

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. April 2008 (24.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/046801 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: **Nicht klassifiziert**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/060936
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Oktober 2007 (15.10.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
06122461.4 17. Oktober 2006 (17.10.2006) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DECK, Patrick** [DE/DE]; Nietzschestrasse 36, 68165 Mannheim (DE). **BIRKERT, Oliver** [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 21, 67136 Fussgönnheim (DE).
- (74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts



**A2** (54) Title: ADDITION OF H<sub>2</sub>S TO TERPENES FOR PRODUCING NOVEL MOLAR MASS REGULATORS FOR RADICAL POLYMERISATIONS

(54) Bezeichnung: ADDITION VON H<sub>2</sub>S AN TERPENE ZUR HERSTELLUNG NEUER MOLMASSENREGLER FÜR RADIKALISCHE POLYMERISATIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing thiols by adding hydrogen sulphide to at least one unsaturated terpene, the reaction being carried out in the presence of at least one organic ion exchanger. The invention also relates to the use of thiols derived from terpinolene as molar mass regulators in the polymerisation of monomers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thiolen durch Addition von Schwefelwasserstoff an wenigstens ein ungesättigtes Terpen, wobei die Reaktion in Gegenwart wenigstens eines organischen Ionentauschers durchgeführt wird, sowie die Verwendung von von Terpinolen abgeleiteten Thiolen als Molmassenregulator in der Polymerisation von Monomeren.

**WO 2008/046801**

Addition von H<sub>2</sub>S an Terpene zur Herstellung neuer Molmassenregler für radikalische Polymerisationen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thiolen durch Addition von Schwefelwasserstoff an ungesättigte Terpene, wobei diese Reaktion in Gegenwart von wenigstens einem Ionentauscher als Katalysator durchgeführt wird.

10

Verfahren zur Addition von Schwefelwasserstoff an ungesättigte Verbindungen sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

US 4,140,604 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Mercaptanen durch Um-  
15 setzung von ethylenisch ungesättigten organischen Verbindungen mit Schwefel-  
wasserstoff in Gegenwart von ultravioletter Strahlung. Als geeignete ethylenisch unge-  
sättigte Verbindungen offenbart US 4,140,604 geradkettige und verzweigte Olefine und  
cyclische Verbindungen wie beispielsweise Cyclohexen, 1-Methylcyclohexen, Vinyl-  
cyclohexan, Styrol, d-Limonen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Camphen, p-Menthen,  $\alpha$ -Terpineol  
20 und andere Terpene.

US 2,076,875 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Terpen-Mercaptanen und  
Sulfiden durch Umsetzung von ungesättigten Terpenen mit Schwefelwasserstoff in  
Gegenwart von Katalysatoren umfassend Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure,  
25 Essigsäure und andere oder ihre Anhydride, sowie Basen wie beispielsweise Kalium-  
hydroxid, Calciumhydroxid, Monoamylamin, Diamylamin, Triamylamin, metallisches  
Aluminium und Metallsulfide. Des Weiteren können Mischungen von Katalysatoren  
eingesetzt werden, die neben den zuvor genannten Katalysatoren Aktivkohle oder  
Silicagel enthalten.

30

*Flavour and Fragrance Journal, Volume 8, 289 bis 294 (1993)* offenbart ein Verfahren  
zur Herstellung von Duftstoffen durch Addition von Schwefelwasserstoff an Monoter-  
pene in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumtribromid als Katalysator.

US 3,408,403 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Sulfiden  
und Thiolen durch Umsetzung von Verbindungen ausgewählt aus Pinen, Dipenten,  
Terpinen, Terpinolen, Terpeneol,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen usw. mit Schwefelwasserstoff in Ge-  
genwart eines Katalysators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid,  
Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Bauxit, Montmorillonit-Ton und ähnlichen.

