

Zur Addition von Mercaptanen und Thiophenolen an Olefine

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. ADOLF WAGNER
und Dipl.-Chem. A. KOTTENHAHN

Institut für organische Chemie und organisch-chemische
Technologie der T. H. Stuttgart

Halogen-Ionen beeinflussen die Auslösung von Polymerisationen durch schwefel-haltige Polymerisationskatalysatoren und deren Autoxydationen¹⁾.

Wir fanden nun, daß die von Kharasch²⁾ untersuchte oxydative Anlagerung von Mercaptanen und Thiophenolen an Olefine zu β -Hydroxysulfoxiden ebenfalls durch Chloride und Bromide stark beschleunigt wird. Bild 1 zeigt die Sauerstoff-Aufnahme bei der

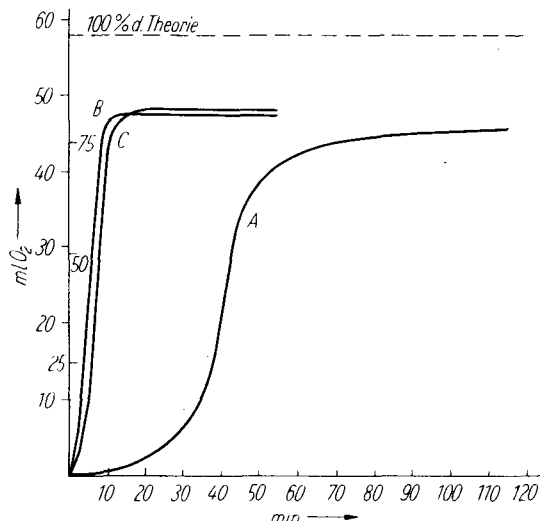


Bild 1. Sauerstoff-Aufnahme einer Lösung von 0,00175 Mol p-Thiokresol und 0,00175 Mol Methacrylsäure-methylester in 10 cm³ n-Heptan beim Schütteln unter reinem Sauerstoff; 30 °C. A ohne Halogenid, — B in Gegenwart von KBr, — C in Gegenwart von NaCl.

halogen-katalysierten und nichtkatalysierten oxydativen Anlagerung von p-Thiokresol an Methacrylsäure-methylester in n-Heptan bei 30 °C: Bei der katalysierten Reaktion ist die Induktionsperiode verschwunden.

Tabelle 1 gibt die Sauerstoff-Aufnahme bei der katalysierten und nichtkatalysierten oxydativen Anlagerung von n-Propylmercaptan an Styrol in n-Heptan bei 30 °C wieder. Bei der nichtkatalysierten Reaktion sind auch die von Kharasch und Mitarbeitern²⁾ für Raumtemperatur angeführten Werte aufgeführt.

h	Sauerstoff-Aufnahme in cm ³		
	eig. Werte	ohne Halogenid Kharasch ²⁾	mit (C ₆ H ₅) ₂ NH·HCl
1	—	—	183
1,5	—	20	248
2	—	—	283
3	4,7	—	302
4	23,9	—	327
5	47,6	—	—
7,5	—	68	—
8	100	—	359

Tabelle 1

Die Katalyse ist, wie bei der Polymerisation¹⁾, vom Kation des Halogenids praktisch unabhängig. Es handelt sich also um eine Katalyse des Anions. Die Empfindlichkeit der Reaktion zeigt sich darin, daß in dem als Lösungsmittel benutzten Heptan die verwendeten Halogenide praktisch unlöslich sind. Jodid, Cyanid und Rhodanid hemmen die Sauerstoff-Aufnahme. Darüber hinaus kann eine mit Chlorid oder Bromid katalysierte Reaktion mit Jodid gestoppt werden, wobei etwas Jod gebildet wird.

Erstmals wurden dargestellt: 1. α -Methyl- β -(p-tolylsulfonyl)-milchsäuremethylester, H₃C·C₆H₄·SO₂·CH₂—C(CH₃)(OH)—COOCH₃, Fp 58–60 °C. — 2. α -Methyl- β -phenylsulfonyl-milchsäuremethylester, C₆H₅·SO₂·CH₂—C(CH₃)(OH)—COOCH₃, Fp 91–92 °C. — 3. α -Phenyl- β -(p-tolylsulfonyl)-äthanol, CH₃·C₆H₄·SO₂·CH₂—CH(OH)C₆H₅, Fp 110–111 °C.

Eingegangen am 5. Dezember 1957 [Z 552]

¹⁾ H. Brederbeck, E. Bäder, G. Brod, G. Höschke u. G. Pfeiderer, Chem. Ber. 89, 731 [1956]; H. Brederbeck, G. Höschke, A. Wagner, A. Fohmann u. K. G. Ludwig, diese Ztschr. 68, 306 [1956]. — ²⁾ M. S. Kharasch, W. Nudenberg u. G. J. Mantell, J. org. Chemistry 16, 524 [1951].

