

Lucretia Almasi und Ladislau Paskucz

Über heteroorganische Verbindungen, XXX¹⁾

O.O-Dialkyl(Diphenyl)-*N*-benzoyl-amidothiophosphorsäuren

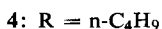
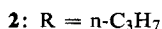
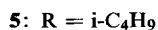
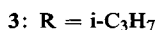
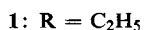
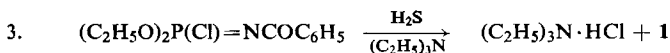
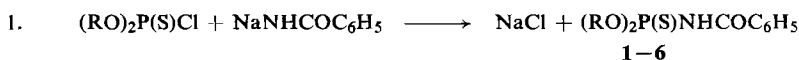
Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 26. April 1966)

Die bisher unbekanntenen *O.O*-Dialkyl(Diphenyl)-*N*-benzoyl-amidothiophosphorsäuren 1–6 werden nach mehreren Verfahren dargestellt und in ihrer Struktur aufgeklärt.

Während *O.O*-Dialkyl(Diaryl)-*N*-benzoyl-amidophosphorsäuren vielfach untersucht^{2–5)} wurden, sind die entsprechenden Thionanalogen bisher unbekannt.

Ihre Darstellung gelang uns auf Grund folgender Reaktionen:



Verfahren 1. ist am einfachsten und liefert die höchsten Ausbeuten. Beim Verfahren 2. kann das Natriumsalz des *O.O*-Diäthyl-thionphosphamids durch das freie Amid ersetzt werden (die Reaktion muß dann in Anwesenheit von Pyridin durchgeführt werden); in diesem Falle sinkt aber die Ausbeute beträchtlich. Alle erhaltenen Verbindungen 1–6 bilden farblose Kristalle.

Bei der Alkylierung mit Diazomethan können formal die entsprechenden *N*-CH₃-, *S*-CH₃- und *O*-CH₃-Abkömmlinge gebildet werden. 1 reagiert mit Diazomethan unter Feuchtigkeitsausschluß zu einem Produktgemisch, das nur chromatographisch trennbar ist^{*)}. Als erstes wurde von der Silicagelsäule ein blaßgelbes Öl eluiert.

*) Die Reinheit wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt.

1) XXIX. Mitteil.: L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. 99, 3288 (1966), vorstehend.

2) A. W. Kirsanov, G. I. Derkatsch und R. G. Makitra, J. allg. Chem. (russ.) 28, 1227 (1958), C. A. 52, 20002 g (1958).

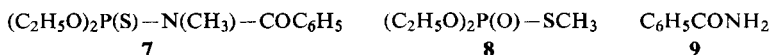
3) A. W. Kirsanov und R. G. Makitra, J. allg. Chem. (russ.) 28, 35 (1958), C. A. 52, 12787 b (1958).

4) G. I. Derkatsch, V. A. Sokol und A. W. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 30, 3393 (1960), C. A. 55, 22220 (1961).

5) V. A. Schokol und G. I. Derkatsch, J. allg. Chem. (russ.) 35, 1468 (1965), C. A. 63, 9981a (1965).

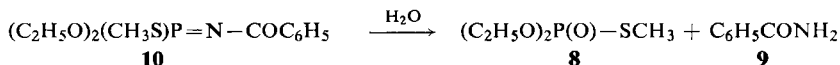
Analyse und gefundenes Mol.-Gew. entsprechen einem methylierten Produkt. Bei alkalischer Hydrolyse wird **1** zurückgebildet. Das IR-Spektrum*¹⁾ zeigt eine C=O-Bande bei 1680/cm, das für eine P=S-Gruppe charakteristische Maximum bei 650/cm und das für P—N—CH₃ charakteristische Maximum⁶⁾ bei 1285/cm. Alle diese Angaben sprechen für das *N*-methylierte Derivat **7** (Ausb. 10%).

Die zweite von der Silicagelsäule eluierte Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die überraschend weder eine Ketogruppe noch einen Benzolring enthält. Analyse, Molrefraktion, Mol.-Gew., IR-Spektrum (charakteristisches Maximum für eine P=O-Gruppe bei 1260/cm, keine Absorption im Gebiet 1500—2800/cm) sowie Übereinstimmung mit authent. Daten⁷⁾ beweisen die Konstitution **8**.



Die dritte eluierte Verbindung erwies sich als Benzamid (**9**) (Mischprobe!) (Ausb. an **8** + **9** ca. 84%).