40

DE 28 37 509 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von 1,7,7-Trimethylol-bicyclo-  
[2,2,1]-heptan-2-thiol durch Umsetzung von  $\alpha$ -Pinen mit gasförmigem Schwefel-  
wasserstoff in Gegenwart einer Komplexverbindung von Bortrifluorid mit Diethylether  
5 der Formel  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Die Verfahren zur Herstellung von Thiolen durch Addition von Schwefelwasserstoff an  
ungesättigte organische Verbindungen gemäß dem Stand der Technik umfassen den  
Einsatz von sauren oder basischen organischen und anorganischen Verbindungen als  
10 Katalysatoren. Diese können zum einen homogen in der Reaktionslösung gelöst sein,  
zum anderen können die Katalysatoren auch heterogen vorliegen. Im Stand der Tech-  
nik ist kein Verfahren beschrieben, welches den Einsatz von sauren Ionentauscher-  
harzen als Katalysatoren für die Addition von Schwefelwasserstoff an ungesättigte  
Terpene umfasst.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Thiolen  
durch Addition von Schwefelwasserstoff an ungesättigte Terpene bereitzustellen,  
welches sich durch hohe Umsätze pro eingesetzte Menge des Katalysators und pro-  
blemlose Aufarbeitung der Reaktionsmischung auszeichnet.

20 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Thiolen durch Addi-  
tion von Schwefelwasserstoff an wenigstens ein ungesättigtes Terpen, wobei die Reak-  
tion in Gegenwart wenigstens eines organischen Ionentauschers durchgeführt wird.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass durch Verwendung  
von organischen Ionentauschern die Aufarbeitung der Reaktionsmischung stark vereinfacht  
ist. Nach Beendigung der Reaktion kann der Katalysator durch einfache Schritte,  
beispielsweise Abfiltrieren oder Abdekantieren, von der Reaktionsmischung abgetrennt  
werden. Aufwendige Schritte zur Abtrennung eines homogen gelösten Katalysators  
30 entfallen. Des Weiteren zeichnen sich saure organische Ionentauscher durch eine  
hohe Dichte an reaktiven Zentren aus, so dass die Addition des Schwefelwasserstoffs  
an ungesättigte Terpene schon in Anwesenheit geringer Mengen Ionentauscher stark  
beschleunigt wird. Die Ionentauscher haben eine relativ geringe Dichte, so dass sie  
viele aktive Zentren, beispielsweise pro Kilogramm, aufweisen. Ein weiterer Vorteil von  
35 Ionentauschern ist, dass sie auf einfache Art und Weise regeneriert werden können,  
beispielsweise durch Behandlung mit Säuren. Die eingesetzten sauren Ionentauscher  
weisen etwa die gleiche Säurestärke wie Schwefelsäure auf, so dass sie die erfindungsgemäße  
Reaktion so gut wie Schwefelsäure katalysieren, jedoch die Vorteile  
eines festen heterogenen Katalysators aufweisen (s.o.).

40

Zur Herstellung von Thiolen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden das wenigstens eine ungesättigte Terpen und Schwefelwasserstoff in Gegenwart wenigstens eines organischen Ionentauscherharzes in Kontakt gebracht.

5

Die Temperatur bei der Umsetzung des wenigstens einen ungesättigten Terpens mit Schwefelwasserstoff beträgt im Allgemeinen 20 bis 150 °C, bevorzugt 70 bis 120 °C.

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren herrschende Druck wird im Allgemeinen auf 0,5 bis 50 bar, bevorzugt 2 bis 45 bar, besonders bevorzugt 7 bis 35 bar, beispielsweise 10 oder 30 bar, ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 bar, eingestellt. In den meisten Fällen ist es vorteilhaft, Schwefelwasserstoff im Überschuss einzusetzen. Ein gut geeignetes Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu ungesättigtem Terpen beträgt im Allgemeinen mindestens 1, vorzugsweise mindestens 1,2 und in besonders bevorzugter Form mindestens 1,3 sowie im Allgemeinen höchstens 20, vorzugsweise höchstens 10 und in besonders bevorzugter Form höchstens 6 mol Schwefelwasserstoff je mol Terpen. Beispielsweise wird ein Verhältnis von 1,5 eingestellt. Die Umsetzung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich (batchweise) durchgeführt werden. Bei diskontinuierlicher Betriebsweise wird die Reaktionsdauer und bei kontinuierlicher Betriebsweise wird die Verweilzeit im Reaktor so eingestellt, dass der gewünschte Umsatz erreicht wird.

Als Katalysator kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren jeder organische Ionentauscher verwendet werden. In einer Ausführungsform ist der eingesetzte organische Ionentauscher ein saurer organischer Ionentauscher.