Zur Kenntnis der Dichlorphosphorsäure

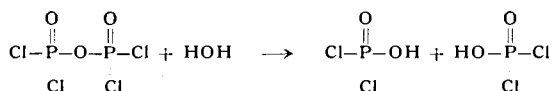
Von Dr. H. GRUNZE und Prof. Dr. E. THILO

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Von der Dichlorphosphorsäure sind bisher rein nur Salze und einige Derivate bekannt^{1, 2)}.

Versuche, durch Hydrolyse von Phosphoroxychlorid zur Dichlorphosphorsäure zu gelangen^{3, 4)}, waren erfolglos, weil die Chlor-Atome nicht exakt stufenweise abgespalten werden⁴⁾. Versuche bei tiefen Temperaturen zeigten, daß sich zwar unterhalb 0 °C die Komponenten homogen ineinander lösen, jedoch eine chemische Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Wasser erst oberhalb 0 °C einsetzt und gleichfalls nur zu einer verunreinigten Dichlorphosphorsäure führt.

Die Darstellung der reinen Dichlorphosphorsäure gelang auf Grund der Beobachtung⁴⁾, daß die P—O—P-Bindung des Diphosphorsäure-tetrachlorides leichter hydrolytisch gespalten wird als dessen P—Cl-Bindungen.



Da bei der Reaktion eine erhebliche Wärmemenge frei wird, die zu sekundärer HCl-Abspaltung führen würde, läßt man in auf –60 ° bis –70 °C abgekühltes Diphosphorsäure-tetrachlorid Wasser im molaren Verhältnis P₂O₅Cl₄ : H₂O = 1 : 1 eintropfen und leitet anschließend durch Erwärmen auf etwa –40 °C die stark exotherme Reaktion ein. Trotz guter Kühlung steigt die Temperatur kurzzeitig bis auf etwa 0 °C. Zum Abschluß wird das Reaktionsgefäß einige Minuten auf etwa +35 °C erwärmt.

Die erhaltene Dichlorphosphorsäure HOPOCl₂ ist nachweislich frei von Phosphoroxychlorid und Monophosphorsäure und läßt sich durch Abkühlen auf ~ –40 °C und Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstab oder Thermometer vollständig zur Kristallisation bringen (Fp der drusenförmig angeordneten nadeligen Kristalle bei –28 °C; Dichte, pyknometrisch, D₂₅²⁵ = 1,6878 g/cm³).

Die reine Dichlorphosphorsäure ist im geschlossenen Gefäß einige Zeit haltbar. Beim Auflösen in Wasser wird HCl abgespalten. Beim längeren Stehen unter Luftzutritt oder bei rd. 100 °C wird ebenfalls langsam HCl frei, jedoch ergeben außerdem Kondensationsvorgänge Diphosphorsäure-tetrachlorid und Trimetaphosphorylchlorid.

Das benötigte Diphosphorsäure-tetrachlorid wurde in guter Ausbeute und Reinheit durch fraktionierte Destillation des Gemisches der kondensierten Phosphorylchloride erhalten, die bei der Reaktion von Phosphor-V-oxid mit Phosphoroxychlorid im Einschlußrohr bei 200 °C entstehen⁵⁾.

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 558]

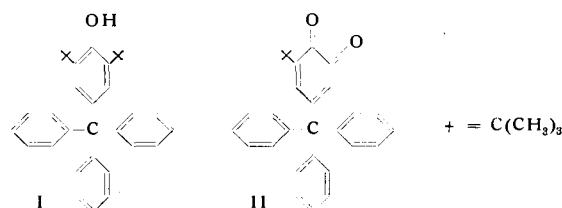
¹⁾ Übersicht in G. M. Kosolapoff: Organophosphorus Compounds, John Wiley and Sons, Inc., New York 1950. — ²⁾ K. J. Askitopoulos, Praktika Akad. Athenon 18, 146–57 [1943]. — ³⁾ H. Meerwein u. K. Bodendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1952–53 [1929]. — ⁴⁾ H. Grunze, Referatenband (Physikal. u. anorg. Chem.) des XVI. Internat. Kongr. f. Reine u. Angew. Chemie, Paris, Juli 1957, S. 50. (Veröffentlich. in Z. anorg. allg. Chem. in Vorbereitung.). — ⁵⁾ H. Grunze, Referatenband des Internat. Symposiums für Makromolekulare Chemie, Prag, Sept. 1957, S. 81. (Veröffentlich. in Z. anorg. allg. Chem. in Vorbereitung.).

