

This article was downloaded by:  
On: 29 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>

### EINIGE NEUE THIOPHOSPHINSÄUREAMIDE R<sub>2</sub>P(S)NHR': SYNTHESE UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

W. Kuchen<sup>a,b</sup>; D. Langsch<sup>a</sup>; W. Peters<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, <sup>b</sup> Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf

**To cite this Article** Kuchen, W., Langsch, D. and Peters, W. (1990) 'EINIGE NEUE THIOPHOSPHINSÄUREAMIDE R<sub>2</sub>P(S)NHR': SYNTHESE UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 54: 1, 55 – 61

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509008042120

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008042120>

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.

# EINIGE NEUE THIOPHOSPHINSÄUREAMIDE $R_2P(S)NHR'$ : SYNTHESE UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

W. KUCHENT, D. LANGSCH UND W. PETERS

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received January 31, 1990)

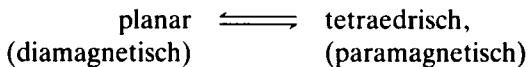
P,P-Dialkylthiophosphinsäureamide  $R_2P(S)NHR'$  ( $R = \text{Me}, \text{'Pr}, \text{'Bu}; R' = \text{Me}, \text{Et}, \text{'Pr}, \text{'Hex}, \text{'Bu}, \text{Ph}$ , etc.) wurden erhalten durch Umsetzung von  $R_2PNHR'$  mit Schwefel oder durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  mit primären Aminen. Ihre  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden diskutiert. Insbesondere die Di-*t*-butylthiophosphinsäureamide sind außergewöhnlich stabil gegen Hydrolyse und Luftsauerstoff.

P,P-Dialkylthiophosphinic acid amides  $R_2P(S)NHR'$  ( $R = \text{Me}, \text{'Pr}, \text{'Bu}; R' = \text{Me}, \text{Et}, \text{'Pr}, \text{'Hex}, \text{'Bu}, \text{Ph}$ , etc.) have been obtained by reaction of the corresponding aminophosphines with sulfur or by reaction of dimethylthiophosphorylhalides with primary amines. Their  $^{31}\text{P}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra are discussed. The di-*t*-butylthiophosphinic compounds proved to be remarkably stable against moisture and oxygen.

**Key words:** P,P-Dialkylthiophosphinic acid amides; P,P-dialkylaminophosphines; Phosphorus-NMR; Carbon-NMR

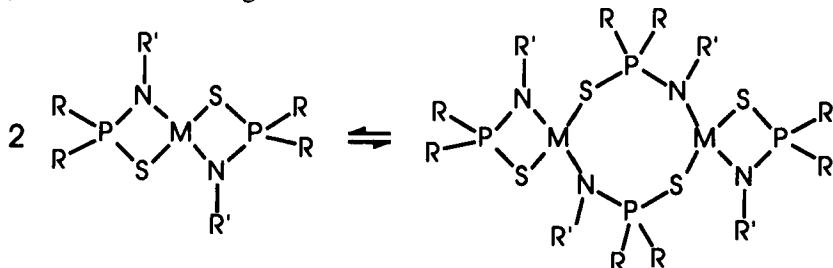
## EINLEITUNG

Thiophosphinsäureamide  $R_2P(S)NHR'$  bilden wie die entsprechenden Phosphinsäuren  $R_2P(X)YH$  ( $X, Y = \text{O}, \text{S}$ ) eine Vielzahl von Metallkomplexen des Typs  $(R_2P(S)NR')M/n^{1-4}$ . Diese besitzen eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften. So unterliegen Ni(II)-Komplexe dieses Typs in Lösung einem Konfomerengleichgewicht gemäß



dessen Lage entscheidend von  $R$  und  $R'$  bestimmt wird.

