

Lucretia Almasi, Ladislau Paskucz und Ludovic Fey

Über heteroorganische Verbindungen, XLI¹⁾

N-[*O,O*-Dialkyl-phosphorylmercapto]-arylsulfonamide

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Sozialistischen Republik Cluj und aus dem Chemisch-Pharmazeutischen Institut Cluj

(Eingegangen am 24. März 1970)

Es wird über die Synthese, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der *N*-[*O,O*-Dialkyl-phosphorylmercapto]-arylsulfonamide **1–14** berichtet. Die polarographische Untersuchung des Reduktionsprozesses bestätigt die Anwendbarkeit der Hammett-Gleichung.

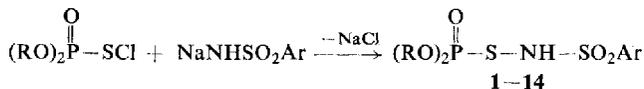
Heteroorganic Compounds, XLI¹⁾

N-(*O,O*-Dialkylphosphorylthio)arylsulfonamides

The synthesis as well as the physical and chemical properties of *N*-(*O,O*-dialkylphosphorylthio)arylsulfonamides **1–14** are described. The polarographical study of the reduction process shows that the Hammett-equation is applicable.

Aus äquimolaren Mengen *O,O*-Dialkyl-thiophosphorylschwefelchloriden und den Natriumsalzen von Arylsulfonamiden entstehen *N,N*-Bis-[*O,O*-dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide¹⁾.

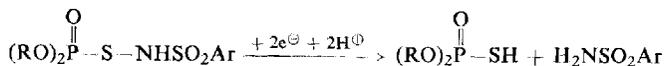
Umsetzung der *O,O*-Dialkyl-phosphorylschwefelchloride mit den Natriumsalzen der Arylsulfonamide führt nicht zu den erwarteten *N,N*-bis-substituierten Sulfonamiden, sondern zu den *N*-Mono-[*O,O*-dialkyl-phosphorylmercapto]-arylsulfonamiden **1–14**.



	Ar	R		Ar	R
1	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	8	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇
2	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	9	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇
3	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	10	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇
4	4-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	11	4-F-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇
5	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	12	4-Cl-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇
6	4-Br-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	13	4-Br-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇
7	4-J-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	14	4-J-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇

¹⁾ XL. Mittel.: L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. 103, 718 (1970).

Die Verbindungen **1–14** scheiden unter Aufspaltung der S–N-Bindung aus KJ leicht J_2 aus. Diese Reduzierbarkeit macht eine polarographische Untersuchung des Prozesses möglich:



Es ist zu erwarten, daß die Elektronendichte der S–N-Bindung von R und von den Substituenten in *p*-Stellung des Benzolringes abhängt, was auch im Reduktionsprozeß zum Ausdruck kommen muß. So liefert die Auftragung der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ von **1–14** (Tab.) gegen die Hammett- σ -Werte für die Verbindungen **1–7** bzw. **8–14** Geraden mit dem übereinstimmenden Steigungswert $\rho = +0.27^*)$.

Die Tatsache, daß der Wert von ρ positiv ist, zeigt, daß die Elektronenacceptor-Substituenten in der *p*-Stellung des Benzolringes die polarographische Reduktion begünstigen, da sie die Elektronendichte der S–N-Bindung vermindern und dadurch den Angriff der Elektronen erleichtern.

Der Austausch von C_2H_5 gegen $n-C_3H_7$ in der Alkoxygruppe verursacht eine Verschiebung des Halbstufenpotentials von ca. +50 mV. Ein Vergleich mit den Thion-

Analogen²⁾ $(RO)_2\overset{\overset{S}{\parallel}}{P}-S-NHSO_2Ar$ zeigt eine wesentliche Verminderung von $E_{1/2}$ beim Übergang von P=S zu P=O, was der unterschiedlichen Beeinflussung der Elektronendichte der S–N-Bindung durch P=O und P=S zuzuschreiben ist.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der N-[O,O-Dialkyl-phosphorylmercapto]-arylsulfonamide 1–14 (allgemeine Methode) (Tab.): Bei Raumtemp. werden zur Suspension von 0.01 Mol Natriumsalz des entsprechenden Arylsulfonamids in 35 ccm absol. Äther unter Schütteln 0.01 Mol des entsprechenden O,O-Dialkyl-phosphorylschwefelchlorids in 15 ccm absol. Äther getropft. Es wird bis zur Entfärbung des Reaktionsgemisches geschüttelt, dann vom NaCl abfiltriert, das Filtrat bei 20 Torr bis zur Hälfte eingeeengt, mit 20 ccm n-Heptan versetzt und einige Stdn. bei -20° aufbewahrt. **1–14** scheiden sich in farblosen Kristallen aus, die viermal in Äther/Hexan (4:1) bei Raumtemp. gelöst und jedesmal bei -20° wieder auskristallisiert werden. Schließlich wird i. Vak. getrocknet.

