

ALKYLIERUNG VON MERKAPTANEN MIT ALKYLESTERN VON SÄUREN DES PHOSPHORS

K. PILGRAM

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven—Siegkreis

(Received 6 October 1965)

Zusammenfassung—Merkaptane und Alkylester von Säuren des Phosphors reagieren bei erhöhten Temperaturen unter Bildung von Alkylaryl-thioäthern und den entsprechenden Säuren des Phosphors. Reaktivitätsunterschiede in einer Serie von fünf Merkaptanen und dreizehn Phosphor-, Thiol- und Thionphosphor-, Phosphon- und Phosphinsäureestern werden untersucht Nebenreaktionen werden diskutiert.

Abstract—Mercaptans and alkyl esters of acids of phosphorus react at elevated temperatures to give alkyl aryl sulfides and the corresponding acids of phosphorus. Differences in reactivity within a series of five mercaptans and thirteen phosphoric, thiol- and thionphosphoric, phosphonic, and phosphinic acid esters have been investigated, side reactions are discussed.

BEI der Untersuchung über den thermischen Zerfallsmechanismus von O,O-Dialkyl-S-arylthiophosphorsäureestern (Gl. (1)) hatten wir festgestellt, dass Thiophenol die



Zerfallsgeschwindigkeit von O,O-Dimethyl-S-phenylthiophosphat bedeutend beschleunigte, dabei jedoch teilweise aufgebraucht wurde.¹ Es stellte sich bald heraus, dass das Thiophosphat sich hierbei teilweise als Alkylierungsmittel betätigt und gemäss der allgemeinen Gleichung (2) Thiophenol zu Methylphenyl-thioäther alkyliert:



Alkylierungen von Merkaptanen mit Alkylestern der Phosphor-, Thiophosphor-, Phosphon- und Phosphinsäure sind u.W. noch nicht untersucht worden, obgleich die alkylierenden Eigenschaften von tertiären Phosphorsäureestern schon lange bekannt sind.² Das Alkylierungsvermögen von Thiophosphorsäureestern ist erst in den letzten zwei Jahrzehnten näher untersucht worden.³ Die Isomerisierung von Thiophosphaten, die Sulfonium-, Ammonium-, und S-Alkylisothiuroniumsalzbildung aus Thioäthern, Aminen und Thioharnstoff mit Phosphor- und Thiophosphorsäureestern sind hierher gehörige Alkylierungsreaktionen.^{2,4,5} Durch Ersatz einer oder zweier

¹ K. Pilgram and F. Korte, *Tetrahedron* **21**, 1999 (1965).

² Literaturzusammenfassung: H. Teichmann und G. Hilgetag, *J. Prakt. Chem.* [4] **16**, 45 (1962).

³ Literaturzusammenfassung: G. Hilgetag und H. Teichmann, *Chem. Ber.* **96**, 1446 (1963).

⁴ Literaturzusammenfassung: H. Teichmann und G. Lehmann, *S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol.* Nr. 5 (1965).

⁵ N. N. Melnikov, B. A. Khaskin und K. D. Shvetsora-Shilovskaya, *Zh. Obsch. Khim.* **31**, 3605 (1961).

Alkoxygruppen durch stärker negative Substituenten wie Chlor,⁴ Trichlormethyl,⁶ Aroxyl,⁴ oder in Gegenwart von Lewis-Säuren,^{3,7} erfahren die alkylierenden Eigenschaften von Trialkylphosphaten und -thiophosphaten eine starke Aktivierung.

Wir haben an Hand von drei aromatischen (Thiophenol Thio-*p*-kresol, *p*-Chlorthiophenol) und zwei aliphatischen (*n*-Oktymerkaptan, Benzylmerkaptan) Merkaptanen das Alkylierungsvermögen von dreizhen Alkylestern von Säuren der Phosphor-, Thiol- und Thionphosphor-, Phosphon- und Phosphinsäure untersucht. Die Reaktionen wurden unter standardisierten Bedingungen (170° Stickstoffatmosphäre) ausgeführt, wobei in allen Fällen äquimolare Mengen Merkaptan und Phosphorester eingesetzt wurden.

