

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DER OXIDATIVE ABBAU VON THIOPHOSPHIN- THIOPHOSPHON- UND THIOPHOSPHORSÄUREESTERN MIT HYPOCHLORIT

Leopold Horner^a; Joachim Gerhard^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Gerhard, Joachim(1985) 'DER OXIDATIVE ABBAU VON THIOPHOSPHIN- THIOPHOSPHON- UND THIOPHOSPHORSÄUREESTERN MIT HYPOCHLORIT', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 22: 1, 13 – 21

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073349

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073349>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DER OXIDATIVE ABBAU VON THIOPHOSPHIN- THIOPHOSPHON- UND THIOPHOSPHORSÄUREESTERN MIT HYPOCHLORIT

LEOPOLD HORNER[†] und JOACHIM GERHARD¹

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz*

(Received September 18, 1984)

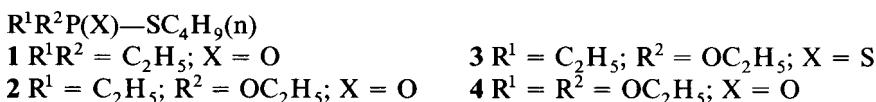
The thioesters $R^1R^2P(X)SR$ ($X = O, S$) **1** to **4** are degraded oxidatively forming $R^1R^2P(O)OH$ and $R-SO_3H$. The influence of the following parameters on the oxidation course is investigated using standard conditions: pH, concentration of the hypochlorite, quality of the organic phase and cooperation of phase transfer catalysts and hypochlorite cations.

The thioesters **1** to **4** are degraded by hypochlorite with different rates depending on the type of the ligands R^1 and R^2 and the employment of an optimal pH. An analytical evaluation is possible.

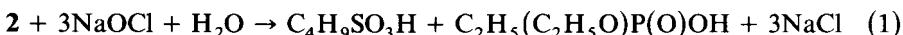
Die Thioester $R^1R^2P(X)SR$ ($X = O, S$) **1** bis **4** werden durch Hypochlorit oxidativ zu $R^1R^2P(O)OH$ und RSO_3H abgebaut. Der Einfluß folgender Parameter auf den Oxidationsverlauf unter Standardbedingungen wird untersucht: pH, Hypochloritkonzentration, Art der organischen Phase, Mitwirkung von Phasentransfer-Katalysatoren und der Hypochlorit Kationen.

Die Thioester **1** bis **4** werden mit Hypochlorit in Abhängigkeit vom Typ der Liganden R^1 und R^2 und nach Einstellen eines optimalen pH-Wertes unterschiedlich schnell abgebaut. Dieser Unterschied ist analytisch auswertbar.

Als relativ harmlose Modellverbindungen für die hochtoxischen und hydrolysestabilen Tammelin'schen Ester^{2,3} haben wir die Verbindungen **1** bis **4** gewählt.



Bei der Einwirkung von NaOCl entstehen die entsprechenden Phosphin-, Phosphon- und Phosphorsäurederivate sowie Butan-1-sulfonsäure, wie am Beispiel des Ethyl-thiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-n-butylesters **2** bewiesen wurde. (Gl. (1)).



Bei der oxidativen Spaltung des Diethylthiophosphorsäure-*S*-ethylesters mit wässriger Chlor- bzw. Bromlösung erhielt Stirling⁴ Diethylphosphorsäure, Ethylsulfonylchlorid (bzw. bromid) neben geringen Mengen an Ethylhalogenid. Die bei der Oxidation entstehenden sauren und gut wasserlöslichen Reaktionsprodukte verschieben den pH-Wert in Bereiche, in welchen die Unterchlorige Säure mit dem

[†]Herrn Kollegen Hans-Joachim Schumacher zum 80.Geburtstag gewidmet in Erinnerung an die gemeinsame Zeit an der Universität Frankfurt/M.

im Vergleich zum Hypochloritanion positiven Oxidationspotential überwiegt.^{5,6} Die Versuche wurden sowohl ohne pH-Kontrolle als auch pH-statisch durchgeführt.

Folgende Standardbedingungen wurden gewählt: 20 ml einer 0.1 m Lösung des Thioesters im jeweils angegebenen Lösungsmittel wurden mit 20 ml einer 1 N Hypochlorit-Lösung unter heftigem Rühren bei 20°C umgesetzt. Die Abnahme der Ester **1** bis **4** in der organischen Phase wird geschwindigkeitsabhängig gaschromatographisch bestimmt.

