

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### DARSTELLUNG DER ISOMEREN *S,N*- UND *N,N*-DISUBSTITUIERTEN DIPHENYLPHOSPHINO-THIOIMIDOESTER UND - THIOFORMAMIDE<sup>1</sup>

A. Antoniadis<sup>a</sup>; A. Bruns<sup>a</sup>; U. Kunze<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland

**To cite this Article** Antoniadis, A. , Bruns, A. and Kunze, U.(1983) 'DARSTELLUNG DER ISOMEREN *S,N*- UND *N,N*-DISUBSTITUIERTEN DIPHENYLPHOSPHINO-THIOIMIDOESTER UND - THIOFORMAMIDE<sup>1</sup>', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 15: 3, 317 — 319

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648308073310

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073310>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# DARSTELLUNG DER ISOMEREN *S,N*- UND *N,N*-DISUBSTITUIERTEN DIPHENYLPHOSPHINO-THIOIMIDOESTER UND -THIOFORMAMIDE<sup>1</sup>

A. ANTONIADIS, A. BRUNS und U. KUNZE\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der  
Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Deutschland*

(Received January 28, 1983)

The syntheses and spectroscopic data of the isomeric *S,N*- and *N,N*-disubstituted diphenylphosphino thioimidoesters and thioformamides are reported.

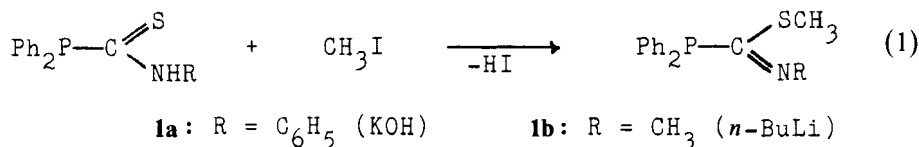
## EINFÜHRUNG

Sekundäre *P,P*-Diphenylphosphino-thioformamide,  $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NHR}$ , wurden erstmals von Issleib und Harzfeld<sup>2</sup> beschrieben, aber spektroskopisch nicht näher charakterisiert. Über eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen an diesen Liganden und den davon abgeleiteten Komplexen haben wir kürzlich berichtet.<sup>3</sup> Tertiäre Phosphino-thioformamide,  $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NRR}'$ , waren mit Ausnahme einiger *N*-Organozink-<sup>4</sup> und *N*-Trimethylsilyl-Derivate<sup>5,6</sup> bisher nicht bekannt. Von den isomeren Phosphino-thioimidoestern,  $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NR})\text{SR}'$ , wurden nur zwei wenig charakterisierte *S*-Ethyl-derivate erwähnt.<sup>2</sup>

Thioamide und *S*-Alkylthioimide haben als wirksame Biocide (Cholinesterase-Hemmer) breite Anwendung gefunden. Es erschien uns deshalb von Interesse, diese Verbindungsklasse durch zusätzliche Einführung einer Phosphorkomponente zu erweitern. Wir berichten an dieser Stelle über allgemeine Darstellungsmethoden tertiärer Phosphino-thioformamide und der isomeren *S*-Alkyl-thioimidoester.<sup>7</sup>

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Alkylierung von Carbonsäure-thioamiden bzw. deren Anionen erfolgt im allgemeinen nur am Schwefel<sup>8</sup> und führt zu den Thioimidoestern. Wir erhielten durch Umsetzung von *N*-Phenyl- und *N*-Methyl-diphenylphosphino-thioformamid mit Methyljodid in Gegenwart von Kaliumhydroxid bzw. *n*-Butyllithium in guter Ausbeute die farblosen, kristallinen *S*-Methyl-thioimidoester **1a**, **b**.



\*Korrespondenzautor.