Sieht man von Einzelheiten vorerst ab, so kann man aus den experimentellen Ergebnissen (Tab. 1-3) folgendes ableSEN:

(1) Die Alkylierungsgeschwindigkeit nimmt allgemein mit steigender Acidität des Merkaptans zu.

(2) Es wird stets nur eine Alkylgruppe übertragen.

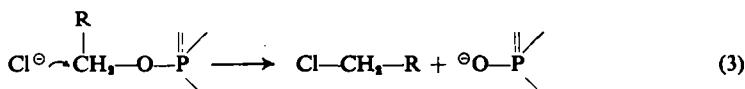
(3) In allen Fällen stammt der übertragene Alkylrest aus einer Alkoxygruppe. In keinem Fall betätigt sich hierbei eine Alkylthiogruppe von Thiophosphorsäureestern als Alkyldonorator.

(4) Thionphosphorsäureester sind inaktiv. In allen untersuchten Fällen sind die durch Isomerisierung daraus hervorgegangenen Thiolphosphorsäureester die Alkylierungsmittel.

(5) Methylester sind bedeutend bessere Alkylierungsmittel als Äthylester.

Die in Punkt (1) erwähnte Beschleunigung der Alkylübertragung beim Übergang zu stärker aciden Merkaptanen erscheint am Beispiel des Methanphosphonsäuredimethylesters besonders deutlich (Tab. 4).

Bei der Alkylierung von Thiophenolen mit Phosphor-, Phosphon- und Phosphinsäureestern findet selbst bei extrem langer Reaktionsdauer (100–200 Std.) kein tiefergreifender Abbau der resultierenden Säure statt, d.h. die Reaktion bleibt auf der Stufe der Monoentalkylierung stehen (Punkt 2). Für Monoentalkylierungen von Phosphor- und Thiophosphorsäureestern durch Chloridionen ist ein Mechanismus gemäß Gl. (3) propagiert worden.¹⁰ Dagegen können bei Alkylierungen von Aminen



mit Trialkylphosphaten bei 180–200° alle drei verfügbaren Alkylgruppen nutzbar gemacht werden.¹¹

Bei Verwendung von Trialkylthiophosphaten wird in vielen Fällen neben der Bildung von Alkyl-aryl-thioäthern (Gl. 4) das Entstehen von Dialkylsulfiden beobachtet (Gl. 5). Bemerkenswert ist hierbei allerdings, dass auch unsymmetrisch

⁴ A. W. Frank, *J. Org. Chem.* **29**, 3706 (1964).

⁵ G. Hilgetag und H. Teichmann, *Chem. Ber.* **96**, 1454, 1465 (1963); H. Teichmann und G. Hilgetag, *Ibid.* **98**, 856 (1965).

⁶ J. Maurin und R. A. Paris, *C.R. Acad. Sci., Paris* **232**, 2428 (1951).

⁷ G. Schwarzenbach und E. Rudin, *Helv. Chim. Acta* **17**, 1183 (1934).

¹⁰ J. Lecocq und A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* 2381 (1954).

¹¹ J. Billmann, A. Radike und B. W. Mundy, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 2977 (1942). D. G. Thomas, J. H. Billmann und C. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 895 (1946).

