

Über Heteroorganische Verbindungen, XLIV<sup>1)</sup>

## O-Alkylester der (Arylsulfonamido)benzothio-phosphonsäuren

Lucreția Almasi\*, Nicolae Popovici und Ioan Zsakó

Chemisches Institut des Unterrichtsministeriums Cluj (Klausenburg)\*, Str. Donath 65–103, Cluj (Rumänien), und Lehrstuhl der Physikalischen Chemie der Universität Babeş-Bolyai, Cluj

Eingegangen am 8. November 1972

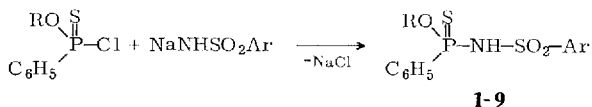
Es wird über die Synthese, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der O-Alkylester der (Arylsulfonamido)benzothio-phosphonsäuren **1–9** berichtet, die in einem Amidothion-Imidothiol-Gleichgewicht vorliegen, das auf der Seite der Amidothionform liegt. Die p*K*-Werte von **1–6** gehorchen der Hammett-Gleichung. Im *S*-Methylderivat **10** wird durch alkalische Hydrolyse selektiv die P–SCH<sub>3</sub>-Bindung, durch Chlorwasserstoff dagegen die O–C-Bindung unter Bildung von **13** bzw. **14** gespalten.

### On Heteroorganic Compounds, XLIV<sup>1)</sup>

#### O-Alkyl (Arylsulfonamido)benzenethiophosphonates

The synthesis as well as the physical and chemical properties of O-alkyl (arylsulfonamido)benzenethiophosphonates **1–9** are described. These esters are present in an amidothione-imidothiol equilibrium, which lies far on the side of the amidothione form. The p*K*-values of compounds **1–6** obey the Hammett equation. In the *S*-methyl derivative **10** the P–SCH<sub>3</sub> bond is cleaved selectively by alkaline hydrolysis to form **13**, whereas the O–C bond is cleaved by hydrogen chloride to yield **14**.

Aus äquimolaren Mengen der O-Alkylester von Benzothio-phosphonsäure-chlorid und Natriumsalzen von Arylsulfonamiden entstehen die O-Alkylester **1–9** der (Arylsulfonamido)benzothio-phosphonsäuren in 50–60proz. Ausbeute.



	Ar	R
<b>1</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>2</b>	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>3</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>4</b>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>5</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>6</b>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>7</b>	4-J-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>8</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>9</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

<sup>1)</sup> XLIII. Mittel.: L. Almasi, N. Popovici und A. Hantz, Monatsh. Chem. 103, 1027 (1972).

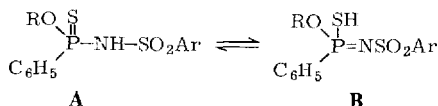
Alle Vertreter **1–9** sind kristallin. Analysen und IR-Spektren sind mit der Konstitution im Einklang.

Die IR-Spektren enthalten charakteristische Maxima in den Bereichen 615, 680, 1180 bzw. 1390  $\text{cm}^{-1}$ , der P=S- und der Phenyl-Gruppe sowie der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Schwingung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe entsprechend.

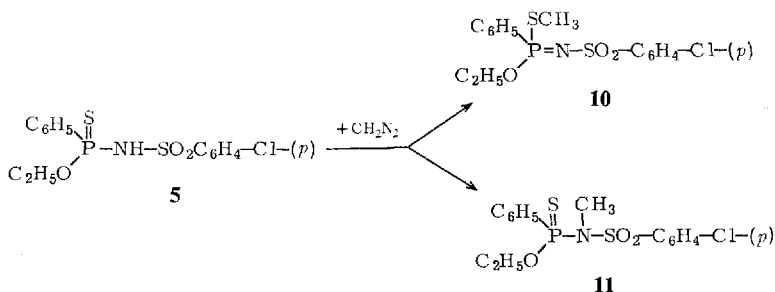
Im Bereich 3100–3280  $\text{cm}^{-1}$  zeigt das IR-Spektrum der Verbindungen im kristallinen Zustand eine breite Bande, die von intermolekularen NH-Brücken hervorgerufen ist, während in  $\text{CCl}_4$ -Lösung noch eine scharfe Bande bei 3368  $\text{cm}^{-1}$  erscheint, die der freien NH-Gruppe zuzuschreiben ist. Nach Deuterierung verschwinden diese Banden fast gänzlich, und es erscheinen intensive Banden bei 2390 und 2495  $\text{cm}^{-1}$ , die den N-D-Schwingungen entsprechen.

