

Reaktionen von (Dichlorphosphinyl)methansulfonylchlorid¹⁾

Manfred Fild* und Hans-Peter Rieck²⁾

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 21. März 1979

Substitution von Chlor durch Fluor in (Dichlorphosphinyl)methansulfonylchlorid (**2**), $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ liefert die Fluoride $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$), deren Umwandlung zum Fluorophosphoran $\text{F}_4\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{F}$ und zu Fluorophosphat-Anionen des Typs $[\text{F}_5\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{X}]^-$ bzw. $[\text{O}(\text{F})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) untersucht wird. Die Hydrolyse von **2** führt zur Säure $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH}$, von der Ester und Amide dargestellt werden. Die Ester werden in einer Horner-Wittig-Reaktion in α,β -ungesättigte Sulfonsäureverbindungen umgewandelt.

Reactions of (Dichlorphosphinyl)methanesulfonyl Chloride¹⁾

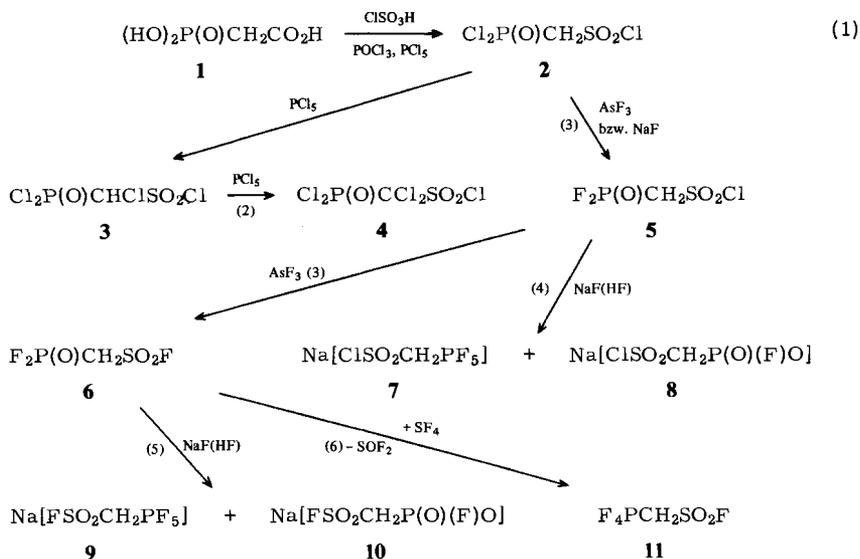
Substitution of chlorine by fluorine in (dichlorophosphinyl)methanesulfonyl chloride (**2**) $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ leads to the fluorides $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$); their reactions leading to the fluorophosphorane $\text{F}_4\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{F}$ and fluorophosphate anions of the type $[\text{F}_5\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{X}]^-$ and $[\text{O}(\text{F})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) were investigated. Hydrolysis of **2** yields the acid $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH}$, from which esters and amides have been derived. The conversion of the esters to α,β -unsaturated sulfonic acid derivatives via the Horner-Wittig reaction is also described.

Verbindungen des Typs $\text{R}^1-\text{CH}_2-\text{R}^2$ mit zwei elektronenanziehenden Gruppen R zählen zu den C-H-aciden Verbindungen. Diesen „methylen-aktiven“ Verbindungen lassen sich methylenverbrückte Diphosphon-, Disulfonsäureverbindungen und Derivate der Phosphonoessigsäure (**1**) zurechnen, bei denen die Reaktivität der Methylenprotonen in vielfältiger Weise genutzt werden kann³⁻⁵). Dabei zeigt sich, daß Unterschiede in der Reaktivität sowohl vom Nichtmetallatom der Säuregruppe als auch von den Substituenten am Nichtmetall bestimmt werden. Unter diesem Aspekt sind Derivate der Phosphonomethansulfonsäure (**12**) interessant, von denen erwartet werden kann, daß sie sowohl Eigenschaften der Phosphonsäuren als auch der Sulfonsäuren in sich vereinigen.

(Dichlorphosphinyl)methansulfonylchlorid (**2**) läßt sich, wie von uns gefunden wurde⁶⁾, aus **1** und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Phosphoroychlorid darstellen. Die Ausbeute kann durch Zugabe von PCl_5 erhöht werden (s. exp. Teil); überschüssiges PCl_5 führt zur Bildung der Nebenprodukte **3** und **4**, die destillativ nicht vollständig von **2** abgetrennt werden können.

Mit frisch destilliertem AsF_3 bildet **2** in glatter Reaktion (Difluorphosphinyl)methansulfonylfluorid (**6**), jedoch bleibt die Reaktion bei niedrigen Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten überwiegend auf der Stufe des teilsubstituierten Produktes **5** stehen.

Mit Natriumfluorid in Acetonitril reagiert **2** in exothermer Reaktion zu einem voluminösen Niederschlag. In der überstehenden Reaktionslösung können unmittelbar nach vollständiger Zugabe des Fluorierungsmittels mehrere fluorhaltige Verbindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum nachgewiesen werden; es sind jedoch keine Anzeichen für die Fluoride **5** und **6** zu finden. Eindeutig kann das fluorhaltige Anion PF_6^- identifiziert werden. Als Hauptprodukte liegen in der Lösung zwei Verbindungen vor, die eine RPF_5^- -Gruppierung enthalten, wie aus der Lage der ^{19}F -chemischen Verschiebungen und dem Aufspaltungsmuster abgeleitet werden kann.