TABELLE  
Ausgewählte IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **1a**, **b** und **2a**, **b**

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	
IR: <sup>a</sup>					
$\nu_1(\text{NCS})$	1565 vs	1568 vs	1486 s	1479 s	
$\nu_2(\text{NCS})$	—	—	1355 s	1377 s	
$^1\text{H}$ -NMR: <sup>b</sup>					
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$		3.4 (d) $^4J(\text{P}-\text{H})$ 1.1	3.77 (s)	3.39 (d) <sup>e</sup> $^4J(\text{P}-\text{H})$ 1.2	3.54 (d) <sup>f</sup> $^4J(\text{P}-\text{H})$ 0.7
$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	2.39 (s)	2.24 (s)			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: <sup>c</sup>					
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$		42.3 (d) $^3J(\text{P}-\text{C})$ 21.7	46.5 (s)	43.6 (d) <sup>e</sup> $^3J(\text{P}-\text{C})$ 27.5	44.8 (s) <sup>f</sup>
$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	14.7 (s)	14.5 (s)			
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: <sup>d</sup>					
	-3.4 (s)	-7.9 (s)	18.67 (s)	17.62 (s)	

<sup>a</sup>IR: fest, KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ].

<sup>b</sup> $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  [ppm],  $|J|$  [Hz], Lsg.  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS-Standard.

<sup>c</sup> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  [ppm],  $|J|$  [Hz], Lsg.  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS-Standard.

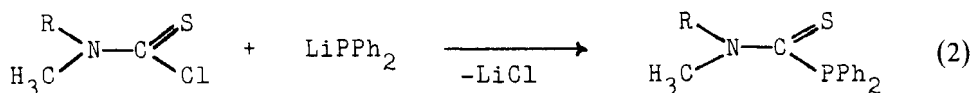
<sup>d</sup> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  [ppm], Lsg. THF, ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Standard.

<sup>e</sup> $\text{CH}_3$  *trans*  $\text{PPh}_2$ .

<sup>f</sup> $\text{CH}_3$  *cis*  $\text{PPh}_2$ .

Die Konstitution von **1a**, **b** wird eindeutig durch die IR- und NMR-Spektren belegt (vgl. Tabelle).

Da tertiäre Phosphino-thioformamide nicht durch Alkylierung der sekundären Thioformamide zugänglich sind, war ein neuer Syntheseweg erforderlich, der von den *N,N*-disubstituierten Thiocarbamoylhalogeniden,  $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{Cl}$ , ausgeht. Diese sind nach verschiedenen Methoden erhältlich, wobei sich die Chlorierung von tertiären Thioformamiden<sup>9</sup> als besonders günstig erwiesen hat. Durch Umsetzung der entsprechenden Thiocarbamoylchloride mit Lithiumdiphenylphosphid in THF-Lösung erhielten wir die *N,N*-disubstituierten Diphenylphosphino-thioformamide **2a**, **b** als gelbe bis orangefarbene Kristalle.



Die beiden gekoppelten Valenzschwingungen des  $\text{—N—C}(\text{S})$ -Bindungsgerüsts in **1a**, **b** und **2a**, **b** werden zweckmäßig mit  $\nu_1, \nu_2(\text{NCS})$  bezeichnet.<sup>6,7</sup> In den Thioimidoestern **1a**, **b** entspricht  $\nu_1(\text{NCS})$  praktisch einer  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption und erscheint kurzwellig verschoben. Für die tertiären Thioamide **2a**, **b** ist eine Frequenzlage von  $\nu_1$  und  $\nu_2(\text{NCS})$  zwischen  $1490$  und  $1350 \text{ cm}^{-1}$  typisch, wobei  $\nu_1(\text{NCS})$  gegenüber den sek. Phosphino-thioformamiden langwellig verschoben ist.<sup>7</sup>

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren findet man immer den einfachen Signalsatz, so daß sich keine Hinweise auf Stereoisomere ergeben. Phosphorkopplungen sind nur für die *N*-Methyl-Gruppen zu beobachten. Durch Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der tert. Thioamide **2a**, **b** läßt sich die Konfiguration der *N*-Organoreste ermitteln. Die fehlende Aufspaltung des *N*-Methyl-Signals in **2a** weist auf eine *cis*-Anordnung