*Über den Einfluß des pH-Wertes auf die Oxidation der Ester **1**, **2** und **4** im Vergleich zum Di-n-butylsulfid **5** orientiert Abbildung 1.*

Innerhalb der Thiophosphorester-Verbindungen **1**, **2** und **4** ergibt sich für die Oxidation mit Hypochlorit folgende Reaktivitätsabstufung: **1** > **2** > **4**. Dialkylthioether werden deutlich schneller oxidiert.⁷

Der Einfluß der Hypochlorit-Konzentration auf die Oxidationsgeschwindigkeit von Ethylthiophosphonsäure-O-ethyl-S-n-butylester **2** ohne pH-Kontrolle zeigt Abbildung 2.

Erwartungsgemäß verläuft die Oxidation mit 1.5 N NaOCl-Lösung schneller als mit Lösungen geringerer Konzentration. Diese Regel gilt jedoch nicht für die Ansätze mit 1 N bzw. 0.5 N NaOCl-Lösungen, wobei die Oxidation in 0.5 N NaOCl-Lösung schneller verläuft als in 1 N NaOCl-Lösung. Offenbar überspielt hier der pH-Effekt den Konzentrationseffekt, so daß in der 0.5 N NaOCl-Lösung der pH-Wert schneller abgesenkt wird als in der 1 N NaOCl-Lösung. Die Richtigkeit dieser Vorstellung haben wir durch eine Reihe von Versuchen abgesichert.

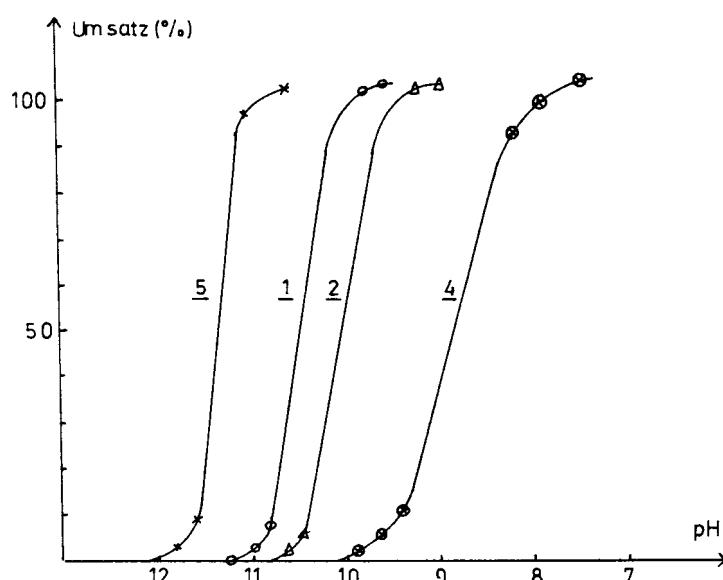


ABBILDUNG 1 pH-abhängige Oxidation von Thioverbindungen mit Hypochlorit im Zweiphasensystem (Tetrachlorethylen/1 N Ca(OCl)₂-Lösung) ohne Phasentransferkatalysator bei 20°C unter Standardbedingungen. **1** Diethyl-thiophosphinsäure-S-n-butylester; **2** Ethyl-thiophosphonsäure-O-ethyl-S-n-butylester; **4** Diethyl-thiophosphorsäure-S-n-butylester; **5** Di-n-butylsulfid.

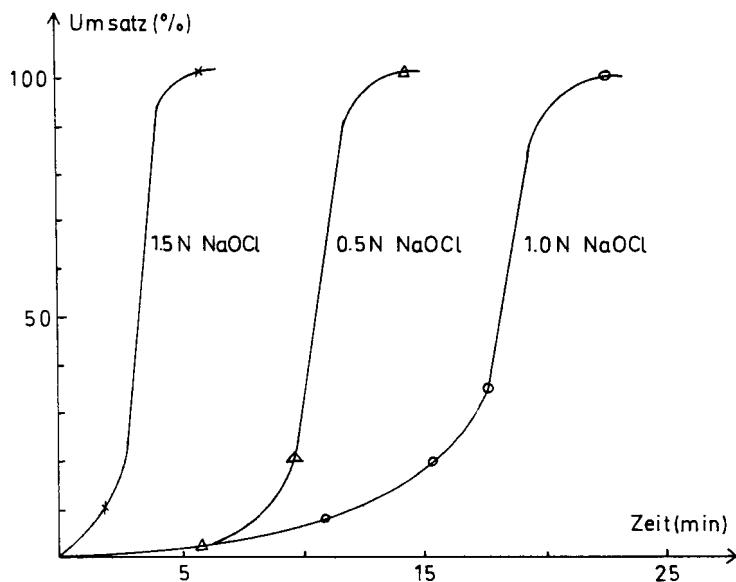


ABBILDUNG 2 Zeitumsatzkurve für die Oxidation von Ethylthiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-*n*-butylester 2 (0.1 Mol/l in $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$) mit verschiedenen konzentrierten Natriumhypochloritlösungen (Start-pH 12) im Zweiphasensystem bei 20°C ohne pH-Kontrolle und unter Standardbedingungen ohne PT-Katalysator.