Beide Verbindungen zeigen das Spektrenbild eines AMX_4 -Spinsystems mit einem axialem (M) und vier äquatorial (X) angeordneten Fluoratomen um ein hexakoordiniertes Phosphoratom (A). Das Integrationsverhältnis von axialem zu äquatorialen Fluoratomen beträgt 1 : 4, wie theoretisch gefordert. Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten stimmen in etwa mit Werten für andere RPF_5^- -Gruppierungen überein^{7,8}. Das ^{19}F -Spektrum der zweiten Verbindung enthält eine zusätzliche Absorption bei tiefem Feld, wie sie für SO_2F -Gruppen erwartet wird; eine Aufspaltung durch den Phosphorkern und die vier gleichwertigen Fluoratome (X) wird beobachtet. Die Interpretation der spektroskopischen Daten der in Lösung befindlichen Hauptprodukte läßt eine Formulierung als Anionen der Zusammensetzung $[\text{ClSO}_2\text{CH}_2\text{PF}_5]^-$ (**7**) und $[\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{PF}_5]^-$ (**9**) zu. Diese Deutung wird durch die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigt. Von den gebildeten Fluorophosphat-Anionen **8** und **10** läßt sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Lösung nur **10** in geringen Mengen spektroskopisch nachweisen.

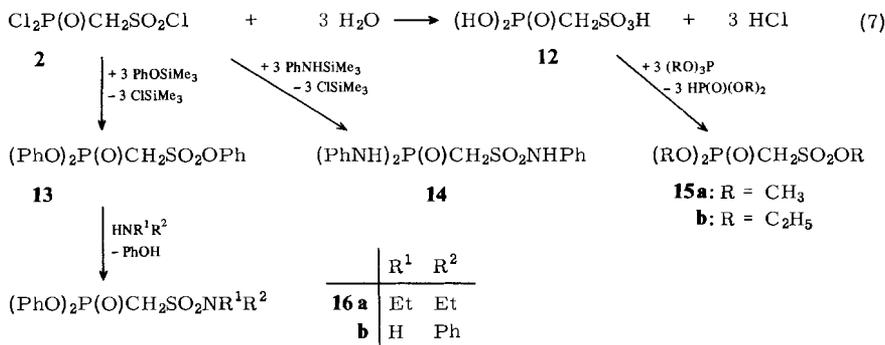
Zur weiteren Klärung wurde das nach Gl. (3) dargestellte Fluorid **6** mit Natriumfluorid in Acetonitril behandelt. Dabei wandelt sich **6** in exothermer Reaktion innerhalb weniger Minuten in die Verbindungen **9** und **10** um. Der Verlauf dieser Reaktion entspricht der von *Lustig* und *Ruff*⁹) beschriebenen Umsetzung von Phosphoroxyltrifluorid mit Cäsiumfluorid zu $\text{Cs}[\text{PF}_6]$ und $\text{Cs}[\text{PO}_2\text{F}_2]$. In allen Fällen muß bei der Bildung

eines hexakoordinierten Phosphoratoms ein Fluorphosphoran als Zwischenprodukt entstehen, welches als Fluorid-Ionen-Akzeptor fungieren kann.

Das bisher unbekannte Fluorphosphoran **11** wurde aus **6** und Schwefeltetrafluorid dargestellt. Das an der Luft stark rauchende flüssige **11** wird im Hochvakuum auf eine Suspension von Natriumfluorid in Acetonitril kondensiert. Beim Erwärmen wird zunächst keine Reaktion beobachtet. Kondensiert man anschließend geringe Mengen von Fluorwasserstoff dazu, so tritt beim erneuten Erwärmen sofort Reaktion unter Auflösen des Natriumfluorids ein. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung zeigt neben sehr geringen Mengen von $[\text{PF}_6]^-$ ausschließlich Verbindung **9** an.

Aus den beschriebenen Ergebnissen läßt sich für die Umsetzung von **2** mit Natriumfluorid folgern, daß im ersten Reaktionsschritt die $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ -Gruppe fluoriert wird und anschließend ein Chlor-Fluor-Austausch am Schwefelatom stattfindet; gleiches Verhalten finden wir bei der Fluorierung mit Arsentrifluorid. Befinden sich jedoch katalytische Mengen Fluorwasserstoff in der Lösung, die trotz frischer Destillation von **2** und sorgfältiger Trocknung von NaF und Acetonitril nur sehr schwer auszuschließen sind, so reagieren **5** bzw. **6** zu den salzartigen Produkten **7** und **8** bzw. **9** und **10** weiter. Für diese schnelle Folgereaktion mag die Eigenschaft der SO_2F - bzw. SO_2Cl -Gruppe eine Rolle spielen, negative Ladungen ausgezeichnet stabilisieren zu können²⁾.