TABELLE 1. ALKYLLIERUNG VON THIOPHENOL^a BEI 170°

Litde. No.	Alkylierungsmittel ^a	Struktur	Reaktionszeit (Sdtn.)	Ausbeute g	m_D^b	Reinheit %	Verunreinigungen ^c	
							Alkyl-phenyl-thioäther ^d	Alkyl-phenyl-thioäther ^e
I	O ↑ (RO) ₂ P	CH ₃	—	5·17	17·7	71·4	1·5858	98 2
II	CH ₃	—	120	27·7	74·4	1·5365	99 1	
III	O ↑ (RO) ₂ PR'	CH ₃	11·16	21·65	87·3	1·5864	97 1·5	
IV	CH ₃	C ₆ H ₅	8·25	11·9 ^f	96	1·5835	100 1·5	
V	CH ₃	C ₆ H ₅	259·75	24·9	67	1·5712	93 7	
VI	CH ₃ OP _— R' ↑	CH ₃	C ₆ H ₅	11·65	6·0 ^g	96·8	1·3859	99 1
VII	CH ₃	CH ₃	3·75	23·6	95·2	1·5858	91 0·5	0·5 8
VIII	CH ₃	C ₆ H ₅	20	27·6	111	1·5712	85 1	6 13
IX	O ↑ (RO) ₂ PSR'	CH ₃	11	29·3	78·8	1·5705	79 8	7 2·6
X	CH ₃	C ₆ H ₅	58·5	28·0	101·3	1·5690	93 4·4	4·4
XI	S ↑	CH ₃	—	8·5	14·8	59·7	1·5859	94 5
XII	(RO) ₂ P	C ₆ H ₅	—	48	18·2	48·9	1·5450	85·5 1·5
								13

Erläuterungen zu den Tabellen 1, 2 und 3: ^a Wenn nicht anders erwähnt, wurden jeweils 0·2 Mol zur Reaktion gebracht.
^b Alle Angaben beziehen sich auf die Rohprodukte.

^c Die Werte stellen keine Maximalwerte dar.
^d 0·1 molarer Ansatz.
^e 0·05 molarer Ansatz.

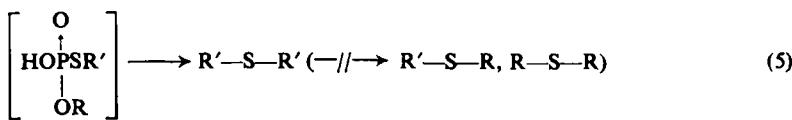
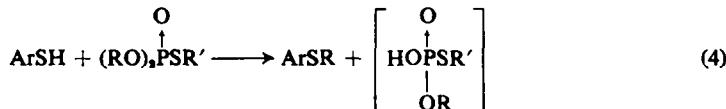
TABELLE 2. ALKYLLIERUNG VON *p*-CHLORTHIOPHENOL^a BEI 170°

Liefe. No.	Struktur	Alkylierungsmittel ^a	R	R'	Reaktionszeit (Stdn.)	Ausbeute g	n_{D}^{20}	Reinheit %	Alkyl- <i>p</i> -chlorphenyl-thioäther ^b	
									Verunreinigungen ^c	Cl- —SH (Cl- —S—)
I	O ↑ (RO) ₂ P	CH ₃	—	—	4.58	31.7	100	1.6009	100	1.5
II	O ↑ (RO) ₂ P	C ₂ H ₅	—	—	110	34.5	100	1.5740	98.5	1.5
III	O ↑ (RO) ₂ PR'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8.33	27.6	87.0	1.6010	98	2
IV	O ↑ (RO) ₂ PR'	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6.5	6.9 ^e	87.1	1.6015	100	9
V	O R ↑ CH ₃ OP — R'	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	214.5	34.5	100	1.5762	81	
VI	O R ↑ CH ₃ OP — R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	18.25	7.2 ^e	90.8	1.5953	96	4
VII	O ↑ (RO) ₂ PSR'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	9.08	30.5	96.2	1.5950	92	4.5
VIII	O ↑ (RO) ₂ PSR'	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	13.25	32.6	103	1.5960	88.5	
IX	O ↑ (RO) ₂ PSR'	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	27	33.2	93.4	1.5913	85.5	
X	O ↑ (RO) ₂ PSR'	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	34	36.2	105	1.5778	85.5	
XI	S ↑ (RO) ₂ P	CH ₃	CH ₃	CH ₃	17	30.6	96.5		99.5	
XII	O ↑ ROP — C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	110	37.5	109		90	
XIII	O ↑ ROP — C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	9.8	15.7 ^e	99.1	1.5984	95.5	