Tetrakoordinierte Vertreter dieses Komplextyps haben darüber hinaus die Tendenz, durch Assoziation gemäß



\* Author to whom correspondence should be addressed.

die Bildung spannungsreicher Chelatvierringe durch Ausbildung von Ligandenbrücken zu umgehen. Auch hier wurde der Substituenteneinfluß aufgezeigt: Sperrige Substituenten R' verhindern die Assoziation.<sup>1</sup> Es hat sich inzwischen gezeigt, daß auch die Substituenten am Phosphor, nämlich R, hierbei von großer Bedeutung sind.<sup>5</sup>

Die paramagnetischen Ni(II)-Komplexe können aufgrund kurzer Elektronen-Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $<10^{-11}$  s) NMR-spektroskopisch gut vermessen werden. Wir konnten hierbei kürzlich zeigen, daß die Zuordnung der Resonanzen zu einzelnen Strukturelementen trotz fehlender Feinstruktur elegant mit Hilfe der 2D-NMR-Technik möglich ist.<sup>6</sup>

Zur eingehenden Untersuchung dieser Phänomene, über deren Ergebnisse demnächst von uns ausführlich berichtet werden wird, haben wir eine Reihe von neuen Thiophosphinsäureamiden hergestellt und diese NMR-spektroskopisch untersucht. Hierüber wird im folgenden berichtet.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

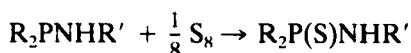
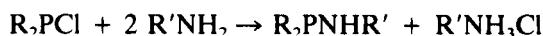
### DARSTELLUNG der THIOPHOSPHINSÄUREAMIDE $R_2P(S)NHR'$

Thiophosphinsäureamide können generell auf zwei Wegen hergestellt werden.

a) Umsetzung von Thiophosphinsäurehalogeniden mit primären Aminen:



b) Reaktion von Dialkylchlorphosphinen mit primären Aminen und anschließende Umsetzung des entstandenen Dialkylaminophosphins mit Schwefel:



Im Falle voluminöser Substituenten R ('Pr, 'Bu) erfolgt keine Umsetzung nach a), und es muß in diesen Fällen nach b) verfahren werden.

Bei Verwendung von Aminen mit sperrigem R' (R' = 'Bu, Adamantyl) muß zur Erzielung einer quantitativen Umsetzung die Nucleophilie des Stickstoffs durch Metallierung, z. B. mit *n*-Butyllithium, erhöht werden.

Einen Überblick über die so dargestellten Aminophosphine **1**, **2** gibt Tabelle 1. **1** und **2** sind hydrolyse- und oxydationsempfindliche Flüssigkeiten bzw. farblose, kristalline Substanzen.

Durch Umsetzung mit elementarem Schwefel erhält man aus ihnen in glatter Reaktion und guter Ausbeute die Thiophosphinsäureamide **4** und **5** (Tabelle 2).

Die methylsubstituierten Derivate  $Me_2P(S)NHR'$  **3** werden vorteilhaft durch Reaktion von Dimethylthiophosphorylchlorid mit dem entsprechenden Amin gemäß a) dargestellt (Tabelle 2). Die Thiophosphinsäureamide **3–5** bilden zumeist farblose Kristalle, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen. Insbesondere die P,P-di-*t*-butylsubstituierten Verbindungen sind wenig reaktiv und auffällig hydrolysestabil. **5e** allerdings zerstetzt sich oberhalb 80°C unter Abspaltung von Buten zu '*Bu*<sub>2</sub>P(S)NH<sub>2</sub>.

TABELLE 1  
Einige physikalische Daten der P,P-Dialkylaminophosphine **1,2**

$R_2PNH-R'$	$R'$		$n^{20}$	Sdp./°C (Torr)	$\delta^{31}P/\text{ppm}$	Lit.
$R = ^i\text{Pr}$	Me	<b>1a</b>	1,4660	53 (10)	66,6	(7)
	$i\text{Pr}$	<b>1b</b>	1,4589	43 (3)	56,2	
	$c\text{Hex}$	<b>1c</b>	1,4622	71 (0,07)	57,8	
	$t\text{Bu}$	<b>1d</b>	1,4630	32 (0,05)	42,5	(7)
$R = t\text{Bu}$	Me	<b>2a</b>	1,4662	60 (0,02)	81,6	(8)
	Et	<b>2b</b>	1,4698	61 (1)	73,8	
	$i\text{Pr}$	<b>2c</b>	1,4688	74 (0,9)	67,8	
	$c\text{Hex}$	<b>2d</b>	1,4919	110 (0,05)	68,0	
	$t\text{Bu}$	<b>2e</b>	1,4711	36 (0,05)	55,9	
	(+)MB, (-)MB <sup>a</sup>	<b>2f, 2g</b>	1,4797	89 (0,1)	72,5	
	1-Adamantyl	<b>2h</b>	—	46 (Schmp.)	51,4	

<sup>a</sup> MB = Methylbenzyl ( $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ ).