4-Triphenylmethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1), ein neues stabiles Sauerstoff-Radikal

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER,
Dipl.-Chem. RUDI MAYER und Dr. K. LEY

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bei der Kondensation von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol mit Triphenylcarbinol¹⁾ unter dem Einfluß von Schwefelsäure erhält man das 4-Triphenylmethyl-2,6-di-tert.-butylphenol (I).



Die Oxydation von I mit Bleidioxid oder einer wäßrig-alkalischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung färbt das organische Solvens (Benzol oder Äther) sofort tief moosgrün. Daraus läßt sich eine kristalline, tiefgrüne Verbindung isolieren. Die vorläufige magnetische Messung nach der Gouyschen Methode ergab starken Paramagnetismus entsprechend einem Radikalgehalt von 80 %. In Übereinstimmung damit stehen die paramagnetischen Elektronenresonanzmessungen. Im IR-Spektrum erhält man bei 6,4 μ die für Phenoxyle charakteristische Bande. Das Radikal entspricht in seinem Oxydationspotential dem des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-(1).

Oxydiert man das Phenol in Eisessig mit Salpetersäure, so entsteht unter Verlust einer tert. Butylgruppe eine rote, schön kristallisierende Verbindung, der die Konstitution des entsprechenden o-Chinons zukommt (II).

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 559]

¹⁾ Über Kondensationen von Phenolen mit Triphenylcarbinol s. C. A. Mc Kenzie u. G. Chuchant, J. org. Chemistry 20, 336 [1955].

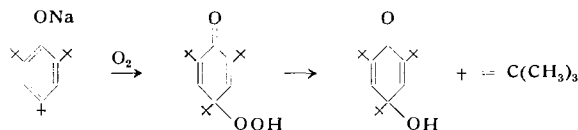
Umsetzung sterisch behinderter Phenolate mit molekularem Sauerstoff

Von Dr. K. LEY

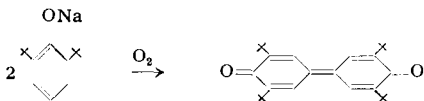
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Neuere Arbeiten¹⁾ veranlassen mich, vorläufige Ergebnisse zu veröffentlichen.

Bei Umsetzung sterisch behinderter Phenolate mit Sauerstoff erhält man, je nach Konstitution der Ausgangsverbindung verschiedene Reaktionstypen. Sind o- und p-Stellungen zum Sauerstoff besetzt, so entstehen entweder Peroxyde oder, wohl als Folgeprodukte, Chinole:



Steht in p-Stellung eine Methoxy-Gruppe, so bilden sich unter CH_3 -Verlust p-Benzochinone. Unbesetzte p-Stellung ergibt Dimerisation:



Die Phenolate gewinnt man durch Umsetzung der Phenole mit Triphenylmethyl-natrium in absol. Äther. Die Phenolate werden, in Tetrahydrofuran gelöst, mit reinem Sauerstoff umgesetzt.

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 562]

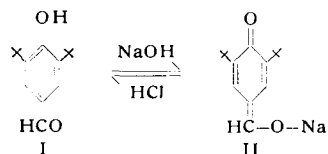
¹⁾ A. F. Bickel u. H. R. Gersman, Proc. chem. Soc. 1957, 231; M. S. Kharasch u. B. S. Yoshi, J. org. Chemistry 22, 1439 [1957].

Eine Phenolaldehyd-Hydroxy-methylenchinon-Tautomerie

Von Dr. K. LEY

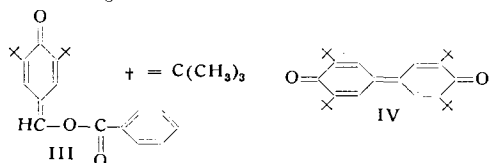
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Eine Arbeit von L. A. Cohen¹⁾ ist der Anlaß, über Untersuchungen am 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd²⁾ zu berichten. Dieser Aldehyd löst sich leicht in mäßig konz. Natronlauge³⁾. Im IR-Spektrum des Salzes ist die Carbonyl-Bande, die beim Aldehyd bei 5,95 μ liegt, nach 6,2 μ verschoben. Dies entspricht unseren Erfahrungen an anderen chinoliden Systemen. Beim Ansäuern mit 2 n/Salzsäure bildet sich aus dem Salz der Aldehyd zurück.



II gibt mit Benzoylchlorid gelbe Kristalle von III.