Den sprunghaften Anstieg der Oxidationsgeschwindigkeit beim Übergang von pH 11 zu pH 10 demonstriert Abbildung 3 am Beispiel des Thioesters 2.

Bei den in Abbildung 3 gezeigten Kurven wird der pH-Wert konstant gehalten. Ohne die pH-Kontrolle erhält man unter Standardbedingungen den in Abbildung 4 gezeigten pH-Verlauf. In einer 0.5 N NaOCl-Lösung liegt der pH-Sprung offenbar früher. Aus dieser Sicht löst sich der in Abbildung 2 gegebene scheinbare Widerspruch-Konzentration versus pH-Effekt-auf.

Die erwartete Beziehung zwischen NaOCl-Konzentration und Halbwertszeit erhält man dann, wenn man unter Standardbedingungen bei konstantem pH arbeitet. Bei pH 10.7 findet man für die Konzentrationen 0.5 (20), 1 (10) und 1.5 (5) die in Klammern als Minuten angegebenen Halbwertszeiten. Die Halbwertszeiten werden aus der Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Abnahme der Konzentration des Thioesters und der Zeit ermittelt (Vgl. Abbildung 3).

Der Einfluß der Art der organischen Phase auf die Oxidationsgeschwindigkeit ist überraschend groß. Oxidiert man Ethyl-thiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-*n*-butylester 2 unter Standardbedingungen mit 1 N $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösungen pH-statisch bei pH 10.5 in Abwesenheit von Phasentransfer-Katalysatoren, so erhält man in Abhängigkeit von der Art der organischen Phase die in Klammern (min) stehenden Halbwertszeiten: Tetrachlorethylen (7); Toluol (12); Methylenchlorid (160); Chloroform (400); 1,1-Dichlorethan (80); 1,2-Dichlorethan (52); Benzol (15); Chlorbenzol (32); Essigsäure-*n*-butylester (3); Benzoësäuremethylester (13).

Den überraschend großen Beschleunigungseffekt in Essigsäurebutylester kann bei dieser Arbeitsweise nicht auf eine durch Hydrolyse bedingte pH-Absenkung⁷

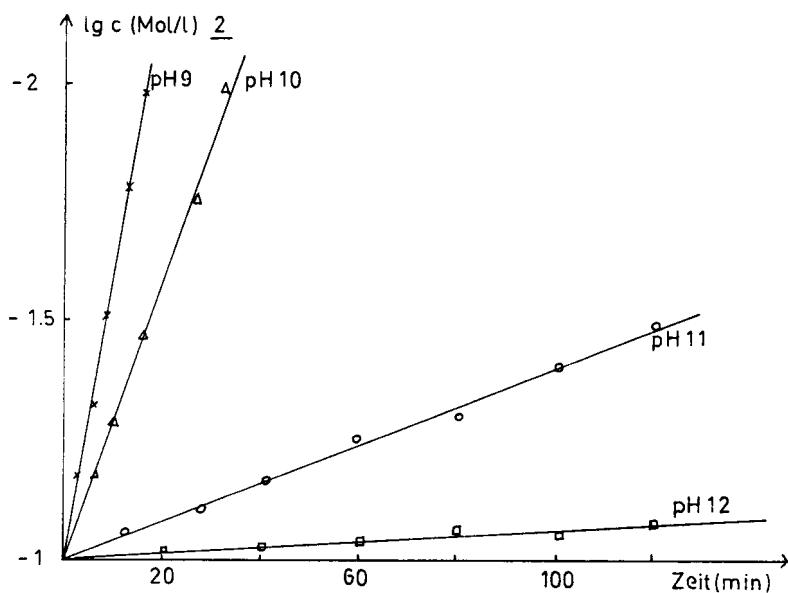


ABBILDUNG 3 Einfluß des pH-Wertes auf die Oxidation von Ethyl-thiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-*n*-butylester **2** (0.1 Mol/l) in Toluol mit 1 N NaOCl-Lösung bei konstant gehaltenen pH-Werten im Zweiphasensystem bei 20°C ohne PT-Katalysator.