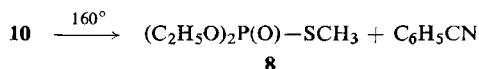
Die Bildung der Verbindungen **8** und **9** zeigt, daß sich ursprünglich das *S*-Methyl-Derivat von **1** bildete (**10**), das bei der Chromatographie (das Silicagel enthält Wasser) hydrolysiert wurde:



Ähnlich entstehen bei der Hydrolyse von Verbindungen des Typs $\text{>P}=\text{NSO}_2\text{Ar}$ Benzolsulfonamide⁸⁾.

10 erhielten wir auch aus dem Natriumsalz von **1** mit Methyljodid. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt die Abwesenheit von **7**. **10** ist eine farblose, im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeit. Analyse, Mol.-Gew. und IR-Spektrum sind im Einklang mit ihrer Struktur: starke Maxima bei 1360 und 1620/cm sind für eine $\text{>P}=\text{N}$ - bzw. konjugierte C=O-Gruppe charakteristisch⁹⁾. Mit Wasser reagiert sie bei Raumtemperatur nicht, liefert aber bei der Chromatographie an der Silicagelsäule **8** und **9**.

Bei mehrstündigem Erhitzen zerfällt **10** zu **8** und Benzonitril.



Bekanntlich^{2,10)} werden Verbindungen mit C₆H₅—CO—N=P-Skelett beim Erwärmen auf diese Art gespalten.

*¹⁾ Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

⁶⁾ D. E. C. Corbridge, Chem. and Ind. 1957, 197; L. C. Thomas und R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta [London] 21, 1289 (1964).

⁷⁾ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und R. R. Schagidullin, J. allg. Chem. (russ.) 31, 4015 (1961), C. A. 57, 9642i (1962).

⁸⁾ J. M. Ivanowa, E. S. Lewschenko und A. W. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 35, 1607 (1965), C. A. 63, 17949f (1965).

⁹⁾ M. I. Kabatschnik, V. A. Giliarow, Tschan-Tschen-De und E. I. Matrosow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1962, 1589, C. A. 58, 6673g (1963).

¹⁰⁾ B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1965, 4799.

Die Tatsache, daß bei der Alkylierung des Salzes von **1** nur das *S*-CH₃-Derivat **10** entsteht, ist im Einklang mit Literaturangaben¹¹⁻¹³), nach denen die Alkalisalze tautomerer organischer Thiophosphorsäureester bei Alkylierung *S*-CH₃-Abkömmlinge liefern.

Die Methylierungsergebnisse deuten zwar darauf, daß **1-6** in einem Amidothion-Imidothiol-Tautomeriegleichgewicht vorliegen, liefern aber über die Gleichgewichtslage der tautomeren Formen keine Auskunft, da die Reaktionsgeschwindigkeit 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 lassen¹⁴).

Da aber die IR-Spektren von **1-6** eine N-H-Bande bei 3200–3430/cm zeigen (die Absorption für eine SH-Gruppe bei 2300–2700/cm fehlt), schließen wir, daß das Tautomeriegleichgewicht stark zur Amidothionform verschoben ist.

Obwohl bei der Mol.-Gewichtsbestimmung (kryoskop. in Benzol) die den Monomeren entsprechenden Werte erhalten wurden, zeigt das IR-Spektrum der kristallinen Verbindungen assoziierte Molekeln (breite Bande im Gebiet 3230–3260/cm), die *m/5* Lösung ein Gleichgewicht monomerer und assoziierter Molekeln (scharfe Bande bei 3430/cm, breite Bande bei 3240–3340/cm) und die *m/10* Lösung nur monomere Molekeln (nur scharfe Bande bei 3430/cm).

Protonakzeptor der Wasserstoffbrückenbindung ist die Ketogruppe: die CO-Valenzschwingungs-Differenz zwischen Lösungs- und Feststoffspektrum beträgt 30/cm. In der Literatur¹⁵) schwankt diese Differenz zwischen 32 und 43/cm.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß (CaCl₂-Rohr) vorgenommen. IR-Spektren wurden mit einem Zeiss UR-10-Spektrophotometer aufgenommen (**7**, **8** und **10** in Küvetten mit 0.02-mm-Schichtdicke in CCl₄, **1** in KBr).

