

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>

### PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIG-ANDEN 22<sup>1</sup>. $\alpha$ -PHOSPHORSUBSTITUIERTE N-METHYL-CARBONSÄURE(THIO)AMIDE

Udo Kunze<sup>a</sup>; Volker Kruppa<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen 1

**To cite this Article** Kunze, Udo and Kruppa, Volker(1987) 'PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIG-ANDEN 22<sup>1</sup>.  $\alpha$ -PHOSPHORSUBSTITUIERTE N-METHYL-CARBONSÄURE(THIO)AMIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 31: 1, 33 — 41

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648708079339

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708079339>

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.

# PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIG- ANDEN 22<sup>1</sup>. $\alpha$ -PHOSPHORSUBSTITUIERTE N-METHYL-CARBONSÄURE(THIO)AMIDE

UDO KUNZE und VOLKER KRUPPA

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle  
18, D-7400 Tübingen 1*

(Received July 18, 1986)

Als erster Vertreter der  $\alpha$ -phosphinsubstituierten Thioacylamide wurde N-Methyl-2-(diphenylphosphino)-2-phenylthioacetamid (**1b**) durch nucleophile Addition des Carbanions von Benzyl-diphenylphosphin an Methylisothiocyanat dargestellt. **1b** läßt sich zum Phosphinsulfid **3b** schwefeln. Die entsprechenden P=O-Derivate **2b-d** werden analog **1b** aus den Phosphinoxiden  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**b**),  $\text{CH}_2\text{CN}$  (**c**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**d**))) synthetisiert. Phosphorsubstituierte (Thio)-acetamide erhielten wir durch Metathese von Lithium-diphenylphosphid bzw. Methyl-diphenylphosphinit mit N-Methyl-chlor(thio)acetamid:  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHMe}$  (**4a**),  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{X})\text{NHMe}$  ( $\text{X} = \text{O}$ : **5a**,  $\text{X} = \text{S}$ : **2a**). Das Phosphinothioacetamid  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHMe}$  (**1a**) ist auf diesem Wege nicht zugänglich.

As the first example of the  $\alpha$ -phosphine-substituted thioacylamides, N-methyl 2-(diphenylphosphino)-2-phenylthioacetamide (**1b**) was synthesized by nucleophilic addition of the carbanion of benzyl-diphenylphosphine to methylisothiocyanate. The phosphine sulfide **3b** is obtained by sulfuration of **1b**. The corresponding P=O derivatives **2b-d** were prepared in analogy to **1b** from the phosphine oxides  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**b**),  $\text{CH}_2\text{CN}$  (**c**),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (**d**))). Phosphorus-substituted (thio)-acetamides were obtained by metathesis of lithium diphenylphosphide or methyl diphenylphosphinit with N-methyl chloro(thio)acetamide:  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHMe}$  (**4a**),  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{X})\text{NHMe}$  ( $\text{X} = \text{O}$ : **5a**,  $\text{X} = \text{S}$ : **2a**). The phosphinothioacetamide  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHMe}$  (**1a**) is not accessible by this route.

## EINLEITUNG

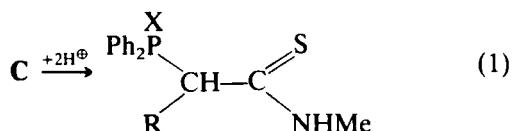
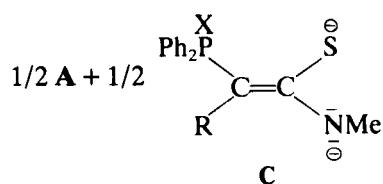
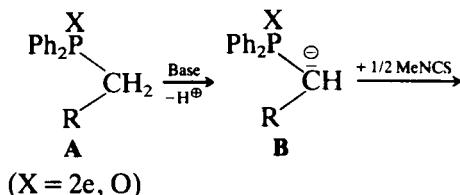
Die auf Issleib zurückgehenden Phosphinothioformamide<sup>2</sup> haben sich im letzten Jahrzehnt als äußerst vielseitige Komplexliganden erwiesen.<sup>3</sup> Unter Einschluß der P-Oxide und P-Sulfide sind zwar auch fünfgliedrige Chelatringe möglich, jedoch nicht mit direkt koordiniertem Phosphor.<sup>4</sup> Wir suchten deshalb nach Methoden, um Homologe der Phosphino(thio)formamide,<sup>5</sup> d.h.  $\alpha$ -phosphorsubstituierte Carbonsäure(thio)amide, darzustellen.

Als einzige Vertreter dieser funktionellen Liganden, die als Derivate von Phosphinocarbonsäuren,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ ,<sup>6</sup> aufzufassen sind, wurden bisher primäre Acylamide<sup>7</sup> beschrieben. Schon länger bekannt sind die entsprechenden Phosphonylderivate, die durch nucleophile Addition von Iso(thio)cyanaten an  $\alpha$ -substituierte Phosphonat-Carbanionen gewonnen wurden.<sup>8-10</sup> Der elektronenziehende Phosphonylrest stabilisiert das Carbanion und erhöht die Nucleophilie des  $\alpha$ -C-Atoms, so daß auch schwächere Elektrophile leicht addiert werden. Bei Phosphinoxiden und tertiären Phosphinen ist dieser stabilisierende und aktivierende Effekt wesentlich geringer, so daß hier auch die nachträgliche

Einführung der Phosphorgruppe in das entsprechend vorsubstituierte (Thio)amid in Betracht gezogen werden muß.

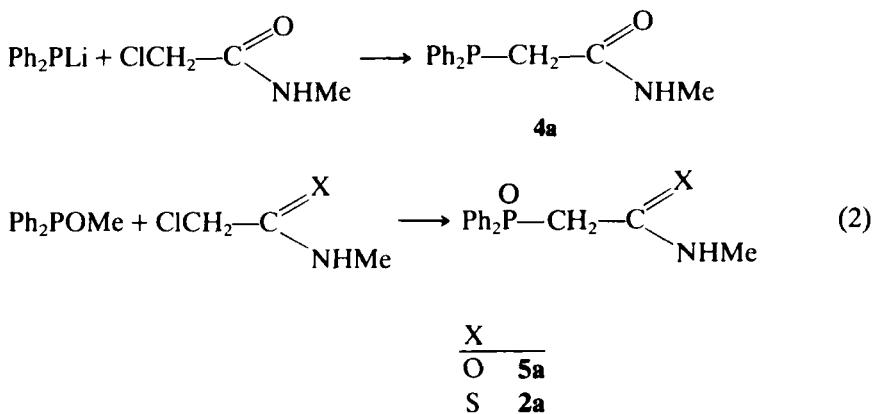
## ERGEBNISSE

Wir berichten hier über die Darstellung und Molekülspektren der ersten Derivate von 2-(Diphenylphosphino)(thio)acylamiden.<sup>11</sup> Zur Deprotonierung der tertiären Phosphine mit acider  $\alpha$ -C-H-Funktion werden hauptsächlich Alkalihydride<sup>8,9</sup> und Organolithiumverbindungen<sup>9,10</sup> verwendet. Wir haben nach (1) die Deprotonierung der Phosphinoxide mit n-Butyllithium oder Natriumhydrid vorgenommen. Zur Erzeugung der Phosphinomethanide war ein 1:1-Gemisch aus n-Butyllithium und N,N,N,N-Tetramethylylethylendiamin (TMEDA) erforderlich. Wie schon von den entsprechenden Umsetzungen mit Phosphonat-Carbanionen bekannt ist,<sup>8,10</sup> disproportioniert das Monoanion **B** zum Dianion **C** und dem Ausgangsprodukt **A**, so daß maximal 50% des eingesetzten Phosphinoxids mit Isothiocyanat umgesetzt werden können. Im Falle der ungeschützten Phosphinderivate mit dreibindigem Phosphor wird die Ausbeute durch unvollständige Umsetzung bzw. Nebenreaktionen noch weiter verringert. Der Stammkörper, das Phosphinothioacetamid  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHMe}$  (**1a**), ist auf diesem Wege nicht



X	R	Base
2e	Ph	<b>1b</b> n-BuLi/TMEDA
O	Ph	<b>2b</b> n-BuLi
O	CN	<b>2c</b> NaH
O	Me	<b>2d</b> n-BuLi
S	Ph	<b>3b</b> —

zugänglich. Dagegen gelang es, das  $\alpha$ -phenylsubstituierte Thioacetamid **1b** als erstes Beispiel dieser Verbindungsklasse zu isolieren.<sup>11</sup> **1b** lässt sich aus Methanol als weißer Feststoff ausfällen, der in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut löslich ist. Die feste Verbindung ist an der Luft stabil, in Lösung erfolgt verhältnismäßig rasche Oxidation. Die Reaktion mit Diphenylphosphino-acetonitril nimmt zwar einen analogen Verlauf, jedoch konnte das entsprechende  $\alpha$ -Cyanothioamid **1c** nicht in reiner Form isoliert werden. Dagegen gelang die Darstellung der Phosphinoxide **2b-d** problemlos. Das Phosphinsulfid **3b** ist durch Schwefelung von **1b** erhältlich.<sup>12</sup> Wegen der begrenzten Anwendbarkeit der nucleophilen Addition versuchten wir, die "Homologisierung" durch nachträgliche Einführung der Phosphorgruppe in das Thioacylgerüst zu erreichen. N-Methyl-chloracetamid wurde durch Aminolyse von Ethyl-2-chloracetat<sup>13</sup> gewonnen und nach (2) mit  $\text{Ph}_2\text{PLi}$ <sup>12</sup> bzw.  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ <sup>14</sup> umgesetzt. Wir erhielten die Phosphino- bzw. Phosphorylacetamide **4a** und **5a**. Bei der analogen Umsetzung des Chlorthioacetamids  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHMe}$ <sup>15</sup> mit  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  entsteht das  $\alpha$ -Phosphorylthioacetamid **2a**, während die Darstellung der Phosphinoverbindung  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHMe}$  (**1a**) auch auf diesem Wege nicht gelang.



In den IR-Spektren der (Thio)amide (Tabelle I) lassen sich die entsprechenden Gruppenfrequenzen eindeutig zuordnen.<sup>16,17</sup> Wegen der starken Schwingungskopplung wurden die charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungen im mittleren IR-Bereich nach einem früheren Vorschlag<sup>18</sup> als  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3(\text{NCX})$  bezeichnet. Diese Banden entsprechen den üblichen Bezeichnungen Amid I-III (X = O) bzw. Thioamid B-D (X = S), wobei die weniger charakteristische Thioamid D-Bande nicht aufgeführt wurde.

Die Kernresonanzspektren entsprechen dem erwarteten Aufspaltungsmuster (Tabelle II).

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man das  $\alpha$ -Methinsignal im Bereich 3.3–5.5 ppm als Dublett mit unterschiedlicher  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung. Das N-Methyl-Dublett ( $^3J_{\text{HH}} \sim 5$  Hz) der Thioamide erscheint im Bereich 3.04–3.16 ppm. Eine Fernkopplung mit Phosphor ist nur bei **2d** nachweisbar ( $^5J_{\text{PH}} = 0.7$  Hz). Bei den Amiden **4a** und **5a** erscheint das Methylsignal hochfeldverschoben.<sup>19</sup> Im Phosphinderivat **4a** sind die  $^3J_{\text{HH}}$ - und  $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplungen erst bei tiefen Temperaturen aufgelöst.

TABELLE I  
IR-Daten der Thioamide **1b**, **2a-d**, **3b** und der Amide **4a**, **5a** (fest, KBr, in Klammern: Lsg. CDCl<sub>3</sub>, ν[cm<sup>-1</sup>])

	<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c<sup>a</sup></b>	<b>2d</b>	<b>3b<sup>b</sup></b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>
ν(NH)	3220 m, b (3400, 3320 w, b)	3199 m (3274 w, b)	3270 m	3210 m, b	3196 m (3280 w)	3170 m (3200 m, b)	3333 m, 3304 s (3452 w, b)	3293, 3264 m, b (3320 m, b)
ν <sub>1</sub> (NCX) <sup>c</sup>	1536 vs (1520 s)	1561 s (1557 m)	1540 m	1555 s	1565 m (1555 m)	1560 s (1555 m)	1631 vs (1662 vs)	1663 vs (1668 vs)
ν <sub>2</sub> (NCX) <sup>d</sup>	1377 s	1366 s	1370 m	1380 s	1386 m (1375 vs)	1375 vs (1366 m)	1531 s (1521 m)	1559, 1547 m, b (1547 s, b)
ν <sub>3</sub> (NCX) <sup>e</sup>							1521 m (1308 m)	1307 m, b (1286 s)
ν(P=O)		1176 vs (1183 m)		1165 vs	1185 s	1163 vs (1170 vs)	1274 w (1178 vs)	1286 s (1183 vs)

<sup>a</sup> ν(C≡N) 2245 w.<sup>b</sup> ν(P=S) 620 m.<sup>c</sup> X = O: Amid I<sup>16</sup>, X = S: Thioamid B<sup>17</sup>.<sup>d</sup> X = O: Amid II, X = S: Thioamid C.<sup>e</sup> X = O: Amid III.

TABELLE II

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der phosphorsubstituierten Thioacylamide **1b**, **2a-d**, **3b** und Acylamide **4a**, **5a** ( $\delta$ [ppm];  $|J|$  [Hz];  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Lsg.  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS-Standard;  $^{31}\text{P}$ -NMR: Lsg. THF, ext. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Standard)

	<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>2b<sup>a</sup></b>	<b>2c<sup>a</sup></b>	<b>2d</b>	<b>3b</b>	<b>4a<sup>b</sup></b>	<b>5a</b>
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>								
$\delta(\text{NHCH}_3)^c$	7.9	9.6	10.2	9.4	9.4	10.5	6.4	d
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ (m)	7.7–6.9	8.0–7.3	8.1–7.0	8.1–7.4	8.0–7.4	8.3–7.0	7.8–7.3	7.9–7.3
$\delta(\text{P}-\text{CHR})$ (d)	4.9	3.9	5.1	4.9	4.0 <sup>e</sup>	5.5	3.3	3.3
( $^2J_{\text{PH}}$ )	(5.8)	(11.9)	(5.6)	(15.5)	(3.8)	(8.9)	(2.9)	(12.4)
$\delta(\text{NHCH}_3)$ (d)	3.0	3.1	3.2	3.0	3.1 <sup>f</sup>	3.1	2.7 <sup>g</sup>	2.8
( $^3J_{\text{HH}}$ )	(4.7)	(4.7)	(4.8)	(4.8)	(4.8)	(4.7)	(—)	(4.8)
<b><math>^{13}\text{C}\{\text{H}\}</math>-NMR</b>								
$\delta(\text{C}=\text{X})$ (d)	209.9	193.9		201.8	d	169.3 <sup>g</sup>	165.3	
( $^2J_{\text{PC}}$ )	(12.6)	(7.3)		(4.8)	d	(—)	(4.0)	
(X = O, S)								
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ (m)	135.9– 127.4	133.6– 128.6		133.6– 127.8	133.0– 127.9	134.6– 128.6	134.4– 128.5	
$\delta(\text{P}-\text{CHR})$ (d)	63.3	46.7		49.3 <sup>h</sup>	60.4	36.4	38.4	
( $^1J_{\text{PC}}$ )	(14.9)	(56.4)		(57.1)	(38.3)	(10.9)	(60.6)	
$\delta(\text{NHCH}_3)$ (s)	33.2	33.5		33.5	33.4	26.5	26.4	
<b><math>^{31}\text{P}\{\text{H}\}</math>-NMR</b>								
$\delta(\text{P})$ (s)	-1.7 <sup>i</sup>	27.8	31.4	27.7	32.5	45.0	-16.4	25.6

<sup>a</sup> Wegen zu geringer Löslichkeit konnten keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren registriert werden.

<sup>b</sup>  $^1\text{H-NMR}$  ( $t = -40^\circ\text{C}$ ): 6.2 b,  $\delta(\text{NHCH}_3)$ ; 7.6–7.2 m,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ ; 3.03 s (keine Kopplung beob.),  $\delta(\text{P}-\text{CH}_2)$ ; 2.67 dd ( $^3J_{\text{HH}}$  4.6,  $^5J_{\text{PH}}$  0.8),  $\delta(\text{NHCH}_3)$ .

<sup>c</sup> Breites Signal.

<sup>d</sup> Nicht beobachtet.

<sup>e</sup> dq ( $^2J_{\text{HH}}$  7.5); 1.49 dd ( $^3J_{\text{PH}}$  15.6),  $\delta(\text{P}-\text{CHCH}_3)$ .

<sup>f</sup> dd ( $^3J_{\text{PH}}$  0.7).

<sup>g</sup> Keine Kopplung beobachtet.

<sup>h</sup> 15.7 d ( $^2J_{\text{PC}}$  2.6),  $\delta(\text{P}-\text{CHCH}_3)$ .

<sup>i</sup>  $t = -30^\circ\text{C}$ .

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Thioacylamide beobachtet man das Signal des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atoms im 200 ppm-Bereich. Da keine direkte Phosphorkopplung vorliegt, ist die Dublettaufspaltung gering. Im Falle des Amids **4a** geht sie auf Null zurück. Diese Verbindung zeichnet sich auch durch die kleinste direkte PC-Kopplung des Methinsignals in dieser Reihe aus. Das N-Methylsignal erscheint in allen Fällen als Singulett; eine Phosphor-Fernkopplung ist nicht nachweisbar.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Darstellung der Ausgangsprodukte:

Diphenylphosphin durch Spaltung von Triphenylphosphin mit Lithium und

nachfolgender Hydrolyse,<sup>20</sup> Lithium-diphenylphosphid in situ aus Diphenylphosphin und n-Butyllithium,<sup>11</sup> Benzyl-diphenylphosphin aus Lithium-diphenylphosphid und Benzylchlorid,<sup>21</sup> Diphenylphosphinoacetonitril aus Trimethylsilyl-diphenylphosphin und Chloracetonitril,<sup>22</sup> Diphenylphosphorylacetonitril aus Diphenylphosphinoacetonitril und Wasserstoffperoxid,<sup>23</sup> Benzyl-diphenylphosphinoxid aus Diphenylphosphinigsäure-methylester und Benzylbromid,<sup>24</sup> Diphenylphosphinigsäure-methylester aus Chlordiphenylphosphin und Methanol,<sup>24</sup> N-Methyl-chloracetamid aus 2-Chloressigsäureethylester und wässriger Methylamin-Lösung,<sup>13</sup> Ethyl-diphenylphosphinoxid aus Triphenylphosphin, Ethyliodid und Natronlauge.<sup>25</sup>

#### Meßgeräte:

IR. IR-Spektralphotometer Perkin-Elmer 598 mit Datenstation 3600.

NMR. WP- und WF-80-Multikern-Spektrometer von Bruker.

MS. Massenspektrometer MAT 117 A (Elektronenenergie 70 eV, Quellen-temperatur 200°C, Direkteinlaß).

Synthese von **1b**, **2b**, **2c** und **2d** durch nucleophile Carbanion-Addition an Methylisothiocyanat (MeNCS).

#### *N-Methyl-2-(diphenylphosphino)-2-phenylthioacetamid (1b)*

12.3 ml einer 1.55-molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan ( $\Delta$  19 mmol n-BuLi), 50 ml Toluol und 2.85 ml (19 mmol) Tetramethylethylenediamin (TMEDA) werden zusammengegeben und zu einer Lösung von 5.28 g (19 mmol) Benzyl-diphenylphosphin in 50 ml Toluol getropft. Die entstandene rotbraune Lösung versetzt man tropfenweise mit 1.39 g (19 mmol) MeNCS in 50 ml Toluol, wobei sich unter Erwärmen ein gelblicher Niederschlag bildet. Nach 1 h Rühren wird mit 25 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird in Methanol aufgenommen und das ausgefallene **1b** filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb.: 3.26 g, 49%. Schmp.: 156–158°C.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NPS (349.44). MS.: 349. Ber.: C, 72.28, H, 5.77, N, 4.01, S, 9.18. Gef.: C, 72.4, H, 5.5, N, 3.9, S, 9.4.

#### *N-Methyl-2-(diphenylphosphoryl)-2-phenylthioacetamid (2b)*

Zur Suspension von 3.51 g (12 mmol) Benzyl-diphenylphosphinoxid in 25 ml Diethylether werden bei –80°C 8 ml einer 1.55-molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan ( $\Delta$  12 mmol n-BuLi) getropft. Die entstandene tiefgelbe Suspension wird noch 1/2 h gerührt und danach bei –80°C mit einer Lösung von 1.09 g (15 mmol) MeNCS in 20 ml Diethylether versetzt. Man lässt langsam auf Raumtemp. erwärmen und 12 h stehen. Danach wird mit 30 ml Wasser hydrolysiert, die hochviskose farblose Suspension über eine Saugnutsche filtriert und der Filterkuchen mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Das Thioamid **2b** wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb.: 1.50 g, 33%. Schmp.: 264–266°C (u. Zers.). C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NOPS (365.43). MS.: 365. Ber.: C, 68.97; H, 5.52; N, 3.83; S, 8.77. Gef.: C, 68.4; H, 4.9; N, 3.7; S, 9.2.

**N-Methyl-2-cyano-2-(diphenylphosphoryl)thioacetamid (2c)**

Zu einer Suspension von 0.55 g (23 mmol) Natriumhydrid in 20 ml THF wird eine Lösung von 5.55 g (23 mmol) Diphenylphosphorylacetonitril in 120 ml THF getropft und danach mit 1.68 g (25 mmol) MeNCS in 25 ml THF versetzt. Nach 1 h Rühren wird die hellgelbe Lösung bei Raumtemp. eingedampft, der Rückstand in 20 ml Wasser aufgelöst, die orangefarbene Lösung auf Eis gegeben und mit 2 N HCl langsam auf pH 2 angesäuert. Das ausfallende **2c** wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 2.20 g, 30%. Schmp.: 141–143°C.  $C_{16}H_{15}N_2OPS$  (341.35). MS.: 314. Ber.: C, 61.13; H, 4.81; N, 8.91; S, 10.19. Gef.: C, 61.2; H, 4.8; N, 8.8; S, 10.4.

**N-Methyl-2-(diphenylphosphoryl)thiopropionamid (2d)**

Bei –80°C werden zur Suspension von 18.0 g (78 mmol) Ethyl-diphenylphosphinoxid in 50 ml THF 50 ml einer 1.55-molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan ( $\Delta$  78 mmol n-BuLi) getropft. Anschließend gibt man dazu bei –80°C tropfenweise eine Lösung von 6.6 g (90 mmol) MeNCS in 50 ml THF. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird 1 h gerührt und zur entstandenen gelben Suspension 80 ml 1 N HCl getropft. Das Lösungsmittel wird i.V. entfernt und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Ausb.: 10.0 g, 42%. Schmp.: 224–226°C (u. Zers.).  $C_{16}H_{18}NOPS$  (303.36). MS.: 303. Ber.: C, 63.35; H, 5.98; N, 4.62; S, 10.57. Gef.: C, 63.6; H, 6.1; N, 4.6; S, 10.8.

**Synthese von 3b durch Schwefelung von 1b.****N-Methyl-2-(diphenylthiophosphoryl)-2-phenylthioacetamid (3b)**

1.03 g (3 mmol) **1b** und 0.10 g (3 mmol) Schwefel werden 4 d in 20 ml Toluol gerührt. **3b** wird filtriert und mit Toluol gewaschen. Ausb.: 0.73 g, 63%. Schmp.: 214–216°C.  $C_{21}H_{20}NPS_2$  (381.50). MS.: 381. Ber.: C, 66.12; H, 5.28; N, 3.67; S, 16.81. Gef.: C, 66.2; H, 5.4; N, 3.7; S, 16.7.

**Synthese von N-Methyl-2-chlorthioacetamid durch Schwefelung von  $CICH_2C(O)NHMe$ .**

3.31 g (31 mmol) N-Methyl-chloracetamid und 1.63 g (3.7 mmol)  $P_4S_{10}$  werden in Toluol 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Dekantieren von den angefallenen harzigen Produkten wird die tiefbraune Lösung bei Raumtemp. i.V. eingedampft und der Rückstand bei 50°C Badtemp. sublimiert ( $\sim$ 0.1 mbar). Ausb.: 1.85 g, 49%. Schmp.: 38°C.  $C_3H_6ClNS$  (123.06) MS.: 123. Ber.: C, 29.28; H, 4.91; N, 11.38; S, 26.05; Cl, 28.81. Gef.: C, 29.15; H, 5.18; N, 11.30; S, 25.78; Cl, 28.67. IR (fest KBr,  $\nu$ [cm $^{-1}$ ]): 3260 m, b,  $\nu$ (NH); 1550 vs,  $\nu_1$ (NCS); 1360 s,  $\nu_2$ (NCS). IR (Lsg.  $CDCl_3$ ,  $\nu$ [cm $^{-1}$ ]): 3370 s,  $\nu$ (NH); 1550 vs,  $\nu_1$ (NCS); 1365 vs,  $\nu_2$ (NCS).  $^1H$ -NMR (Lsg.  $CDCl_3$ , int. TMS-Standard,  $\delta$ [ppm]): 8.4 b,  $\delta$ (—NHCH<sub>3</sub>); 4.58 s,  $\delta$ (ClCH<sub>2</sub>); 3.23 d,  $^3J_{HH}$  5.0 Hz,  $\delta$ (—NHCH<sub>3</sub>).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Lsg.  $CDCl_3$ , int. TMS-Standard,  $\delta$ [ppm]): 193.9 s,  $\delta$ (C(S)); 49.7 s,  $\delta$ (ClCH<sub>2</sub>); 32.7 s,  $\delta$ (—NHCH<sub>3</sub>).

**Synthese von 2a, 4a und 5a durch nachträgliche Einführung der Phosphorgruppe in das (Thio)acyl-Gerüst.<sup>26</sup>**

*N-Methyl-2-(diphenylphosphoryl)thioacetamid (2a)*

Die Mischung von 0.78 g (6 mmol) N-Methyl-2-chlorthioacetamid und 1.2 ml (6 mmol) Diphenylphosphinigsäure-methylester wird 2 h auf 50°C erhitzt. Anschließend wird der harzige Rückstand mit Methanol gewaschen, wobei **2a** als farbloser Feststoff ausfällt. Ausb.: 0.16 g, 10%. Schmp.: 179–181°C (u. Zers.). C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NOPS (289.35). MS.: 289. Ber.: C, 62.27; H, 5.57; N, 4.84; S, 11.08. Gef.: C, 62.1; H, 5.8; N, 4.8; S, 11.3.

*N-Methyl-2-(diphenylphosphino)acetamid (4a)*

Zur Lösung von 5.5 ml (33 mmol) Diphenylphosphin in 50 ml THF werden 21.3 ml einer 1.55-molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan ( $\Delta$  33 mmol n-BuLi) getropft. Die entstandene rote Lösung gibt man tropfenweise zu 3.55 g (33 mmol) N-Methyl-chloracetamid in 50 ml THF. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel i.V. wird das zurückbleibende hellgelbe Harz mit Diethylether gewaschen und getrocknet. **4a** wird aus Methanol (–20°C) umkristallisiert. Ausb.: 2.04 g, 24%. Schmp.: 119–121°C. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NOP (257.27). MS.: 257. Ber.: C, 70.03; H, 6.27; N, 5.44. Gef.: C, 69.9; H, 6.1; N, 5.3.

*N-Methyl-2-(diphenylphosphoryl)acetamid (5a)*

Das Gemisch von 1.16 g (11 mmol) N-Methyl-chloracetamid und 2.2 ml (11 mmol) Diphenylphosphinigsäure-methylester wird 2 h auf 50°C erhitzt. **5a** wird aus Methylenchlorid/n-Hexan umkristallisiert. Ausb.: 0.14 g, 14%. Schmp.: 169–171°C. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>P (273.27). MS.: 273. Ber.: C, 65.93; H, 5.90; N, 5.13. Gef.: C, 65.8; H, 6.0; N, 5.3.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

## LITERATUR

1. 21. Mitteil.: U. Kunze, H. Jawad und E. Boziaris, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
2. K. Issleib und G. 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. U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.*, **36B**, 1117 (1981).
5. A. Antoniadis, A. Bruns und U. Kunze, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 317 (1983).
6. K. Issleib und G. Thomas, *Chem. Ber.*, **93**, 803 (1959).
7. K. Issleib und G. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **330**, 295 (1964).
8. G. Barnikow und G. Saeling, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 534 (1974).
9. E. Schaumann und F. F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1715.
10. E. Schaumann und S. Fittkau, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2325 (1984).
11. A. Bruns, Dissertation, Univ. Tübingen (1984).
12. U. Kunze, A. Bruns, W. Hiller und J. Mohyla, *Chem. Ber.*, **118**, 277 (1985).
13. E. D. Bergmann und A. Kaluszynner, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 289 (1959).
14. A. Bruns, W. Hiller und U. Kunze, *Z. Naturforsch.*, **39B**, 14 (1984).
15. V. Kruppa, gepl. Dissertation, Univ. Tübingen.
16. H. