

Die Bildung von Iminophosphoranderivaten in Reaktionen von *N*-Sulfinylverbindungen mit Phosphorverbindungen*

ALEXANDER SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus C., Dänemark

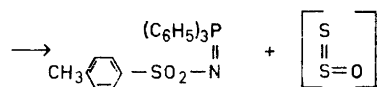
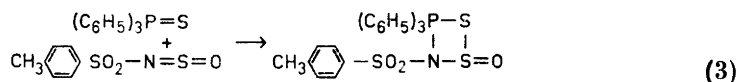
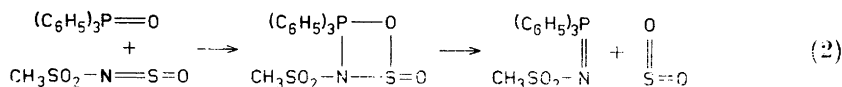
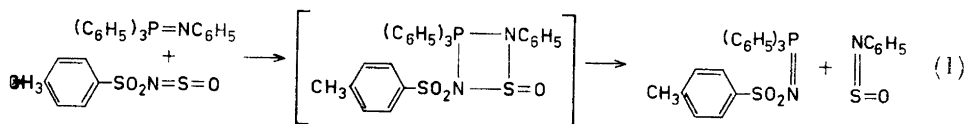
N-Sulfinylsulfonamide verhalten sich gegenüber P–N-, P–O- und P–S-Doppelbindungen als Quasi-Wittig-Reagenzien. *N*-Sulfinylamine reagieren nicht. Mit organischen Derivaten des dreiwertigen Phosphors liefern die *N*-Sulfinylsulfonamide Iminophosphoranderivate (Triphenylarsin und Triphenylstibin reagieren entsprechend), während mit *N*-Sulfinylaminen ein unübersichtlicher Reaktionsverlauf beobachtet wird.

Das gegenwärtige Interesse an der Chemie der *N*-Sulfinylverbindungen hat, insbesondere seit der Entdeckung der *N*-Sulfinylsulfonamide,^{1,2} zahlreiche neue Reaktionen zutage gefördert. Viele dieser Reaktionen verlaufen über Cycloadditionen der N–S-Doppelbindung, wobei z.B. Sechsringe,^{1–7} Fünfringe^{8–11} und Vierringe^{1,12–15} entstehen. Diese Verbindungen können zum Teil als solche isoliert werden, zum Teil unterliegen sie sofort weiteren Zerfallsreaktionen.^{10,11,13–15} Neben neuen Beispielen für die Quasi-Wittig-Reaktion¹³ (mit P–N-, P–O- und P–S-Doppelbindungen) sei im folgenden über Reaktionen von *N*-Sulfinylverbindungen mit organischen Derivaten des dreiwertigen Phosphors berichtet, die sich über einen intermediären Dreiring verlaufend formulieren lassen und im wesentlichen zu Iminophosphoranderivaten führen. Die analogen arsen- und antimonorganischen Verbindungen lassen sich entsprechend erhalten.

N-Sulfinylsulfonamide gehen mit Triphenylphosphinphenylimin, Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphinsulfid Quasi-Wittig-Reaktionen ein, siehe Gleichungen (1) bis (3).

O,O,O-Triäthylthiophosphat gibt auch die Quasi-Wittig-Reaktion und liefert mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid den entsprechenden Iminophosphorsäureester.

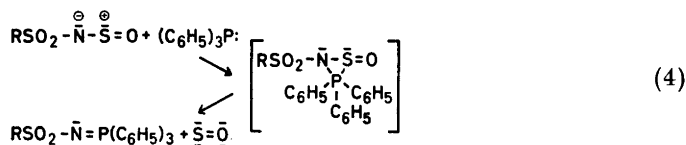
* Vorläufige Mitteilung: *Angew. Chem.* 77 (1965) 379. Gleichzeitig II. Mitteilung der Reihe über "Quasi-Wittig-Reaktionen mit *N*-Sulfinylverbindungen". I. Mitteilung siehe Literaturzitat.¹³



Reaktion (2) ist die Umkehrung der von Staudinger und Hauser beobachteten Bildung von Triphenylphosphinoxid und *N*-Sulfinylanilin aus Triphenylphosphinphenylimin und Schwefeldioxid.¹⁶ Man kann diese letztere Reaktion auch so auffassen, dass man das Schwefeldioxid als *O*-Sulfinylverbindung betrachtet, die an einer Quasi-Wittig-Reaktion teilnimmt.