der Methyl-Gruppe zum Phosphor hin, das heißt auf das Vorliegen des Z-Isomeren. In der *N,N*-Dimethylverbindung **2b** ist die *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Methyl-Gruppen zum Phosphor durch die unterschiedlichen Kopplungskonstanten eindeutig unterscheidbar. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen an **2b** ergeben eine Koaleszenztemperatur von  $85^\circ\text{C}$ . Hieraus läßt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_c$  am Koaleszenzpunkt und die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  abschätzen ( $k_c = 48.8 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 85.9 \text{ kJ/mol}$ ; in Toluol- $d_8$ , Meßfrequenz 90 MHz). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen für **1a**, **b** jeweils ein Singulett bei hohem Feld bzw. für **2a**, **b** bei tiefem Feld (bezogen auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*N*-Phenyl- und *N*-Methyl-*S*-methyl-diphenylphosphino-thioimidoester **1a**, **b**. Zu einer Lösung von ca. 5 mmol des sek. Phosphino-thioformamids in THF gibt man überschüssiges KOH (**1a**) bzw. die äquimolare Menge *n*-BuLi (**1b**). Nach 2 h Rühren trennt man von der KOH-Phase (**1a**) und tropft die äquimolare Menge MeI zu. Nach weiteren 2 h Rühren zieht man das Lösungsmittel ab, chromatographiert über eine kurze Kieselgelsäule (Fließmittel THF) und kristallisiert aus *n*-Hexan um.

**1a**: Ausb. 59%, Smp.  $71\text{--}73^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NPS}$  Ber. C, 71.62; H, 5.41; N, 4.18; S, 9.56; Gef. C, 71.80; H, 5.60; N, 4.36; S, 9.78. Molmasse: Ber. 335.4; Gef. 335 (massenspektroskopisch).

**1b**: Ausb. 67%, Smp.  $49\text{--}50^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NPS}$  Ber. C, 65.91; H, 5.90; N, 5.12; S, 11.73; Gef. C, 65.73; H, 6.07; N, 4.94; S, 11.67. Molmasse: Ber. 273.3; Gef. 273 (massenspektroskopisch).

*N*-Methyl-*N*-phenyl- und *N,N*-Dimethyl-diphenylphosphino-thioformamid **2a**, **b**. Zur Lösung von ca. 5 mmol des Thiocarbamoylchlorids in THF tropft man die äquimolare Menge einer THF-Lösung von Lithiumdiphenylphosphid. Nach 12 h Rühren hat die Lösung eine gelbe bis orange Farbe angenommen. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Methanol um.

**2a**: Ausb. 54%, Smp.  $158\text{--}159^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NPS}$  Ber. C, 71.62; H, 5.41; N, 4.18; S, 9.56; Gef. C, 70.85; H, 5.70; N, 4.05; S, 10.31. Molmasse: Ber. 335.4; Gef. 335 (massenspektroskopisch).

**2b**: Ausb. 73%, Smp.  $107\text{--}110^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NPS}$  Ber. C, 65.91; H, 5.90; N, 5.12; S, 11.73; Gef. C, 65.79; H, 5.73; N, 4.98; S, 11.71. Molmasse: Ber. 273.3; Gef. 273 (massenspektroskopisch).

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für ihre finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

1. VIII. Mitteilung der Reihe "Phosphinsubstituierte Chelatliganden"; VII. Mitteilung: D. Rehder, R. Kramolowsky, K. G. Steinhäuser, U. Kunze und A. Antoniadis, *Inorg. Chim. Acta*, zur Veröffentlichung angenommen.
2. K. Issleib und H. Harzfeld, *Chem. Ber.*, **97**, 3430 (1964); *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **351**, 18 (1967).
3. A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, **235**, 177 (1982) und dort zitierte Literatur.
4. J. G. Noltes, *Rec. Trav. Chim.*, **84**, 782 (1965).
5. E. W. Abel und I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A*, 1105 (1968).
6. U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456**, 155 (1979).
7. A. Antoniadis, Dissertation, Univ. Tübingen 1982.
8. W. Walter und J. Krohn, *Chem. Ber.*, **102**, 3786 (1969).
9. W. Walter und R. F. Becker, *Liebigs Ann. Chem.*, **733**, 195 (1970); **755**, 145 (1971).