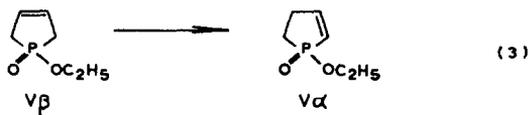


gruppe in die 2-Stellung würde nach Einstrahlung der P-Frequenz und Aufhebung der P-Kopplung ein Triplett für das α -Proton zu erwarten sein. Im Falle des Eintritts der Arylthiogruppe in die 3-Stellung wäre nach Aufhebung der P-Kopplung ein Quintett zu erwarten. Die Breite der gefundenen Signale zwischen 5.9 und 6.8 τ spricht für den Eintritt der Arylthiogruppe in die 3-Stellung.

Befindet sich die C=C-Doppelbindung dagegen in 3,4-Stellung zum Phosphoratom, wie in $V\beta$, dann tritt die Alkylierungsreaktion (Gl. (1)) wieder stärker in den Vordergrund, weil keine Addition gemäß Gl. (2) an die unpolare, isolierte Doppelbindung möglich ist. Daß trotzdem Additionsprodukt VI gefunden wird (Tab. 1), ist darauf zurückzuführen, daß sich bei höherer Temperatur $V\beta$ in das isomere, additionsfreudigere $V\alpha$ umlagert⁵⁾ (Gl. (3)), und dieses gemäß Gl. (2) Mercaptan unter Bildung von VI addiert.



Die Säure III ist ebenfalls in der Lage, p-Chlorthiophenol bei erhöhter Temperatur zu addieren (Gl. (4)). Alkylierung des Reaktionsproduktes VII mit Diäthylsulfat liefert eine Verbindung, welche mit dem Umsetzungsprodukt von $V\alpha$ mit p-Chlorthiophenol identisch ist.



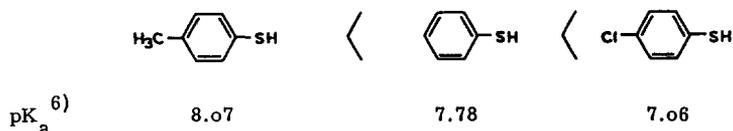
Wir haben es demnach mit drei nebeneinander ablaufenden Reaktionen zu tun, welche von verschiedenen Faktoren abhängen.

Gl. (1): Die Alkylierungsgeschwindigkeit wird von der Leichtigkeit bestimmt, mit welcher eine Alkylgruppe abgelöst und übertragen werden kann.

Gl. (2): Die Additionsreaktion hat zur Voraussetzung, daß die C=C-Doppelbindung polarisiert oder leicht polarisierbar ist.

Gl. (3): Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig.

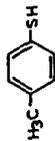
Sowohl die Alkylierungsgeschwindigkeit¹⁾ (Gl. (1)) als auch die Additionsreaktion (Gl. (2)) sind darüber hinaus von der Acidität der eingesetzten Mercaptane in der Weise abhängig, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Acidität von II zunimmt:



References

- 1) K. Pilgram, *Tetrahedron* (im Druck)
- 2) K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* 21, 1999 (1965)
- 3) K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* 21, 203 (1965)
- 4) Gerät: KIS-2 (Trüb und Täuber, Zürich), Resonanzfrequenz: 90 Mc/s,
Lösungsmittel: Hexadeuteroacetone.
- 5) K. Hunger, U. Hasserodt und F. Korte, *Tetrahedron* 20, 1593 (1964)
- 6) G. Schwarzenbach und E. Rudin, *Helv. Chim. Acta* 22, 360 (1939)

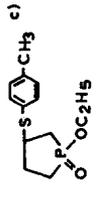
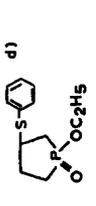
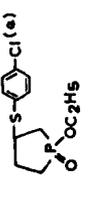
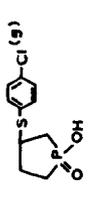
Tabelle 1: Reaktion von 1-Oxo-1-äthoxyphospholin mit aromatischen Mercaptanen bei 185 °C

Ausgangs- Meraptan	Ausgangs- verbindung Phospholin	Reaktionszeit Stdn.	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in %				
			V ^{x)} II	III ^{x)} ArSC ₂ H ₅	VI	Aryldisulfid	
 Cl-  -SH	V α	3.5	16.1	7.8	7.8	68.3	--
	V β	14.5	20.9	22.2	22.2	34.7	--
  -SH	V α	16.0	12.0	5.9	5.9	74.5	0.1
	V β	40.0	27.6	18.1	18.1	31.3	3.1
 H ₃ C-  -SH	V α	6.0 ⁺⁾	19.2	5.2	5.2	51.2	--
	V β	50.0	50.0	Spuren	Spuren	--	Spuren

+) Versuch wurde vorzeitig abgebrochen.

x) α - oder β -

Tabelle 2: Additionsprodukte aromatischer Mercaptane an 1-Oxo-1-hydroxy- und 1-Oxo-1-äthoxyphospholin

Struktur	Ausb. a) %	Sdp. °C (mm Hg)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Reinheit ^{b)} %	Formel Molgew.	Analyse, %			
							C	H	S	
 c)	38.8	200 (0.005)	1.5611	1.1712	100	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ PS 270.3	56.4	6.8	11.5	11.6
 d)	69.3	180 (0.005)	1.5697	1.1916	99.5	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ PS 256.3	56.0	6.8	12.3	11.9
 e)	53.4	200 (0.01)	1.5750	1.2676	99.2	C ₁₂ H ₁₆ ClO ₂ PS ^{f)} 290.8	49.6	5.6	10.9	11.3
 f)	45	---	---	---	99	C ₁₀ H ₁₂ ClO ₂ PS 262.7	45.7	4.5	11.8	12.4

a) Bezogen auf eingesetztes V α. b) Gaschromatographisch bestimmt. c) Sulfon: Schmp. = 103-108 °C (Xylol)

d) Sulfon: Schmp. = 97 °C (Xylol). e) Sulfon: Schmp. = 103-106 °C (Xylol) f) Chlorgehalt: Ber. 12.2

g) Hochviskoses Öl, welches nach langem Stehen erstarrt. Chlorgehalt: Ber. 13.5 Gef. 12.1 %

Gef. 13.6 %