle 40/19 (1944), 6-16, 20, 23-25 von Herrn Dr. Brockstedt an der Staatl. Materialprüfungsanstalt der T.H. Stuttgart (s. Seite 2) 17, 19 von Herrn Prof. Wewerka, Maschinenlaboratorium der TH (s. Seite 2) und 21-22 von Herrn Prof. Glocker, Institut für Metallphysik am KWI f. Metallforschung Stuttgart.

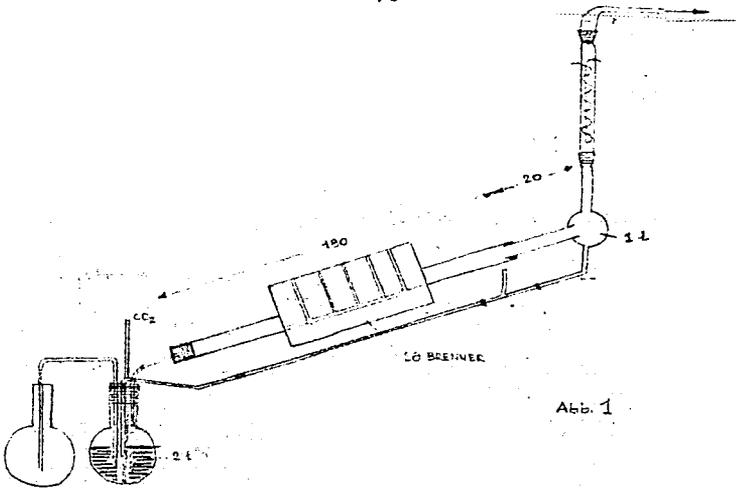


Abb. 1

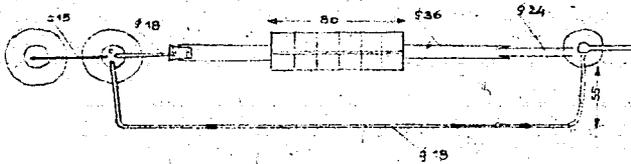


Abb. 2

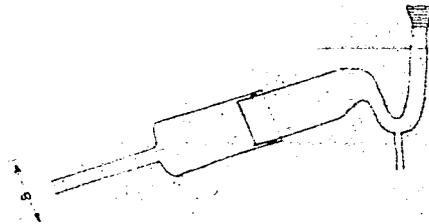


Abb. 1a.

∅ AUßERER DURCHMESSER IN mm

← → LÄNGENMASSE IN cm

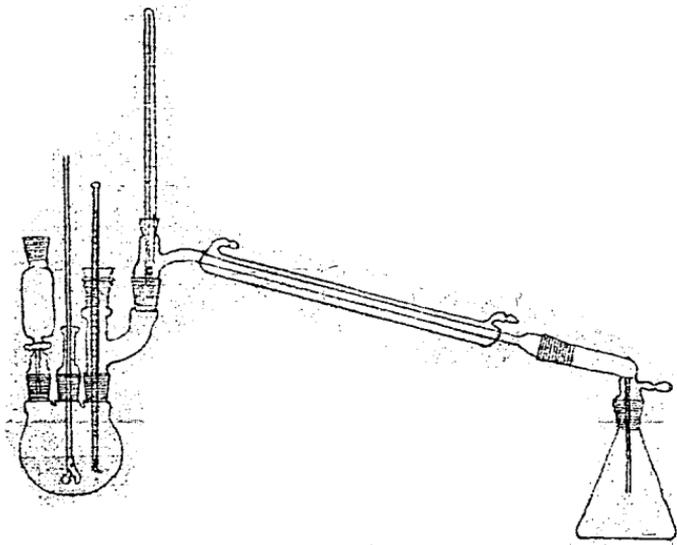


Abb. 3.

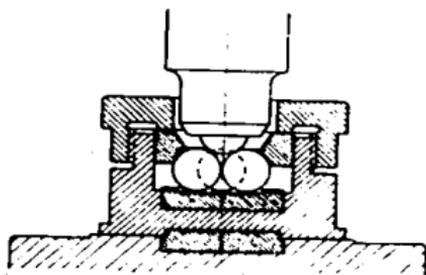


Abb. 4 Die Schmierstelle des Vierkugel-Ölprüfgerätes

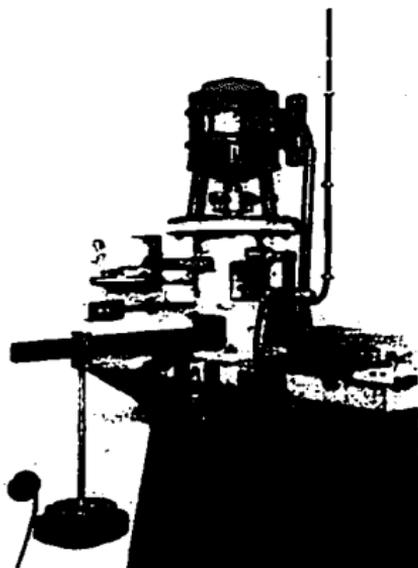


Abb. 5 Das Vierkugel-Ölprüfgerät

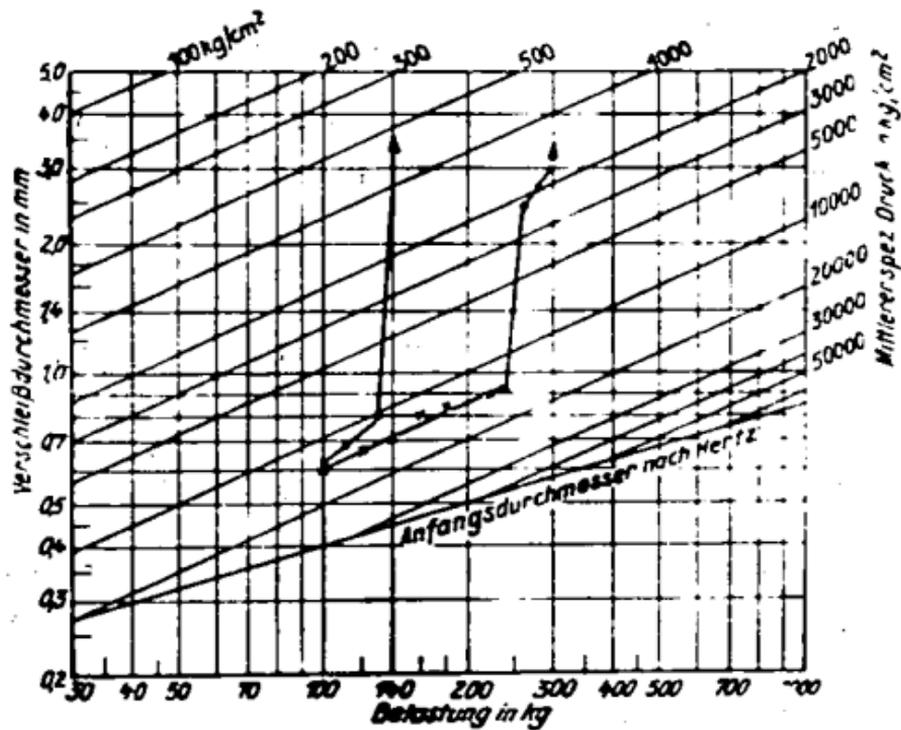


Abb. 5a Verschleißmessungen mit Öl Nr. 4 (normales Motorenöl) über den Einfluß der Bänderung

