

## LUCRETIA ALMASI und ANDREI HANTZ

Über heteroorganische Verbindungen, XXIV<sup>1)</sup>

### Eine neue Darstellungsmethode für Diäthylester der Arylsulfonylamidophosphorsäuren; Reaktionsmechanismus und Struktur

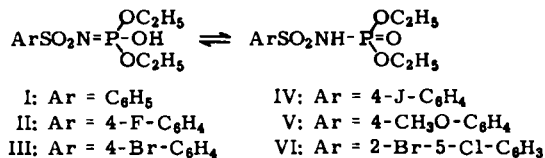
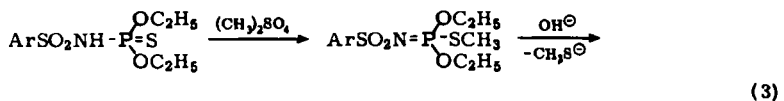
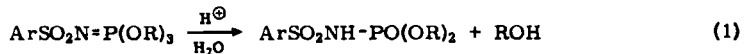
Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,  
Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 24. Juli 1964)

Es wird über eine neue Darstellungsmethode der Diäthylester der Arylsulfonyl-  
amidophosphorsäuren berichtet, der Reaktionsmechanismus geklärt und die  
Struktur dieser Verbindungsklasse ermittelt.

Diäthylester der Arylsulfonylamidophosphorsäuren wurden erstmalig von A. W.  
KIRSANOW und W. I. SCHEWCENKO<sup>2)</sup> nach (1) und von R. RÄTZ<sup>3)</sup> nach (2) dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese ausgehend von Arylsulfonylamido-  
thiophosphorsäure-*O,O*-diäthylestern gemäß (3) beschrieben.



Von diesen Verbindungen (Tab.) sind III, IV, V und VI unbekannt. Analysen,  
potentiometrische Titrations und Misch-Schmelzpunkte mit nach (2) und (3) darge-  
stellten bekannten Verbindungen deuten darauf hin, daß wir die Diäthylester der  
Arylsulfonylamidophosphorsäuren erhalten haben.

Für einen derartigen Verlauf der Reaktion ist das stark alkalische Medium (30-proz.  
Natronlauge) verantwortlich, welches das entstandene methylierte Zwischenprodukt  
hydrolysiert, denn in weniger alkalischer Lösung (2 *n* NaOH) konnten wir neben IV

<sup>1)</sup> XXIII. Mitteil.: L. ALMASI und L. PASKUCZ, Chem. Ber. 98, 613 [1965], vorstehend.

<sup>2)</sup> J. allg. Chem. (russ.) 34, 474 [1954].

<sup>3)</sup> J. org. Chemistry 22, 372 [1957].

## Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Diäthylester der Arylsulfonylamido-phosphorsäuren

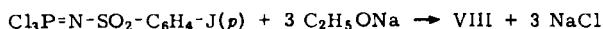
Verbin- dung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
			C	H	N	P	S
I	112° (111—112°) <sup>2)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> PS (293.3)					
II	119° (119°) <sup>3a)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> FNO <sub>5</sub> PS (311.3)	Ber.		4.50	9.95	10.30
			Gef.		4.79	9.97	10.39
III	161°	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> BrNO <sub>5</sub> PS (372.2)	Ber.	32.27	4.06		8.32
			Gef.	32.69	4.18		8.34
IV	156°	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> JNO <sub>5</sub> PS (419.2)	Ber.			3.34	7.39
			Gef.			3.50	7.24
V	145°	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub> PS (323.3)	Ber.	40.86	5.61	4.33	9.58
			Gef.	40.87	5.87	4.75	9.42
VI	155°	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> BrClNO <sub>5</sub> PS (406.7)	Ber.			3.44	7.62
			Gef.			3.64	7.32

das von uns früher beschriebene Zwischenprodukt [*p*-Jod-benzolsulfonylimido]-thio-phosphorsäure-*S*-methylester-*O*-*O*-diäthylester<sup>4)</sup> isolieren, welches bei Einwirkung von 30-proz. Natronlauge in 80—85-proz. Ausbeute [*p*-Jod-benzolsulfonylamido]-phosphorsäure-diäthylester (IV) liefert, was für den formulierten Reaktionsmechanismus (3) spricht.