Im Gegensatz zu den *N*-Sulfinylsulfonamiden verhält sich das *N*-Sulfinylanilin gegenüber Triphenylphosphinphenylimin, Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphinsulfid indifferent. Die Umsetzung von *N*-Sulfinylanilin mit Triäthylphosphinäthylimin verläuft unübersichtlich und liefert nur geringe Mengen Anilin und Triäthylphosphinsulfid.¹⁶

Mit organischen Derivaten des dreiwertigen Phosphors, Arsens und Antimons reagieren die *N*-Sulfinylsulfonamide nach folgendem Schema:



Die Reaktion gelingt mit Triphenylphosphin, Triäthylphosphit, Triphenylarsin, und Triphenylstibin, jedoch nicht mit Triphenylphosphit und Triphenyltrithiophosphit.

Auch hier gibt das Schwefeldioxid eine ganz entsprechende Reaktion (z.B. wird mit Triphenylphosphin je nach den Bedingungen Triphenylphosphinoxid neben Schwefel oder Triphenylphosphinsulfid gebildet¹⁷), die seine Formulierung als *O*-Sulfinylverbindung rechtfertigt.

N-Sulfinylanilin reagiert nicht mit Triäthylphosphit, Triphenylphosphit, Triphenyltrithiophosphit, Triphenylarsin, und Triphenylstibin. Mit Triphenylphosphin reagiert es unübersichtlich. Je nach den Versuchsbedingungen findet man neben unumgesetztem Ausgangsmaterial Triphenylphosphinoxid

und -sulfid. Dies erinnert an das Verhalten der anorganischen *N*-Sulfinylverbindung $S_3N_2O_2$, die mit Triphenylphosphin ebenfalls Triphenylphosphinsulfid liefert.¹⁸

Mit der Formulierung der (sicher äusserst instabilen) Zwischenprodukte der Reaktion (1) bis (4) als Vier- bzw. Dreiringe sei der Entscheidung, ob es sich um kovalente Ringe oder offenkettige Betaine handelt, in keiner Weise vorgegriffen. Ebensowenig wurde ein strenger Beweis für die Bildung der niederen Schwefeloxide S_2O und SO geführt. Der Rückschluss auf das Dischwefeloxid geschah anhand der Zerfallsprodukte Schwefel und Schwefeldioxid, während die Bildung von Schwefelmonoxid (die zu denselben Zerfallsprodukten führt) durch die Oxydationswirkung der gebildeten Gase auf in Ameisensäure gelöstes Kaliumjodid¹⁹ wahrscheinlich gemacht werden konnte.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Analysen stammen teils von der Firma Weiler und Strauss, Oxford (England), teils aus dem hiesigen Institut.

Die *N*-Sulfinylsulfonamide wurden nach Kresze und Mitarbeitern¹ dargestellt und ohne weitere Reinigung direkt weiter umgesetzt.

Die Reaktionsprodukte, die alle aus der Literatur bekannt sind, wurden anhand authentischer Proben, zum Teil auch analytisch, identifiziert.

N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und Triphenylphosphinimin. Je 0,033 Mol der Komponenten wurden 6 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand mit Äther digeriert. Die ätherlösliche Fraktion enthielt 2,5 g (54 % der Theorie) *N*-Sulfinylanilin,¹ Kp. 76–80°/10 mm und 0,4 g *p*-Toluolsulfonamid. Die ätherunlösliche Fraktion wurde aus Acetonitril umkristallisiert und lieferte 8,1 g (57 % der Theorie) Triphenylphosphin-*p*-toluolsulfonylimin,²⁰ F: 192°–196°.

N-Sulfinylmethansulfonamid und Triphenylphosphinoxid. Je 0,1 Mol der Komponenten wurden 21 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht (Schwefeldioxidentwicklung). Nach dem Erkalten wurden 23,1 g (65 % der Theorie) Triphenylphosphinmethansulfonylimin,²¹ F: 191–196°, abfiltriert. Nach Abdestillieren des Benzols hinterblieb ein Öl, das zur Entfernung von *p*-Toluolsulfonamid mit 2 N Natronlauge digeriert wurde. Es wurden 11,5 g eines kristallinen Produktes (F: 125–150°) erhalten, das sich nicht weiter auftrennen liess und nach dem Infrarotspektrum zu urteilen neben Triphenylphosphinmethansulfonylimin Triphenylphosphinoxid und -sulfid enthielt.

N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und Triphenylphosphinoxid. Je 0,1 Mol der Komponenten wurden 14 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht (Schwefeldioxidentwicklung). Nach Abdestillieren des Benzols und Digerieren mit Äther erhielt man 13,5 g eines kristallinen Produktes (F: 123–140°), das dem Infrarotspektrum nach aus Triphenylphosphin-*p*-toluolsulfonylimin und Triphenylphosphinoxid bestand. Das Gemisch liess sich auch durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid nicht auftrennen.