TABELLE 3. ALKYLLIERUNG VON THIO-*p*-KRESOL^a BEI 170°

TABELLE 4. ALKYIERUNG MIT METHANPHOSPHONSÄUREDIMETHYLESTER BEI 170°

Merkaptan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$			$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$
pK_a (Merkaptan)	13.5°	11.8°	8.07°	7.78°	7.06°	
Alkylierungsdauer (Stdn.)	39.25	23	16.5	11.16	8.33	



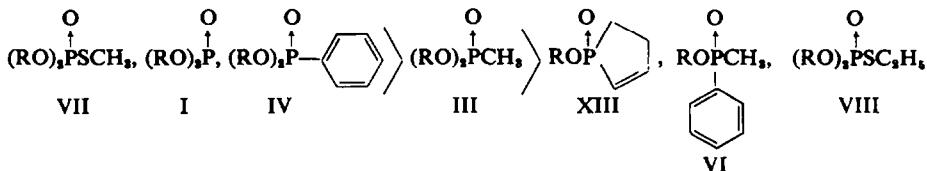
substituierte Thiophosphorsäureester ausschliesslich symmetrische Dialkylsulfide liefern, in welchen die Alkylgruppen von Alkylmercaptogruppen stammen und nicht von Alkoxygruppen (Punkt 3). Die Bildung von Merkaptan, RSH oder R'SH, ist in keinem Fall beobachtet worden.

Im Gegensatz zu dem ausgeprägten Alkylierungsvermögen der Thiolphosphorsäureester besitzen Thiophosphate keine alkylierenden Eigenschaften (Punkt 4). Äquimolare Mischungen von Thionphosphat und Thiophenol zeigen oft nach mehreren Stunden bei 170° keine Änderungen in der Zusammensetzung. Sobald jedoch die Isomerisierung (Gl. 6) eingesetzt hat, reagiert der gebildete Thiolester sofort gemäß Gl. (4) mit dem Thiophenol unter Bildung von Alkyl-aryl-thioäther weiter.



Dieser Umstand, sowie verschieden lange Induktionsperioden, sind verantwortlich für die relativ grossen Unterschiede in den Alkylierungszeiten, aus welchen sich bei Verwendung von Thionphosphaten keine Gesetzmässigkeiten mehr ableiten lassen. Die Umlagerung (Gl. 6) mit anschliessender Alkylierungsreaktion (Gl. 4) lässt sich gaschromatographisch leicht verfolgen.

Ein Vergleich der Alkylierungszeiten (Tab. 1-3) zeigt, dass das Alkylierungsvermögen der Methylester das der entsprechenden Äthylester weit übertrifft (Punkt 5). Bei näherer Betrachtung stellt sich heraus, dass auch innerhalb beider Reihen deutliche Reaktivitätsunterschiede bezüglich der alkylierenden Fähigkeiten existieren. In folgender Reihe nimmt das Alkylierungsvermögen der Methylester ab¹² ($R = CH_3$):



¹² Trimethylthionphosphat (XI) kann aus oben erwähnten Gründen nicht unmittelbar mit den übrigen Phosphorestern verglichen werden.

Hieraus kann geschlossen werden, dass die Polarität der $\text{CH}_3\text{—O}$ -Bindung bei den Estern verschieden und derjenige mit der grössten Bindungspolarität das beste Methylierungsmittel ist. Beispielsweise kann die im Vergleich zu III gesteigerte Reaktivität von IV auf die Induktionswirkung der Phenylgruppe zurückgeführt werden, welche eine stärkere Polarisierung der $\text{CH}_3\text{—O}$ -Bindung und damit die leichtere Ablösung der Methylgruppe zur Folge hat. Die Methylgruppe in III übt eine entgegengesetzte Wirkung aus, was andererseits die erschwerte Ablösbarkeit einer Methylgruppe vom Sauerstoff aus III, verglichen mit I, hinreichend erklärt. Eine Erklärung für die relativ grossen Reaktivitätsunterschiede bei den Estern VII und VIII haben wir zur Zeit nicht.