1. *Darstellungsmethode 1*: Äquimolare Mengen des entsprechenden *Thiophosphorsäure-O,O*-dialkyl(diaryl)ester-chlorids und *Natriumbenzamid* werden in Benzol unter heftigem Rühren 3 Stdn. rückfließend gekocht. Dann wird das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt, der Rückstand in 2-proz. Natronlauge gelöst, die Lösung mit Äther gewaschen und die wäßr. Schicht mit konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, i. Vak. getrocknet und aus Benzin (80–90°) umkristallisiert. Ausb. 60% für **1** und **3**; 40% für **6** und 20% für **2**, **4** und **5**. Schmp. und Analysen s. Tabelle.

2. *Darstellungsmethode 2*: Äquimolare Mengen von *Natriumäthylat* und dem entsprechenden *O,O*-Dialkyl-thionphosphamid werden in Äthanol 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt, das Salz mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Aufschlammung des Salzes in Benzol wird bei Raumtemperatur unter hefti-

¹¹) T. A. Matriukowa, T. V. Saharowa und M. I. Kabatschnik, J. allg. Chem. (russ.) **34**, 94 (1964), C. A. **60**, 10530c (1964).

¹²) G. Kuhlov, H. Teichmann und G. Hilgetag, Z. Chem. **1965**, 178.

¹³) L. Almasi und A. Hantz, Rev. Roumaine Chim. **9**, 433 (1964), C. A. **62**, 6417c (1965).

¹⁴) F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper und W. Walter, Chem. Ber. **94**, 2125 (1961).

¹⁵) W. Geiger, Spectrochim. Acta [London] **22**, 495 (1966).

gem Rühren tropfenweise mit *Benzoylchlorid* versetzt, anschließend das Reaktionsgemisch mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, die Benzolschicht über CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt, der feste Rückstand in 2-proz. Natronlauge gelöst, die Lösung mit Äther gewaschen und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Kristalle werden wie unter 1. gereinigt. Ausb. 50% **1** und **3**. Da bei den anderen Verbindungen das Natriumsalz mit Natriumäthylat nicht erhältlich ist, wurde die Umsetzung in Anwesenheit von Natriumhydroxid durchgeführt. Nach Aufarbeiten wie oben Ausb. 15%. Das Natriumhydroxid kann durch wasserfreies Pyridin ersetzt werden: Ausb. für **1** 25%.

3. *Methode 3*: Das *Phosphorsäure-diäthylester-benzoylimid-chlorid* wurde in Benzollösung nach l. c.⁵⁾ erhalten. In Anwesenheit von Triäthylamin (äquimolare Menge) wird in die Lösung unter heftigem Rühren bei 0–5° 3 Stdn. ein trockener *Schwefelwasserstoff*-Strom geleitet, dann das Äthylamin-hydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wäbr. 2-proz. Natriumhydroxid-Lösung aufgenommen, die Lösung filtriert und mit konz. Salzsäure versetzt. Die Reinigung der Substanz erfolgt wie bei den anderen Methoden. Ausb. 32%.

Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Verbindungen 1–6

-N-benzoyl-amidothiophosphorsäure	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
			C	H	P	S
<i>O.O</i> -Diäthyl- (1)	113°	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{PS}$ (273.3)*)	Ber. 48.33 Gef. 48.48	5.90 5.91	11.34 11.38	11.72 11.68
<i>O.O</i> -Dipropyl- (2)	90.5°	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{PS}$ (301.3)	Ber. 51.80 Gef. 51.71	6.69 6.81	10.28 10.01	10.64 10.84
<i>O.O</i> -Diisopropyl- (3)	99°	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{PS}$ (301.3)	Ber. 51.80 Gef. 51.25	6.69 6.55	10.28 10.03	10.64 10.32
<i>O.O</i> -Dibutyl- (4)	53°	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{PS}$ (329.4)	Ber. 54.69 Gef. 54.96	7.34 7.62	9.41 9.04	9.74 9.88
<i>O.O</i> -Diisobutyl- (5)	76°	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{PS}$ (329.4)	Ber. 54.69 Gef. 54.64	7.34 7.54	9.41 9.36	9.74 10.03
<i>O.O</i> -Diphenyl- (6)	124°	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{PS}$ (369.4)	Ber. 61.78 Gef. 61.54	4.37 4.50	8.39 8.36	8.68 8.38

*) Kryoskop. in Benzol 275.0.