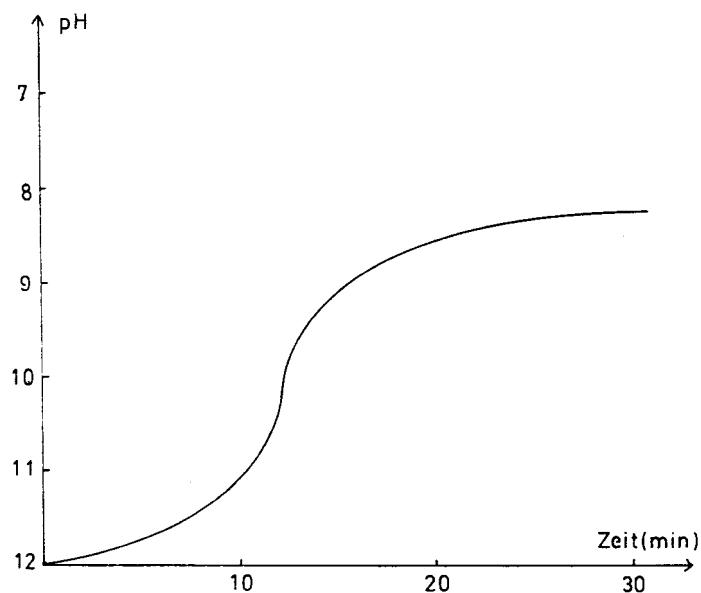


ABBILDUNG 4 pH-Zeit-Kurve für die Oxidation von Ethyl-thiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-*n*-butylester **2** (0.1 Mol) in Toluol mit 1 N Natriumhypochloritlösung im Zweiphasensystem bei 20°C unter Standardbedingungen ohne PT-Katalysator.

TABELLE I

Einfluß verschiedener Essigester auf die Oxidation von Diethylthiophosphorsäure-*S-n*-butylester **4** mit 0.5 N NaOCl-Lösung
(Anfangs-pH-Wert 13) im Zweiphasensystem bei 20°C
unter Standardbedingungen ohne PT-Katalysator

| Lösungsmittel | Ende der Reaktion (min) |
|--|-------------------------|
| CCl ₂ =CCl ₂ | Keine Reaktion |
| CH ₃ COOCH ₃ | 1 |
| CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 10 |
| CH ₃ COO—C ₃ H ₇ (n) | 30 |
| CH ₃ COO—C ₄ H ₉ (n) | 65 |
| CCl ₂ =CCl ₂ + 10% CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 70 |
| C ₆ H ₅ —CH ₃ + 10% CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 100 |
| CCl ₂ =CCl ₂ + 10% Cl—CH ₂ COOC ₂ H ₅ | 16 |
| CCl ₂ =CCl ₂ + 10% CF ₃ COOC ₂ H ₅ | 5 |

zurückgeführt werden. Als Ursache nehmen wir die intermediäre Bildung von Acylhypochloriten an. Für die bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen bestehenden erheblichen Unterschiede haben wir keine plausible Erklärung. Der durch Ester der Essigsäure ausgelöste Beschleunigungseffekt ist mechanistisch interessant und präparativ auswertbar. Am Beispiel des Diethylthiophosphorsäure-*S-n*-butylesters **4**, der unter Standardbedingungen in Tetrachlorethylen nicht durch Hypochlorit oxidiert wird, zeigt Tabelle 1 den unerwartet großen Einfluß der Essigsäureester auf die Oxidationsgeschwindigkeit.

Die Essigester sind umso wirksamer, je schneller sie durch das supernucleophile Hypochloritanion gespalten werden. So reagiert der Ethylester der Essigsäure schneller als der Butylester: am wirksamsten ist jedoch der Trifluoressigsäureethylester.

Für den Thioester **2** gilt die gleiche Reaktivitätsabstufung; der Ester **2** reagiert allerdings 2 bis 3 mal schneller als der Ester **4**.