Durch Hydrolyse des Säurechlorids **2** läßt sich Phosphonomethansulfonsäure (**12**) als stark hygroskopischer Feststoff gewinnen. Die Solvolyse von **2** mit aliphatischen Alkoholen in Gegenwart einer Base führt nicht zu den entsprechenden Alkylestern **15a** und **b**. Vermutlich wird in einem ersten Schritt durch die zugegebene Base ein Sulfen gebildet^{10, 11)}, welches anschließend Alkohol zum Sulfonsäure-alkylester addiert. Diese Reaktionen verlaufen bei Temperaturen zwischen 0 und -40°C rasch. Substitution von Chlor durch Alkoxygruppen am Phosphonsäurerest erfolgt dagegen wesentlich langsamer. Für die Veresterung bedeutet dies, daß bereits ein gebildeter Sulfonsäure-alkylester durch nicht umgesetzten Alkohol zur Sulfonsäure gespalten wird.



In guten Ausbeuten werden die Alkylester **15a** und **b** jedoch erhalten, wenn man die Säure **12** mit Trialkylphosphit umsetzt. Zur Darstellung des Esters **15b** kann auch die Reaktion von **2** mit Ethoxytrimethylsilan unter Abspaltung von Trimethylchlorasilan herangezogen werden. In gleicher Weise wird mit Phenoxytrimethylsilan der Phenylester **13** erhalten. Die direkte Umsetzung von **2** mit Phenol liefert ebenfalls **13**; wird aber

anstelle von Phenol das Natriumsalz eingesetzt, erhält man als einzige phosphorhaltige Verbindung Triphenylphosphat. Die schwerflüchtigen Trialkylester sind hydrolyseempfindlich, während der Triphenylester sehr beständig gegen Wasser und Alkohol ist.

Eine direkte Aminierung von **2** gelang weder mit Diethylamin noch mit Anilin. Lediglich mit silyliertem Anilin wurde Phosphonomethansulfonsäure-trianilid (**14**) in geringen Mengen als kristalliner, in organischen Lösungsmitteln schwerlöslicher Feststoff erhalten.

Setzt man den Triphenylester **13** mit Diethylamin bzw. Anilin um, so erhält man die Sulfonamide **16**; die Estergruppen am Phosphor lassen sich nicht durch einen Aminrest ersetzen. Die kristallinen Substanzen sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und gegen Wasser sehr beständig.

Der Mechanismus der Bildung von Sulfonamiden aus Sulfonsäureestern und Aminen ist in jüngster Zeit intensiv untersucht worden. Für die Aminolyse wie für die alkalische Hydrolyse wurde ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit einer Sulfen-Zwischenstufe gefunden¹²⁻¹⁴). Diese Ergebnisse werden durch eigene Untersuchungen gestützt, wonach die Aminolyse des Esters **13** mit Anilin durch Triethylamin katalysiert wird; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Deprotonierung der Methylenbrücke, die von der Basizität des Amins abhängt.

α,β -Ungesättigte Sulfonsäureverbindungen durch Horner-Wittig-Reaktion

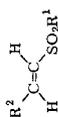
Verbindungen des Schwefels vom Typ $(RO)_2P(O)CH_2SR$, $(RO)_2P(O)CH_2S(O)R$ oder $(RO)_2P(O)CH_2SO_2R$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) sind schon verschiedentlich in Horner-Wittig-Reaktionen zur Synthese von α,β -ungesättigten Schwefelverbindungen eingesetzt worden. Auf diesem Wege wurden α,β -ungesättigte Sulfide¹⁵⁻²⁰), Sulfoxide^{18, 20-22}) und Sulfone^{15, 18, 23, 24}) erhalten. Mit der Darstellung von Phosphinylmethansulfonsäure-Verbindungen sollten auch α,β -ungesättigte Sulfonsäureverbindungen zugänglich sein.

Derivate der Vinylsulfonsäure²⁵) oder einer in β -Position substituierten Vinylsulfonsäure²⁶⁻³¹) sind schon oft erwähnt worden. Die Darstellung der Ester oder Amide erfolgt dabei meistens aus dem entsprechenden Sulfonylchlorid mit Alkoholen oder Aminen oder aus dem Silbersalz der Säure mit Alkylhalogeniden.

Für die in Gleichung (8) beschriebene Horner-Wittig-Reaktion wurde zur Deprotonierung des Phosphonats Methyllithium bzw. *n*-Butyllithium verwendet; als Carbonylkomponente wurden Aldehyde eingesetzt. Die Reaktion verläuft unter ausschließlicher Bildung der (*E*)- α,β -ungesättigten Sulfonsäureverbindungen **17a-f**, was sich aus der Größe von $^3J_{\text{HH}}$ der *trans*-ständigen Vinylprotonen ableiten läßt. Zur Abtrennung der Produkte von Lithium-dialkylphosphat bzw. -diphenylphosphat werden die hydrolytisch stabilen Verbindungen **17d-f** wäßrig aufgearbeitet, während die Sulfonsäure-alkylester **17a-c** von Wasser und Alkoholen gespalten werden und daher durch Extraktion mit einem inerten organischen Lösungsmittel abgetrennt werden.

