

Über heteroorganische Verbindungen, XLVI¹⁾

Bis(arylsulfonylamide) der Äthanthiophosphonsäure

Lucretia Almasi* und Rodica Popescu

Chemisches Institut des Unterrichtsministeriums Cluj (Klausenburg),
România, str. Donath 65–103

Eingegangen am 30. August 1974

Die Titelverbindungen 1–5 liegen in einem Amidothion-Imidothiol-Gleichgewicht vor, das weit auf der Seite der Amidothionform liegt. Trotzdem liefert 2 mit Diazomethan bevorzugt (90%) das *S*-Methylderivat 6 neben wenig 7. Die pK_s -Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe von 1–5 gehorchen einer Kombination von *Ismajlow*- und *Hammett*-Gleichungen.

On Heteroorganic Compounds, XLVI¹⁾

Bis(arylsulfonylamides) of Ethanethiophosphonic Acid

The title compounds 1–5 are present in an amidothione-imidothiol equilibrium, which lies far on the side of the amidothione form. In spite of this fact 2 furnishes with diazomethane preponderantly (90%) the *S*-methyl derivative 6 beside a small amount of 7. The pK_s -values of the first and second dissociation step of 1–5 obey a combination of the *Ismajlow-Hammett* equations.

Die Arylsulfonylamide der Mono- bzw. Diester der Thiophosphon-^{1,2)} bzw. Thiophosphorsäuren^{3–5)} wurden vielfach untersucht, während die Bis(arylsulfonylamide) der thiophosphor-organischen Säuren unbekannt sind. Die Anwesenheit zweier Arylsulfonylamidgruppen im Molekül ergibt manche Probleme bezüglich der Struktur (Vorhandensein einer gemischten Assoziation durch inter- bzw. intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, Tautomeriegleichgewicht) wie auch der Bestimmungsmöglichkeit von Konstanten beider Dissoziationsstufen. Von Interesse ist auch die Prüfung der Anwendbarkeit einer Kombination von *Ismajlow*- und *Hammett*-Gleichungen auf die pK_{s1} - bzw. pK_{s2} -Werte der Titelverbindungen 1–5.

Der Synthese und der Erforschung dieser Probleme ist die vorstehende Arbeit gewidmet.

1–5 wurden aus $C_2H_5P(S)Cl_2$ und $NaHNSO_2Ar$ erhalten. Alle Vertreter sind kristallin. Analysen und IR-Spektren stehen mit der Konstitution im Einklang.

Die IR-Spektren zeigen die charakteristischen Maxima der $P=S$ - sowie der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der SO_2 -Gruppe bei 631, 1172 bzw. 1380 cm^{-1} . Eine breite Bande im Bereich 3100–3400 cm^{-1} im kristallinen Zustand wird von intermolekularen und wahrscheinlich auch intramolekularen N–H-Brücken

¹⁾ XLV. Mitteil.: L. Almasi, N. Popovici, A. Hantz und E. Hamburg, Monatsh. Chem. 104, 1360 (1973).

²⁾ L. Almasi, N. Popovici und J. Zsako, Chem. Ber. 106, 1384 (1973).

³⁾ L. Almasi und A. Hantz, Rev. Roum. Chim. 9, 433 (1964).

⁴⁾ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. 96, 3148 (1963).

⁵⁾ J. Zsako, M. Giurgiu, L. Almasi und A. Hantz, Rev. Roum. Chim. 11, 1019 (1966).

Obwohl das Tautomeriegleichgewicht in **2** laut IR-Spektrum weitgehend in Richtung der Amidothionform **A** verschoben ist, wurde bei der Alkylierung mit Diazomethan das S-alkylierte Produkt in 90proz. Ausbeute erhalten. Nach der Vorstellung von *Arndt et al.*⁶⁾ müßte man daraus postulieren, daß die im Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ 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**. Hier soll erwähnt werden, daß die *O*-Alkylester der (Arylsulfonamido)benzothio-phosphonsäuren²⁾ ebenfalls in einem Amidothion-Imidothiol-Gleichgewicht vorliegen, das auf der Seite der Amidothionform liegt.