N-[O,O-Diäthyl-phosphorylmercapto]-N-methyl-benzolsulfonamid (15): Zu der ätherischen Lösung von 5 mmol **3** wird bei Raumtemp. eine ätherische Lösung von Diazomethan (Überschuß) getropft. Das Lösungsmittel wird bei 10 Torr entfernt und die Lösung des Rückstands in Äther/Hexan (4:1) bei -1° 24 Stdn. aufbewahrt, wobei sich Kristalle ausscheiden. Nach Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittelgemisch bei -5° Schmp. $49-50^\circ$, Ausb. 90%.

$C_{11}H_{18}NO_5PS_2$ (339.4) Ber. C 38.94 H 5.35 P 9.13 S 18.90

Gef. C 39.20 H 5.40 P 9.18 S 18.81

*) Die Verbindungen **4** bzw. **11** mit *p*-Fluorsubstituenten zeigen eine Abweichung (unter Anwendung von McDaniel's³⁾ σ -Werten), was im Einklang mit den Beobachtungen bei anderen Fluor-Verbindungen steht⁴⁾.

2) L. Fey, L. Almasi und A. Hantz, Rev. roum. de Chim., im Druck.

3) D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. org. Chemistry **23**, 420 (1958).

4) J. Proszty, K. Györbiró und V. Cielszky, Polarográfia, S. 348, Acad. Verl. Budapest 1964.

Der *H/D*-Austausch in **14** wurde nach der in l. c.⁵⁾ beschriebenen Methode durchgeführt.

Die *polarographischen Messungen* erfolgten, wie früher²⁾ beschrieben.

Physikalische Konstanten, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen **1–14** sowie Halbstufenpotentiale (gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode gemessen)

	<i>N</i> -[<i>O,O</i> -Dialkyl-phosphoryl-mercapto]-arylsulfonamid Alkyl Aryl	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. P Gef.	Analyse S	$E_{1/2}$ [Volt]
1	Äthyl 4-Methoxy-phenyl	84–85° (25)	C ₁₁ H ₁₃ NO ₆ PS ₂ (355.4)	8.72 8.73	18.05 17.92	–0.78
2	Äthyl <i>p</i> -Tolyl	96–97° (25)	C ₁₁ H ₁₃ NO ₅ PS ₂ (339.4)	9.13 9.18	18.90 18.66	–0.76
3	Äthyl Phenyl	97° (20)	C ₁₀ H ₁₆ NO ₅ PS ₂ (325.4)	9.52 9.40	19.70 19.74	–0.73
4	Äthyl 4-Fluor-phenyl	124–125° (30)	C ₁₀ H ₁₂ FNO ₅ PS ₂ (343.3)	9.02 8.90	18.68 18.81	–0.79
5	Äthyl 4-Chlor-phenyl	107–108° (30)	C ₁₀ H ₁₃ ClNO ₅ PS ₂ (359.8)	8.61 8.45	17.83 17.83	–0.71
6	Äthyl 4-Brom-phenyl	105–106° (30)	C ₁₀ H ₁₃ BrNO ₅ PS ₂ (404.3)	7.66 7.57	15.86 15.90	–0.66
7	Äthyl 4-Jod-phenyl	118–119° (30)	C ₁₀ H ₁₃ JNO ₅ PS ₂ (451.2)	6.87 6.87	14.21 14.17	–0.60
8	<i>n</i> -Propyl 4-Methoxy-phenyl	85–86° (25)	C ₁₃ H ₂₂ NO ₆ PS ₂ (383.4)	8.08 8.07	16.73 16.87	–0.73
9	<i>n</i> -Propyl <i>p</i> -Tolyl	87–88° (25)	C ₁₃ H ₂₂ NO ₅ PS ₂ (367.4)	8.43 8.33	17.45 17.53	–0.71
10	<i>n</i> -Propyl Phenyl	87° (20)	C ₁₂ H ₂₀ NO ₅ PS ₂ (353.4)	8.77 8.66	18.15 18.33	–0.67
11	<i>n</i> -Propyl 4-Fluor-phenyl	103–104° (30)	C ₁₂ H ₁₆ FNO ₅ PS ₂ (371.4)	8.34 8.01	17.27 17.36	–0.72
12	<i>n</i> -Propyl 4-Chlor-phenyl	96–97° (30)	C ₁₂ H ₁₆ ClNO ₅ PS ₂ (387.8)	7.99 7.89	16.53 16.44	–0.63
13	<i>n</i> -Propyl 4-Brom-phenyl	95–96° (31)	C ₁₂ H ₁₆ BrNO ₅ PS ₂ (432.3)	7.17 7.09	14.83 14.91	–0.60
14	<i>n</i> -Propyl 4-Jod-phenyl	115–116° (30)	C ₁₂ H ₁₆ JNO ₅ PS ₂ (479.3)	6.46 6.35	13.38 13.15	–0.54

⁵⁾ H. Musso und I. Seeger, Chem. Ber. **93**, 796 (1960).