

Lucreția Almasi und Andrei Hantz

Über heteroorganische Verbindungen, XL¹⁾

N,N-Bis-[*O,O*-dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide und *N*-[*O,O*-Dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide

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

(Eingegangen am 23. September 1969)

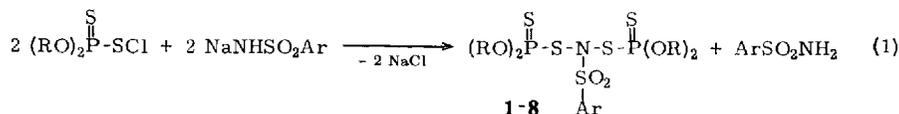
Es wird über die Synthese, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der *N,N*-Bis-[*O,O*-dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide **1–8** und ihre Reduktionsprodukte, die *N*-[*O,O*-Dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide **9–15**, berichtet.

Heteroorganic Compounds, XL¹⁾

N,N-Bis(*O,O*-dialkylthiophosphorylthio)arylsulfonamides and *N*(*O,O*-Dialkylthiophosphorylthio)arylsulfonamides

The synthesis, the physical and chemical properties of *N,N*-Bis(*O,O*-dialkylthiophosphorylthio)arylsulfonamides (**1–8**) and of their reduction products, the *N*(*O,O*-dialkylthiophosphorylthio)arylsulfonamides (**9–15**), are described.

In Fortsetzung unserer früheren Arbeiten^{2–6)} über die Reaktionsfähigkeit der *O,O*-Dialkyl-thiophosphorylschwefelchloride mit Nucleophilen beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit ihre Reaktionen mit den Natriumsalzen von Arylsulfonamiden, die gemäß (1) verlaufen:



	Ar	R		Ar	R
1	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	5	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
2	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	6	4-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
3	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	7	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
4	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	8	4-Br-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅

1) XXXIX. Mitteil.: L. Almasi und L. Paskucz, Mh. Chem., im Druck.

2) L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **98**, 3546 (1965).

3) L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **98**, 613 (1965).

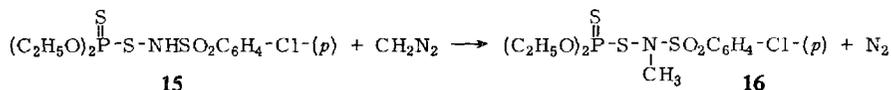
4) L. Almasi und A. Hantz, Mh. Chem. **99**, 1045 (1968).

5) L. Almasi und L. Paskucz, Mh. Chem. **99**, 187 (1968).

6) L. Almasi und A. Hantz, Rev. roum. Chim. **13**, 653 (1968); C. A. **70**, 11 256i (1969).

Um festzustellen, ob die Bande bei 3200/cm von assoziierten NH-Gruppen hervorgerufen ist, wurden die IR-Spektren von CCl₄-Lösungen der Verbindung **11** und von deuteriertem **11** aufgenommen. In Lösung zeigt **11** gegenüber dem Festzustand eine neue scharfe Bande bei 3355/cm, die der freien NH-Gruppe zuzuschreiben ist. Sie verschiebt sich beim deuterierten Produkt*) nach 2490/cm (charakteristisch für die N–D-Gruppe). Das Frequenz-Verhältnis $\nu\text{H}/\nu\text{D}$ beträgt 1.34 und zeigt, daß es sich um eine Schwingung handelt, die mit anderen Schwingungen nicht koppelt.

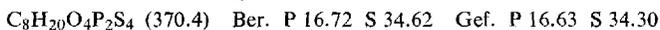
Die Alkylierung von **15** mit Diazomethan liefert ein einheitliches Produkt (ein Fleck auf dem Dünnschichtchromatogramm), das sich auf Grund der Analyse und des IR-Spektrums als das *N*-methylierte Produkt **16** erwies:



Beschreibung der Versuche

Darstellung der N,N-Bis-[O,O-dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide (1–8) (allgemeine Methode): Bei Raumtemp. werden unter heftigem Rühren 0.02 Mol des entsprechenden Natriumsalzes des Arylsulfonamids in 50 ccm absol. Petroläther mit 0.02 Mol des entsprechenden O,O-Dialkyl-thiophosphorylschwefelchlorids in 10 ccm absol. Petroläther versetzt. Es wird bis zur Entfärbung des Reaktionsgemisches gerührt, dann vom ausgeschiedenen NaCl und Arylsulfonamid abfiltriert und das Filtrat bei 5° einige Stdn. aufbewahrt. **1, 3, 5** scheiden sich als farblose Kristalle aus, die aus Petroläther/Benzol (10:1) umkristallisiert werden. Im Falle der anderen Vertreter wird das Reaktionsgemisch mit einer 1proz. NaOH-Lösung gewaschen, die organische Schicht über MgSO₄ getrocknet und der Rückstand bei –15° dreimal aus Petroläther umgefällt (Tab. 1).