- × ——— × gebänderte Kugeln
- ——— ● normale Kugeln

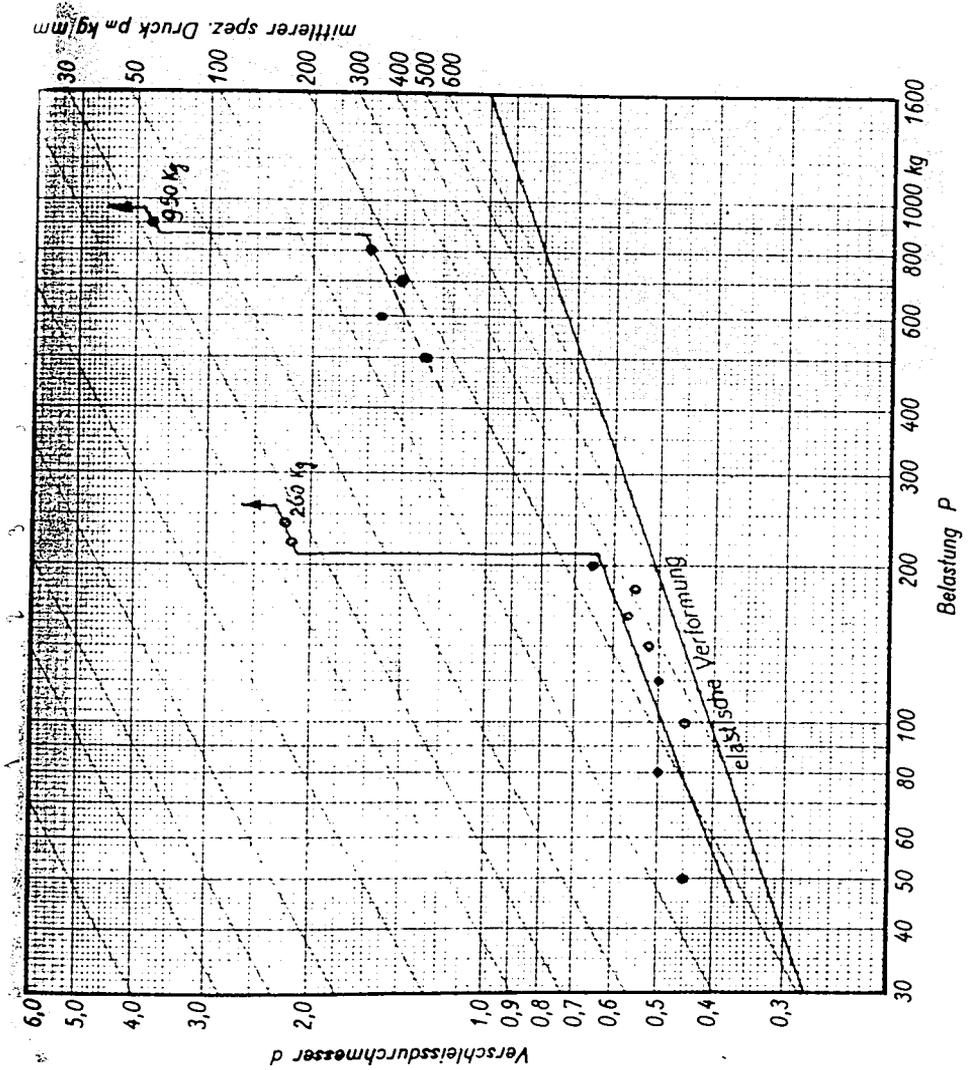


Abb 5 b Versuch mit Rotringöl + 1% Präparat 14

- — ○ Kugeln nicht gebondert
- — ● Kugeln gebondert
- ↖ — ↗ Schweißpunkt

# Abnahme der Wirkung des Phenylphosphinsaurediphenylesters

Fahrversuch BMW-Wagen (KWJ)

Essolub-E 40 + 1% Phenylphosphinsäure  
diphenylester

St 60.11 gegen EC 124  
 $v = 1,0 \text{ m/s}$   $t = 120^\circ\text{C}$  (V180)

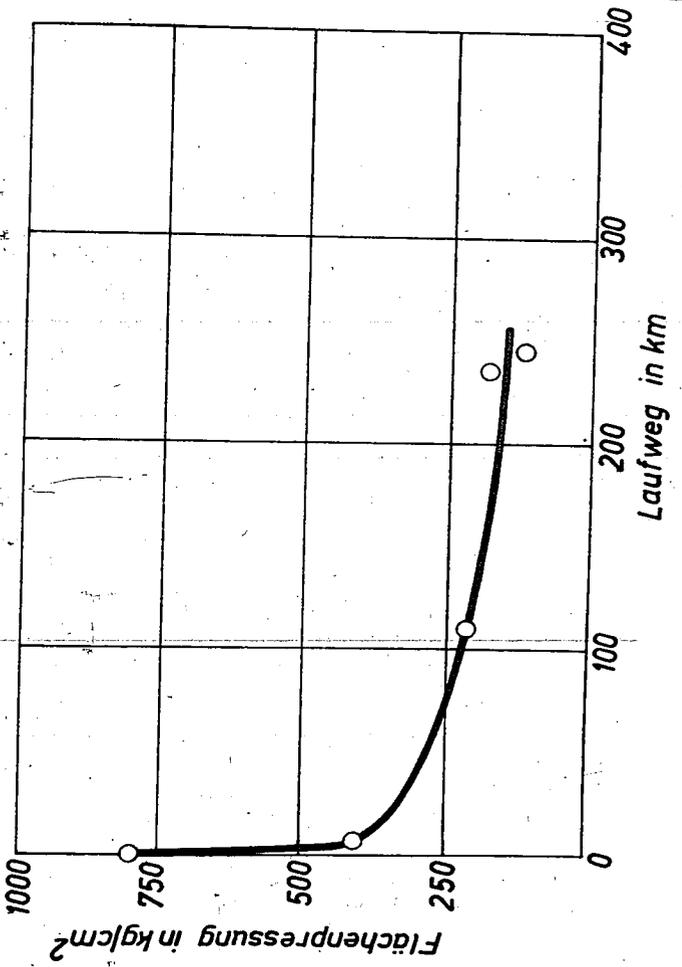


Abb 6



# Abnahme der Wirkung des Ölzusatzes Diphenylphosphat und Laurylalkohol

Fahrversuch BMW-Wagen (KWJ)

Essolub-E 40 + 1,0 % Diphenylphosphat  
+ 1,2 % Laurylalkohol

St 60.11 gegen EC 124  
 $v=1,0 \text{ m/s}$   $t=120^\circ\text{C}$  (V180)

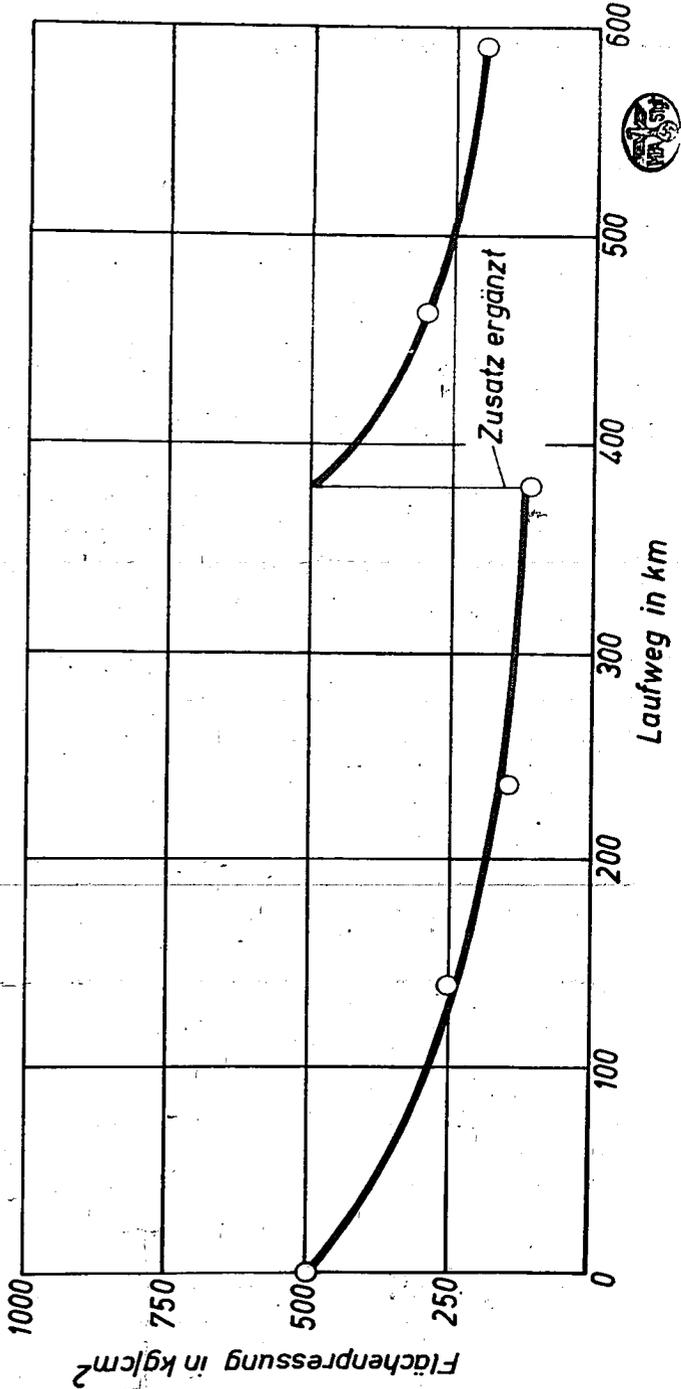


Abb 7



**Fahrversuch: BMW-Wagen**

(KWL)

