

# 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 Autoxydationen<sup>1)</sup>.

Wir fanden nun, daß die von Kharasch<sup>2)</sup> untersuchte oxydative Anlagerung von Mercaptanen und Thiophenolen an Olefine zu  $\beta$ -Hydroxysulfoxiden ebenfalls durch Chloride und Bromide stark beschleunigt wird. Bild 1 zeigt die Sauerstoff-Aufnahme bei der

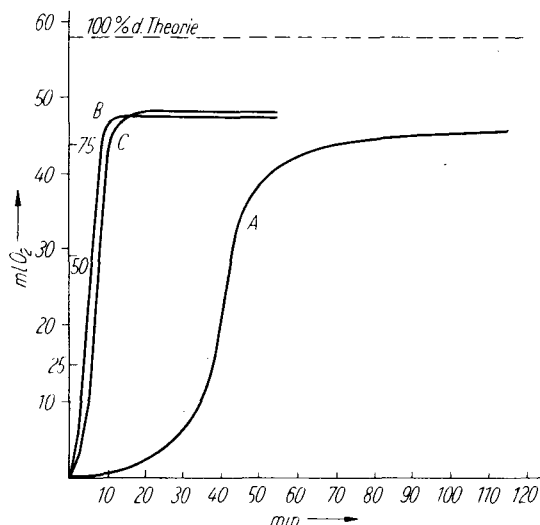


Bild 1. Sauerstoff-Aufnahme einer Lösung von 0,00175 Mol p-Thiokresol und 0,00175 Mol Methacrylsäure-methylester in 10 cm<sup>3</sup> n-Heptan beim Schütteln unter reinem Sauerstoff; 30 °C. A ohne Halogenid, — B in Gegenwart von KBr, — C in Gegenwart von NaCl.

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 Mitarbeitern<sup>2)</sup> für Raumtemperatur angeführten Werte aufgeführt.

h	Sauerstoff-Aufnahme in cm <sup>3</sup>		
	eig. Werte	ohne Halogenid Kharasch <sup>2)</sup>	mit (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> 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 Polymerisation<sup>1)</sup>, 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.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -(p-tolylsulfonyl)-milchsäuremethylester, H<sub>3</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)(OH)·COOCH<sub>3</sub>, Fp 58–60 °C. — 2.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylsulfonyl-milchsäuremethylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)(OH)·COOCH<sub>3</sub>, Fp 91–92 °C. — 3.  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(p-tolylsulfonyl)-äthanol, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp 110–111 °C.

Eingegangen am 5. Dezember 1957 [Z 552]

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

# Zur Kenntnis der Dichlorphosphorsäure

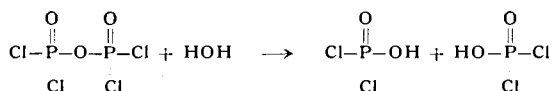
Von Dr. H. GRUNZE und Prof. Dr. E. THILO

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<sup>1, 2)</sup>.

Versuche, durch Hydrolyse von Phosphoroxychlorid zur Dichlorphosphorsäure zu gelangen<sup>3, 4)</sup>, waren erfolglos, weil die Chlor-Atome nicht exakt stufenweise abgespalten werden<sup>4)</sup>. 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 Beobachtung<sup>4)</sup>, 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 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 HOPOCl<sub>2</sub> 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, D<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,6878 g/cm<sup>3</sup>).

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 entstehen<sup>5)</sup>.

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 558]

<sup>1)</sup> Übersicht in G. M. Kosolapoff: Organophosphorus Compounds, John Wiley and Sons, Inc., New York 1950. — <sup>2)</sup> K. J. Askitopoulos, Praktika Akad. Athenon 18, 146–57 [1943]. — <sup>3)</sup> H. Meerwein u. K. Bodendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1952–53 [1929]. — <sup>4)</sup> 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.). — <sup>5)</sup> 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 Triphenylcarbinol<sup>1)</sup> unter dem Einfluß von Schwefelsäure erhält man das 4-Triphenylmethyl-2,6-di-tert.-butylphenol (I).