Organische Ionentauscher sind Festkörper, beispielsweise in Körnerform, mit einem dreidimensionalem, wasserunlöslichen, hochmolekularem Gerüst, der so genannten Matrix, an das zahlreiche so genannte Ankergruppen, beispielsweise  $-\text{SO}_3^-$ , phenolische Hydroxygruppen oder  $-\text{COO}^-$  kovalent angebunden sind. Deren locker angebondenen Gegenionen, beispielsweise  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  usw., können gegen andere, in der umgebenden Flüssigkeit gelöste gleichsinnig geladene Ionen ausgetauscht werden. Dieser Prozess ist reversibel, d.h. bei der Regeneration des Ionentauschers wird der ursprüngliche Zustand wieder erreicht. In dem erfindungsgemäßen Verfahren agieren die sauren Ionentauscher durch Abgabe von Protonen als Säuren.

Beispiele für saure Ionentauscherharze sind etwa sulfonierte Polymere, beispielsweise sulfonierte Styrol- oder Styrol-Divinylbenzol-Polymere. Es können auch Ionentauscher auf Basis von Styrol-Arcylsäure-Copolymeren, die sulfoniert werden, eingesetzt wer-

40

den. Organische Ionentauscherharze werden entweder in der Reaktionsmischung suspendiert oder in Form üblicher Ionentauscherpartikel als Festbett angeordnet. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Katalysator sulfonierte Styrol-, Styrol-Divinylbenzol-Polymere und Styrol-Acrylsäure-Copolymere, beispielsweise Amberlyst 15<sup>®</sup>, eingesetzt.

Wird der Katalysator, beispielsweise bei diskontinuierlicher Fahrweise, in suspendierter Form eingesetzt, so wird er im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 3 bis 6 Gew.-%, beispielsweise 4,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das eingesetzte Terpen, eingesetzt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ungesättigte Terpene mit Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Thiolen umgesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „ungesättigt“, dass die geeigneten Terpene wenigstens eine Doppelbindung im Molekül aufweisen.

Erfindungsgemäß können in einer bevorzugten Ausführungsform ungesättigte Mono-, Sesqui-, Di- und Triterpene eingesetzt werden, die wenigstens eine Doppelbindung im Molekül aufweisen. Monoterpene sind Terpene, die 10 Kohlenstoffatome aufweisen, Sesquiterpene weisen 15 Kohlenstoffatome auf, Diterpene weisen 20 Kohlenstoffatome auf, und Triterpene weisen 30 Kohlenstoffatome auf.

Geeignete ungesättigte Monoterpene sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Myrcen, (Z)-Ocimen, (E)-Ocimen, Cosmen, Linalool, Geraniol, Nerol, Citronellol, Myrcenol, Geranial, Neral, Citronellal, Geraniumsäure,  $\alpha$ -Damascon,  $\beta$ -Damascon,  $\beta$ -Damascenon,  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen, Limonen, Terpinolen,  $\alpha$ -Phellandren,  $\beta$ -Phellandren, 1,3,8-Menthatrien, 1-Methyl-4-isopropylbenzol,  $\alpha$ -Terpineol, Piperitol, Pulegol, Dihydrocarveol, Carveol, (+)-Citronellol, Isopulegol,  $\alpha$ -Thujen, Sabinen, Thujon,  $\Delta^3$ -Caren,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Camphen, Verbenol, Verbenon, Pinocarveol, Myrtenol, Myrtenal,  $\beta$ -Fenchen,  $\alpha$ -Fenchen,  $\delta$ -Fenchen und Mischungen davon.

Geeignete ungesättigte Sesquiterpene sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (E)- $\alpha$ -Farnesen, (Z)- $\alpha$ -Farnesen, (E)- $\beta$ -Farnesen,  $\alpha$ -Bisabolen,  $\beta$ -Bisabolen,  $\alpha$ -Bisabolol, Zingiberen,  $\alpha$ -Curcumen,  $\beta$ -Curcumen, Lanceol,  $\alpha$ -Elemen,  $\beta$ -Elemen, Elemol,  $\alpha$ -Humulen, Zerumbon,  $\beta$ -Cadinen,  $\gamma$ -Cadinen,  $\alpha$ -Cadinol,  $\delta$ -Cadinol, T-Muurolol, T-Cardinol, Khusol,  $\beta$ -Selinen,  $\alpha$ -Eudesmol,  $\beta$ -Eudesmol, Rishitin, Chrysanthemol, Eremophilen, Nootkaten, (+)-Nootkaten, (+)-Valencen, (+)- $\alpha$ -Vetivon, Guajol, Carotol, Velleral und Mischungen davon.