Elektronendonorguppe der Wasserstoffbrücke ist die O=S=O-Gruppe, denn deren IR-Frequenz tritt im festen Zustand bei 1387 bzw. 1180  $\text{cm}^{-1}$ , in  $\text{CCl}_4$  dagegen bei 1395 bzw. 1186  $\text{cm}^{-1}$  auf (antisymmetrische bzw. symmetrische Schwingung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe).

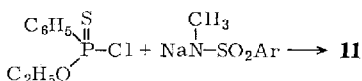
Für **1–9** sollte das Tautomeriegleichgewicht  $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$  in Betracht gezogen werden:



In den IR-Spektren fehlt jedoch die S-H-Bande, was dafür spricht, daß die Imidithiolform, falls überhaupt vorhanden, nur in sehr kleinen Mengen existiert. Deshalb interessierte das Verhalten gegenüber Diazomethan. Mit Diazomethan in Äther liefert das als Beispiel gewählte **5** die isomeren Methylierungsprodukte **10** und **11**, die sich an einer Silicagelsäule trennen ließen.

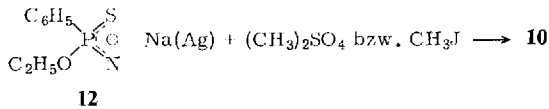


Das *N*-Methyl-Derivat **11** ist eine kristalline Substanz, deren Konstitution durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (P=S-Bande bei 625  $\text{cm}^{-1}$ , Abwesenheit von Banden im Bereich 3100–3600  $\text{cm}^{-1}$ ), wie auch durch direkte Synthese bewiesen wurde.



Die zweite eluierte Verbindung, ebenfalls kristallin, erwies sich als das *S*-methylierte Produkt **10**, dessen IR-Spektrum das für eine P=N-Bindung charakteristische Maximum bei 1310  $\text{cm}^{-1}$  zeigt.

**10** wurde erwartungsgemäß auch durch Alkylieren des ambidenten Anions **12** von **5** mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{CH}_3\text{I}$  erhalten:

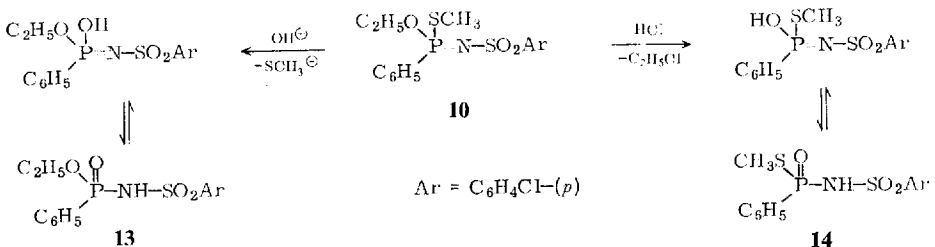


Obwohl das Tautomeriegleichgewicht in **5** laut IR-Spektrum so weitgehend in Richtung der Amidothionform **A** verschoben ist, wurde bei der Alkylierung mit Diazomethan das *S*-alkylierte Produkt in 80proz. Ausbeute erhalten. Nach der Vorstellung von *Arndt*<sup>2)</sup> müßte man daraus postulieren, daß die im Gleichgewicht  $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$  so minimal vertretene Imidothiolform **B** eine vielfach höhere dynamische Acidität und somit vielfach größere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Diazomethan aufweisen sollte als die weit vorherrschende Amidothionform **A**.

Die Verbindungen **1–9** sind starke Säuren, deren *pK*-Werte in Äthanol/Wasser (4:6) im Bereich 1,67–2,88 liegen (Tab. 1). Die Anwendbarkeit der Hammett-Gleichung wurde für **1–6** bestätigt. Der  $\rho$ -Wert ist  $-2,3993$ .

Tab. 1.  $\sigma$ - und *pK*<sub>s</sub>-Werte von **1–6** in Äthanol/Wasser (4:6)

	O-Äthylester der (Arylsulfon-amido)benzothiothiophosphonsäuren Aryl	$\sigma$ -Werte	<i>pK</i> <sub>s</sub> -Werte
<b>1</b>	4-Methoxyphenyl	-0,268	2,88
<b>2</b>	<i>p</i> -Tolyl	-0,170	2,70
<b>3</b>	Phenyl	0,000	2,28
<b>4</b>	4-Fluorphenyl	+0,062	2,07
<b>5</b>	4-Chlorphenyl	+0,226	1,76
<b>6</b>	4-Bromphenyl	+0,232	1,67



Vom Phosphoratom in **10** gehen zwei leicht hydrolysierbare  $\sigma$ -Bindungen zum Sauerstoff bzw. Schwefelatom. Mit 30proz. Natronlauge wird selektiv die P–S-Bindung zu **13**, durch Einleiten von HCl in die  $\text{CCl}_4$ -Lösung von **10** dagegen die O–C-Bindung zu **14** gespalten.