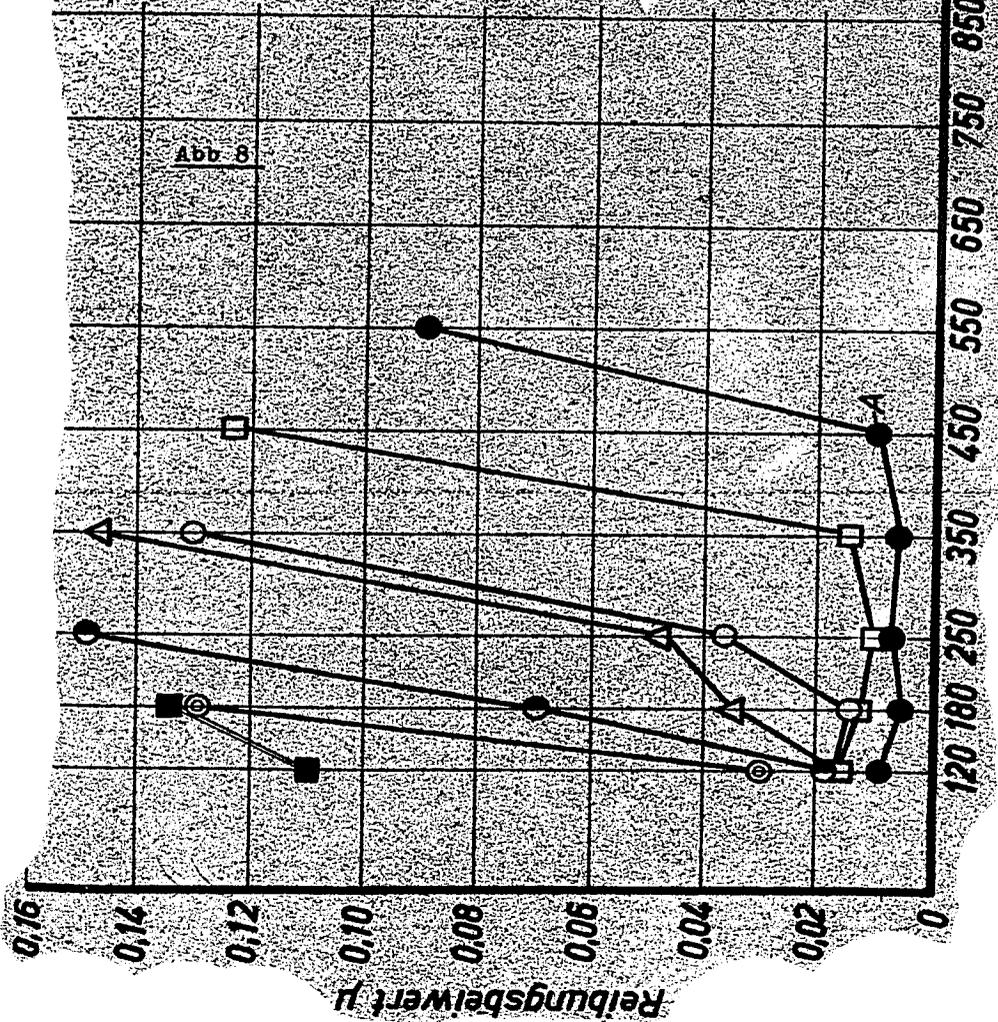
Essolub-E 40  
 + 10% Diphenylphosphat  
 + 1,2% Laurylalkohol

**St 60-11 gegen EC 124**

v=10 m/s t=120°C (V180)

- Essolub-E 40 rein
  - nicht gefährlich
  - 140 km gefahren
  - ◐ 238 km gefahren
  - ◑ 380 km gefahren
  - 380 km gefahren
- weiterer Zusatz  
 + 0,8% Diphenylphosphat  
 + 1,2% Laurylalkohol  
 neu gefahren 380 km  
 (ca. 470 km)
- 590 km gefahren (insgesamt)  
 weiterer Zusatz der  
 380 km

Abb. 8



Flächenpressung kg/cm²



# Abnahme der Wirkung des Ölzusatzes Diphenylphosphat NSU-Motor 201(FKFS)

St 60.11 gegen EC-124  
 $v=1,0 \text{ m/s}$   $t=120^\circ\text{C}$  (V180)

Rotringöl + 1% Diphenylphosphat  
+ 1% Laurylalkohol

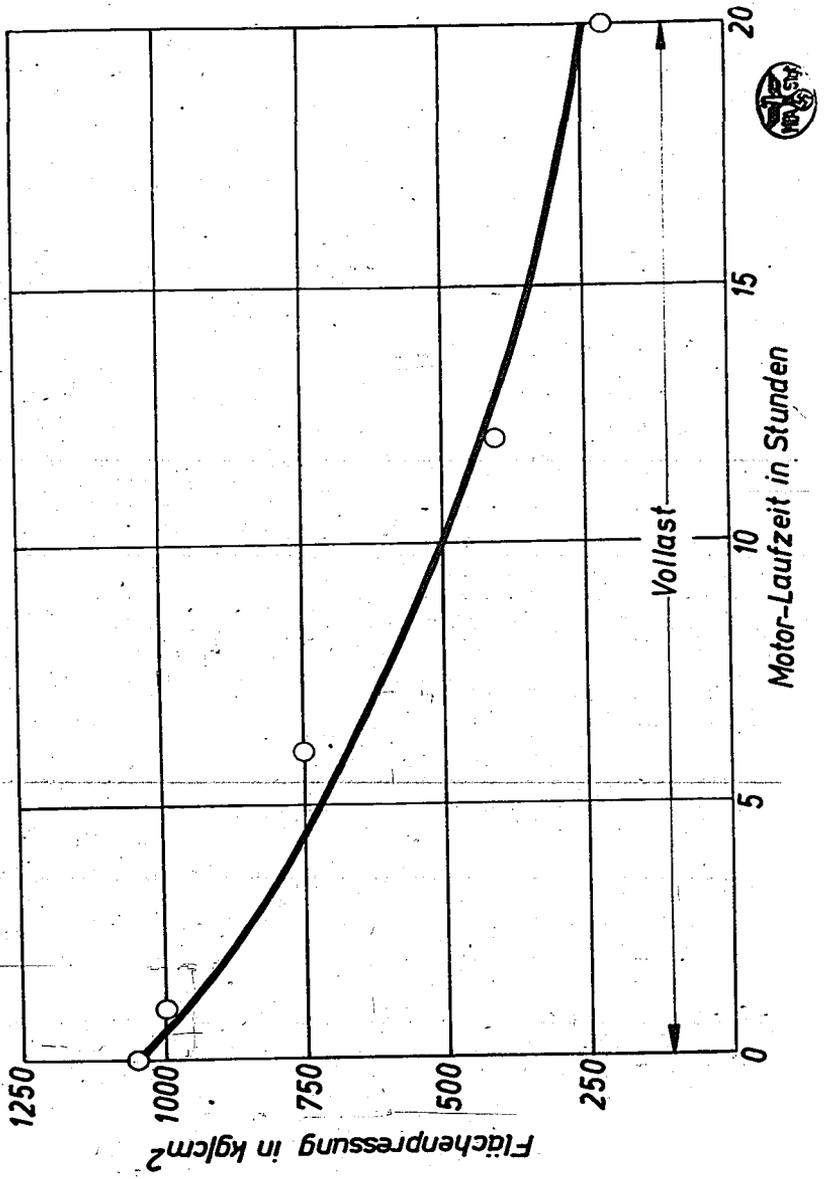


Abb 9

# Abnahme der Wirkung des Ölzusatzes Diphenylphosphat

Voll-Motorversuch D.B. 605/100512

## EC 124 gegen St 60.11

$v=1,0 \text{ m/s}$   $t=120^\circ\text{C}$  (V180)