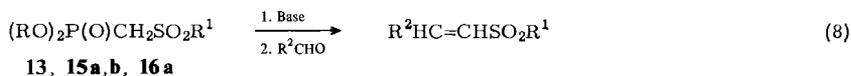
Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die Ausbeuten von **17a-c** erheblich kleiner sind als die der Phenylester **17d** und **e** bzw. des Sulfonamids **17f**. Wegen der Alkylierungseigenschaften der Ester **17a-c** muß damit gerechnet werden, daß die gebildeten Alkylsulfonate gemäß Gl. (9) mit Lithium-diethylphosphat zu Alkyl-diethylphosphat unter gleichzeitiger Bildung der Lithiumsalze der Sulfonsäuren reagieren; tatsächlich wird bei Umsetzungen von **15b** nach Gl. (8) Triethylphosphat gefunden.

Tab. 1. Präparative, analytische und ¹H-NMR-Daten von Vinylsulfonsäureverbindungen des Typs



Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	$\delta_{\text{H}_A}^{\text{H}}$ (³ J _{AB})	δ_{H_B}	$\delta_{\text{H}_{\text{rom.}}}^{\text{H}}$ (R ²)	δ_{CH_3}	δ_{CH_2} (R ¹)	$\delta_{\text{H}_{\text{rom.}}}$
17a	30 66 [Lit. ³¹⁾ 65 – 65,8]	C ₉ H ₁₀ O ₃ S (198,2)	54,53 Ber. 54,69 Gef.	5,08 5,19	6,66 (15,8)	7,51	7,48	3,79		
17b	42 75 ^{a)}	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃ S (246,7)	48,68 Ber. 48,93 Gef.	4,49 4,39	6,69 (15,4)	7,44	7,32	1,38	4,19	
17c	36 90 – 91 ^{b)}	C ₁₀ H ₁₁ NO ₅ S (257,3)	46,69 Ber. 47,12 Gef.	4,31 4,58	6,94 (15,4)	7,58	7,8	1,40	4,26	
17d	87 123 [Lit. ³¹⁾ 122 – 122,8]	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ S (260,3)	64,60 Ber. 65,10 Gef.	4,65 4,85	6,76 (15,4)	7,36	7,32 ^{d)}			7,19 ^{d)}
17e	89 99 – 100 [Lit. ³¹⁾ 70,8 – 71]	C ₁₄ H ₁₁ ClO ₃ S (294,8)	57,05 Ber. 56,99 Gef.	3,76 3,93	6,82 (15,3)	7,41	7,24 ^{d)}			7,31 ^{d)}
17f	80 77 [Lit. ³⁰⁾ 76 – 77]	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ S (239,3)	60,22 Ber. 60,92 Gef.	7,16 7,31	6,62 (14,5)	7,35	7,33	1,21	3,24	

a) Aus Ether/Petroleumbenzin (40 – 60 °C) (1:3). – b) Aus Benzol/Petroleumbenzin (40 – 60 °C) (1:2). – c) In CDCl₃, 17d in CCl₄. – d) Zuordnung vertauschbar.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
17a	OCH ₃	C ₆ H ₅	17d	OC ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	OC ₂ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	e	OC ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄
c	OC ₂ H ₅	3-NO ₂ C ₆ H ₄	f	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktorandenstipendium (H.-P.R.) sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe. Die *Bayer AG* und die *Mobil Chemical Company* (Richmond, USA) stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Sämtliche Reaktionen wurden unter gereinigtem Stickstoff in getrockneten Schließapparaturen durchgeführt; es wurden die üblichen Vorkehrungen zum Ausschluß von Feuchtigkeit getroffen. Die Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Verfahren getrocknet. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Analysen und Spektren: Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – NMR-Spektren: Jeol C 60 HL, interne Referenzsubstanzen Tetramethylsilan und Chloroform ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.27$) für ¹H bzw. Trichlorfluormethan für ¹⁹F; im Phosphorbereich wurde 85proz. Phosphorsäure als externer Standard eingesetzt. – IR-Spektren: Beckman IR 20, Kapillarfilme (Flüssigkeiten) oder KBr-Preßlinge bzw. Nujolverreibungen (Feststoffe).

Ausgangsmaterialien: Phosphonoessigsäure-triisopropylester wurde entsprechend einer Literaturvorschrift³²⁾ aus Triisopropylphosphit und Chloressigsäure-isopropylester dargestellt.

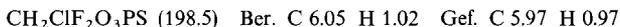
Phosphonoessigsäure (1): 848.1 g (3.18 mol) Phosphonoessigsäure-triisopropylester und 300 ml konz. Salzsäure werden 4 h bei 100°C gerührt, wobei Isopropylalkohol und Isopropylchlorid fortlaufend abdestillieren. Anschließend wird die Temp. 8 h auf 120–140°C erhöht und der größte Teil der wäßrigen Salzsäure abgenommen. Das viskose Produkt wird danach 5 h im Wasserstrahlvakuum bei 80°C vorgetrocknet. Beim Abkühlen auf Raumtemp. kristallisiert 1; die Substanz wird zerkleinert und nochmals im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Säure kann ohne weitere Reinigung für die Sulfonylierung eingesetzt werden. Ausb. quantitativ. Aus Eisessig Schmp. 139–141°C (Lit.³³⁾ 142–143°C). – ³¹P-NMR (Wasser): $\delta = 17.6$.