Die Verbindungen **1–5** sind starke zweibasische Säuren, deren potentiometrische Titrationskurve zwei ausgeprägte Stufen zeigen. Dementsprechend wurden auch große Differenzen der Dissoziationskonstanten der ersten und zweiten Dissoziationsstufen festgestellt (Tab. 1).

Tab. 1. pK -Werte der Verbindungen **1–5** in Äthanol-Wasser-Mischungen^{a)}

Verbin- dung		pK_1 in Äthanol			pK_2 in Äthanol		
		40%	50%	70%	40%	50%	70%
1	-0.268	2.457	2.621	3.003	7.227	7.332	7.963
2	-0.170	2.328	2.565	2.876	7.107	7.215	7.804
3	0.000	2.104	2.279	2.619	6.899	6.994	7.529
4	+0.226	1.806	1.965	2.298	6.622	6.727	7.163
5	+0.232	1.798	1.963	2.289	6.614	6.717	7.154

a) Da **1–5** in Wasser schwer löslich sind, wurden die Dissoziationskonstanten potentiometrisch durch pH-Messungen in 40–50–70-gewichtsproz. Äthanol bestimmt, wobei die Lösungen ungefähr 10^{-2} M an HA waren, die mit NaOH zur Hälfte neutralisiert wurden.

Die Tab. 1 zeigt, daß die pK_1 - bzw. pK_2 -Werte von der Natur der Substituenten und des Lösungsmittels abhängig sind.

In vorhergehenden Arbeiten^{5, 7–9)} bestätigten die experimentellen Ergebnisse die Gültigkeit der folgenden Kombination der *Ismajlow*- und *Hammett*-Gleichungen für die Dissoziationskonstanten thiophosphororganischer Säuren^{5, 7, 8)} bzw. Thiazol-carbonsäuren⁹⁾:

$$(pK_X)_M = (pK_H)_{H_2O} + \lg f_{H^+}^0 + \alpha_H \lg f_{el}^0 - (\alpha_{H_2O} + \alpha_X \lg f_{el}^0) \sigma \quad (1)$$

Dabei ist $(pK_X)_M$ bzw. $(pK_H)_{H_2O}$ der pK -Wert der Verbindung mit dem Substituenten **X** im Benzolring im Lösungsmittel **M** bzw. der nichtsubstituierten Verbindung in Wasser,

*) Diese Werte sind für Äthanol-Wasser-Mischungen angegeben.

6) *F. Arndt, B. Eistert und D. Walter*, Chem. Ber. **94**, 2125 (1961).

7) *J. Zsako, O. Horowitz, L. Almasi und L. Paskucz*, Monatsh. Chem. **100**, 587 (1969).

8) *J. Zsako, O. Horowitz, L. Almasi und A. Hantz*, Rev. Roum. Chim. **16**, 51 (1971).

9) *A. Benkö, J. Zsako und P. Nagy*, Chem. Ber. **100**, 2178 (1967).

$f_{\text{H}^+}^0$ und f_{el}^0 sind die Ismajlowschen Aktivitätskoeffizienten^{*)10)}, $\varrho_{\text{H}_2\text{O}}$ und σ sind die Hammettschen Konstanten, α_{H} und ϱ_{α} die von uns eingeführten Proportionalitätsfaktoren.

Da in unserem Falle die Verbindungen 1–5 zweibasische Säuren sind, wurde diese allgemeine Gleichung, die den Einfluß der Substituenten und des Lösungsmittels auf die Dissoziationskonstante ermittelt, für die $\text{p}K_1$ - bzw. $\text{p}K_2$ -Werte verwendet. Unter Benützung derselben Methoden, wie in den vorhergehenden Arbeiten^{5, 7–9)} beschrieben, konnten die Werte α_1, α_2 , $\text{p}K_1(\text{H}_2\text{O})$, $\text{p}K_2(\text{H}_2\text{O})$, $\varrho_1(\text{H}_2\text{O})$, $\varrho_2(\text{H}_2\text{O})$, $\varrho_{1\alpha}$ und $\varrho_{2\alpha}$ ermittelt werden (Tab. 2).