<sup>2)</sup> F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper und D. Walter, Chem. Ber. **94**, 2125 (1961).

Die Konstitution von **13** und **14** wurde durch Elementaranalysen und IR-Spektren belegt. Nach den IR-Spektren liegen beide Verbindungen in der Amidform vor (Auftreten der  $P=O$ -Schwingung), ein Tautomerengleichgewicht mit sehr wenig Imidofom läßt sich indessen nicht ausschließen.

### Experimenteller Teil

*Darstellung der O-Alkylester 1-9 der (Arylsulfonamido)benzothio-phosphonsäuren (allgemeine Methode):* Bei Raumtemp. werden unter heftigem Rühren 0.02 mol Natriumsalz des Arylsulfonamids in 10 ml abs. Pyridin suspendiert und mit dem Benzothio-phosphonsäurechlorid-O-alkylester versetzt. Die abgekühlte rotbräunliche Lösung wird mit 200 ml Wasser versetzt, wobei sich ein öligler Niederschlag ausscheidet. Nach 24stdg. Aufbewahren wird das erstarrte Öl (nicht umgesetztes Arylsulfonamid) abfiltriert. Die klare wäbr. Lösung wird mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion angesäuert, wobei sich ein Niederschlag ausscheidet. Dieser wird abfiltriert, in wäbr. Hydrogencarbonatlösung aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat mit HCl angesäuert, wobei sich eine farblose kristalline Substanz ausscheidet, die aus  $CCl_4$  oder Äther/Petroläther (4:1) umkristallisiert wird (Tab. 2).

Tab. 2. Physikalische Konstanten und Analysen der Verbindungen I-9

...benzothio-phosphonsäure...	Schmp. (°C) (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
			C	H	P	S
1 (4-Methoxybenzolsulfonamido)...- O-äthylester	114-115 (50)	$C_{15}H_{15}NO_4PS_2$ (371.4)	Ber. 48.50 Gef. 48.35	4.88 4.98	8.34 8.20	17.26 17.20
2 (p-Toluolsulfonamido)...- O-äthylester	138-139 (52)	$C_{15}H_{15}NO_3PS_2$ (355.4)	Ber. 50.69 Gef. 50.63	5.10 4.98	8.71 8.75	18.04 18.34
3 (Benzolsulfonamido)...- O-äthylester	104-105 (54)	$C_{14}H_{15}NO_3PS_2$ (341.4)	Ber. 49.22 Gef. 49.19	4.71 4.72	9.07 9.06	18.78 19.04
4 (4-Fluorbenzolsulfonamido)...- O-äthylester	121-122 (60)	$C_{14}H_{13}FNO_3PS_2$ (359.4)	Ber. 46.79 Gef. 47.42	4.20 4.44	8.61 8.50	17.84 18.10
5 (4-Chlorbenzolsulfonamido)...- O-äthylester	108-109 (58)	$C_{14}H_{13}ClNO_3PS_2$ (375.8)	Ber. 47.43 Gef. 47.37	4.28 4.32	8.24 8.33	17.06 17.00
6 (4-Brombenzolsulfonamido)...- O-äthylester	124-125 (56)	$C_{14}H_{13}BrNO_3PS_2$ (420.3)	Ber. 39.99 Gef. 39.60	3.59 3.64	7.36 7.45	15.27 15.31
7 (4-Jodbenzolsulfonamido)...- O-äthylester	142-143 (50)	$C_{14}H_{13}JNO_3PS_2$ (467.3)	Ber. 35.98 Gef. 36.00	3.23 3.11	6.62 6.53	13.72 13.64
8 (4-Chlorbenzolsulfonamido)...- O-propylester	93-94 (51)	$C_{15}H_{17}ClNO_3PS_2$ (389.8)	Ber. 46.21 Gef. 46.30	4.41 4.39	7.92 7.90	16.70 16.80
9 (4-Chlorbenzolsulfonamido)...- O-isopropylester	98-99 (55)	$C_{15}H_{17}ClNO_3PS_2$ (389.8)	Ber. 46.21 Gef. 46.10	4.41 4.27	7.92 7.88	16.70 16.79

*Reaktion von 5 mit Diazomethan:* Zu 3.75 g (0.01 mol) **5** in 20 ml abs. Äther wird bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß eine äther. Diazomethan-Lösung getropft, bis sich das Gemisch grün färbt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibende Öl wird an einer Silicagelsäule mit Äther/Benzin (5:95) chromatographiert. Die zuerst eluierte Verbindung ist **11**, die zweite **10**. Die Reinheit wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt.