(Dichlorphosphinyl)methansulfonylchlorid (2): Zu einer Suspension von 140.0 g (1.0 mol) 1 in etwa 800 ml Phosphoroxytrichlorid werden nach etwa 1stdg. Rühren bei 60–65°C innerhalb 1 h 121.4 g (1.04 mol) Chlorsulfonsäure getropft. Nach 3–4 h Rühren bei 95°C wird auf Raumtemp. abgekühlt, und 208 g (1.0 mol) Phosphorpentachlorid werden in mehreren Portionen zugegeben. Dann wird nochmals 3–4 h bei 110°C gerührt und anschließend bei zunehmender Viskosität der Mischung die Temp. auf 130–140°C gesteigert. Die Produktmischung wird i. Vak. fraktioniert. Sdp. 95°C/1.3 Pa, Schmp. 32°C, Ausb. 139 g (60%). – ³¹P-NMR: $\delta = 20.3$. – IR (Film): 2970 st, 2895 st, 2550 schw, 2330 schw, 1785 m, 1390 sst, 1360 st, 1285 sst, 1220 st, 1175 sst, 1118 st, 975 m, 800 schw, 775 sst, 731 st, 625 st cm⁻¹.

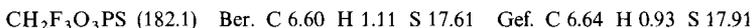
CH₂Cl₃O₃PS (231.4) Ber. C 5.19 H 0.87 Cl 45.96 Gef. C 5.20 H 0.85 Cl 45.57

Bei Zugabe von mehr als einem mol Phosphorpentachlorid können als Chlorierungsprodukte *Chlor(dichlorphosphinyl)methansulfonylchlorid* (**3**) [$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.54$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 23.2$] und *Dichlor(dichlorphosphinyl)methansulfonylchlorid* (**4**) [$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 26.5$] nachgewiesen werden.

(*Difluorphosphinyl*)methansulfonylchlorid (**5**): 17.5 g (75.6 mmol) **2** werden mit 14.96 g (113.4 mmol) Arsen trifluorid 14 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird destilliert. Sdp. $56^\circ\text{C}/1.3$ Pa, Ausb. 9.8 g (65%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.90$ (dt, $^2J_{\text{HP}} = 19.8$, $^3J_{\text{HF}} = 2.9$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -59.0$ (d, $^1J_{\text{FP}} = 1142$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 0.0$.



(*Difluorphosphinyl*)methansulfonylfluorid (**6**): Zu 18.4 g (79.5 mmol) **2** werden unter Rühren bei 120°C innerhalb 1 h 14.0 g (106.1 mmol) Arsen trifluorid getropft. Die Mischung wird noch weitere 5 h bei 120°C gerührt und dann fraktioniert. Sdp. $64-65^\circ\text{C}/52$ Pa, Ausb. 12.0 g (83%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.71$ (ddt, $^2J_{\text{HP}} = 20.4$, $^3J_{\text{HF(S)}} = 4.0$, $^3J_{\text{HF(P)}} = 2.9$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -59.7$ ($^1J_{\text{FP}} = 1139$, $^4J_{\text{FF}} = 8.0$ Hz), 66.5 ($^3J_{\text{FP}} = 4.6$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 0.7$. – IR (Film): 2975 st, 2915 st, 1422 sst, 1405 Sch, 1365 Sch, 1345 sst, 1288 m, 1252 st, 1220 st, 1210 st, 1180 m, 1135 m, 950 sst, 907 sst, 830 st, 775 st, 718 m, 615 m, 590 m cm^{-1} .

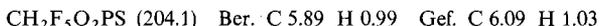


Umsetzung von 2 mit Natriumfluorid: Zu einer Lösung von 5.0 g (21.6 mmol) **2** in 50 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemp. 5.44 g (129.6 mmol) Natriumfluorid in kleinen Portionen gegeben. Unter deutlicher Erwärmung bildet sich ein weißer voluminöser Niederschlag. Nach beendeter Zugabe von Natriumfluorid wird die flüssige Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Folgende fluorhaltige Anionen lassen sich identifizieren:

Hexafluorophosphat, $[\text{PF}_6]^-$: $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -73.1$ ($^1J_{\text{FP}} = 719$ Hz) [Lit.⁷⁾ -73.0]. (*Fluorsulfonyl*)methanpentafluorophosphonat, $[\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{PF}_5]^-$ (**9**): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.54$ ($^2J_{\text{HP}} = 21.2$; $^3J_{\text{HF(äq)}} = 5.1$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 62.4$ ($^3J_{\text{FP}} = 42.3$; $^4J_{\text{FF(äq)}} = 12.8$ Hz), -49.6 ($^1J_{\text{F(äq)P}} = 794$; $^2J_{\text{F(äq)F(ax)}} = 41.8$ Hz); -69.7 ($^1J_{\text{F(ax)P}} = 717$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -146.7$. (*Chlorsulfonyl*)methanpentafluorophosphonat (**7**), $[\text{ClSO}_2\text{CH}_2\text{PF}_5]^-$: $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -49.3$ ($^1J_{\text{F(äq)P}} = 811$; $^2J_{\text{F(äq)F(ax)}} = 46$ Hz), -70.6 ($^1J_{\text{F(ax)P}} = 720$ Hz).