Tab. 2. $\text{p}K_1$ - bzw. $\text{p}K_2$ -Werte der Verbindungen 1–5 in wäßriger Lösung und Proportionalitätsfaktoren α_1, α_2 , $\varrho_{1\alpha}$ und $\varrho_{2\alpha}$

Verbindung	$\text{p}K_1(\text{H}_2\text{O})$	α_1	$\text{p}K_2(\text{H}_2\text{O})$	α_2	$\varrho_1(\text{H}_2\text{O})$	$\varrho_2(\text{H}_2\text{O})$	$\varrho_{1\alpha}$	$\varrho_{2\alpha}$
1	2.016	0.636	6.494	2.039				
2	1.896	0.575	6.418	1.766				
3	1.687	0.471	6.293	1.296	1.303	0.744	0.619	2.758
4	1.409	0.332	6.126	0.672				
5	1.402	0.325	6.120	0.662				

Nach Einsetzen aller erhaltenen Werte lautet Gleichung (1):

$$(\text{p}K_{1X})_{\text{M}} = 1.687 + \lg f_{\text{H}^+}^0 + 0.471 \lg f_{\text{el}}^0 - (1.303 + 0.619 \lg f_{\text{el}}^0)\sigma \quad (2)$$

$$(\text{p}K_{2X})_{\text{M}} = 6.293 + \lg f_{\text{H}^+}^0 + 1.296 \lg f_{\text{el}}^0 - (0.744 + 2.758 \lg f_{\text{el}}^0)\sigma \quad (3)$$

Die Gleichungen (2) und (3) ermöglichen die Berechnung der $\text{p}K_1$ - bzw. $\text{p}K_2$ -Werte für 1–5 in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 3).

Tab. 3. Mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3) berechnete $\text{p}K_1$ - bzw. $\text{p}K_2$ -Werte der Verbindungen 1–5 in Wasser und verschiedenen Äthanol-Wasser-Mischungen

Verbindung	Wasser		40%		Äthanol 50%		70%	
	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$
1	2.036	6.492	2.508	7.188	2.651	7.388	3.055	7.950
2	1.908	6.419	2.370	7.072	2.511	7.261	2.908	7.792
3	1.687	6.293	2.104	6.871	2.279	7.041	2.654	7.519
4	1.393	6.125	1.815	6.603	1.946	6.748	2.316	7.156
5	1.385	6.120	1.807	6.596	1.938	6.740	2.307	7.146

Der Vergleich mit den Tabellen 1 und 2 zeigt eine gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten $\text{p}K_1$ - und $\text{p}K_2$ -Werte.

¹⁰⁾ W. W. Alexandrow und N. A. Ismajlow, J. Physik. Chem. (russ.) **32**, 404 (1958) [C. **1959**, 13709].

Experimenteller Teil

Darstellung der Bis(arylsulfonylamide) 1–5 der Äthanthiophosphonsäure (allgemeine Methode): 0.08 mol Natriumsalz des Arylsulfonamids, in 50 ml absol. Benzol suspendiert, werden mit 0.04 mol Äthanthiophosphonsäure-dichlorid versetzt und 8 h unter heftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Das Benzol wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 100 ml wäbr. Hydrogencarbonatlösung aufgenommen, die Lösung vom ausgeschiedenen Arylsulfonamid filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine feste Substanz ausscheidet, die i. Vak. 8 h über P₂O₅ getrocknet wird. Die Aufnahme in wäbr. Hydrogencarbonatlösung und das Ausscheiden durch Ansäuern werden dreimal wiederholt.