Geeignete ungesättigte Diterpene sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vitamin A, Cembren A, (-)-Sclareol, Forskolin, Manool, Scoparinsäure A und Mischungen davon.

5

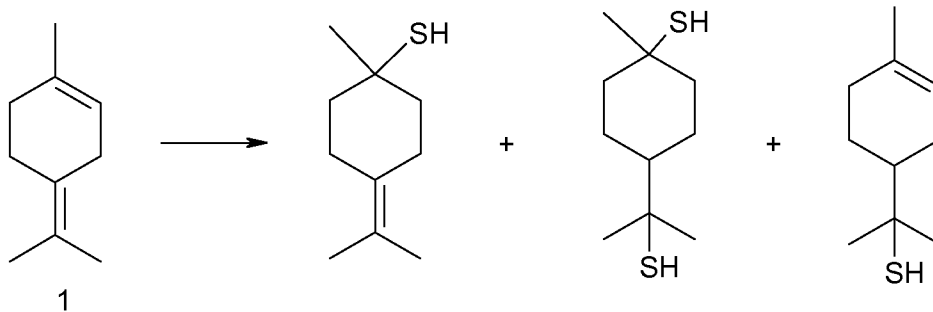
Geeignete ungesättigte Triterpene sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Steroidhormonen, Steroidalkaloiden, D-Vitamine, Gallensäuren, Squalen, Lanosterin, Cycloartenol, Agnosterin, 24,25-Dihydroanosterin, 24,25-Dihydroagnosterin,  $\alpha$ -Amyrin,  $\beta$ -Amyrin, Ursolsäure, Bauerenol, Glycyrrhetinsäure, Oleanolsäure und Mischungen davon.

10

Ganz besonders bevorzugt wird ein ungesättigtes Terpen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terpinolen, Limonen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Camphen, p-Menthen und Mischungen davon, insbesondere bevorzugt Terpinolen oder Limonen.

15

Somit umfasst die vorliegende Erfindung in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die Umsetzung von Terpinolen (1) zu den entsprechenden Thiolen:



20

Die von den erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Terpenen, bevorzugt Terpinolen oder Limonen, abgeleiteten Thiole zeichnen sich durch besonders angenehme Gerüche aus, beispielsweise riechen die von Terpinolen abgeleiteten Thiole nach Grapefruit. Des Weiteren sind die genannten Thiole nicht toxisch.

25

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Terpene sind nach dem Fachmann bekannten Verfahren herstellbar, siehe beispielsweise Römpf, Chemielexikon, 9. Auflage, Seiten 4508 bis 4510, oder sind kommerziell erhältlich. Eine weitere Methode, Terpene zu erhalten, ist die Biosynthese mit anschließender Isolierung durch dem Fachmann bekannte Verfahren.

30

35

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wahlweise ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Wird ein Lösungsmittel verwendet, so setzt man ein gegenüber den Reaktionspartnern inertes Lösungsmittel ein. Beispiele inerter Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzin, Benzol, Toluol oder Xylol. Vorzugsweise wird die Umsetzung jedoch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt.

Die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit dem wenigstens einen ungesättigten Terpen wird in einer Ausführungsform kontinuierlich durchgeführt. In einer weiteren Ausführungsform wird die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit dem wenigstens einen ungesättigten Terpen diskontinuierlich durchgeführt. Im Allgemeinen kann die Umsetzung in jedem geeigneten Reaktionsapparat, beispielsweise Rührkessel bei diskontinuierlicher Fahrweise, Rohrreaktor bei kontinuierlicher Fahrweise, mit suspendiertem oder fest angeordnetem Katalysator durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das wenigstens eine umzusetzende Terpen in einem separaten Reaktor unter Druck mit  $H_2S$  vorgesättigt und dann in den mit Katalysator gefüllten Reaktor gepumpt. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist es, den Katalysator und das Terpen im Reaktor vorzulegen, und dann Schwefelwasserstoff mit dem oben angegebenen Druck aufzupressen.