Die Oxidation der Thioester **2** und **4** unter Phasentransferbedingungen

Zur Überprüfung der Oxidation der Thioester **2** und **4** unter PT-Bedingungen haben wir folgende quartäre Ammoniumsalze untersucht: Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat (A) sowie Benzyl-tri-*n*-octylammoniumchlorid (B). Als organische Phase dienten: Tetrachlorethylen (C), Dichlormethan (D) und Toluol (E). Die Oxidation der Ester **2** und **4** wird bei pH 12 gestartet, nachdem die Oxidation bei pH 13 nicht anspringt. Der Thiophosphonsäureester **2** wurde mit einer 1 N NaOCl-Lösung, der Thiophosphorsäureester **4** mit einer 0.5 N NaOCl-Lösung unter den üblichen Standardbedingungen umgesetzt. Die Zeiten, die zur vollständigen Oxidation dieser Ester notwendig sind, zeigt Tabelle II.

Als bester PT-Katalysator erweist sich Tetra-*n*-butyl-ammoniumhydrogensulfat A, das zusätzlich zur PT-Katalyse den pH-Wert absenkt. Mit einer Calciumhypochlorit-Lösung verlängern sich die Reaktionszeiten um den Faktor 2 bis 3.

TABELLE II

Zeiten (min) für die vollständige Oxidation der Thioester **2** und **4** ohne und mit den Phasentransfer-Katalysatoren A und B in Tetrachlorethylen (C), Dichlormethan (D) und Toluol (E) unter Standardbedingungen. **2** wird mit 1 N NaOCl-Lösung, **4** mit einer 0.5 N NaOCl-Lösung oxidiert

| Organische Phase | PT-Katalysator ^a | Ende der Oxidation (min) | |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------|
| | | 2 () ^c | 4 |
| C | ohne | 18 (50) | 200 ^b |
| C | A | 1 (45) | 10 |
| C | B | 2 (30) | 17 |
| D | ohne | 130 (200) | 300 ^b |
| D | A | 1 (3) | 4 |
| D | B | 1 | nicht bestimmt |
| E | ohne | 38 (75) | 400 ^b |
| E | B | 4 (40) | 180 |

^a10 mol% PT-Katalysator bezogen auf die Thioester.

^bKein Umsatz nach den angegebenen Zeiten.

^cZeiten für die pH-statische Umsetzung (pH 11) unter Standardbedingungen.

*Einfluß der Hypochlorit-Kationen auf die Oxidation von Ethylthiophosphonsäure-O-ethyl-n-butylester **2***

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, daß Thioester von Natrium- und Calciumhypochlorit-Lösungen gleicher Oxidationsäquivalenz mit unterschiedlicher Geschwindigkeit oxidiert werden. Zum näheren Studium dieser Kationeneffekte haben wir Na-, K-, und Li-Hypochlorite (erhalten durch Umsetzung von Ca(OCl)₂-Lösungen mit den entsprechenden Alkalicarbonaten) und Ca(OCl)₂ mit dem Thiophosphonsäureester **2** in Tetrachlorethylen unter Standardbedingungen bei konstant pH 11 ohne PT-Katalysatoren umgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Abbildung 5.

Die Reaktivität der Hypochlorite nimmt in der Reihenfolge K > Na > Li > Ca ab. Die gleiche Reihenfolge und praktisch die gleichen Kurvensteigungen erhält man, wenn man dem Standardansatz mit 1 N NaOCl bei konstant pH 11 je 1.5 g KCl, NaCl und LiCl bzw. 2.0 g CaCl₂ zusetzt. Auch der Zusatz von NaCl führt zur geringen Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit im Vergleich zum Ansatz mit NaOCl allein.

Die substituenten- und pH gesteuerte selektive Oxidation unterschiedlicher Thiophosphorester

Wie bereits aus Abbildung 1 hervorgeht, werden die Thiophosphorester in Abhängigkeit von der Art der mit der Phosphorylgruppe verknüpften Liganden bei unterschiedlichem pH und damit mit unterschiedlicher Geschwindigkeit oxidativ gespalten. Diese Reaktivitätsunterschiede können zu einer auch für präparativ-analytische Zwecke auswertbaren, oxidativen Spaltung z.B. der Thioester **1** und **2** im Vergleich zu den Thioestern **3** und **4** herangezogen werden. Dieser Unterschied in der Oxidationsgeschwindigkeit kann durch Variation des pH-Wertes noch verstärkt werden. Die unterschiedlichen Oxidationsgeschwindigkeiten im pH-Bereich 10, 10.5 und 11 zeigt die Abbildung 6.