Umsetzung von 6 mit Natriumfluorid: Zu einer Suspension von 0.5 g (11.9 mmol) Natriumfluorid in 10 ml Acetonitril werden bei Raumtemp. 2.17 g (11.9 mmol) **6** getropft. Dabei bildet sich ein Niederschlag. Die Suspension wird noch 10 min gerührt; die flüssige Phase wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es lassen sich **9** (Daten wie oben beschrieben) und (*Fluorsulfonyl*)methanfluorophosphonat **10**, $[\text{FSO}_2\text{CH}_2\text{P(O)(F)O}]^-$, im Verhältnis 5:1 nachweisen. Daten für **10**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.50$ ($^2J_{\text{HP}} = 18.4$ Hz; $^3J_{\text{HF(P)}} = 3.7$ Hz; $^3J_{\text{HF(S)}} = 3.7$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 64.4$; -56.4 ($^1J_{\text{FP}} = 1011$ Hz).

(*Tetrafluorophosphoranyl*)methansulfonylfluorid (**11**): 5.82 g (31.97 mmol) **6** und 3.80 g (35.17 mmol) Schwefeltetrafluorid werden in eine auf -196°C gekühlte Glasampulle kondensiert. Diese wird abgeschmolzen, langsam aufgewärmt und anschließend 45 min auf 50°C erhitzt. Dann wird der Inhalt im Hochvakuum fraktioniert. **11** kondensiert in einer auf -50°C gekühlten U-Falle. Sdp. $40^\circ\text{C}/1.3$ kPa, Ausb. 3.8 g (58%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.43$ ($^2J_{\text{HP}} = 21.0$; $^3J_{\text{HF(S)}} = 2.2$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta (-80^\circ\text{C}, \text{Toluol}) = 61.9$ ($^3J_{\text{FP}} = 30$ Hz); -43.5 ($^1J_{\text{FP}} = 983$ Hz), axiale und äquatoriale Fluoratome äquivalent. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -48.0$.



Umsetzung von 11 mit Natriumfluorid: Zu einer Suspension von 0.13 g (30.96 mmol) Natriumfluorid in 20 ml Acetonitril werden 0.632 g (30.96 mmol) **11** kondensiert. Die Lösung wird aufgetaut und schließlich bis auf 50°C erwärmt ohne sichtbare Umsetzung des Natriumfluorids.

Die Mischung wird auf -196°C abgekühlt, und etwa 0.01 g Fluorwasserstoff werden zukondensiert. Beim erneuten Aufwärmen auf Raumtemp. tritt Reaktion unter Auflösen des Natriumfluorids ein. Das Lösungsmittel wird abgezogen, wobei ein Rückstand verbleibt, der jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Die ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren der in Acetonitril gelösten Probe zeigen neben etwa 3% Hexafluorophosphat ausschließlich das fluorhaltige Anion 9 an.

Phosphonomethansulfonsäure (12): Unter Rühren werden 23.1 g (0.1 mol) **2** zu 50 ml Wasser getropft. Die Temp. wird dabei auf $50 - 70^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die homogene Mischung wird anschließend noch 1 h gerührt, dann die entstehende Salzsäure i. Vak. entfernt. Die Trocknung, bei maximal 85°C , wird unterbrochen, sobald die Säure auskristallisiert. Der Kristallbrei wird in einer Trockenbox zerkleinert und nochmals im Ölpumpenvakuum getrocknet. Schmp. $154 - 157^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausb. 17.6 g (quantitativ). – ^1H -NMR: δ (D_2O , TMS ext.) = 4.19 ($^2J_{\text{HP}} = 17.1$ Hz). – ^{31}P -NMR: $\delta = 14.3$.

$\text{CH}_2\text{O}_6\text{PS}$ (176.1) Ber. C 6.82 H 2.86 S 18.21 Gef. C 6.82 H 3.02 S 18.39

Phosphonomethansulfonsäure-trimethylester (15a): Zu 19.4 g (0.11 mol) **12** werden bei $60 - 70^{\circ}\text{C}$ 100 g (0.81 mol) Trimethylphosphit getropft. Anschließend wird noch 1 h bei 80°C gerührt und destilliert. Sdp. $146 - 148^{\circ}\text{C}/1.3$ Pa, Ausb. 9.8 g (41%). – ^1H -NMR: $\delta = 3.59$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 17.7$ Hz; 2H, CH_2P), 3.54 (s; 3H, CH_3OS), 3.57 (d, $^3J_{\text{HP}} = 11.5$ Hz; 6H, CH_3OP). – ^{31}P -NMR: $\delta = 14.4$.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_6\text{PS}$ (218.2) Ber. C 22.02 H 5.08 Gef. C 22.34 H 4.98

Phosphonomethansulfonsäure-triethylester (15b)

a) 10.0 g (43.2 mmol) **2** und 15.6 g (143 mmol) Ethoxytrimethylsilan werden bei 75°C gerührt, wobei Trimethylchlorsilan entsteht. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Chlorsilan mehr überdestilliert. Sdp. $106 - 108^{\circ}\text{C}/1.3$ Pa, Ausb. 4.84 g (43%).