Die Struktur dieser Verbindungsklasse, die formal einer Amido-Imidol-Tautomerie fähig ist, wurde erstmals von W. I. SCHEWCENKO und G. I. DERKATSCHE<sup>5)</sup> behandelt, nach denen dieses Problem mit Hilfe chemischer Methoden kaum lösbar ist.

M. I. KABATSCHNIK und Mitarbb.<sup>6)</sup> vermuten auf Grund des IR-Spektrums des Diäthylesters der Methansulfonylamidophosphorsäure, daß das Tautomeriegleichgewicht zur Imidolform verschoben ist, da das IR-Spektrum eine Bande im Bereich 2800—2600/cm (Maxima bei 2693, 2752/cm) und eine diffuse Bande um 3000/cm enthält, die diese Autoren den P—OH-assozierten Gruppen zuschreiben.

Für den Nachweis der Tautomerie wurde ein Vertreter dieser Verbindungsklasse, [*p*-Jod-benzolsulfonylamido]-phosphorsäure-diäthylester, nach der ARNDT-Methode mit Diazoalkanen in absol. Äther umgesetzt. Mit Diazomethan bzw. Diazoäthan entstehen in beiden Fällen zwei Verbindungen verschiedener Struktur: *O*-Alkyl- und *N*-Alkyl-Abkömmlinge. Die *O*-Alkyl-Abkömmlinge wurden in 65—70-proz. Reinausbeute erhalten. Ihre IR-Spektren stimmen überein mit dem IR-Spektrum (Abbild. 1) des durch direkte Synthese erhaltenen *O*-Äthyl-Derivates VIII:

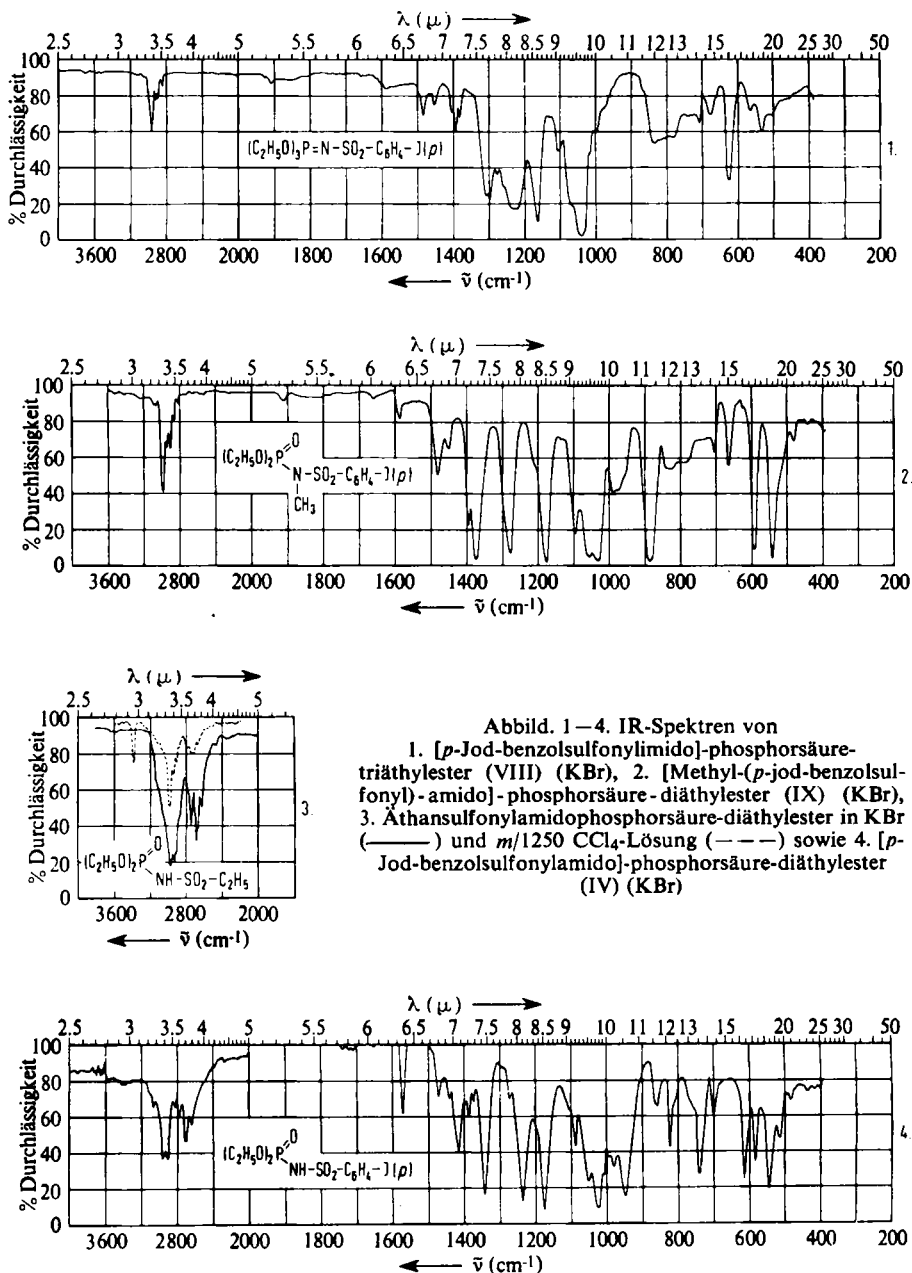


3a) I. M. LAGUPOLSKI, W. I. TROITZKAIA, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 552 [1959].

4) L. ALMASI und A. HANTZ, Rev. Roumaine Chim. **9**, 433 [1964].

5) J. allg. Chem. (russ.) **28**, 1085 [1958].

6) M. I. KABATSCHNIK, W. A. GILIAROW und E. M. POPOV, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. **1961**, 1022.

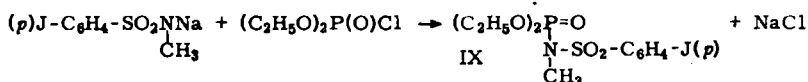


Die Misch-Schmelzprobe des *O*-Äthyl-Produktes mit VIII ist ohne Depression. Das nach Abtrennung der *O*-Methyl- bzw. *O*-Äthyl-Derivate erhaltene Öl kristallisiert erst nach 2 Wochen. Die Kristalle schmelzen zwischen 50 und 75° bzw. 50 und

65°. Ihre Analysen entsprechen dem methylierten bzw. äthylierten Produkt der *p*-Jodbenzolsulfonylamidophosphorsäure. Die chromatographische Trennung der Gemische ist uns leider nicht gelungen.

Die IR-Spektren der Gemische ähneln zwischen 1200 und 1400/cm denen der Verbindungen, die das  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\overset{\text{P}}{\text{=O}}$ - bzw.  $-\text{SO}_2\text{N}=\text{P}(\text{OR})_3$ -Skelett enthalten, was für ein Gemisch des *O*- und *N*-alkylierten Produktes spricht.

Es gelang, das *N*-methylierte Produkt in reinem Zustande durch Alkylieren des Silbersalzes von IV mit Methyljodid darzustellen, wobei im Einklang mit den Angaben von SCHEWCENKO<sup>5)</sup> nur die *N*-Methyl-Verbindung entsteht. Ihr IR-Spektrum (Abbild. 2) ist mit dem des durch direkte Synthese erhaltenen *N*-Methyl-Derivates identisch und ihre Misch-Schmelzprobe gibt keine Depression.



Diese Daten beweisen, daß die Vertreter dieser Verbindungsklasse (I–VI) in einem Tautomeriegleichgewicht vorliegen, sie liefern aber über die Gleichgewichtslage der tautomeren Formen keine Angaben, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit Diazoalkanen vor allem von den „dynamischen Aciditäten“ der beiden Formen abhängt. Es bilden sich bevorzugt jene Alkylierungsprodukte, die sich von den Formen mit größerer dynamischer Acidität ableiten lassen<sup>7)</sup>.

Die IR-Spektren der Arylsulfonylamido- bzw. Äthansulfonylamidophosphorsäuredialkylester enthalten charakteristische Banden im Gebiet 2600–2800 und 3000/cm; ihre Zuordnung nur zu P–OH-assozierten Gruppen (KABATSCHNIK und Mitarbb.<sup>6)</sup>) bleibt allerdings fraglich. Die Autoren wiesen später<sup>8)</sup> darauf hin, daß der Strukturbeweis auf Grund von Banden<sup>6)</sup>, die von stark assoziierten NH- und OH-Gruppen herrühren, nicht eindeutig ist, denn die NH-Valenzschwingung kann bei starker Wasserstoffbindung mit der Phosphinoxyd-P=O-Gruppe bis herab zu ~2600/cm verschoben werden<sup>8)</sup>.