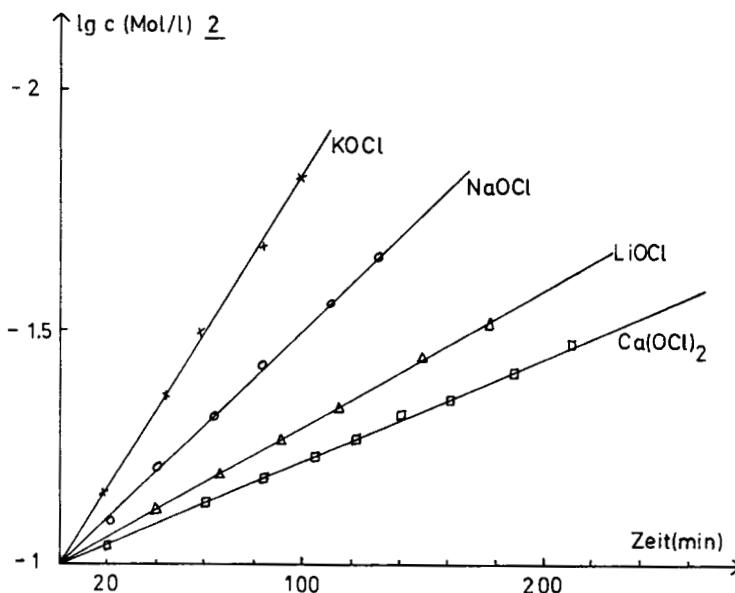


ABBILDUNG 5 Einfluß der Kationen auf die Oxidation von Ethyl-thiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-*n*-butylester **2** (0.1 Mol/l) in Tetrachlorethylen mit 1 N Hypochloritlösung bei konstant pH 11 im Zweiphasensystem bei 20°C ohne PT-Katalysator unter Standardbedingungen.

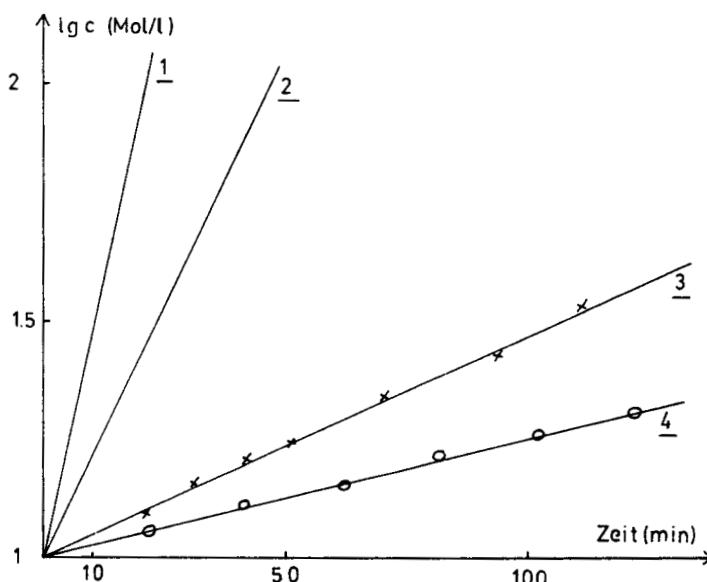


ABBILDUNG 6 Oxidation unterschiedlicher Thiophosphorverbindungen (0.1 Mol/l) in Toluol mit 1 N $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung bei den angegebenen konstanten pH-Werten im Zweiphasensystem bei 20°C unter Standardbedingungen ohne PT-Katalysator. **1** Diethyl-thiophosphinsäure-*S*-*n*-butylester pH 11; **2** Ethyl-thiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-*n*-butylester pH 10.5; **3** Ethyl-dithiophosphonsäure-*O*-ethyl-*S*-*n*-butylester pH 10; **4** Diethyl-thiophosphorsäure-*S*-*n*-butylester pH 10.

Die Verbindungen **3** und **4**, die bei pH 11 nur sehr langsam reagieren, wurden zur Bestimmung der Halbwertszeiten bei pH 10 umgesetzt. Die Thioester **2**, **3** und **4** werden im Gegensatz zum Thioester **1** bei pH 13 nicht mehr oxidativ gespalten. Letzterer wird unter diesen Bedingungen offenbar durch das Hypochloritanion als Supernucleophil gespalten und das gebildete Butanthiolanion anschließend zum Anion der Butan-1-sulfonsäure oxidiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der Modellverbindungen **1** bis **4**