*N-Äthoxy(methylthio)(phenyl)phosphoranylidene-4-chlorbenzolsulfonamid (10):* Schmp. 56-57°C, Ausb. 3.11 g (80%).

$C_{15}H_{17}ClNO_3PS_2$  (389.8) Ber. C 46.21 H 4.41 P 7.92 S 16.70  
Gef. C 46.32 H 4.80 P 7.66 S 16.55

*(4-Chlor-N-methylbenzolsulfonamido)benzothio-phosphonsäure-O-äthylester (11):* Schmp. 98-99°C, Ausb. 0.389 g (10%).

$C_{15}H_{17}ClNO_3PS_2$  (389.8) Ber. C 46.21 H 4.41 P 7.92 S 16.70  
Gef. C 45.94 H 4.49 P 8.09 S 16.44

*Direkte Synthese von 11:* Äquimolare Mengen des Natriumsalzes von 4-Chlor-*N*-methylbenzolsulfonamid und Benzolthiophosphonsäure-chlorid-*O*-äthylester werden in Anwesenheit von Pyridin nach der allgemeinen Vorschrift (s. oben) umgesetzt. Aus  $\text{CCl}_4$  farblose Kristalle, Schmp. 98–99°C, Misch-Schmp. ohne Depression, Ausb. 65%.

*Darstellung von 10*

a) Bei Raumtemp. wird in eine konz. wäbr. Lösung von Natriumhydrogencarbonat 0.01 mol **5** eingetragen. Dann wird 0.1 mol Dimethylsulfat zugetropft und unter Kontrolle der Alkalität 2 h gerührt, dann noch 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Aus Äther/Petroläther (1:3) Schmp. 56–57°C, Misch-Schmp. ohne Depression. Ausb. 3.30 g (85%).

b) Man kocht 2.5 g **5** in einer wäbr.-äthanol. Lösung von 1.12 g  $\text{AgNO}_3$  2 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird in Wasser gegossen, wobei sich ein Niederschlag ausscheidet, der abfiltriert, getrocknet und mit 3.5 g Methyljodid in äther. Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt wird. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Äther/Petroläther aufgenommen, der nichtgelöste Teil abfiltriert und dann das Lösungsmittelgemisch i. Vak. entfernt. Die zurückgebliebenen Kristalle schmelzen bei 56–57°C. Misch-Schmp. mit **10** ohne Depression. Ausb. 1.87 g (75%).

*Alkalische Hydrolyse von 10:* 2.0 g **10** werden in 30 ml 30proz. wäbr. Natronlauge 2 h bei Raumtemp. gerührt und 24 h aufbewahrt. Dann wird mit 10proz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, der Niederschlag abfiltriert und aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 158°C, Ausb. 50% (*4*-Chlorbenzolsulfonamido)benzolphosphonsäure-äthylester (**13**).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClNO}_4\text{PS}$  (359.8) Ber. C 46.73 H 4.20 S 8.91 P 8.61

Gef. C 46.53 H 4.26 S 8.96 P 8.68

*Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 10:* In eine  $\text{CCl}_4$ -Lösung von 2.0 g **10** wird bei Raumtemp. 1 h wasserfreies HCl eingeleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels schmelzen die erhaltenen Kristalle von (*4*-Chlorbenzolsulfonamido)benzolthiophosphonsäure-*S*-methylester (**14**) bei 154°C, Ausb. 1.5 g (80%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClNO}_3\text{PS}_2$  (361.7) Ber. P 8.56 S 17.72 Gef. P 8.50 S 16.67

*Bestimmung der Dissoziationskonstanten:* Die Konstanten wurden potentiometrisch bestimmt. Der EMK-Wert der folgenden Kette wurde gemessen: Glaselektrode/alkohol. Lösung von HA und NaA/wäbr. Kalomelektrode (HA = Verbindungen **1**–**6**). Konzentration der alkoholisch-wäbr. Lösung 40%. Die Auswertung erfolgte wie früher<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> J. Zsakó, O. Horowitz, L. Almasi und L. Paskucz, Monatsh. Chem. **100**, 587 (1969).