Vergleichende Kernresonanzmessungen¹³ der Methylprotonen am Sauerstoffatom der Phosphorester zeigen (Tabelle 5), dass die elektronische Abschirmung von

TABELLE 5. CHEMISCHE VERSchieBUNG τ^* (SCHWERPUNKTS LAGE) DER METHYLPROTONEN VON METHOXYLGRUPPEN UND DER CH_3 -PROTONEN VON ÄTHOXYLGRUPPEN IN PHOSPHORESTERN

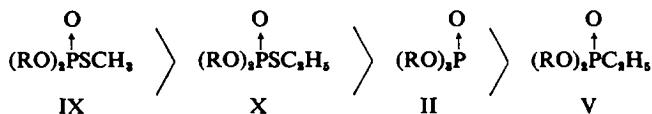
Struktur	Lfd. No.	$\mathbf{R = CH_3}$	Lfd. No.	$\mathbf{R = C_2H_5}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{RO})_2\text{PSCH}_3 \end{array}$	VII	6.23	IX	5.89
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{RO})_2\text{PSC}_2\text{H}_5 \end{array}$	VIII	6.23	X	5.90
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{RO})_2\text{PS} \end{array}$	I	6.26	II	5.92
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{RO})_2\text{PO} \end{array}$	XI	6.26	XII	5.93
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{RO})_2\text{P} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	IV	6.29	—	5.96
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ (\text{RO})_2\text{PR} \end{array}$	III	6.33	V	5.98
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{ROP} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$	XIII	6.37	—	6.02
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{ROP} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	VI	6.44	—	—

* Gerät. Varian A-60, Tetramethylsilan als innerer Standard, Lösungsmittel:
 $\text{D}_3\text{C} \text{---} \text{C}=\text{CD}_3$.

¹³ Da die Differenzen in den Bandenlagen gering sind, wurden die Ester nicht nur einzeln, sondern auch in Mischungen gemessen, um Fehler auszuschalten, welche durch Konzentrationsunterschiede hervorgerufen werden könnten.

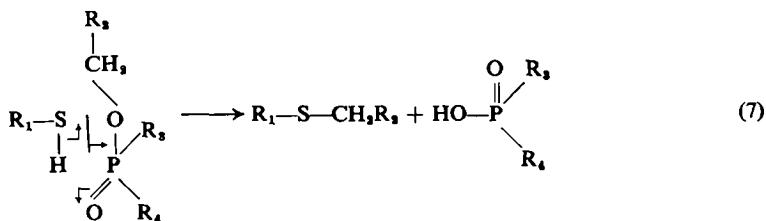
den Substituenten am Phosphoratom abhängt und besonders gering beim O,O,S-Trimethylthiolphosphat (VII) ist, wobei wachsende τ -Werte mit grösser werdender Abschirmung parallel gehen. Ein Vergleich der τ -Werte mit dem Alkylierungsvermögen der Methylester zeigt, dass deren Reaktivität—bis auf die erwähnte Ausnahme VIII—with wachsenden τ -Werten abnimmt.

In der Reihe der Äthylester nimmt das Alkylierungsvermögen in folgender Reihenfolge ab¹⁴ ($R = C_2H_5$):



Ebenso wie bei den Methylestern entspricht der Reaktivitätsabnahme der Äthylester in der angegebenen Reihenfolge von IX über X und II nach V eine Zunahme der τ -Werte für die CH_2 -Protonen der Äthoxylgruppen von 5.89 bis 5.98. Die Differenzen der τ -Werte von Methylestern und analogen Äthylestern sind annähernd konstant und betragen 0.33 bis 0.35 τ .