Diethyl-thiophosphinsäure-S-n-butylester 1. Zu einer Lösung von 36 g (0.4 mol) *n*-Butylmercaptan und 40 g (0.4 mol) Triethylamin in 200 ml Benzol tropft man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 50 g (0.36 mol) Diethylphosphinsäurechlorid in 60 ml Benzol. Man röhrt die Mischung noch 1 h bei Zimmertemperatur, gibt sie danach in 200 ml Wasser und trennt die benzolische Phase ab. Man arbeitet destillativ auf. Ausb.: 40 g (50%) Sdp.:_{0,2} 81–84°C; n_D^{25} : 1.4865. $C_8H_{19}OPS$ (194.1) Ber.: C, 49.48; H, 9.79. Gef.: C, 49.80; H, 10.05. 1H -NMR ($CDCl_3, \delta$): 2.9 (m, 2 H, S—CH₂); 1.9 (m, 4 H, P—CH₂).

Ethyl-thiophosphonsäure-O-ethyl-S-n-butylester 2. Zu frisch bereitetem, festem Natriummethylyat, hergestellt aus 7.5 g (0.34 mol) Natrium und 100 ml Ethanol, gibt man 30 g (0.34 mol) *n*-Butylmercaptan in 150 ml Ether und röhrt 30 Minuten. Hierzu tropft man unter Kühlung eine Lösung von 52 g (0.33 mol) Ethylphosphonsäure-ethylesterchlorid⁹ in 120 ml Ether zu. Die Temperatur soll 30°C nicht überschreiten. Man röhrt über Nacht und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 40 g (58%) Sdp.:_{0,03}: 62–65°C; n_D^{25} = 1.4690. $C_8H_{19}O_2PS$ (210.1) Ber.: C, 45.71; H, 9.04. Gef.: C, 45.91; H, 9.25. 1H -NMR ($CDCl_3, \delta$): 4.1 (m, 2 H, O—CH₂); 1.9 (m 2 H, P—CH₂); 2.85 (m, 2 H, S—CH₂).

Ethyl-dithiophosphonsäure-O-ethyl-S-n-butylester 3. Zu einer Suspension von 12 g (0.55 mol) Natrium in 250 ml Toluol gibt man unter Kühlung 45 g (0.5 mol) *n*-Butylmercaptan zu. Hierzu tropft man innerhalb 1–2 Stdn. eine Lösung von 87 g (0.5 mol) Ethyl-thio-phosphonsäure-O-ethylesterchlorid¹⁰ in 150 ml Toluol, wobei die Temperatur 30°C nicht überschreiten soll. Man röhrt über Nacht bei Zimmertemperatur und gibt dann unter Rühren und Kühlung vorsichtig 200 ml Wasser dazu. Man arbeitet wie üblich destillativ auf. Ausb. 68 g (61%) Sdp.:_{0,1} 62–64°C. 1H -NMR ($CDCl_3, \delta$): 4.1 (m, 2 H, O—CH₂) 2.9 (m, 2 H, S—CH₂) 2.2 (m, 2 H, P—CH₂). $C_8H_{19}OPS_2$ (226.2) Ber.: C, 42.47; H, 8.40. Gef.: C, 42.30; H, 8.64. Diethylthiophosphorsäure-S-n-butylester **4** war bekannt.¹¹

Isolierung der bei der Oxidation der Thioester **2 und **4** mit Natriumhypochlorit entstehenden Reaktionsprodukte.** Die Lösung von 10.5 g (0.05 mol) Ethyl-thiophosphonsäure-O-ethyl-S-n-butylester **2** bzw. 10.8 g (0.05 mol) Diethyl-thiophosphorsäure-S-n-butylester **4** in 100 ml Benzol wird mit 200 ml einer 1 N Natriumhypochloritlösung (pH-Wert 11) und 2 g Benzyl-tri-*n*-octyl-ammoniumchlorid geführt. Nach dem Ende der Reaktion wird die wäßrige Phase abgetrennt und zur Trockene eingedampft. Aus dem Rückstand wird mit 100 ml heißem 2-Propanol das Natriumphosphonat als Ethylester (bzw. Natriumphosphat als Diethylester) herausgelöst; Natriumsulfonat bleibt zurück. Letzteres wird mit Phosphorpentachlorid in Butylsulfonylchlorid überführt und mit *p*-Toluidin als Sulfonamid isoliert. Schmp. 74°C.¹² Das Natriumphosphonat (als Ethylester) wird als 4-Chlor-S-benzylthiuroniumsalz¹³ und das Natriumphosphat (als Diethylester) als S-Benzylthiuroniumsalz⁴ nachgewiesen.