Ölproben W60/43/A87÷A 97

Reibungsbeiwert:  $\mu \approx 0,025$  bis zum Freißpunkt

Rotringöl + 1,0 % Diphenylphosphat  
+ 1,0 % Laurylalkohol

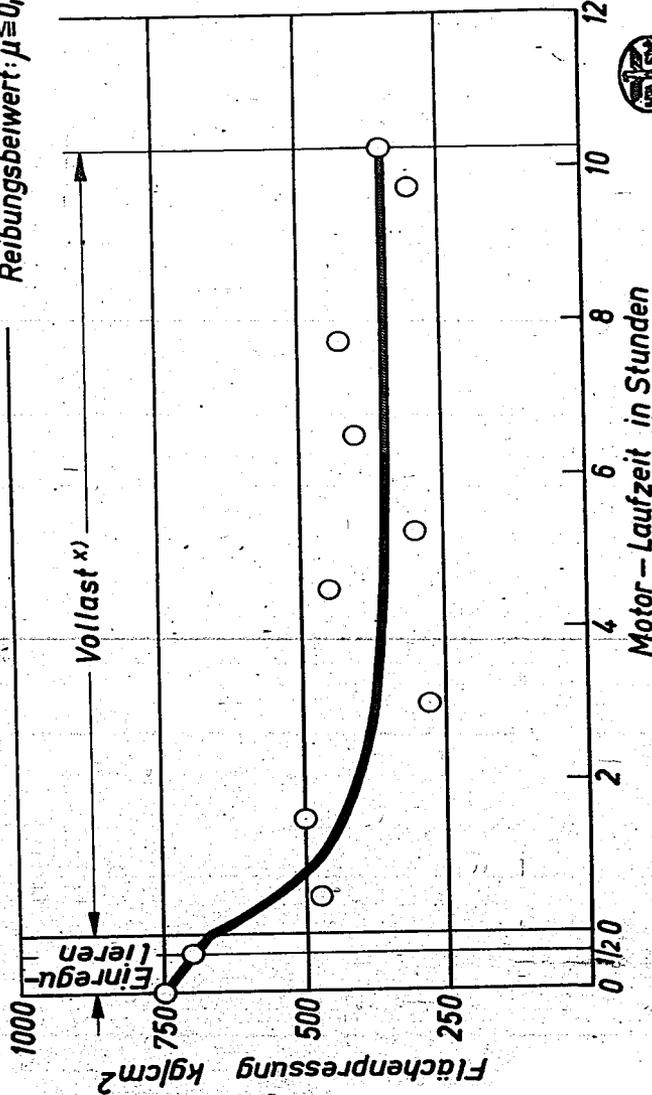


Abb 10

x) Steig- und Kampfleistung

# Abnahme der Wirkung des Ölzusatzes Phenylphosphinsäure-Diphenylester

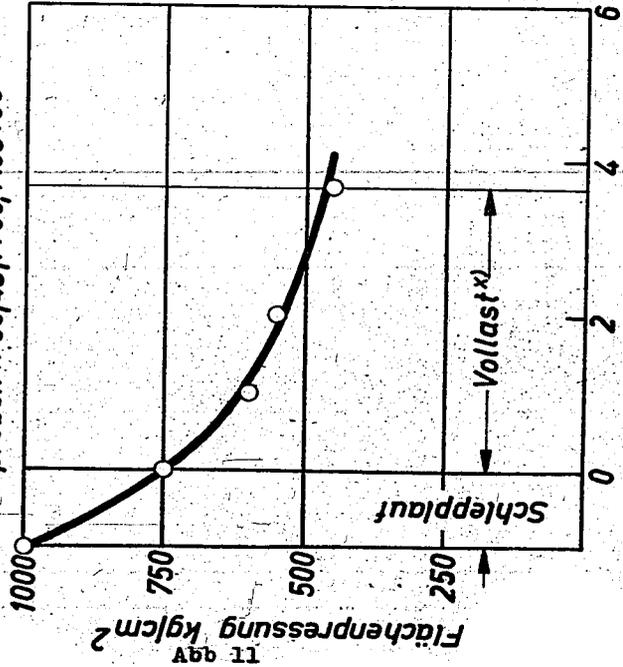
Rotringöl + 1,2 % Phenylphosphinsäure-Diphenylester (M<sub>1</sub>) EC 124 gegen St 60.11

$v = 1,0 \text{ m/s}$   $t = 120^\circ\text{C}$  (V180)