b) 21.7 g (0.123 mol) **12** und 107.1 g (0.645 mol) Triethylphosphit werden 2 h bei $140 - 150^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird fraktioniert destilliert. Sdp. $106 - 108^{\circ}\text{C}/1.3$ Pa, Ausb. 27.4 g (86%). – ^1H -NMR: $\delta = 3.54$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 17.5$ Hz; 2H, CH_2P), 3.73 (s; 2H, CH_2OS), 3.46 (m; CH_2OP), 1.00 (t; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$), 1.02 (t; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OS}$). – ^{31}P -NMR: $\delta = 11.7$.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_6\text{PS}$ (260.2) Ber. C 32.31 H 6.58 P 11.90 Gef. C 32.29 H 6.74 P 11.40

Phosphonomethansulfonsäure-triphenylester (13)

a) Die Lösung von 24.4 g (0.105 mol) **2** und 39.7 g (0.422 mol) Phenol in etwa 80 ml Toluol wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete rotbraune Reaktionsmischung wird mit Diethylether extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und anschließend der Extraktionsrückstand mit heißem Hexan behandelt. Dabei löst sich das Produkt in der Hitze, scheidet sich jedoch beim Erkalten als zweite Phase ab, die nach einiger Zeit kristallisiert. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt aus wenig Diethylether in der Kälte umkristallisiert werden. Schmp. 57°C , Ausb. 17 g (40%).

b) 8.90 g (38.5 mmol) **2** und 28.8 g (173 mmol) Phenoxytrimethylsilan werden allmählich unter Rühren auf 175°C erhitzt, wobei entstehendes Trimethylchlorsilan destilliert. Die Mischung wird 30 h gerührt, dann unter vermindertem Druck überschüssiges Phenoxytrimethylsilan entfernt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit 100 ml Diethylether aufgenommen, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Diethylether/Petroleumbenzin ($40 - 60^{\circ}\text{C}$) umkristallisiert. Schmp. 57°C , Ausb. 7.8 g (50%). – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 4.08$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 17.5$ Hz; 2H, CH_2P), 7.13 (m; 10H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}$), 7.29 (m; 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$). – ^{31}P -NMR (CCl_4): $\delta = 3.1$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{PS}$ (404.4) Ber. C 56.43 H 4.24 P 7.66 Gef. C 56.62 H 4.16 P 7.55

1-[Bis(phenylamino)phosphinyl]-N-phenylmethansulfonamid (14): Zu 7.8 g (33.7 mmol) **2** werden bei Raumtemp. innerhalb 1 h 34 g (206 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)anilin getropft. Bei Erwärmen

auf etwa 150°C bildet sich Trimethylchlorsilan; die Reaktion wird nach 6 h beendet und unumgesetztes Silylanilin unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand wird mit Petroleumbenzin (40–60°C) ausgeschüttelt und aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 197°C, Ausb. nicht bestimmt. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.81 (d, ²J_{HP} = 13.3 Hz; 2 H, CH₂P), 6.65 (d, ²J_{HP} = 11.2 Hz; 2 H, HNP), 7.07 (m; 10 H, C₆H₅NP), 7.26 (m; 5 H, C₆H₅NS), 8.55 (s, breit; 1 H, HNS).

C₁₉H₂₀N₃O₃PS (401.4) Ber. C 56.85 H 5.02 Gef. C 56.72 H 5.21

1-(Diphenoxyphosphinyl)-N,N-diethylmethansulfonamid (**16a**): Die Lösung von 2.52 g (6.23 mmol) **13** und 1.37 g (18.7 mmol) Diethylamin in 20 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden das Lösungsmittel, überschüssiges Diethylamin und entstandenes Phenol unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus Diethylether/Petroleumbenzin (40–60°C) (2:1) umkristallisiert. Schmp. 69°C, Ausb. 2.05 g (89%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.81 (d, ²J_{HP} = 17.6 Hz; 2 H, CH₂P), 3.28 (q, ³J_{HH} = 7 Hz; 4 H, CH₂N), 1.16 (t, ³J_{HH} = 7 Hz; 6 H, CH₃), 7.30 (m; 10 H, C₆H₅O). – ³¹P-NMR (CCl₄): δ = 6.1.

C₁₇H₂₂NO₃PS (383.4) Ber. C 53.26 H 5.79 P 8.09 Gef. C 53.96 H 5.73 P 8.02

1-(Diphenoxyphosphinyl)-N-phenylmethansulfonamid (**16b**): Die Lösung von 1.50 g (3.71 mmol) **13** und 1.20 g (12.9 mmol) Anilin in 20 ml Toluol wird, in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin, 4 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie vorstehend; der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 154°C, Ausb. 0.94 g (63%). Ohne Zugabe von Triethylamin wird unter gleichen Bedingungen nur ein Umsatz von 35% beobachtet. – ¹H-NMR (Acetonitril): δ = 4.02 (d, ²J_{HP} = 17.1 Hz; 2 H, CH₂P), 7.25 (m, 15 H, C₆H₅O), 8.08 (s, 1 H, HN). – ³¹P-NMR (Methanol): δ = 6.0.