Darstellung der N-[O,O-Dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide (9–15) (allgemeine Methode): 0.01 Mol **1–7** in 50 ccm Äther werden mit 50 ccm 10proz. wäbr. KJ-Lösung bei Raumtemp. 45 Min. geschüttelt. Die abgetrennte äther. Schicht wird mit einer wäbr. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, über CaCl₂ getrocknet, bei 10 Torr vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in einer 8–10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgenommen, die Lösung mit Äther/Petroläther gewaschen, die organ. Schicht über MgCl₂ getrocknet und bei 10 Torr vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand liefert aus Äthanol bei –10° ein Öl (55% ausgehend von **3**) mit n_D^{20} 1.5600, d_4^{20} 1.2545 (Lit.^{2,7}) für Bis-/O,O-diäthylthiophosphoryl]-disulfid n_D^{20} 1.5600, d_4^{20} 1.2520).



Die wäbr. Schicht wird mit Salzsäure stark angesäuert, wobei sich nach 24 Stdn. Kristalle (**9, 11, 13–15**) abgeschieden haben, die aus Äther/Petroläther (1:2) umkristallisiert werden. Im Falle von **10** und **12** scheidet sich nach Ansäuern ein Öl aus, das bei –20° aus Äther/Petroläther umgefällt wird (Tab. 2).

Reaktion von 3 mit siedender wäbr. KJ-Lösung: 0.01 Mol **3** wird mit einer 10proz. KJ-Lösung (35 ccm) 1 Stde. gkocht. Dann wird bei 5 Torr bis auf 5 ccm eingengt, mit Petroläther extrahiert und die wäbr. Schicht mit Salzsäure versetzt. Aus der sauren Schicht scheiden sich

*) Der H/D-Austausch gelang nicht vollständig, das IR-Spektrum zeigt ein Gemisch der deuterierten und D-freien Verbindung.

7) Hu Bin Fan und Tschén-Van-I, Referativni Yurnal Khimii 1957, 57565.

Kristalle aus, die durch Misch-Schmp. als *p*-Toluolsulfonamid identifiziert wurden. Aus der petrolätherischen Schicht konnte *Bis*-[*O*.*O*-diäthyl-thiophosphoryl]-disulfid isoliert werden.

p-Chlor-*N*-[*O*.*O*-diäthyl-thiophosphorylmercapto]-*N*-methyl-benzolsulfonamid (16): Zu der äther. Lösung von 0.01 Mol 15 wird bei Raumtemp. eine äther. Lösung von Diazomethan im Überschuß getropft. Das Lösungsmittel wird bei 10 Torr entfernt und das viskose Öl aus Äther/Petroläther bei -15° umkristallisiert. Ausb. 75%, n_D^{25} 1.5595.

$C_{11}H_{17}ClNO_4PS_3$ (389.9) Ber. C 33.88 H 4.39 P 7.94 Gef. C 33.90 H 4.28 P 7.65

Rückverwandlung von 11 in N,N-Bis-[*O*.*O*-diäthyl-thiophosphorylmercapto]-*p*-toluolsulfonamid (3): Zur Lösung von 0.01 Mol 11 in 20 ccm Äther/Petroläther (3 : 1) und 0.01 Mol absol. Triäthylamin wird die äther. Lösung von 0.01 Mol *O*.*O*-Diäthyl-thiophosphorylschwefelchlorid getropft. Das Triäthylaminhydrochlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel bei 8 Torr entfernt und der Rückstand aus Benzol/Petroläther (1 : 10) umkristallisiert. Schmp. 87° , Misch-Schmp. mit wie oben dargestelltem 3 ohne Depression, Ausb. 77%.

Der *H/D*-Austausch in 11 wurde nach der in l. c.⁸⁾ beschriebenen Methode durchgeführt.