Reibungsbeiwert  $\mu \leq 0,025$  bis zum Freilpunkt

## Einzyylinder-Motorversuch D.B.

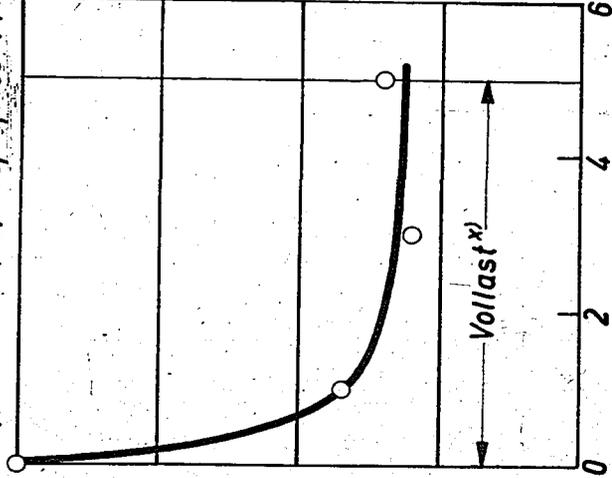
Ölproben W 60/43/A 60, A 65-68



x) Steig- und Kampfleistung

## Voll-Motorversuch D.B. 605181315

Ölproben W 60/43/A 60, 61, A 69-71



Motor-Laufzeit in Stunden



# Daimler-Benz

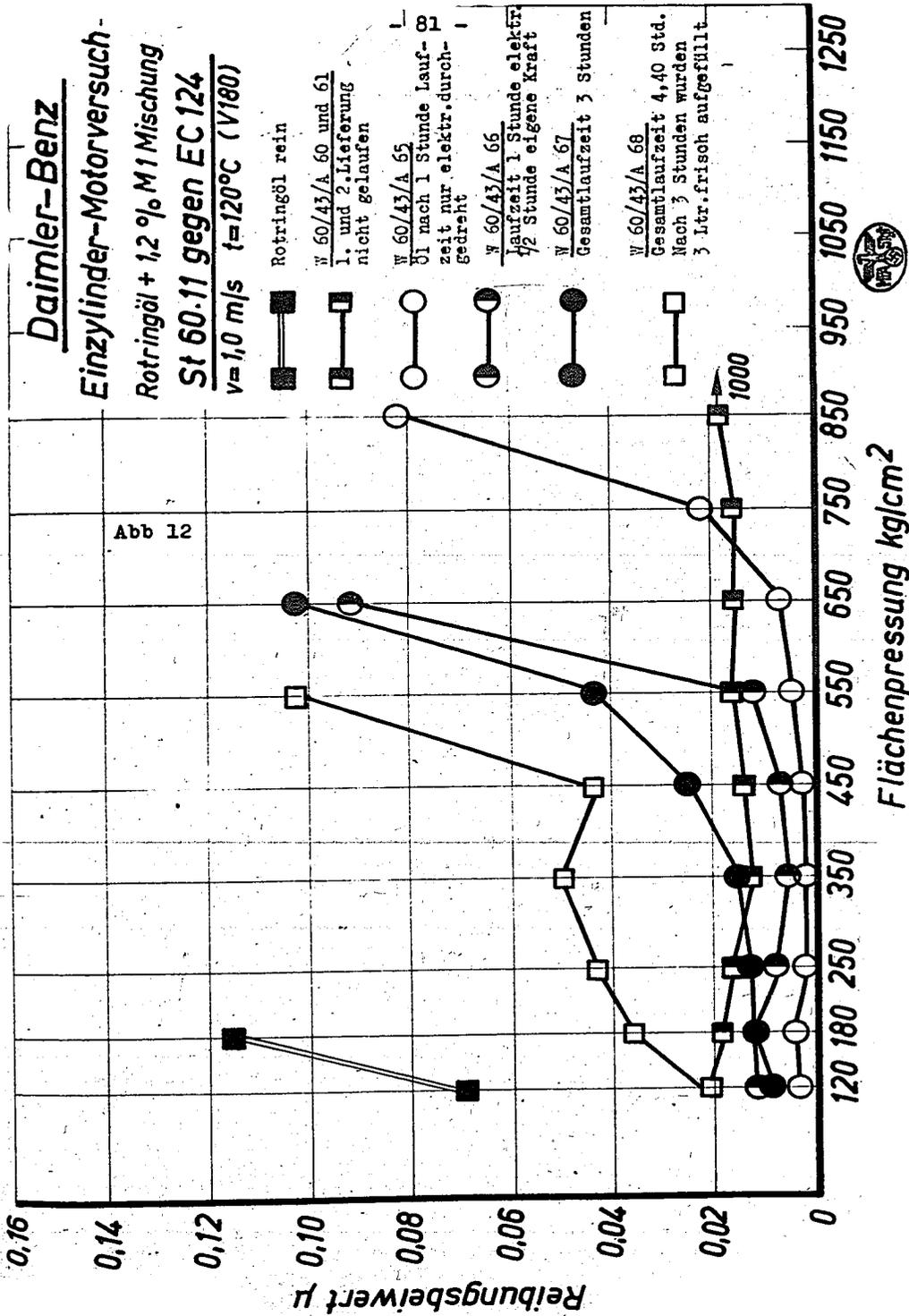
## Einzyylinder-Motorversuch-

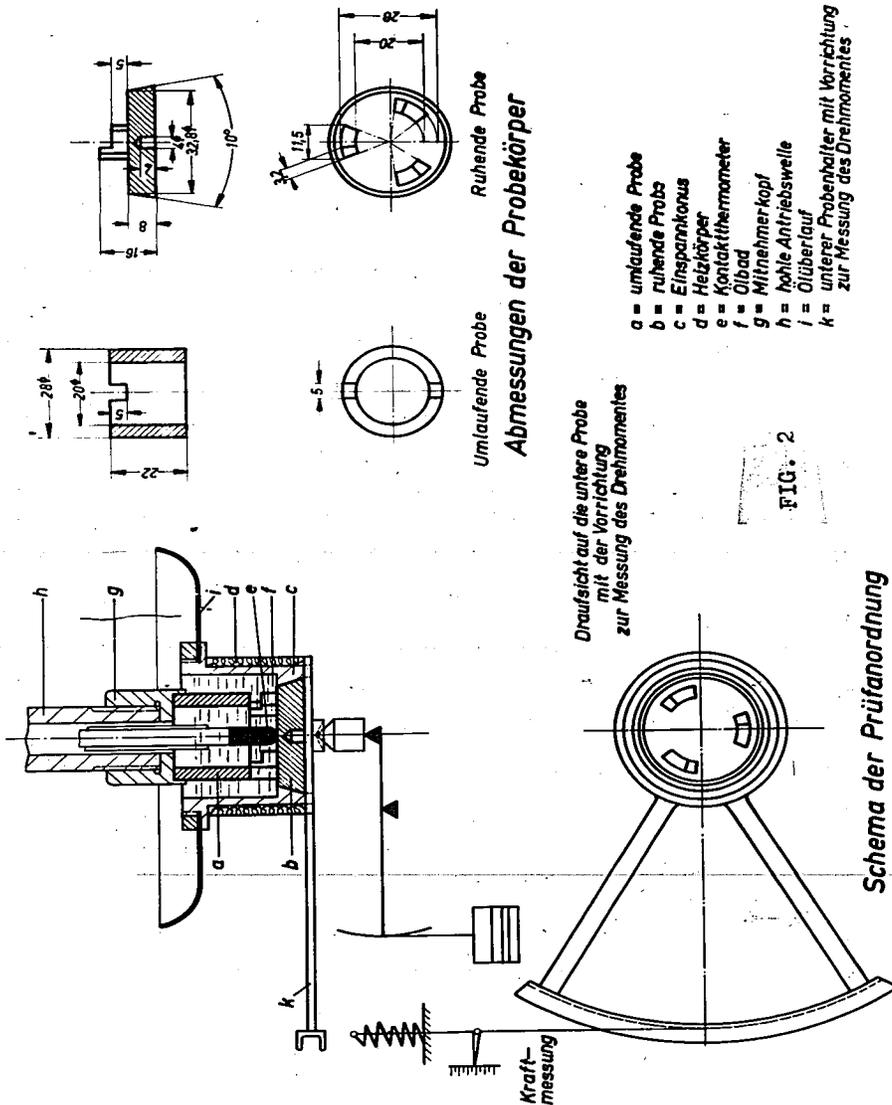
Rotringöl + 1,2 % M 1 Mischung

St 60.11 gegen EC 124

$v = 1,0 \text{ m/s}$   $t = 120^\circ\text{C}$  (V180)

Abb 12

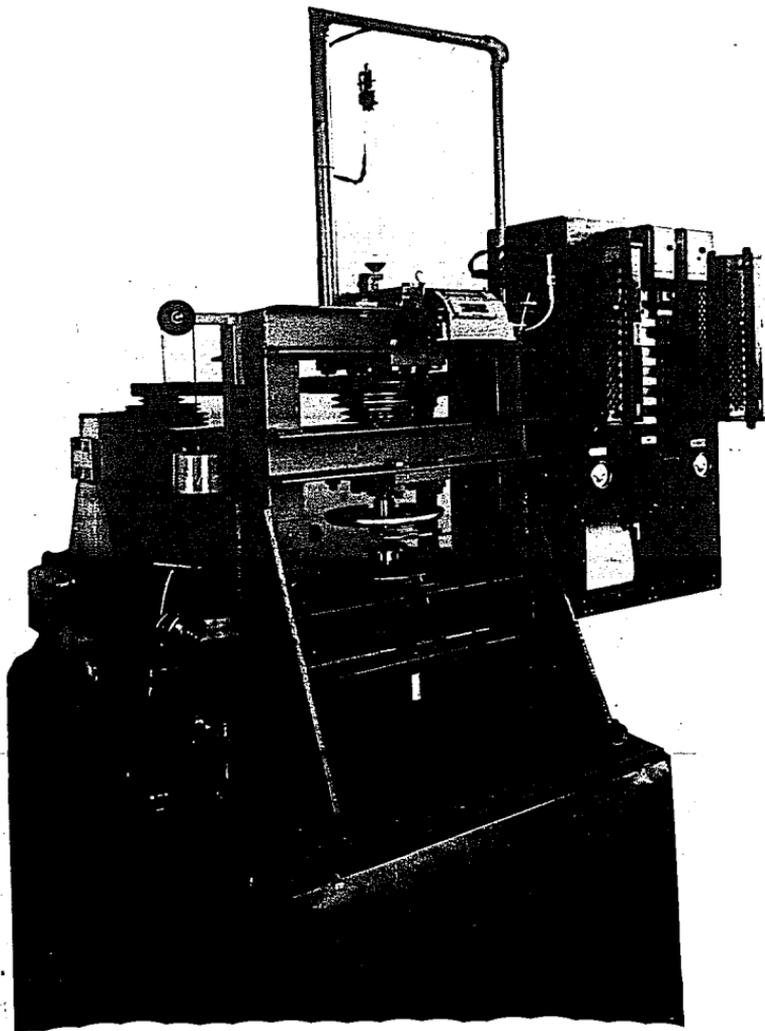




- a = umlaufende Probe
- b = ruhende Probe
- c = Expansionskegel
- d = Heizkörper
- e = Kontaktthermometer
- f = Ölbad
- g = Mitnehmerkopf
- h = hohle Antriebswelle
- i = Oberlauf
- k = unterer Probenhalter mit Vorrichtung zur Messung des Drehmomentes