III ist sehr säureempfindlich und bildet wieder I. Die entspr. Acetyl-Verbindung zersetzt sich bereits unter dem Einfluß der Luft-



feuchtigkeit. IR-spektroskopisch zeigt III bei 5,75 μ eine Bande, die der Carbonyl-Gruppe in der Estergruppierung zugeordnet wer-

den kann. Die chinolide Doppelbande befindet sich bei 6,12; 6,22 μ . Reduktion von III mit Lithiumalanat ergibt den 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzylalkohol⁴⁾.

Die Befunde von Cohen über die Bildung der Anisole bei der Methylierung der „Enolate“ sterisch behinderter Phenole mit Methyljodid stimmen mit den Erfahrungen bei der analogen Methylierung und Acylierung tautomeriefähiger Stoffe überein. Es liegt somit kein Grund vor, an der Tautomeriemöglichkeit solcher Phenolaldehyde zu zweifeln. II gibt bei der Oxydation in wäßrig-alkalischem Milieu mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung unter Eliminierung der Aldehyd-Gruppe sofort das 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon (IV).

Die weiteren Untersuchungen sollen den Mechanismus dieser Reaktion klären und die Allgemeingültigkeit der beschriebenen Tautomerie an sterisch behinderten Phenolen mit p-ständiger Carbonyl-Gruppe prüfen.

Eingegangen am 7. Januar 1958 [Z 560]

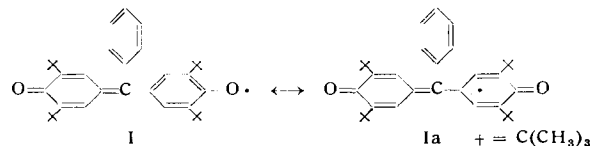
¹⁾ L. A. Cohen, J. org. Chemistry 22, 1333 [1957]. — ²⁾ T. W. Campbell u. G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 74, 1469 [1952]. — ³⁾ G. R. Yohe, J. E. Dunbar, R. L. Pesotti, F. M. Schmidt, F. G. H. Lee u. E. C. Smith, J. org. Chemistry 21, 1289 [1956]. — ⁴⁾ G. M. Coppinger u. T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 75, 734 [1953].

Zur Unterscheidung möglicher mesomerer Grenzzustände bei „Aroxylen“

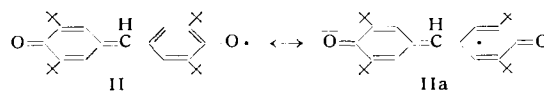
Von Dr. K. LEY, Prof. Dr. EUGEN MÜLLER
und Dipl.-Phys. K. SCHEFFLER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

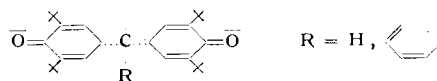
Bei der Oxydation des Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-phenylmethans¹⁾ mit wäßriger alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung färbt sich das organische Lösungsmittel (Benzol oder Äther) sofort rotbraun. Es läßt sich eine grün-gelbe, feste, stark paramagnetische Verbindung (I) isolieren. Magnetische Messungen des festen Radikals nach der Gouyschen Methode ergeben einen Radikalgehalt von 85 %.



Im IR-Spektrum erhält man bei 6,4 μ die für solche Radikale charakteristische Bande. Die phenolische Hydroxy-Bande ist nicht mehr vorhanden. Die paramagnetischen Elektronenresonanz-Messungen (E-P-R) des Coppinger-Kharasch-Yoshi-Ra-

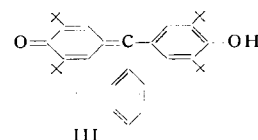


dikals²⁾ (g-Faktor 2,006) können wir bestätigen. Auch I zeigt starke paramagnetische Elektronenresonanzabsorption in Übereinstimmung mit unseren magnetischen Messungen nach der Gouyschen Methode. Der Vergleich der EPR-Spektren von I und II (Proton am Methan-Kohlenstoff) zeigt, daß bei II und in Analogie dazu wahrscheinlich auch bei I die Elektronendichte am Methankohlenstoff größer ist als in den benachbarten aromatischen bzw. chinoliden Kernen, d. h., daß die folgende mesomere Grenz-anordnung von besonderer Bedeutung ist:



Über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Sauerstoff läßt sich vorläufig noch nichts aussagen.

Das phenolische Zwischenprodukt der Oxydation (III) besitzt, trotz der starken sterischen Behinderung, ein saures Wasserstoffatom. Mit Alkali oder organischen Basen wie Piperidin, Dimethylamin u. a. erhält man mit dem in Äthanol gelösten III sofort eine



intensive Blaufärbung. Wir erklären die leichte Abspaltbarkeit des Protons durch die Aromatisierungstendenz des chinoliden Kerns und den dadurch hervorgerufenen Elektronenzug. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und erscheint bei Zugabe von Äthanol wieder. Die Substanz ist in ihrem Verhalten