4. *Methylierung von 1*: 5.0 g **1** in 100 ccm absol. Äther werden mit einer über Natrium getrockneten äther. *Diazomethan*-Lösung portionsweise bei Raumtemperatur versetzt, bis die gelbe Farbe innerhalb einer Stde. nicht mehr verschwindet. Der Äther wird bei 20 Torr entfernt und der Rückstand an einer Silicagelsäule chromatographiert (Säule 75 cm × 4 cm; Benzin (70–85°)/Äther (80:20); für 1 g Substanz 200 g Silicagel). Man erhält zwei Substanzen (**7**, **8**), die nach Entfernung des Lösungsmittels bei 10 Torr folgende physikalische Konstanten haben:

O.O-Diäthyl-*N*-methyl-*N*-benzoyl-amidothiophosphorsäure (**7**) (0.51 g), blaßgelbes Öl, n_D^{20} 1.5435, d_4^{20} 1.1502.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{PS}$ (287.3) Ber. C 50.16 H 6.31 P 10.78 S 11.16
Gef. C 50.15 H 6.20 P 10.64 S 11.20
Mol.-Gew. 260.2 (kryoskop. in Benzol)

Thiophosphorsäure-S-methylester-O.O-diäthylester (**8**), Ausb. 2.6 g, Sdp._{0.6} 75–76°, n_D^{20} 1.4577, d_4^{20} 1.1422 (Lit.⁷⁾: Sdp._{0.5} 71–72°, n_D^{20} 1.4577, d_4^{20} 1.1445).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{PS}$ (184.2) Ber. C 32.60 H 7.11 P 16.81 S 17.41 MR_D 44.20
Gef. C 32.75 H 7.03 P 16.64 S 17.37 MR_D 44.01

Eine weitere Substanz wird mit Methanol eluiert. Nach Entfernung des Alkohols werden 1.7 g **Benzamid** erhalten, Schmp. 127–128° (Mischprobe).

5. *Alkalische Hydrolyse von 7*: 0.5 g **7** in einer 50-proz. äthanol. Lösung, die 5% *NaOH* enthält, werden eine Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen (10 Torr) wird mit Salzsäure neutralisiert, dann bei 10 Torr bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Benzol gekocht, abfiltriert, das Benzol bei 10 Torr entfernt und der Rückstand aus Benzin (80–90°) umkristallisiert. Schmp. 113°. Misch-Schmp. mit **1** ohne Depression.

6. *Natriumsalz von 1*: 0.3 g *Natrium* in 25 ccm Äthanol werden mit 4 g **1** in 25 ccm Äthanol versetzt, 30 Min. unter Rückfluß gekocht, das Äthanol bei 15 Torr entfernt, die erhaltenen Kristalle mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 189°.

$C_{11}H_{15}NO_3PSNa$ (295.3) Ber. P 10.49 Gef. P 10.26

7. *Thiophosphorsäure-S-methylester-O,O-diäthylester-benzoylimid (10)*: 3.2 g *Natriumsalz* von **1** werden in 20 ccm *Methyljodid* suspendiert und 30 Min. unter heftigem Rühren rückfließend erhitzt. Dann werden 25 ccm absol. Benzol zugefügt, weitere 30 Min. gekocht, das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur mit 25 ccm Petroläther versetzt, der Niederschlag (NaJ) abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp._{0.15} 136°, n_D^{20} 1.5425, d_4^{20} 1.1763, Ausb. 2.5 g.

$C_{12}H_{18}NO_3PS$ (287.3) Ber. C 50.16 H 6.31 P 10.78 S 11.16
Gef. C 49.88 H 6.20 P 10.69 S 11.34

8. *Thermolyse von 10*: Man hält **10** 3 Stdn. bei 160°. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt jetzt zwei neue Maxima bei 1260 bzw. 2230/cm, die für P=O- (**8**) bzw. C≡N-Gruppen charakteristisch sind, enthält aber noch P=N- bzw. C=O-Maxima bei 1360 bzw. 1620/cm. Bei weiterem 3stdg. Erhitzen verschwinden die beiden letzten Maxima, während die Intensität der Banden bei 2230 und 1260/cm zunimmt. Die Flüssigkeit riecht stark nach *Benzonitril*. An einer Vigreux-Säule werden bei 3 Torr Benzonitril und **8** getrennt.

9. *Behandlung von 10 mit Wasser*: 2 g **10** werden bei Raumtemperatur mit 10 ccm *Wasser* 6 Stdn. gerührt und dann 14 Stdn. stehengelassen; das Wasser wird bei 5 Torr entfernt, die Lösung des Rückstands in Benzol über $CaCl_2$ getrocknet, das Lösungsmittel bei 10 Torr entfernt und der Rückstand destilliert. Es wurde **10** zurückerhalten.

Bei Chromatographie an einer Silicagelsäule liefert **10** jedoch **8** und **9**.

[172/66]