FIG. 2

Abb. 15





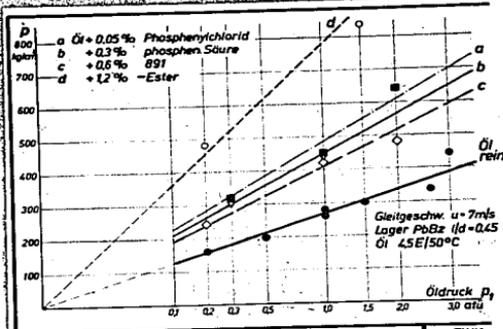
Prüfwelle



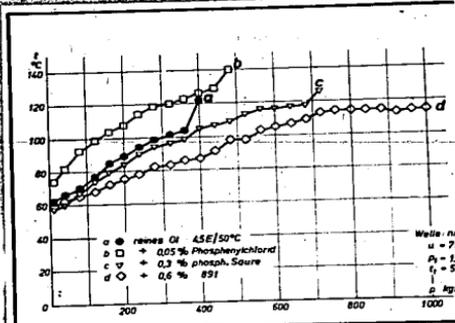
Prüflager



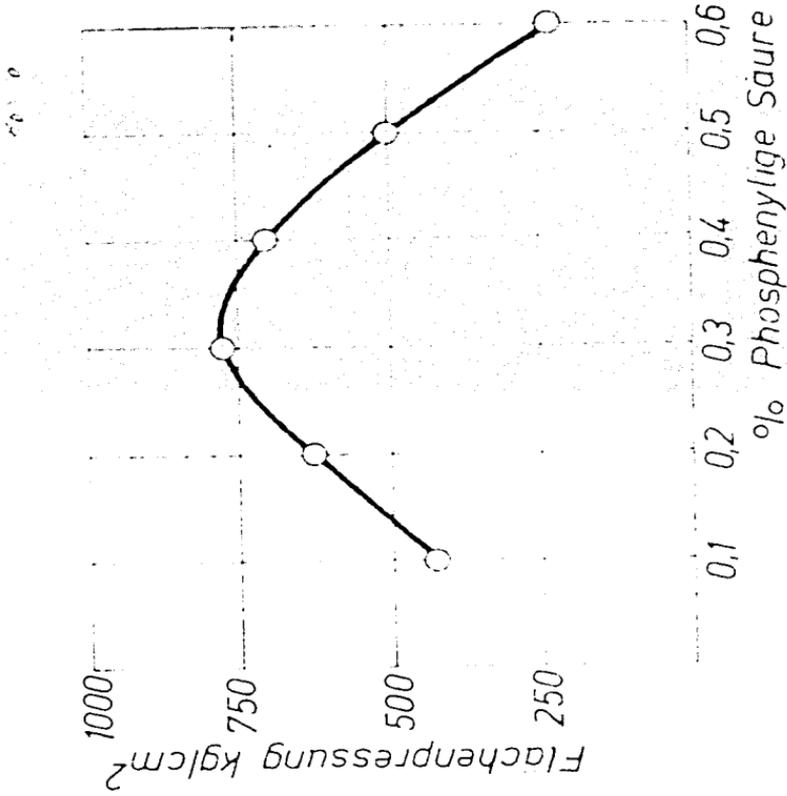
**Wewerka Lager u. Welle.** FWK Stuttgart 4382



**Wewerka Einfluß organischer Zusätze zum Schmieröl auf die Tragfähigkeit von Bleibronzelagern.** FWK Stuttgart 4311



**Wewerka Einfluß org. Zusätze auf die Temperatur des Reinsilberlagers.** FWK Stuttgart 4312



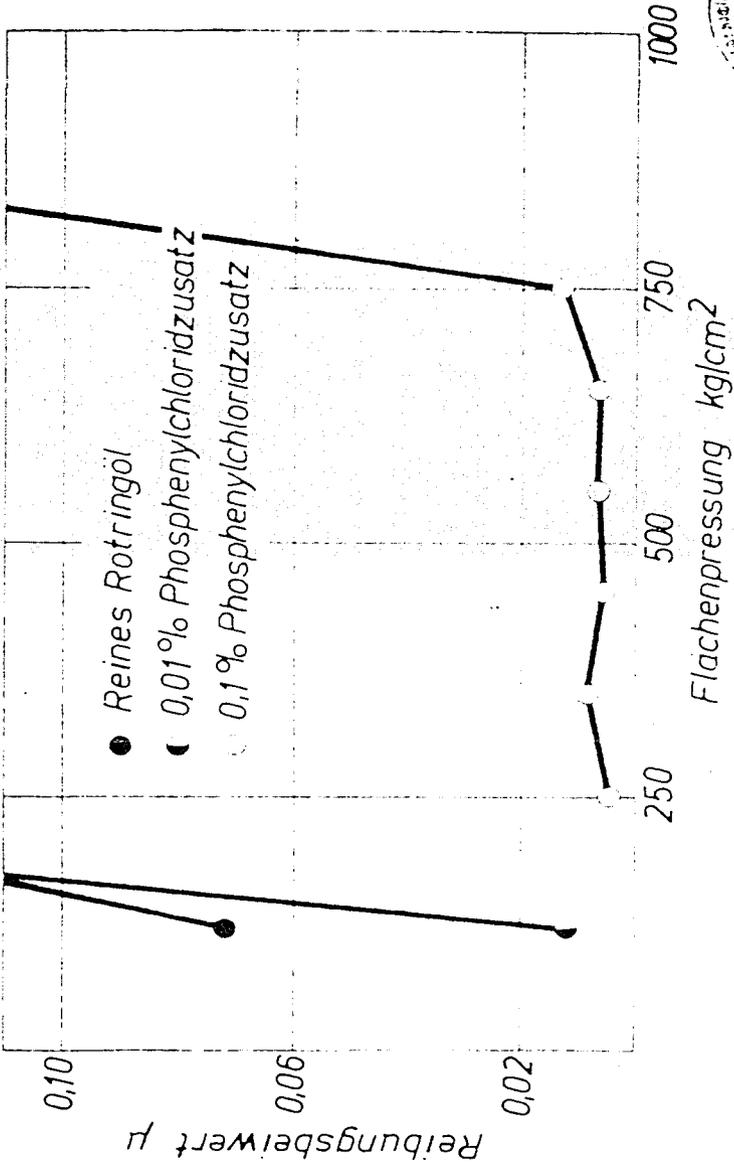
Einfluß der Konzentration auf



Abb. 22 Mikrophotographische Aufnahmen der Oberfläche der Laufzinge aus Bleibronze (Vergr. 120mal)  
 a) reines Rotringöl; Flächenpressung stufenweise gesteigert bis  $450 \text{ kg/cm}^2$ .  
 b) Rotringöl mit 0,1% Phosphorylchlorid; Flächenpressung stufenweise gesteigert bis  $1400 \text{ kg/cm}^2$ , ohne daß Fressen auftritt.