Tab. 4. Physikalische Konstanten und Analysen der Verbindungen 1–5

	Äthanthiophosphon- säure-	Schmp. (°C) (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				C	H	P	S
1	-bis(4-methoxyphenyl- sulfonylamid)	155–156 (36)	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₆ PS ₃ (464.5)	Ber. 41.36 Gef. 41.60	4.55 4.42	6.66 6.71	20.70 20.62
2	-bis(<i>p</i> -tolylsulfonyl- amid)	158–160 (50)	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₄ PS ₃ (432.5)	Ber. 44.42 Gef. 44.17	4.89 4.77	7.16 7.08	22.24 22.35
3	-bis(phenylsulfonyl- amid)	112–114 (30)	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS ₃ (404.5)	Ber. 41.57 Gef. 41.56	4.23 3.96	7.65 7.66	23.78 23.52
4	-bis(4-chlorphenyl- sulfonylamid)	164–166 (35)	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₄ PS ₃ (473.4)	Ber. 35.51 Gef. 35.34	3.19 3.18	6.54 6.88	20.32 20.37
5	-bis(4-bromphenyl- sulfonylamid)	175–177 (30)	C ₁₄ H ₁₅ Br ₂ N ₂ O ₄ PS ₃ (562.3)	Ber. 29.90 Gef. 30.12	2.68 2.98	5.50 5.62	17.11 16.88

Reaktion von 2 mit Diazomethan: Zu 3.0 g (7 mmol) **2** in 50 ml absol. Äther wird bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß eine äther. Diazomethan-Lösung getropft, bis sich das Reaktionsgemisch grün-gelblich färbt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibende Öl wird in Benzol gelöst und an einer Silicagelsäule mit Aceton/Benzol (0.5:1) chromatographiert. Die zuerst eluierte Verbindung ist **6**, die zweite **7**. Die Reinheit wurde durch Dünnschichtchromatographie ermittelt.

*Äthanthiophosphonsäure-S-methylester-(N-methyl-*p*-tolylsulfonylamid)-*p*-tolylsulfonylimid (6):* Schmp. 100–102°C, Ausb. 2.87 g (90%).

C₁₈H₂₅N₂O₄PS₃ (460.6) Ber. C 46.93 H 5.47 P 6.72 S 20.88
Gef. C 46.86 H 5.56 P 6.48 S 20.53

*Äthanthiophosphonsäure-bis(N-methyl-*p*-tolylsulfonylamid) (7):* $n_D^{20} = 1.5635$, Ausb. 0.19 g (6%).

C₁₈H₂₅N₂O₄PS₃ (460.6) Ber. C 46.93 H 5.47 P 6.72 S 20.88
Gef. C 46.71 H 5.36 P 6.68 S 20.91

Direkte Synthese von 7: Äquimolare Mengen des Natriumsalzes von *N*-Methyl-*p*-toluol-sulfonamid und Äthanthiophosphonsäure-dichlorid werden in Benzol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein viskoses Öl zurück, das in 2proz. Natronlauge aufgenommen und 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt wird, um die nichtreagierten Substanzen in Lösung zu bringen. Das Öl wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, i. Vak.

getrocknet und aus Heptan bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Bei Raumtemp. ist die Substanz ein viskoses Öl, $n_D^{20} = 1.5640$; Ausb. 3.75 g (35%).

$C_{18}H_{25}N_2O_4PS_3$ (460.6) Ber. C 46.93 H 5.47 P 6.72 S 20.88
Gef. C 46.64 H 5.44 P 6.50 S 20.79

Bestimmung der Dissoziationskonstanten: Die Konstanten wurden potentiometrisch bestimmt. Der EMK-Wert der folgenden Kette wurde gemessen:



Konzentrationsbereich für die Messungen der Dissoziationskonstanten der ersten Stufe:

$$c_1 = 0.846 \cdot 10^{-2} M - 1.137 \cdot 10^{-2} M$$

$$c_2 = 0.42 \cdot 10^{-2} M - 0.56 \cdot 10^{-2} M$$

Konzentrationsbereich für die Messungen der Dissoziationskonstanten der zweiten Stufe:

$$c_1 = 0.929 \cdot 10^{-2} M - 1.137 \cdot 10^{-2} M$$

$$c_2 = 1.39 \cdot 10^{-2} M - 1.68 \cdot 10^{-2} M$$

Die Äthanol/Wasser-Lösungen enthielten 40, 50 bzw. 70% Äthanol. Die Messungen wurden bei 22°C im Thermostaten ausgeführt. Die allgemeine Arbeitsmethode und Auswertung wurden bereits beschrieben⁵⁾.

[346/74]