Zusammenfassend lassen sich alle Befunde am besten deuten, wenn man die Reaktionen eines Alkylphosphor(thiophosphor-, phosphon-, phosphin-)säureesters mit einem Merkaptan als eine über einen Ringmechanismus verlaufende Alkylierungsreaktion formuliert (Gl. 7): Aus der Tatsache, dass die Alkylierungsgeschwindigkeit



mit steigender Acidität des Merkaptans zunimmt (Punkt 1) und dass Thionphosphate inaktiv sind (Punkt 4) wird geschlossen, dass eine Protonierung des Phosphorylsauerstoffatoms durch das Wasserstoffatom des Merkaptans erfolgt. Dass sich keine Alkylthiogruppen, sondern nur Alkoxygruppen als Alkyldonatoren betätigen (Punkt 3) ist darauf zurückzuführen, dass die Alkyl-Sauerstoff-Bindung im Vergleich zur Alkyl-Schwefel-Bindung bevorzugt nukleophil angreifbar ist.¹⁰ Für das bessere Alkylierungsvermögen aller Methylester ($R_2 = H$) gegenüber vergleichbaren Äthylestern ($R_2 = CH_3$) (Punkt 5) sind neben elektronischen Effekten sicher sterische Faktoren mitbestimmend.

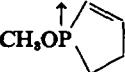
EXPERIMENTELLER TEIL

(Zusammen mit F. Görge und H. Kaiser).

Ausgangsmaterialien. Die folgenden Handelschemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet: Benzylmerkaptan, Oktylmerkaptan, Thiophenol, Thio-*p*-kresol, *p*-Chlorthiophenol, Trimethylphosphat, Triäthylphosphat.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden hergestellt:

¹⁴ Triäthylthionphosphat (XII) kann aus den oben genannten Gründen ebenso wie Trimethylthionphosphat (XI)¹² nicht unmittelbar mit den übrigen Phosphorestern verglichen werden.

Struktur	Ausb. (%)	Sdp. (°C/mm Hg)	n_D^{20}
(CH ₃ O) ₃ P(S)	40	77–80/13	1·4514
(C ₂ H ₅ O) ₃ P(S)	56·5	95–98/10	1·4482
(CH ₃ O) ₃ P(O)SCH ₃	86	103–105/14	1·4595
(C ₂ H ₅ O) ₃ P(O)SC ₂ H ₅	76	117–120/12	1·4538
(CH ₃ O) ₃ P(O)SC ₂ H ₅	77	105–108/12	1·4596
(C ₂ H ₅ O) ₃ P(O)SCH ₃	58	113–114/18	1·4536
(CH ₃ O) ₃ P(O)CH ₃	86·5	72–73/10	1·4130
(C ₂ H ₅ O) ₃ P(O)C ₂ H ₅	96	73–74/10	1·4161
(CH ₃ O) ₃ P(O)C ₂ H ₅	52·8	100/0·1	1·5100
CH ₃ OP(O)C ₂ H ₅	47	85/0·03	1·5254
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{OP} \end{array}$ 	27	129/10	1·4930

O,O,O-Trimethylthiophosphat und O,O,O-Triäthylthiophosphat wurden durch Umsetzung von Schwefel mit Trimethylphosphit bzw. Triäthylphosphit erhalten.¹⁶ O,O-S-Trimethylthiophosphat, O,O,S-Triäthylthiophosphat, O,O-Dimethyl-S-äthylthiophosphat und O,O-Diäthyl-S-methylthiophosphat wurden durch Reaktion von Trimethyl- bzw. Triäthylphosphit mit Methyl- bzw. Äthylrhodanid hergestellt.^{16,17} Methanphosphonsäuredimethylester Äthanphosphonsäurediäthylester und Methylphenylphosphinsäuredimethylester wurden durch Michaelis-Arbuzowsche Reaktion aus Trimethylphosphit, Triäthylphosphit bzw. Benzolphosphonigsäuredimethylester in Gegenwart von Natriumjodid gewonnen.¹⁸ Durch Reaktion von Benzolphosphonsäuredichlorid in ätherischer Lösung mit Methanol in Gegenwart von Dimethylanilin bei 0–5° wurde Benzolphosphonsäuredimethylester hergestellt.¹⁹ Die Umsetzung des aus Phosphortrichlorid und Butadien erhältlichen 1,1,1-Trichlorphospholins mit Methanol in Gegenwart von Triäthylamin lieferte 1-Oxo-1-methoxyphospholin.²⁰