Oxidation von Thioestern mit Hypochloriten unter Phasentransfer-Bedingungen

(a) ohne pH-Kontrolle. 20 ml einer 1 N Natriumhypochloritlösung werden in einem thermostatisierten Gefäß ($T = 20^\circ\text{C}$) mittels einer Glaselektrode unter Rühren (800 Upm) auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Die Glaselektrode wird vor jeder Messung mit einer Standardpufferlösung pH 10 geeicht und ist über ein pH-Meter an einen Schreiber angeschlossen. Nach Einstellung des pH-Wertes gibt man zur Hypochloritlösung 20 ml einer 0.1 molaren Lösung des Thioesters im jeweiligen organischen Lösungsmittel. Der pH-Wert verändert sich während der Reaktion, wie Abbildung 4 zeigt. Zur Kontrolle der Reaktion wird (a) der Verlauf des pH-Wertes aufgezeichnet und (b) eine gaschromatographische Analyse der organischen Phase durchgeführt. Nach Entmischung der Reaktionslösung (Phasenlösung 30–60 sek) werden der organischen Phase 1–2 μl entnommen und deren Zusammensetzung gaschromatographisch untersucht.

Die gaschromatographischen Analysen werden mit einem Gerät der Firma Shimadzu, GC-3BT unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule: SE 30 (2 Meter); Temperatur: 190°C Trägergas: Wasserstoff; Innerer Standard: 1-Methylnaphthalin. Der Gaschromatograph wird mit dem jeweiligen Thioester in folgender Konzentrationsabstufung geeicht: 0.1 m, 0.08 m, 0.06 m, 0.04 m, 0.02 m, 0.01 m.

(b) mit pH-Kontrolle. Um den pH-Wert während der Reaktion konstant zu halten, wird die Glaselektrode über einem pH-Meter (Firma Metrohm E 510) an einen Pulsonaten (Firma Metrohm E 473) angeschlossen, der wiederum ein automatisches Titriergerät (Firma Metrohm E 535) steuert, das mit 1 N Natronlauge gefüllt ist. Titriergerät und Glaselektrode sind an einen Zweikanalschreiber angeschlossen. Sinkt während der Reaktion der pH-Wert der Lösung ab, so wird automatisch soviel 1 N Natronlauge zutitriert, bis der gewünschte pH-Wert wieder eingestellt ist. Die dabei auftretenden pH-Schwankungen liegen bei ± 0.1 pH-Einheiten. Die Zugabe erfolgt mindestens in Schritten von 0.01 ml und beträgt insgesamt 3.5–4.0 ml. Der Reaktionsverlauf wird durch gaschromatographische Analyse der organischen Phase und Aufzeichnung der zutitrierten Menge Natronlauge verfolgt.

Zur selektiven Oxidation der Thioester. In 20 ml Toluol werden 0.45 g (0.002 mol) Diethylthiophosphorsäure-*S-n*-butylester **4** und 0.4 g (0.002 mol) Diethylphosphinsäure-*S-n*-butylester **1** gelöst und mit 20 ml einer 1 N Natriumhypochloritlösung bei konstantem pH 11 gerührt (800 Upm). Die Verbindung **1** war nach 10 Minuten in der organischen Phase nicht mehr nachweisbar; die Verbindung **4** verblieb unverändert in der organischen Phase.

DANK

Der Fraunhofer Gesellschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

1. Auszug aus der Dissertation J. Gerhard, Univ. Mainz 1981.
2. L. E. Tammelin, *Acta, Chim. Scand.*, **11**, 1340 (1957).
3. J. Epstein, J. J. Callohan und N. E. Bauer, *Phosphorus*, **1974**, 157.
4. C. M. J. Stirling, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3597.
5. J. C. Morris, *J. Phys. Chem.*, **70**, 805 (1966).
6. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Edition, Palm Beach, Florida, 1978.
7. Vergl. die voranstehende Veröffentlichung.
8. L. Mauer, *Chem. Ber.*, **94**, 3056 (1961).
9. H. Coates und W. H. Hunter, E. P. 786770 (1951/52) Minister of Supply, Erf. C.A., **52**, 10147 (1958).
10. F. W. Hoffmann, D. H. Wadsworth und H. D. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3945 (1958).
11. P. J. Bunyab und J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2953.
12. P. H. Latimer und R. W. Bost, *J. Org. Chem.*, **5**, 26 (1940).
13. N. N. Melnikov, A. Mandelbaum und P. G. Zaks, *Z. Obsc. Chim.*, **29**, (1959), C.A., **53**, 21771 (1959).