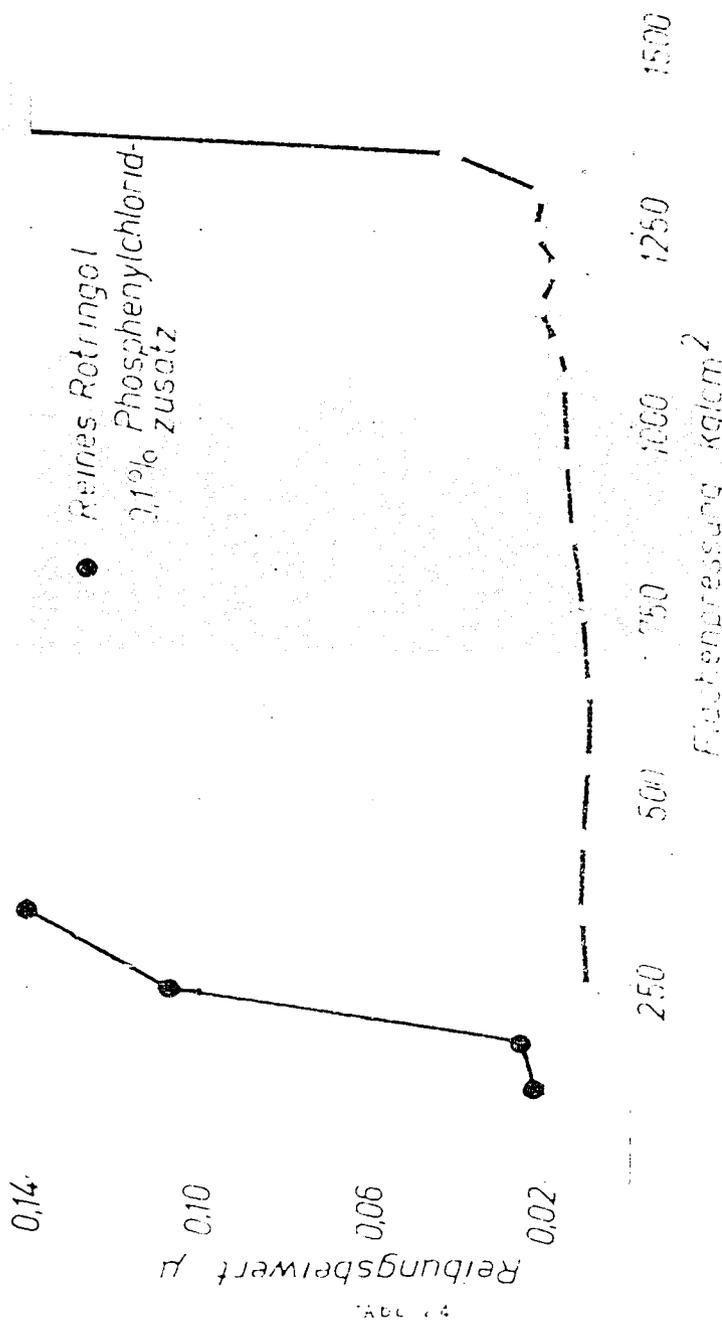


Abb. 23 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Laufzinge aus EC 121 (Vergr. 2700mal)  
 a) reines Rotringöl; Flächenpressung  $p = 30 \text{ kg/cm}^2$ .  
 b) Rotringöl mit 0,1% Phosphorylchlorid, zunächst  $p = 120 \text{ kg/cm}^2$ , dann stufenweise aufbelastet bis  $p = 450 \text{ kg/cm}^2$ .  
 c) Rotringöl mit 0,1% Phosphorylchlorid  $p = 120 \text{ kg/cm}^2$ .



Phosphorylchloridzusatz

EC 124 gegen St. 60.11



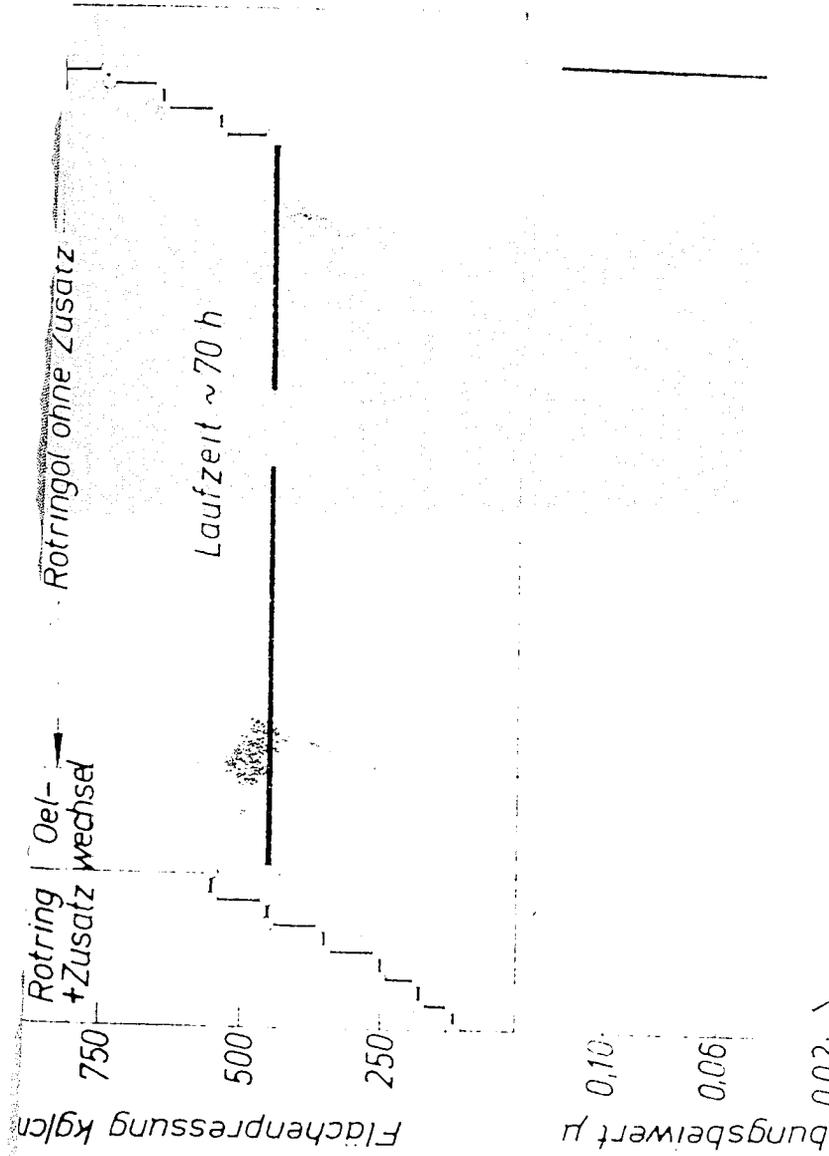


Abb 25

7. Verzeichnis der Literaturstellen.

(Die Literatur ist jeweils bis Ende 1942 berücksichtigt.)

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| 1. Michaelis und Kammerer                         | B 8/1308 (1875)              |
| 2. Michaelis                                      | A 181/337 (1876)             |
| 3. Michaelis                                      | B 6/817 (1873)               |
| 4. Michaelis und Paneck                           | A 212/205 (1882)             |
| 5. Michaelis                                      | B 12/1009 (1879)             |
| 6. Michaelis                                      | A 293/199 (1896)             |
| 7. Grüttner und Wiernick                          | B 48/1475 (1915)             |
| 8. Meisenheimer                                   | A 449/226 (1926)             |
| 9. Ott und Brugger                                | Z.f.Elektrochemie 46/105     |
| 10. Bowles und James                              | Am.Soc 51/1406 (1929) (1940) |
| 11. Michaelis                                     | A 181/280 (1876)             |
| 12. Pope und Gibson                               | Soc 101/735 (1912)           |
| 13. Arbusow                                       | C 1910/II/453                |
| 14. Michaelis                                     | A 181/301 (1876)             |
| 15. Sun Oil Co AP 2190715                         | C 40/II/850                  |
| 16. Jacobsen                                      | B 8/1523 (1875)              |
| 17. Helm  | B 16/1764 (1883)             |
| 18. Anschütz und Emery                            | A 253/120 (1889)             |
| 19. Hoeflake                                      | R 36/27 (1917)               |
| 20. Authenrieth                                   | B 30/2372 (1897)             |
| 21. Agfa DRP 246871                               | Frdl. 10/1084                |
| 22. Imperial Chemical Industries Ltd<br>EP 322036 | C 30/I/1369                  |
| 23. Dieselbe EP 681177                            | C 30/II/802                  |
| 24. E. Fischer                                    | B 47/3193 (1914)             |
| 25. Adickes, Brunnert und Lücker                  | J pr 130/163 (1931)          |
| 26. Dow Chemical Co AP 1856862                    | C 32/II/924                  |
| 27. Celluloid Corp EP 486760                      | C 38/II/3461                 |
| 28. Victor Chemical Works AP 1983588              | C 35/I/3850                  |
| 29. Carré und Libermann                           | C r 196/864 (1933)           |
| 30. Salkond und Dmitrijeva Russ P<br>40348        | C 36/I/1311                  |
| 31. Chem. Fabrik von Heyden AG<br>EP 398659       | C 34/I/287                   |
| 32. Rembold                                       | Z 1866/652                   |
| 33. Glutz   | A 143/192 (1867)             |
| 34. Rapp  | A 224/158 (1884)             |
| 35. Brigl und Müller                              | B 72/2121 (1939)             |

