

SYNTHESE UND REAKTIONEN DES
PHOSPHORSÄURE-DIÄTHYLESTER-N-SULFINYLAMIDS

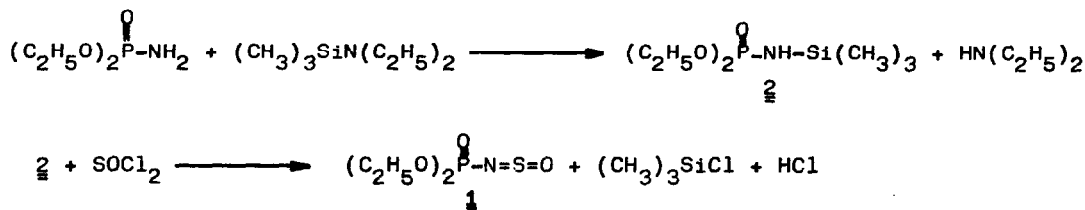
Georg Tomaschewski und Christel Maniewski

Sektion Chemie der Humboldt-Universität, 104 Berlin, DDR

(Received in Germany 11 December 1972; received in UK for publication 11 January 1973)

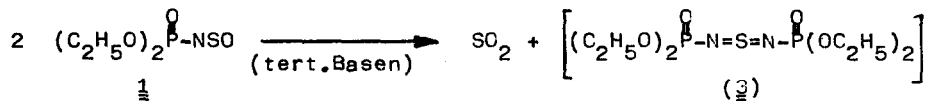
Durch Umsetzung von Phosphorsäuredialkylesteramiden mit Thionylchlorid gelang WIECZORKOWSKI ¹⁾ die Synthese einiger Phosphorsäuredialkylester-N-sulfinylamide. Wir fanden, daß sich das Phosphorsäurediäthylester-N-sulfinylamid 1 auf diesem Weg nicht einwandfrei reproduzierbar herstellen läßt. Wir beobachteten, daß häufig, besonders bei größeren Ansätzen (ca. 0,2 Mol), eine beträchtliche Nebenreaktion abläuft. Unter Bildung von NH₄Cl wird die P-N-Bindung gespalten. Die genaue Untersuchung zeigte, daß dabei bis zu 30 % der molaren Menge an NH₄Cl entsteht.

Zur Gewinnung von 1 entwickelten wir eine reproduzierbare Methode. Dabei wird zunächst das Phosphorsäurediäthylesteramid mit Hilfe von Trimethylsilyl-N,N-diäthylamin in das Phosphorsäurediäthylester-N-trimethylsilylamid 2 überführt. In glatter Reaktion bildet sich aus 2 mit Thionylchlorid das Sulfinylamid 1. Hierbei werden Trimethylchlorsilan und HCl abgespalten. Auf eine Isolierung von 2 kann verzichtet werden.

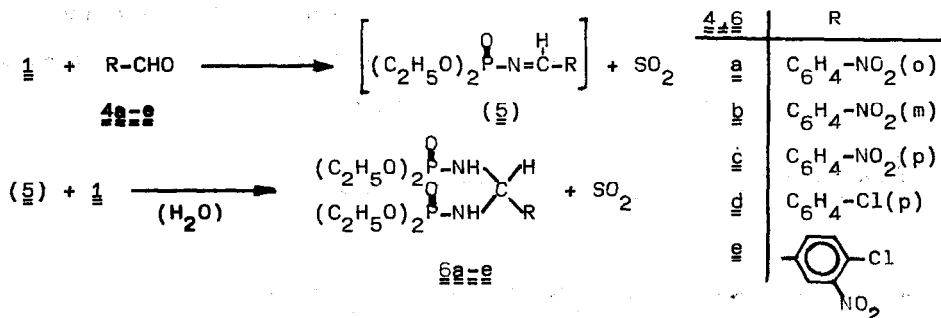


Wird bei dieser Reaktion nicht auf sorgfältige Abtrennung des Diäthylamins geachtet, setzt bei der Destillation eine heftige Zersetzung ein. Aus dem Gemisch lassen sich Tetraschwefel-tetranitrid und Phosphorsäuretriäthylester isolieren. Wir vermuten, daß bei dieser Zersetzung die Stufe des

Bis-[phosphorsäurediäthylester]-schwefeldiimide (3) durchlaufen wird. Wir versuchten, dieses Schwefeldiimid (3) darzustellen. Dazu erhitzen wir 1 in Gegenwart von Basen (Triäthylamin, Pyridin). Die SO₂-Abspaltung erfolgt auch in der erwarteten Menge. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches macht die Bildung von (3) wahrscheinlich. Die Isolierung von (3) ist uns jedoch nicht gelungen. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches tritt Zersetzung ein.