N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und Triphenylphosphinsulfid. Je 0,017 Mol der Komponenten wurden 14 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht (schwache Schwefeldioxidentwicklung). Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand zur Entfernung von *p*-Toluolsulfonamid mit 2 N Natronlauge digeriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Neben einer kleinen Menge Schwefel wurden 3,1 g (43 % der Theorie) Triphenylphosphin-*p*-toluolsulfonylimin,²⁰ F: 192–196°, erhalten.

N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und *O*,*O*,*O*-Triäthylthiophosphat. Je 0,1 Mol der Komponenten wurden 14 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht (schwache Schwefeldioxidentwicklung). Nach dem Abkühlen wurden 1,3 g Schwefel abfiltriert, das Benzol abdestilliert, der Rückstand mit 2 N Natronlauge digeriert und mit Chloroform extrahiert. Aus der Chloroformlösung wurden 3,4 g (10 % der Theorie) Triäthyl-*p*-toluolsulfonyliminophosphat,^{22,23} Kp. 162–164°/0,1 mm, erhalten. Eine analysenreine Probe hatte Kp. 163°/0,1 mm und n_D^{23} 1,5098. (Gef. C 46,60; H 6,43. Ber. für $C_{15}H_{22}NO_5PS$: C 46,54; H 6,62).

N-Sulfinylmethansulfonamid und Triphenylphosphin. Je 0,1 Mol der Komponenten (beim Zusammengeben wurde eine erhebliche Wärmeentwicklung beobachtet) wurden 21 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 33,8 g (95 % der Theorie) Triphenylphosphinmethansulfonylimin,²¹ F: 189–192°, abfiltriert. Im Filtrat wurden 0,9 g Schwefel gefunden.

N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und Triphenylphosphin. Je 0,1 Mol der Komponenten (beim Zusammengeben wurde eine erhebliche Wärmeentwicklung beobachtet) wurden 14 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand mit 2 N Natronlauge digeriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Neben 0,1 g Schwefel wurden 21,3 g (50 % der Theorie) Triphenylphosphin-p-toluolsulfonylimin,²⁰ F: 182–192°, erhalten.

N-Sulfinylmethansulfonamid und Triäthylphosphit. Je 0,1 Mol der Komponenten wurden unter Kühlung in Benzol gelöst und 7 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand im Ölvakuum destilliert. Bei 51–60°/0,5 mm wurden 5,8 g *O,O,O*-Triäthylthiophosphat²⁴ erhalten, zwischen 60° und 130° (0,5 mm) ging eine Zwischenfraktion über und bei 130–140°/0,5 mm destillierten 13,1 g (51 % der Theorie) Triäthylmethansulfonyliminophosphat²⁵ über. Eine analysenreine Probe hatte Kp. 126–127°/0,2 mm und n_D^{21} 1,4495. (Gef. C 31,68; H 6,83. Ber. für $C_6H_{18}NO_3PS$: C 32,43; H 7,00).

N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und Triphenylarsin. Je 0,033 Mol der Komponenten wurden 14 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert und lieferte 10,6 g (67 % der Theorie) Triphenylarsin-p-toluolsulfonylimin,²⁰ F: 197–201°. Eine analysenreine Probe (umgefällt aus Dimethylformamid/Äther) schmolz zwischen 199° und 201°. (Gef. C 62,66; H 4,69. Ber. für $C_{25}H_{22}AsNO_2S$: C 63,16; H 4,67).

N-Sulfinylmethansulfonamid und Triphenylstibin. Je 0,1 Mol der Komponenten wurden 7 Stunden in Benzollösung am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols und Zusatz von Acetonitril wurden 0,9 g Schwefel abfiltriert. Da Versuche zur Isolierung und Charakterisierung des Stibinimins misslangen, wurde das rohe Stibinimin mit 2 N Natronlauge digeriert und das unlösliche Produkt in Chloroform aufgenommen. Aus der Chloroformlösung wurden 14,7 g (38 % der Theorie) Triphenylstibinoxidhydrat,²⁶ F: 221–225°, erhalten. Umkristallisieren aus Toluol und Trocknen in der Trockenpistole lieferte Triphenylstibinoxid. (Gef. C 58,36; H 4,12. Ber. für $C_{18}H_{15}OSb$: C 58,55; H 4,07).