36. Durrans Soc 121/44 (1922)  
37. Zetzsche und Nachmann C 26/II/276  
38. Dubcis Z. 1866/705  
39. Fierz-David, Farbenchemie 1943 Seite 140  
40. Kekulé B. 6/944 (1873)  
41. Authenrieth und Mühlhinghaus B 40/747/ (1907)  
42. King und Nicholson C 39/II/4467  
43. Adams und Marvel Organic Syntheses Bd 1/39  
44. Schiemann J pr 140/97 (1934)  
J pr 143/18 (1935)  
M 46/589 (1925)  
45. Kohn und Süssmann J pr 17/328 (1878)  
46. Reinhard C r 128/508 (1899)  
47. Morel C r 127/1024 (1898)  
48. Morel B1 (3) 21/491 (1899)  
49. Morel B 44/633 (1911)  
50. Ephraim A 93/276 (1855)  
51. Serullas A 93/275 (1855)  
52. Wöhler und Hille. A 145/56 (1868)  
53. von Flemming C 39/II/2326  
54. Pletz Z anorg. Ch 242/313 (1939)  
55. Simon B 2/638 (1869)  
56. Henry Am Soc 54/464 (1932)  
57. Woodstock und Adler Z 1871/467  
58. Thorpe C 1928/I/2240  
59. Runo de Fazi  
60. Victor Chemical Works  
A P 1848813  
A P 1811602  
61. I.G.Farbenindustrie DRP 675303 C 1939/II/703  
62. Authenrieth u. Hildebrand B 31/1094 (1898)  
63. Noack A 218/91 (1883)  
64. Anschütz u. Emery A 239/310/1887  
65. Strecker u. Grossmann B 49/76 (1916)  
66. F P 777390 C 35/II/1118  
67. F P 874 803 (bzw. FP 446567  
FP 448424 C 35/II/4012  
68. A P 2 005 619 C 36/I/178  
69. F P 790 666 C 36/I/3950  
70. A P 2 058 342 C 37/I/1620  
71. A P 2 058 34 C 37/I/2314

- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| 72. A P 2 058 343               | C 37/I/4453                                      |
| 73. E P 462 556                 | C 37/II/2467                                     |
| 74. A P 2 084 472               | C 37/II/3850                                     |
| 75. A P 2 084 270               | : 37/II/4271                                     |
| 76. Can P 365 322               | : 38/I/1921                                      |
| 77. Can P 369 097               | : 38/I/3291                                      |
| 78. F P 822 789                 | C 38/I/4746                                      |
| 79. A Foulon                    | Allg. Öl- u. Fett-Ztg 35.<br>119-121.<br>272-275 |
| 80. A P 2 121 611               | C 39/I/571                                       |
| 81. A P 2 146 584               | : 39/II/976                                      |
| 82. F P 837 203                 | : 39/II/1221                                     |
| 83. H P 361 252                 | : 39/II/2004                                     |
| 84. A P 2 151 300               | C 39/II/3773                                     |
| 85. A P 2 146 543               | C 39/II/976                                      |
| 86. Ehlers                      | Petroleum, 35/639 (1939)                         |
| 87. A P 2 157 452               | C 39/II/4634                                     |
| 88. C.M.Larson                  | Oil Gas 737 (1939), C 40/I/813                   |
| 89. F P 844 958                 | C 40/I/1131                                      |
| 90. A P 2 169 185               | C 40/I/1460                                      |
| 91. A P 2 167 867               | C 40/I/1605                                      |
| 92. A P 2 173 117               | C 40/I/2424                                      |
| 93. A P 2 174 019               | C 40/I/2424                                      |
| 94. A P 2 178 610               | C 40/I/2753                                      |
| 95. A P 2 175 877               | C 40/I/2753                                      |
| 96. A P 2 179 067               | C 40/I/3061                                      |
| 97. F P 851 996                 | C 40/II/585                                      |
| 98. Jt P 373 145                | C 40/II/1241                                     |
| 99. F P 854 520                 | C 40/II/2989                                     |
| 100. E P 522 122                | C 41/I/2073                                      |
| 101. E P 522 123                | C 41/I/2073                                      |
| 102. A P 2 220 851              | C 41/I/2208                                      |
| 103. A P 2 214 875              | C 41/I/2619                                      |
| 104. DRP 703 237                | C 41/I/3325                                      |
| 105. A P 2 223 127<br>2 223 130 | C 41/I/3326                                      |
| 106. A P 2 224 158              | C 41/I/3619                                      |
| 107. A P 2 223 941              | C 41/I/3619                                      |
| 108. F P 859 166                | C 41/I/3469                                      |

109. A P 2 226 552  
110. A P 2 228 658  
2 228 659  
111. A P 2 236 334  
2 226 335  
112. F P 860 833  
113. A P 2 226 543  
114. A P 2 223 793  
115. A P 2 230 543  
116. A P 2 231 157  
117. E P 528 847  
119. Whitman  
119. A P 2 193 252  
120. A P 2 198 851  
121. A P 2 191 996  
122. A P 2 236 915  
123. A P 2 178 514  
124. A P 2 242 260  
125. A P 2 241 243  
126. Can P 398 090  
127. A P 2 245 649  
128. F P 816 983  
129. A P 2 138 835  
130. A P 2 149 271  
131. A P 2 190 715  
132. F P 866 118  
133. A P 2 241 244  
134. A P 2 260 303  
A P 2 260 305  
A P 2 260 403  
135. G.D.Boerlage  
136. W. Seemann  
137. C.F.Krienke  
138. A. Wewerka  
139. V&th  
140. Bollenrath  
141. Evans und Elliot  
142. Gulf Oil Corp A P 2 149 788
- C 41/I/2701  
C 41/II/844  
C 41/II/439  
C 41/II/438  
C 31/II/438  
C 41/II/145  
C 41/II/1355  
C 41/II/1469  
C 41/II/1931  
Ind. Engrg.Chem.ind.Edit 33/865  
C 41/II/3268 (1941)  
C 42/I/956  
C 42/I/956  
C 42/I/1709  
C 42/I/2093  
C 42/I/2738  
C 42/I/3063  
C 42/I/3063  
C 42/II/1425  
C 43/II/1777  
C 38/I/2111  
C 39/I/5098  
C 39/II/2004  
C 40/II/850  
C 42/I/1330  
C 42/I/1586  
C 44/I/201-202  
Engineering 136/46 (1933)  
Oel und Kohle 40/15 (1944)  
Oel und Kohle 40/19 (1944)  
Bericht der Lilienthalgesell-  
schaft 170/38  
Ber.d.Lilienthalges. 134/39  
" " " 170/43  
J.Instn.Petrol.Technologists  
27/165 (1941)  
C 39/II/2004

143. Gattermann  
 144. Evans E P 527 695  
 145. Schwarzer  
 146. General Electric Co A P  
 2172 954  
 147. Fries und Vogt  
 148. Hartmann, Smith und Dickey  
 149. Beeck, Givens und Smith  
 150. Kern  
 151. Wolf  
 152. Frewing  
 153. Donandt  
 154. Trillat  
 155. Collingridge  
 156. Bachmann und Brieger  
 157. Kadmer  
 158. Lincoln, Byrkit und Steiner  
 159. F P 861 957  
 160. Irauth und Neymann
- Die Praxis des org.Chemikers  
 C 41/II/700  
 B 10/379 (1877)  
 C 39/II/4089  
 A 381/327 (1911)  
 Organic Synth. 14/36 (1934)  
 Proc. of the Royal Soc.  
 Bd 177/90 und 103 (1940)  
 Oel und Kohle 14/389(1938)  
 VDI-Zeitschrift 83/781 (1939)  
 Proc of the Royal Soc 1942/23  
 VDI-Zeitschrift 80/821  
 Gen Disc Vol 2 group 4/418  
 The chemical age 1942/577  
 Kolloid Zeitschrift 36/142 (1925)  
 (Ergänzungsband)  
 dsgl. 39/334 (1926)  
 Oel und Kohle 39/836 (1943)  
 C 42/II/486  
 Petrol 1935 Nr 49 referiert in  
 Kadmer, Schmierstoffe (1940)  
 S. 286