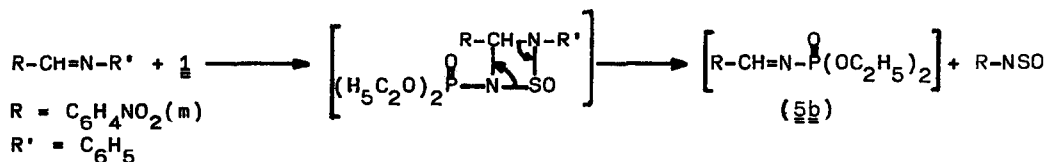
Interessant ist das Reaktionsverhalten des Phosphorsäurediäthylester-N-sulfinylamids 1 gegenüber aromatischen Aldehyden. Bei der Umsetzung von 1 mit den genannten Aldehyden wird zunächst die Abspaltung von SO₂ beobachtet. Die erwarteten Azomethine werden jedoch nicht isoliert. Es entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden Aminale 6a-e. Wahrscheinlich ist die Reaktivität der primär gebildeten Azomethine (5) so groß, daß sie mit einem zweiten Mol von 1 zu den Aminalen reagieren. Die Reaktion führt auch bei Variation der molaren Mengenverhältnisse der beiden Reaktionspartner zu den Aminalen.



Ein ähnliches Reaktionsverhalten erwähnt KRESZE für die N-Sulfinylsulfonamide 2,3).

Überraschend verlief der Versuch ein unsym. substituiertes Phosphorylaminal herzustellen. Wir setzten dazu das 3-Nitrobenzal-anilin mit dem Phosphoryl-

sulfinylamid 1 um. Im Endergebnis erhielten wir jedoch das sym. substituierte Bis-phosphoryl-aminale 6b. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von SENNING ⁴⁾ läßt sich das erklären. Zunächst wird ein Austausch der Substituenten stattfinden, wobei das Azomethin (5b) als Zwischenstufe entsteht.



Das Azomethin (5b) reagiert dann, wie zuvor beschrieben, mit einem weiteren Mol 1 zum Aminal 6b.

Experimentelles

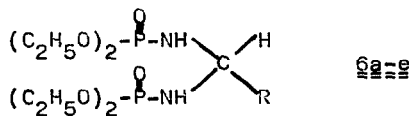
1. Synthese von Phosphorsäurediäthylester-N-sulfinylamid 1

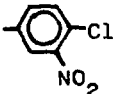
6,2 g (40 mMol) Phosphorsäurediäthylesteramid werden in 50 ml abs. Benzol mit 5,8 g (40 mMol) Trimethylsilyl-N,N-diäthylamin unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Gemeinsam mit dem Benzol werden 40 mMol Diäthylamin abdestilliert. Um die Diäthylaminabspaltung zu vervollständigen wurden noch zweimal je 30 ml abs. Benzol zugegeben. Die freigesetzte Menge Diäthylamin wird durch acidimetrische Titration bestimmt. Nach ca. 7 Std. ist die Silylierung beendet. Bei Raumtemperatur werden nun 4 ml Thionylchlorid in 25 ml abs. Benzol gelöst zugetropft. Danach wird erneut zum Sieden erhitzt. Jetzt destilliert mit dem Benzol das Trimethylchlorsilan ab, und HCl wird frei. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Kp._{0,02}: 67°C, Ausbeute 5,8 g (72 % d.Th.), n_D²¹: 1,4582.

2. Darstellung der N,N'-Bis-[diäthoxyphosphoryl]-aminale 6a-e

Durch eine Lösung aus 1 g (5 mMol) 1 und 5 mMol 4a-e und 3-Nitrobenzal-anilin in 5 ml abs. Benzol wird bei Raumtemperatur ein Stickstoffstrom geleitet. Nach 5-8 Std. ist die Reaktion beendet. Der Feststoff wird filtriert und aus dem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert.



№	R	Fp. (°C)	Ausbeute (% d.Th.)
a	C ₆ H ₄ -NO ₂ (c)	101-106 (Bzl./Ae.)	62
b	C ₆ H ₄ -NO ₂ (m)	172-174 (Alk.)	64
c	C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	138-141 (Alk./Ae.)	77
d	C ₆ H ₄ -Cl(p)	120-124 +)	92
e		161-162,5 (Bzl./Ae.)	59

+) Die Verbindung ließ sich nicht umkristallisieren, deshalb wurde der Rückstand dreimal mit Äther ausgekocht.

Die Elementaranalysen (C,H,N,P) der Verbindungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten überein.

Literatur

- 1) J. Wiczorkowski, Chem. and Ind. 1963, 825
- 2) G. Kresze und W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109-27 (1967)
- 3) G. Kresze, R. Albrecht und B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964)
- 4) A. Senning, Acta chem. Scand. 18, 1958 (1964)