C₁₉H₁₈NO₃PS (403.4) Ber. C 56.57 H 4.50 Gef. C 57.03 H 4.70

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **17a–f**: Zu einer Lösung von 10.0 mmol der entsprechenden Phosphinylmethansulfonsäureverbindung in 25 ml Tetrahydrofuran werden bei –78°C innerhalb 15 min 10.5 mmol n-Butyllithium (als 15proz. Lösung in Hexan) getropft. Die Lösung wird 1 h bei –78°C und 2 h bei –50°C gerührt, bevor man bei –78°C 10.5 mmol Aldehyd in 10 ml Tetrahydrofuran zusetzt. Die Reaktionsmischung läßt man unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit Ether oder Benzol (**17a–c**). Zur Isolierung von **17d–f** wird der Rückstand mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, die Mischung dreimal mit je 25 ml Ether oder Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet. Namen der dargestellten Verbindungen:

2-Phenylvinylsulfonsäure-methylester (**17a**), 2-(4-Chlorphenyl)vinylsulfonsäure-ethylester (**17b**), 2-(3-Nitrophenyl)vinylsulfonsäure-ethylester (**17c**), 2-Phenylvinylsulfonsäure-phenylester (**17d**), 2-(4-Chlorphenyl)vinylsulfonsäure-phenylester (**17e**) und N,N-Diethyl-2-phenylvinylsulfonamid (**17f**). Weitere Daten siehe Tab. 1.

Literatur

2. Mitteil. Methylenverbindungen der Nichtmetalle; 1. Mitteil.: M. Fild und W. Handke, Phosphorus Sulfur 5, 337 (1979).
- H.-P. Rieck, Teil der Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1978.
- A. N. Pudovik und G. E. Yastrebova, Usp. Khim. 39, 1190 (1970) [Russ. Chem. Rev. 39, 562 (1970)].
- C. M. Suter, The Organic Chemistry of Sulfur, 3. Aufl., Wiley, New York 1948.
- Specialist Periodical Reports, Organic Chemistry of Sulphur, Selenium and Tellurium, Vol. 1–4, Chem. Soc., London 1969.
- M. Fild und H.-P. Rieck, Chem.-Ztg. 100, 391 (1976).
- W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 142 (1971).

- ⁸⁾ S. C. Peake, M. J. C. Hewson und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2364.
⁹⁾ M. Lustig und J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **6**, 2115 (1967).
¹⁰⁾ J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8**, 10 (1975).
¹¹⁾ G. Opitz, *Angew. Chem.* **79**, 161 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 107 (1967).
¹²⁾ A. Williams und K. T. Douglas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1727.
¹³⁾ M. B. Davy, K. T. Douglas, J. S. Loran, A. Steltner und A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1196 (1977).
¹⁴⁾ J. F. King und R. P. Beatson, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 973.
¹⁵⁾ J. Shahak und J. Almog, *Synthesis* **1970**, 145.
¹⁶⁾ E. J. Corey und J. I. Shulman, *J. Org. Chem.* **35**, 777 (1970).
¹⁷⁾ E. J. Corey und J. I. Shulman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5522 (1970).
¹⁸⁾ M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, W. Midura und A. Zatorski, *Synthesis* **1975**, 278.
¹⁹⁾ P. Coutrot, C. Laurengo, J. Petrova und P. Savignac, *Synthesis* **1976**, 107.
²⁰⁾ M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak und A. Zatorski, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2731.
²¹⁾ J. Almog und B. A. Weissman, *Synthesis* **1973**, 164.
²²⁾ M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak und A. Zatorski, *J. Org. Chem.* **40**, 1979 (1975).
²³⁾ J. G. Popoff, J. L. Dewyer und G. R. Leader, *J. Org. Chem.* **34**, 1128 (1969).
²⁴⁾ G. H. Posner und D. J. Brunelle, *J. Org. Chem.* **37**, 3547 (1972).
²⁵⁾ G. Carraz und Luu Duc Chong, *Franz. Pat.* 2294693 (1976) [*Chem. Abstr.* **86**, 120981t (1977)].
²⁶⁾ H. Distler, *Angew. Chem.* **77**, 291 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 300 (1965).
²⁷⁾ C. S. Rørdstvedt und J. C. Wygant, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5785 (1951).
²⁸⁾ A. P. Terentev, R. A. Gracheva und Z. F. Shcherbatova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **84**, 975 (1952) [*Chem. Abstr.* **47**, 3262e (1953)].
²⁹⁾ A. P. Terentev und R. A. Gracheva, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 3663 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 18659f (1961)].
³⁰⁾ J. M. Stewart, *J. Org. Chem.* **28**, 596 (1963).
³¹⁾ S. Hartig, *J. Prakt. Chem.* **33**, 215 (1966).
³²⁾ N. V. Bodnarchuk, V. V. Malovik und G. I. Derkach, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 1707 (1969) [*Chem. Abstr.* **71**, 124592e (1969)].
³³⁾ P. Nylen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 1023 (1924).