Tab. 1. Physikalische Konstanten, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen 1–8

<i>N,N</i> -Bis-[<i>O</i> . <i>O</i> -dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamid		Schmp. (% Ausb.)	n_D^{25}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
Alkyl	Aryl*)				C	H	P	S	
1	Äthyl	4-Methoxy-phenyl	62–63° (60)	—	$C_{15}H_{27}NO_7P_2S_5$ (555.7)	Ber. 32.42 Gef. 32.32	4.90 4.98	11.15 11.01	28.85 28.73
2	Propyl	4-Methoxy-phenyl	— (50)	1.5618	$C_{19}H_{35}NO_7P_2S_5$ (611.8)	Ber. 37.30 Gef. 37.44	5.76 5.93	10.12 10.05	26.21 26.39
3	Äthyl	<i>p</i> -Tolyl	87° (60)	—	$C_{18}H_{27}NO_6P_2S_5$ (539.7)	Ber. 33.36 Gef. 33.55	5.04 5.28	11.48 11.40	29.71 29.64
4	Propyl	<i>p</i> -Tolyl	— (52)	1.5537	$C_{19}H_{35}NO_6P_2S_5$ (595.8)	Ber. 38.30 Gef. 38.39	5.92 5.96	10.40 10.13	26.91 26.90
5	Äthyl	Phenyl	75–76° (55)	—	$C_{14}H_{25}NO_6P_2S_5$ (525.6)	Ber. 31.99 Gef. 32.37	4.79 4.53	11.78 11.62	30.50 30.16
6	Äthyl	4-Fluor-phenyl	— (58)	1.5670	$C_{14}H_{24}FNO_6P_2S_5$ (543.6)	Ber. 30.93 Gef. 30.83	4.45 4.27	11.40 11.34	29.49 29.29
7	Äthyl	4-Chlor-phenyl	— (50)	1.5826	$C_{14}H_{24}ClNO_6P_2S_5$ (560.1)	Ber. 30.02 Gef. 30.21	4.32 3.99	11.06 10.83	28.63 28.50
8	Äthyl	4-Brom-phenyl	— (53)	1.5874	$C_{14}H_{24}BrNO_6P_2S_5$ (604.5)	Ber. 27.81 Gef. 27.73	4.00 4.10	10.25 10.28	26.52 26.37

*) In den systematischen Namen als 4-Methoxy-benzol usw. zu bezeichnen.

Tab. 2. Physikalische Konstanten, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen 9–15

<i>N</i> -[<i>O</i> . <i>O</i> -Dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamid		Schmp. (% Ausb.)	n_D^{25}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
Alkyl	Aryl*)				C	H	P	S	
9	Äthyl	4-Methoxy-phenyl	98° (45)	—	$C_{11}H_{18}NO_5PS_3$ (371.4)	Ber. 35.57 Gef. 35.76	4.88 4.74	8.34 8.22	25.90 25.70
10	Propyl	4-Methoxy-phenyl	— (25)	1.5580	$C_{13}H_{22}NO_5PS_3$ (399.5)	Ber. 39.08 Gef. 38.96	5.55 5.58	7.75 7.97	24.08 23.90
11	Äthyl	<i>p</i> -Tolyl	100° (46)	—	$C_{11}H_{18}NO_4PS_3$ (355.4)	Ber. 37.16 Gef. 37.19	5.10 5.30	8.71 8.64	27.06 27.08
12	Propyl	<i>p</i> -Tolyl	— (25)	1.5568	$C_{13}H_{22}NO_4PS_3$ (383.5)	Ber. 40.71 Gef. 40.78	5.78 5.60	8.07 7.87	25.09 24.88
13	Äthyl	Phenyl	107° (40)	—	$C_{10}H_{16}NO_4PS_3$ (341.4)	Ber. 35.18 Gef. 35.28	4.72 4.63	9.07 9.02	28.18 28.11
14	Äthyl	4-Fluor-phenyl	85° (30)	—	$C_{10}H_{15}FNO_4PS_3$ (359.4)	Ber. 33.41 Gef. 33.69	4.21 4.39	8.62 8.53	26.76 27.00
15	Äthyl	4-Chlor-phenyl	80–81° (25)	—	$C_{10}H_{15}ClNO_4PS_3$ (375.8)	Ber. 31.96 Gef. 32.00	4.02 3.96	8.24 8.19	25.60 25.81

*) In den systematischen Namen als 4-Methoxy-benzol usw. zu bezeichnen.

8) H. Musso und I. Seeger, Chem. Ber. 93, 796 (1960).

[365/69]