Da somit die Lage der Absorptionsbanden assoziierter Gruppen kein sicheres Kriterium für die Anwesenheit einer chemischen Gruppierung ergibt, weil die Verschiebung  $\Delta\nu_s$  der Bande von der Struktur der beiden Teilnehmer der Wasserstoffbrücke abhängt, haben wir diese Frage eingehend untersucht.

Die IR-Spektren zweier Vertreter (eines aliphatischen und aromatischen Diesters der Sulfonylamidophosphorsäure) wurden in verdünnten Lösungen zwischen *m*/25 und *m*/5000 aufgenommen. Beim Äthansulfonylamidophosphorsäure-diäthylester erscheint schon in *m*/25-Lösung eine neue Bande bei 3395/cm, die bei [*p*-Jodbenzolsulfonylamido]-phosphorsäure-diäthylester erst in größerer Verdünnung erscheint. Mit Verdünnung steigt die relative Intensität der neuen Absorptionsbande (bei beiden Vertretern), während die relative Intensität der Banden im Bereich 2800–2600 und 3000/cm abnimmt, so daß sie bei *m*/5000 fast verschwinden (Abbild. 3).

7) F. ARNDT, B. EISTERT, R. GOMPPER und W. WALTER, Chem. Ber. 94, 2125 [1961].

8) M. I. KABATSCHNIK, W. A. GILJAROW, CJAN CJEN-DE und E. I. MATROSOW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1962, 1589.

Es ist bekannt<sup>9)</sup>, daß die Bande bei 3395/cm für die freien NH-Gruppen in sekundären Aminen charakteristisch ist.

Die starke Absorptionsbande bei 1237/cm im IR-Spektrum von IV (Abbild. 4), die für eine an einer Wasserstoffbrücke beteiligte P=O-Gruppe charakteristisch ist<sup>10)</sup>, spricht dafür, daß die Amidof orm im Tautomeriegleichgewicht in nennenswerter Konzentration vorliegt.

Das Amido-Imidol-Tautomeriegleichgewicht der Diäthylester der Aryl(Alkyl)-sulfonylamidophosphorsäuren liegt also wahrscheinlich auf der Seite der Amidof orm.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Diäthylester der Arylsulfonylamidophosphorsäuren*

*Allgemeine Methode:* In einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen Zweihalskolben werden zu 0.01 Mol *Arylsulfonylamidothiophosphorsäure-O-O-diäthylester* und 30 ccm 30-proz. *Natronlauge* bei 10° unter Rühren tropfenweise 20 ccm *Dimethylsulfat* gegeben. Anschließend wird noch 2 Stdn. gerührt, 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann mit Äther extrahiert und die wäßr. Schicht mit 10-proz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit 5 ccm Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther (1 : 3) umkristallisiert. Ausb. 70–80%.

Der Ätherextrakt hinterläßt nach Entfernen des Äthers eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die beim Versetzen mit Kaliumcyanid und Nitroprussidnatrium eine starke Rotfärbung gibt (qualitativer Nachweis für Disulfide<sup>11)</sup>). Es ist bekannt<sup>12)</sup>, daß in alkalischer Lösung Alkylmercaptane an der Luft zu Disulfiden oxydiert werden.

Bei Einsatz von [*p*-Jod-benzolsulfonylamido]-thiophosphorsäure-O-O-diäthylester und 2n NaOH fallen vor dem Ansäuern farblose, bei 75° schmelzende Kristalle aus (Äther/Petroläther). Misch-Schmp. mit [*p*-Jod-benzolsulfonylimido]-thiophosphorsäure-S-methylester-O-O-diäthylester ohne Depression. Ausb. 35%. Nach dem Ansäuern des Reaktionsgemisches wird [*p*-Jod-benzolsulfonylamido]-phosphorsäure-diäthylester (IV) erhalten. Ausb. 40%.

*Einwirkung von 30-proz. Natronlauge auf [*p*-Jod-benzolsulfonylimido]-thiophosphorsäure-S-methylester-O-O-diäthylester:* Ein Gemisch von 0.01 Mol der Thiophosphorsäure und 30 bis 40 ccm 30-proz. *Natronlauge* wird 2 Stdn. bei 10° gerührt, 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und mit 10-proz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Die abfiltrierte, aus Äther/Äthanol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 156°. Misch-Schmp. mit dem vorstehend erhaltenen IV ohne Depression.