Zur Aufarbeitung des hergestellten Thiols wird der Reaktorausstrag, falls notwendig, vom Lösungsmittel befreit. Der gegebenenfalls im Rohprodukt vorhandene Katalysator wird durch geeignete, dem Fachmann bekannte Methoden, beispielsweise Filtration oder Dekantieren, abgetrennt. Üblicherweise wird das hergestellte Thiol mit üblichen Methoden gereinigt, dies kann beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation in der Kälte oder durch Destillation, vorzugsweise im Vakuum, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Thiole sind gut als Molmassenregulatoren bei der Polymerisation, bevorzugt der radikalischen Polymerisation, von Monomeren geeignet.

Verfahren zur radikalischen Polymerisation von vinylischen Monomeren unter Verwendung von durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Thiolen als Molmassenregulatoren sind bekannt. Beispiele für vinylische Monomere, die in bekannter Weise durch radikalische Polymerisation zu Polymeren umgesetzt werden, wobei die erfindungsgemäß hergestellten Thiole als Molmassenregulatoren verwendet werden, sind Butadien, Styrol, carboxyliertes Styrol, Acrylsäure, Acrylnitril, Acrylester, Vinylether

oder ihre Gemische. Häufig werden diese Monomere in Form einer Emulsion in einem Lösungsmittel, beispielsweise und bevorzugt Wasser, polymerisiert, wobei eine Dispersion des Polymeren in Wasser entsteht.

5

Die erfindungsgemäßen Thiole, besonders die von Terpinolen abgeleiteten Thiole eignen sich aufgrund ihres guten Geruchs und ihrer Ungiftigkeit besonders als Molmassenregulatoren bei der Polymerisation von Monomeren. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von von Terpinolen abgeleiteten Thiolen als Molmassenregulator in der Polymerisation, bevorzugt der radikalischen Polymerisation, von Monomeren.

10

### Beispiele

15

#### Beispiel 1

20

Terpinolen wird bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 10 bar mit Schwefelwasserstoff für 8 Stunden in Gegenwart von Amberlyst 15, einem sauren Ionentauscher, zu einer Mischung des Mono- bzw. Dithiols umfassend die entsprechend möglichen Isomere, umgesetzt. Die Abtrennung des gewünschten Isomers erfolgt durch destillative Trennung.

25

#### Beispiel 2

30

100,0 g (0,73 mol) Limonen (pures, Fluka) werden in Gegenwart von 4,5 g Amberlyst 15, welches zuvor bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet worden ist, in einem 0,3 l Autoklav mit Begasungsrührer (von oben gerührt mit Magnetrührkupplung, durchgehende Rührwelle, Thermoelement, Heizbad (elektrisch)) mit H<sub>2</sub>S (aus 0,500 kg Stahlflasche, Fa. Messer-Griesheim) bei einem Druck von 9,9 bar und einer Temperatur von 100 °C für eine Dauer von acht Stunden umgesetzt.

35

Dazu werden Limonen und Katalysator im Autoklaven vorgelegt, der Autoklav wird verschlossen und mit Stickstoff abgedrückt. Der Rührer wird auf eine Drehzahl von 500 U/min hochgefahren, und der Autoklav wird dreimal mit 10 bar H<sub>2</sub>S gespült, entspannt und auf 100 °C geheizt. Bei einer Rührerdrehzahl von 800 U/min wird H<sub>2</sub>S mit 10 bar aufgedrückt. Nach einer Reaktionszeit von acht Stunden wird der Autoklav ent

40

spannt, der Reaktorinhalt wird dreimal mit ca. 10 bar N<sub>2</sub> gespült, der Katalysator wird über einen Filter abgetrennt, und das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt. Man erhält 76 g Merkaptangemisch, das entspricht einer Ausbeute von 61%, und einer  
5 Selektivität von 76%.

10

15

20

25

30

35

40

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Thiolen durch Addition von Schwefelwasserstoff an wenigstens ein ungesättigtes Terpen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart wenigstens eines organischen Ionentauschers durchgeführt wird.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine ungesättigte Terpen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Terpinolen, Limonen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Camphen, p-Menthen und Mischungen davon.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine organische Ionentauscher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus sulfonierten Styrol-, Styrol-Divinylbenzol-Polymeren und Styrol-Arcylsäure-Copolymeren.  
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur von 20 bis 150 °C durchgeführt wird.  
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich durchgeführt wird.  
25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es diskontinuierlich durchgeführt wird.
8. Verwendung von von Terpinolen abgeleiteten Thiolen als Molmassenregulator in der Polymerisation von Monomeren.  
30