TABELLE 2  
Einige physikalische Daten der P,P-Dialkylthiophosphinsäure-*N*-organylamide **3–5**

$R_2P(S)NHR'$	$R'$		Schmp./°C	$\delta^{31}P/\text{ppm}$	Lit.
$R = \text{Me}$	Me	<b>3a</b>	70	62,5	(9)
	$i\text{Pr}$	<b>3b</b>	38	55,8	
	$c\text{Hex}$	<b>3c</b>	68	54,7	
	$t\text{Bu}$	<b>3d</b>	65	50,8	
$R = i\text{Pr}$	Me	<b>4a</b>	— <sup>a</sup>	89,8	(10)
	$i\text{Pr}$	<b>4b</b>	62	84,7	
	$c\text{Hex}$	<b>4c</b>	68	82,8	
	$t\text{Bu}$	<b>4d</b>	44	91,5	
$R = t\text{Bu}$	Me	<b>5a</b>	111	96,3	(10)
	Et	<b>5b</b>	136	94,7	
	$i\text{Pr}$	<b>5c</b>	94	91,6	
	$c\text{Hex}$	<b>5d</b>	115	90,5	
	$t\text{Bu}$	<b>5e</b>	79	86,4	
	(+)MB, (-)MB <sup>b</sup>	<b>5f, 5g</b>	134	94,7	
	1-Adamantyl	<b>5h</b>	177	87,9	

<sup>a</sup> Siedepunkt 84°C (0,15 Torr).

<sup>b</sup> MB = Methylbenzyl ( $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ ).

### *NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN*

Die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von **1** und **2** liegen im Bereich von 40–82 ppm, die der Thiophosphinsäureamide **3–5** zwischen 50 und 100 ppm (s. Tabellen 1, 2). Bei gleichem Substituenten  $R'$  wird  $\delta^{31}\text{P}$  in der Reihe  $R = \text{Me}$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $t\text{Bu}$  sowohl im Falle der Aminophosphine als auch der Thiophosphinsäureamide zu tiefem Feld verschoben (Ausnahme: **5e**,  $R = R' = t\text{Bu}$ ). Eine Aufweitung des RPR-Winkels ist, wie auch schon frühere Arbeiten zeigen, von einer Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz begleitet<sup>11,12</sup>. Das Gegenteil gilt für die Substitution am Stickstoff. Hier führt die Einführung eines sperrigen Alkylrestes zu einer Hochfeldverschiebung (Ausnahme: **4d**,  $R = i\text{Pr}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ).

Die Erhöhung der Koordinationszahl von **3** auf **4** als Folge der Sulfurierung

TABELLE 3  
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Thiophosphinsäureamide **Me<sub>2</sub>P(S)NHR'** 3 und **'Pr<sub>2</sub>P(S)NHR'** 4

R'	$\delta_{PC}(^1J_{PC})$	$\delta_{PNC}(^2J_{PNC})$	$\delta_{PNCC}(^3J_{PNCC})$	$\delta_{PNCCC}$	$\delta_{PNCCCC}$
Me <b>3a</b>	22,6 (68,9)	27,8	—	—	—
'Pr <b>3b</b>	24,1 (68,7)	43,6	25,6 (4,5)	—	—
<sup>c</sup> Hex <b>3c</b>	24,3 (68,8)	50,7	36,3 (3,3)	25,4	25,6
<sup>t</sup> Bu <b>3d</b>	27,1 (66,6)	53,7 (5,1)	32,2 (4,4)	—	—
R'	$\delta_{PC}(^1J_{PC})$	$\delta_{PCC}(^2J_{PCC})$	$\delta_{PNC}(^2J_{PNC})$	$\delta_{PNCC}(^3J_{PNCC})$	$\delta_{PNCCC}$
Me <b>4a</b>	29,7 (62,8)	16,8/16,6 (3,2)	28,6 (2,1)	—	—
'Pr <b>4b</b>	30,6 (63,9)	16,8/16,9 (2,9)	43,7 (1,3)	26,7 (3,9)	—
<sup>c</sup> Hex <b>4c</b>	29,9 (63,9)	16,3/16,3 (3,0)	49,8	37,1 (2,9)	25,6    25,9
<sup>t</sup> Bu <b>4d</b>	31,8 (63,7)	17,1/17,2 (2,3)	53,5 (3,8)	33,4 (3,1)	—

$\delta$ /ppm, ( $J$ /Hz); 0,1 M Lösung in Toluol-d<sub>6</sub>

TABELLE 4  
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Thiophosphinsäureamide **'Bu<sub>2</sub>P(S)NHR'** 5

R'	$\delta_{PC}(^1J_{PC})$	$\delta_{PCC}(^2J_{PCC})$	$\delta_{PNC}(^2J_{PNC})$	$\delta_{PNCC}(^3J_{PNCC})$	$\delta_{PNCCC}$	$\delta_{PNCCCC}$
Me <b>5a</b>	39,6 (56,2)	27,1 (1,5)	28,8 (2,1)	—	—	—
Et <b>5b</b>	39,7 (55,6)	27,4 (1,5)	37,2 (2,5)	18,2 (5,1)	—	—
'Pr <b>5c</b>	40,2 (56,4)	28,3 (1,6)	44,8	26,9 (3,9)	—	—
<sup>c</sup> Hex <b>5d</b>	40,2 (55,9)	28,1 (1,6)	49,7 (2,7)	37,4 (3,4)	26,1	26,4
<sup>t</sup> Bu <b>5e</b>	39,6 (56,1)	27,4 (1,8)	53,1 (4,5)	32,7 (3,1)	—	—
(-)MB*	41,0/39,8 <sup>a</sup>	28,3/28,1 <sup>b</sup>	52,1 (4,5)	— <sup>c</sup>	126,9	129,3
1-Adamantyl <b>5h</b>	40,7 (55,4)	28,5 (1,7)	54,9 (5,1)	46,9 (2,5)	31,2	37,1

$\delta$ /ppm, ( $J$ /Hz)

\*: gleiche Werte werden für R' = (+)MB **5g** gemessen; MB = Methylbenzyl (CH(Me)Ph)

<sup>a</sup>  $^1J_{PC} = 56,4/54,6$ ; <sup>b</sup>  $^2J_{PCC} = 1,5/1,6$ ; <sup>c</sup>  $\delta_{PNCC}$ (Phenyl): 146,9 ( $^1J_{PNCC}$ : 0,1);  $\delta_{PNCC}$ (Methyl): 27,5 ( $^3J_{PNCC}$ : 3,1);  $\delta_{PNCCCC}$ : 127,6

bewirkt in allen Fällen eine Tieffeldverschiebung. Diese reicht von 14,7 ppm im Falle von **'Bu<sub>2</sub>P(S)NHMe 5a** bis zu 49 ppm für **'Pr<sub>2</sub>P(S)NH'Bu 4d**.

Die Ergebnisse der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in den Tabellen 3, 4 zusammengefaßt.

Es ist offensichtlich, daß bei gleichem R  $\delta^{13}\text{C(PNC)}$  in der Reihe R' = Me, 'Pr, <sup>c</sup>Hex, <sup>t</sup>Bu deutlich zunimmt und linear von der Zahl der CH<sub>3</sub>-Gruppen in  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ -Stellung zum Stickstoff abhängt.

Für die Thiophosphinsäureamide **3–5** ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$\text{Me}_2\text{P(S)NHR'}: \quad \delta^{13}\text{C(PNC)} = 27,49 + 8,53 N_\beta + 3,1 N_\gamma;$$

$${}'\text{Pr}_2\text{P(S)NHR'}: \quad \delta^{13}\text{C(PNC)} = 28,28 + 8,19 N_\beta + 2,57 N_\gamma;$$

$${}'\text{BuP(S)NHR'}: \quad \delta^{13}\text{C(PNC)} = 28,9 + 8,05 N_\beta + 3,1 N_\gamma - 2,48 N_\delta;$$

(N <sub>$\beta$</sub> ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ; Zahl der CH<sub>3</sub>-Gruppen in  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -Stellung zum Stickstoff).

Eine derart ausgeprägte Abhängigkeit ist für  $\delta^{13}\text{C(P-C)}$  bzw.  $\delta^{13}\text{C(P-C-C)}$  nicht zu beobachten. Hier liegen die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte innerhalb der homologen Reihen **3**, **4** und **5** in einem engen Bereich. Generell zeigt sich jedoch, daß die  $\delta^{13}\text{C(P-C)}$ - und  $\delta^{13}\text{C(P-C-C)}$ -Werte für **5** (R = <sup>t</sup>Bu) gegenüber **4** (R = 'Pr) und die von **4** gegenüber **3** (R = Me) deutlich tieffeldverschoben sind.

$\delta^{31}\text{P}$  und  $\delta^{13}\text{C(PNC)}$  lassen sich linear korrelieren (s. Abbildung 1). Verbin-

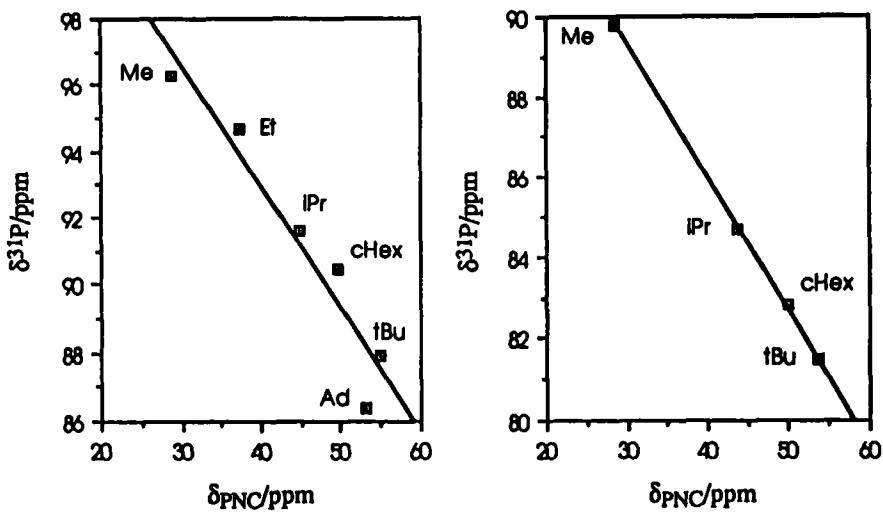


Abb. 1a

Abb. 1b

FIGURE 1: Korrelation von  $\delta^{31}\text{P}$  mit  $\delta^{13}\text{C}(\text{PNC})$  für ' $\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{NHR}$ ' 5 (Abb. 1a) und ' $\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHR}$ ' 4 (Abb. 1b)

dungen mit hohem  $\delta^{31}\text{P}$  zeigen demnach kleine  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und umgekehrt<sup>13,14</sup>. Aus diesem Verhalten wird deutlich, daß es die gleichen Faktoren sind, welche die Lage von  $\delta^{31}\text{P}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  beeinflussen, nämlich in erster Linie die Änderung der Bindungswinkel am Stickstoff und Phosphor und weniger die Elektronegativitätsdifferenzen von R oder R' sowie eine Änderung der  $\pi$ -Bindungsordnung.

Die  ${}^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungen liegen in einem Bereich von 37–70 Hz. Kopplungen über zwei Bindungen sind klein ( ${}^2\text{J}_{\text{PNC}} > {}^2\text{J}_{\text{PCC}}$ ), wenn sie überhaupt beobachtet werden, Kopplungen über drei Bindungen liegen in der gleichen Größenordnung.  ${}^2\text{J}_{\text{PC}}$ - und  ${}^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungen können somit nicht zur Identifikation einzelner Strukturelemente herangezogen werden. Eine Bestimmung des Vorzeichens der Kopplungen wurde nicht vorgenommen.

## EXPERIMENTELLES

Darstellung und Handhabung der Substanzen erfolgte unter inerten Bedingungen. Schmelzpunkte: Schmelzpunktsbestimmungsapparat 510 N der Fa. Büchi, Schweiz. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden in geschlossenen Röhrchen unter Verwendung eines geeichten Thermometersatzes bestimmt.

${}^{31}\text{P}-{}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie: AM 200 der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe.  $\delta^{31}\text{P}$  bezieht sich auf 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externen Standard,  $\delta^{13}\text{C}$  auf TMS als internen Standard. Für Tieffeldverschiebungen gilt positives Vorzeichen.

**DARSTELLUNG der P,P-DIALKYLPHOSPHINE 1 und 2.** Allgemeine Arbeitsvorschrift: Methode A: Zu 0,44 mol Dialkylchlorphosphin  $\text{R}_2\text{PCI} (\text{R} = \text{'Pr}, \text{'Bu})$  in 200 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur die doppelte molare Menge des frisch destillierten Amins in 150 ml Toluol und erhitzt 8–12 h zum Rückfluß. Nach Abfiltrieren des entstandenen Hydrochlorids zieht man das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Ausbeute ca. 51–85%.

Methode B: 0,44 mol des Amins werden bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren mit 275 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Sodann erwärmt man die Mischung

TABELLE 5  
Analytische Daten der Aminophosphine  $\mathbf{R}_2\mathbf{PNHR}'\ 1,2$

Verbindung	Methode	Summenformel (Molmasse)	Ausbeute [%]	Elementaranalysen				
				C	H	N	P	
1a	A	$\mathbf{C}_7\mathbf{H}_{14}\mathbf{NP}$ (147,2)	76	ber. gef.	57,12 57,11	12,33 12,09	9,52 9,44	21,04 20,82
1b	A	$\mathbf{C}_9\mathbf{H}_{22}\mathbf{NP}$ (175,3)	80	ber. gef.	61,68 61,44	12,65 12,54	7,99 7,87	17,67 17,52
1c	A	$\mathbf{C}_{12}\mathbf{H}_{26}\mathbf{NP}$ (215,3)	73	ber. gef.	66,94 67,02	12,17 12,13	6,51 6,44	14,38 14,18
1d	A	$\mathbf{C}_{10}\mathbf{H}_{24}\mathbf{NP}$ (189,3)	74	ber. gef.	63,46 63,41	12,78 12,66	7,40 7,36	16,36 16,34
2b	A	$\mathbf{C}_{10}\mathbf{H}_{24}\mathbf{NP}$ (189,3)	77	ber. gef.	63,45 63,22	12,78 12,53	7,40 7,12	16,36 16,16
2c	A	$\mathbf{C}_{11}\mathbf{H}_{26}\mathbf{NP}$ (203,3)	71	ber. gef.	64,98 64,94	12,89 12,68	6,89 6,88	15,25 15,08
2d	B	$\mathbf{C}_{11}\mathbf{H}_{26}\mathbf{NP}$ (243,4)	66	ber. gef.	68,09 67,90	12,42 12,50	5,75 5,38	12,73 12,48
2f, g	B	$\mathbf{C}_{16}\mathbf{H}_{32}\mathbf{NP}$ (265,4)	70–76	ber. gef.	72,42 72,12	10,64 10,77	5,28 5,01	11,67 11,43
2h	B	$\mathbf{C}_{18}\mathbf{H}_{34}\mathbf{NP}$ (295,5)	73	ber. gef.	72,93 72,76	11,56 11,62	4,73 4,65	10,45 10,33

TABELLE 6  
Analytische Daten der P,P-Dialkylthiophosphinsäure-N-organylamide  $\mathbf{R}_2\mathbf{P}(\mathbf{S})\mathbf{NHR}'\ 3,4,5$

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Ausbeute [%]	Elementaranalysen					
			C	H	N	P	S	
3b	$\mathbf{C}_6\mathbf{H}_{14}\mathbf{NPS}$ (151,2)	65	ber. gef.	39,72 39,49	9,33 9,42	9,26 9,27	20,48 20,29	21,20 20,98
3c	$\mathbf{C}_8\mathbf{H}_{18}\mathbf{NPS}$ (191,3)	73	ber. gef.	50,24 49,98	9,49 9,49	7,32 7,30	16,19 16,09	16,76 16,71
3d	$\mathbf{C}_6\mathbf{H}_{16}\mathbf{NPS}$ (165,2)	65	ber. gef.	42,61 42,56	9,76 9,81	8,48 8,19	18,75 18,44	19,40 19,40
4b	$\mathbf{C}_9\mathbf{H}_{22}\mathbf{NPS}$ (207,3)	91	ber. gef.	52,14 52,13	10,69 10,81	6,76 6,68	14,94 14,55	15,46 15,43
4c	$\mathbf{C}_{12}\mathbf{H}_{26}\mathbf{NPS}$ (247,4)	60	ber. gef.	58,26 58,05	10,59 10,39	5,66 5,60	12,52 12,44	12,96 12,87
4d	$\mathbf{C}_{10}\mathbf{H}_{24}\mathbf{NPS}$ (221,3)	95	ber. gef.	54,26 54,53	10,93 10,84	6,33 6,59	13,99 14,08	14,48 14,28
5b	$\mathbf{C}_{10}\mathbf{H}_{24}\mathbf{NPS}$ (221,3)	79	ber. gef.	54,26 54,47	10,93 10,94	6,33 6,34	13,99 13,81	14,48 14,23
5c	$\mathbf{C}_{11}\mathbf{H}_{26}\mathbf{NPS}$ (235,4)	84	ber. gef.	56,13 56,22	11,13 10,95	5,95 5,93	13,17 12,99	13,63 13,55
5d	$\mathbf{C}_{14}\mathbf{H}_{32}\mathbf{NPS}$ (275,4)	91	ber. gef.	61,05 60,99	10,98 11,12	5,08 5,04	11,25 11,19	11,64 11,47
5f, g	$\mathbf{C}_{16}\mathbf{H}_{32}\mathbf{NPS}$ (297,4)	28–44	ber. gef.	64,61 64,55	9,49 9,37	4,71 4,72	10,41 10,28	10,78 10,78
5h	$\mathbf{C}_{18}\mathbf{H}_{34}\mathbf{NPS}$ (327,5)	88	ber. gef.	65,81 65,88	10,43 10,67	4,26 4,15	9,43 9,27	9,76 9,67

während 1 h zum Rückfluß. Anschließend versetzt man tropfenweise mit 0,44 mol Di-tert.-butylchlorphosphin in 200 ml Toluol und erwärmt nochmals während 1 h zum Rückfluß. Nach Abfiltrieren des LiCl entfernt man das Lösungsmittel und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Ausbeute ca. 55–90%.

**DARSTELLUNG der P,P-DIALKYLTHIOPHOSPHINSÄURE-N-ORGANYLAMIDE 3, 4, 5.** P,P-Dimethylthiophosphinsäure-N-alkylamide **3**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von Dimethylthiophosphorylbromid ( $\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$  in Toluol tropft man bei 0°C die doppelte molare Menge des Amins, gelöst in Toluol, zu. Man beläßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren während 1 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Ligroin (60–80°C) bzw. Essigester (**3d**) um. Ausbeute ca. 60–70%.

P,P-Di-isopropylthiophosphinsäure-N-alkylamide **4** und P,P-Di-*t*-butylthiophosphinsäure-N-alkylamide **5**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Lösungen von **1** bzw. **2** in Toluol werden unter kräftigem Rühren mit einer äquimolaren Menge Schwefel versetzt und während 2 h zum Rückfluß erwärmt. Man filtriert, falls erforderlich, und beläßt das Filtrat während 10–12 h bei –25°C. Die hierbei abgeschiedenen Kristalle werden anschließend aus Ligroin (60–80°C) umkristallisiert. Ausbeute ca. 70–95%; analytische Daten vgl. Tabellen 5 und 6.

## LITERATUR

1. M. Fuchs, W. Kuchen und W. Peters, *Chem. Ber.* **119**, 1569 (1986).
2. M. Fuchs, W. Kuchen und W. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **545**, 75 (1987).
3. M. Fuchs, W. Kuchen, H.-H Schmidke und T. Schönher, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 159 (1986).
4. W. Kuchen, D. Langsch und W. Peters, *Phosphorus and Sulfur* **30**, 717 (1987).
- 5a. D. Langsch, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1986.
- b. D. Langsch, Dissertation, Universität Düsseldorf 1989.
6. W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius und W. Kuchen, *Angew. Chem.* **97**, 217 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 231 (1985).
7. V. L. Foss, T. E. Chernykh, I. N. Staroverova, Yu. A. Veits und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **53**, 2184 (1983).
8. N. L. Smith und H. H. Sisler, *J. Org. Chem.* **26**, 5145 (1961).
9. H. Schrem und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 135 (1978).
10. K. Urata, T. Yogo, K. Itoh und Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2709 (1974).
11. W. Peters und G. Hägele, *Phosphorus and Sulfur* **4**, 149 (1978).
12. W. Peters und G. Hägele, *Z. Naturforsch.* **38b**, 96 (1983).
13. M. B Hursthouse, E. H. Ibrahim, H. G. Parkes, L. S. Shaw, R. A. Shaw und D. A. Watkins, *Phosphorus and Sulfur* **28**, 261 (1986).
14. H. G. Parkes, R. A. Shaw und D. A. Watkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2479 (1987).