### *Alkylierung der Verbindung IV mit Diazoalkanen*

*Allgemeine Methode:* In einem mit Tropftrichter und CaCl<sub>2</sub>-Rohr versehenen Zweihalskolben werden 4.2 g IV in 40 ccm absol. Äther suspendiert und tropfenweise mit einer wasserfreien äther. Lösung von *Diazomethan* bzw. *Diazoäthan* versetzt, bis sich die Diazoalkanlösung

9) A. D. CROSS, Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy, S. 65, Butterworth Sci. Publications, London 1960.

10) l. c.<sup>9)</sup>, S. 73.

11) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) IV. Aufl., Bd. II, S. 576, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1953.

12) E. EMMET REID, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, S. 119, Chemical Publ. Co. Incorp., New York 1958.

nicht mehr entfärbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Äthanol gelöst und die Lösung 1 Stde. bei  $-30^{\circ}$  gehalten. Es scheiden sich Kristalle aus, die bei  $75^{\circ}$  (VII) bzw.  $68^{\circ}$  (VIII) schmelzen. Ausb. 60–70%.

VII:  $C_{11}H_{17}JNO_5PS$  (433.2) Ber. P 7.15 S 7.40 Gef. P 7.03 S 7.73

VIII:  $C_{12}H_{19}JNO_5PS$  (447.2) Ber. P 6.92 Gef. P 6.90

Nach Abfiltrieren der Kristalle von VII bzw. VIII und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erstarren die zurückgebliebenen Öle (Gemisch von *O*- und *N*-methylierten Isomeren (a) bzw. *O*- und *N*-äthylierten Isomeren (b)) nach 2 Wochen. Schmelzbereich  $50-75^{\circ}$  (a) bzw.  $50-65^{\circ}$  (b).

a:  $C_{11}H_{17}JNO_5PS$  (433.2) Ber. P 7.15 S 7.40 Gef. P 6.94 S 7.69

b:  $C_{12}H_{19}JNO_5PS$  (447.2) Ber. N 3.13 P 6.92 Gef. N 3.64 P 7.05

[*p*-Jod-benzolsulfonylimido]-phosphorsäure-triäthylester (VIII) wurde nach I. c.<sup>2)</sup> dargestellt. Schmp.  $68^{\circ}$ , Ausb. 80%. Misch-Schmp. mit der vorstehend erhaltenen Verbindung VIII ohne Depression.

[Methyl-(*p*-jod-benzolsulfonyl)-amido]-phosphorsäure-diäthylester (IX)

a) Beim Versetzen eines Gemisches von äquimolaren Mengen des Natriumsalzes von *p*-Jod-*N*-methyl-benzolsulfonamid und Phosphorsäure-diäthylester-chlorid mit 2 ccm absol. Pyridin findet Erwärmung statt; nach 24 Stdn. wird in 100 ccm Wasser gegossen, mit Benzol extrahiert, über  $CaCl_2$  getrocknet und i. Vak. das Lösungsmittel entfernt. Aus Äther/Petroläther farblose Kristalle, Schmp.  $77^{\circ}$ , Ausb. 70%.

$C_{11}H_{17}JNO_5PS$  (433.2) Ber. P 7.15 Gef. P 7.00

b) *Methylierung des Silbersalzes von IV*: Die Lösung von 4.2 g IV und 1.7 g Silbernitrat in wäßr. Äthanol wird i. Vak. eingeengt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden rasch abfiltriert, mit wäßr. Äthanol gewaschen und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmp.  $185^{\circ}$  (Zers.). Alle Operationen wurden unter Lichtausschluß durchgeführt. Nach Versetzen des Silbersalzes mit 10 ccm Methyljodid kocht man 2 Stdn. unter Rückfluß, filtriert, entfernt überschüss. Methyljodid i. Vak. und kristallisiert aus Äther/Petroläther um. Schmp.  $78^{\circ}$ . Ausb. 60%. Misch-Schmp. mit dem Produkt nach a) ohne Depression.

$C_{11}H_{17}JNO_5PS$  (433.2) Ber. P 7.15 Gef. P 7.20

Äthansulfonylamidophosphorsäure-diäthylester erhielten wir nach I c.<sup>2)</sup>, Schmp.  $78-79^{\circ}$ , Ausb. 60%.

$C_6H_{16}NO_5PS$  (245.2) Ber. P 12.63 S 13.07 Gef. P 12.40 S 13.34