N-Sulfinylanilin und Triphenylphosphin. Je 0,05 Mol der Komponenten wurden ohne Lösungsmittel 14 Stunden auf 175° erwärmt. Neben 2,8 g unverändertem *N*-Sulfinylanilin wurden 2,8 g Triphenylphosphinsulfid,²⁷ F: 160–164°, erhalten.

In einem entsprechenden Versuch, bei dem die Temperatur 125° nicht überstieg, wurden 0,7 g unverändertes *N*-Sulfinylanilin, 1,1 g Triphenylphosphinoxid, 0,6 g Triphenylphosphinsulfid, und 3,7 g einer Fraktion, die Triphenylphosphinoxid und -sulfid nebeneinander enthielt, erhalten.

Mit *N'*-Sulfinylphenylhydrazin und Triphenylphosphin erhält man ebenfalls als einzige definierte Produkte Triphenylphosphinoxid und -sulfid.

Ich danke dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. Hakon Lund, für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Die Firma Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) unterstützte die vorliegende Arbeit durch Chemikalienspenden. Fräulein Tove Willum Jensen nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil.

Anmerkung bei der Korrektur (7.10.1965): Unabhängig von der vorliegenden Arbeit erhielt J. Wiczorkowski (*Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* 13 (1965) 155) vor kurzem bei der Umsetzung von *N*-Sulfinylanilin bzw. *N*-Sulfinyldialkylphosphorsäureamiden mit Trialkylphosphiten ganz entsprechende Ergebnisse.

LITERATUR

1. Kresze, G., Maschke, A., Albrecht, R., Bederke, K., Patzschke, H. P., Smalla, H. und Trede, A. *Angew. Chem.* 74 (1962) 135.
2. Levchenko, E. S. und Kirsanov, A. V. *Zh. Obshch. Khim.* 32 (1962) 161.
3. Kataev, E. G. und Plemenkov, V. V. *Zh. Obshch. Khim.* 32 (1962) 3817.
4. Cava, M. P. und Schlessinger, R. H. *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2464.

5. Levchenko, E. S., Balbon, Ya. G. und Kisilenko, A. A. *Zh. Obshch. Khim.* **33** (1963) 1579.
6. Levchenko, E. S., Balbon, Ya. G. und Kisilenko, A. A. *Zh. Org. Khim.* **1** (1965) 155.
7. Hamer, J. und Ahmad, M. *Acta Cient. Venezolana* **15** (1965) 247.
8. Huisgen, R., Grashy, R., Seidel, M., Knupfer, H. und Schmidt, R. *Ann.* **658** (1962) 169.
9. Rajagopalan, P. und Daeniker, H. U. *Angew. Chem.* **75** (1963) 91.
10. Stark, B. P. und Ratcliffe, M. H. G. *J. Chem. Soc.* **1964** 2640.
11. Albrecht, R. und Kresze, G. *Chem. Ber.* **98** (1965) 1205.
12. Beecken, H. und Korte, F. *Tetrahedron* **18** (1962) 1527.
13. Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1958, und dort zitierte Arbeiten.
14. Albrecht, R., Kresze, G. und Mlakar, B. *Chem. Ber.* **97** (1964) 483.
15. Kresze, G., Sommerfeld, D. und Albrecht, R. *Chem. Ber.* **98** (1965) 601.
16. Staudinger, H. und Hauser, E. *Helv. Chim. Acta* **4** (1921) 861.
17. Fluck, E. und Binder, H. *Angew. Chem.* **77** (1965) 381.
18. Magin, G. *Diss.* Heidelberg 1964.
19. Schenk, P. W. *Angew. Chem.* **77** (1965) 437.
20. Mann, F. G. und Chaplin, E. J. *J. Chem. Soc.* **1937** 527.
21. Horner, L. und Christmann, A. *Chem. Ber.* **96** (1963) 388.
22. Oyamada, K. und Morimura, S. *Takamine Kenkyusho Nempo* **12** (1960) 41; *Chem. Abstr.* **55** (1961) 6459.
23. Cadogan, J. I. G. und Moulden, H. N. *J. Chem. Soc.* **1961** 3079.
24. Monsanto Chemical Co. (Dye, Jr., W. T.), U. S. Patent 2730541 (1952); *Chem. Abstr.* **50** (1956) 11362.
25. Goerdeler, J. und Ullmann, H. *Chem. Ber.* **94** (1961) 1067.
26. Michaelis, A. und Reese, A. *Ann.* **233** (1886) 39.
27. Michaelis, A. und von Soden, H. *Ann.* **229** (1885) 295.

Eingegangen am 15. Juni 1965.