Alkylierungen

Allgemeine Vorschrift zu den Tabellen 1–3. Äquimolare Mengen (meistens 0·2 Mol) des Merkaptans und Alkylierungsmittels wurden in einen Dreihalskolben, welcher mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Rückflusskühler versehen war, eingewogen. Der Kolben wurde in ein auf 170° erhitzen, thermostatisiertes Ölbad eingetaucht. Während der Dauer des Versuchs wurde der Kolbeninhalt gerührt, ein mässiger Stickstoffstrom oberhalb der Flüssigkeitsfläche in den Kolben eingeleitet und durch den Kühler abgeführt. Die Alkylierungsgeschwindigkeit wurde gaschromatographisch gemessen.²¹ Hierzu wurden in gewissen Zeitintervallen dem Reaktionsgemisch mittels einer Injektionsspritze Proben entnommen und auf ihren Gehalt an Thiophenol, Alkylierungsmittel und alkyliertem Thiophenol untersucht. Die aus dem Alkylierungsmittel gebildete Säure liess sich auf diese Weise nicht erfassen. Die Reaktion wurde als beendet angesehen, sobald ein (oder beide) Reaktionspartner gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar war. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° wurden 50 ml Wasser und 10 ml konz. Schwefelsäure zugefügt, und nochmals ca. 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gegossen, die wässrige Schicht abgetrennt, die ölige Phase in Äther aufgenommen und über

¹⁶ P. Pietschimuka, *Chem. Zentral.* **1**, 1581 (1913).

¹⁷ J. Michalski und J. Wieczorkowski, *Roczn. Chem.* **33**, 105 (1959); *Chem. Abstr.* **53**, 15956 (1959).

¹⁸ W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **26**, 1460 (1961).

¹⁹ H. Coates und P. C. Crofts, E. Pat. 713 669 (1951); *Chem. Abstr.* **49**, 12529 (1955).

²⁰ H. J. Harwood und D. W. Grisley, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 423 (1962).

²¹ U. Hasserodt, K. Hunger und F. Korte, *Tetrahedron* **19**, 1563 (1963).

²¹ Linear-Temperaturprogrammierter Gaschromatograph, Modell 720 (F + M Scientific Corporation), 2-ft. Säulen, gefüllt mit Silicongummi auf Chromosorb P (60–80 mesh). Injektionskammer: 250°, Detektor: 300°, Trägergas: Helium.

Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtern und Abdampfen des Äthers am Rotationsverdampfer erhielt man einen Rohthioäther, welcher gaschromatographisch auf seinen Reinheitsgrad untersucht wurde. Verunreinigungen wurden durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

Thiophenol und Methanphosphonsäuredimethylester

Thiophenol 22·0 g (0·2 Mol) und 24·8 g (0·2 Mol) Methanphosphonsäuredimethylester wurden im thermostatisierten Ölbad 670 Min. auf 170° erhitzt, danach bei ca. 100° mit 100 ml Wasser und 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und nochmals 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen der wässrigen Schicht wurde der Thioäther zuerst mit 20 ml 5-proz. Natronlauge geschüttelt, darauf mit 50 ml Wasser. Der in Äther aufgenommene Thioäther wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 21·4 g (86·3%) Methyl-phenyl-thioäther, $n_D^{20} = 1\cdot5864$, Reinheit = 97%. Die Verunreinigungen waren Thiophenol (1·5%) und Diphenyldisulfid (1·5%). Zur weiteren Reinigung wurde i. Vak. destilliert. Sdp. 76–78° (15 mm Hg), $n_D^{20} = 1\cdot5868$, Reinheit = 99·5%, Ausbeute: 20·1 g (81%). (Analyse: C₇H₈S (124·2) Ber: S, 25·8%; Gef: S, 25·8%.)

Thiophenol und Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester

Thiophenol 5·5 g (0·05 Mol) und 8·5 g (0·05 Mol) Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester wurden wie oben beschrieben bei 170° zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer betrug 11·5 Stdn. Nach Erkalten und Zufügen von 25 ml Wasser wurde 30 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit 50 ml Äther versetzt und im Scheidetrichter getrennt. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Äther befreit. Es wurden 6·0 g (96·8%) Methyl-phenyl-thioäther erhalten, $n_D^{20} = 1\cdot5859$, Reinheit = 99%. Beim Einengen der wässrigen Lösung i. Vak. kristallisierte Methyl-phenyl-phosphinsäure, Ausbeute = 6·2 g (79·5%), Schmp. 132–134° (Aceton-Wasser) (Lit.¹⁰ Schmp. 133–134°).

p-Chlorthiophenol und 1-Oxo-1-methoxyphospholin

p-Chlorthiophenol 14·45 g (0·1 Mol) und 13·2 g (0·1 Mol) 1-Oxo-1-methoxyphospholin wurden wie oben beschrieben 15·7 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt zuerst mit 50 ml Wasser geschüttelt, darauf mit 50 ml Äther versetzt und die wässrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Trocknen der Ätherschicht über Natriumsulfat, Filtern, Abdampfen des Äthers, wurden 15·7 g (99·1%) Methyl-*p*-chlorphenyl-thioäther erhalten, $n_D^{20} = 1\cdot5984$, Reinheit = 95·5%. Beim Einengen der wässrigen Phase i. Vak. kristallisierte 1-Oxo-1-hydroxyphospholin, Ausbeute = 10·7 g (90·8%), Schmp. 105° (Aceton-Wasser). (Analyse: C₈H₈O₂P (118·1) Ber: C, 40·7; H, 5·9; P, 26·2; Gef: C, 41·2; H, 6·2; P, 25·9%).

n-Oktylmerkaptan und Methanphosphonsäuredimethylester

n-Oktylmerkaptan 87·6 g (0·6 Mol) und 74·4 g (0·6 Mol) Methanphosphonsäuredimethylester wurden wie oben beschrieben auf 170° erhitzt. Nach 39·25 Stdn. liess sich in der Reaktionsmischung kein Phosphonester mehr nachweisen. Darauf wurde das gelb gefärbte, viskose Rohprodukt mit ca. 200 ml verd. Schwefelsäure versetzt und 10 Min. auf 120° erhitzt. Die ölige Schicht wurde in Äther aufgenommen, mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurden 85 g eines hellgelben Öls erhalten, welches neben Methyl-*oktyl*-thioäther (31·4%), *Oktylmerkaptan* (29·2%), Dioktyldisulfid (15·7%) und Dioktysulfid (2·9%) noch drei bisher nicht identifizierte Verbindungen (insgesamt 20·8%) enthielt. Führte man die Reaktion bei 200° durch, so erhöhte sich der Anteil von Dioktyldisulfid auf über 52%, während die Ausbeute an Methyl-*oktyl*-thioäther auf etwa 14% sank.

Benzylmerkaptan und Methanphosphonsäuredimethylester

Benzylmerkaptan 37·2 g (0·3 Mol) und 37·2 g (0·3 Mol) Methanphosphonsäuredimethylester wurden wie oben beschrieben bei 170° zur Reaktion gebracht und nach 23 Stdn., als kein Phosphonester mehr nachweisbar war, aufgearbeitet. Die Zusammensetzung des Rohproduktes (38 g) war folgende: Benzyl-methyl-thioäther (22·9%), Benzylmerkaptan (1·8%), Dibenzylidisulfid (29·7%), Dibenzylsulfid (29·2%) und zwei bisher nicht näher charakterisierte Verbindungen (insgesamt 16·4%).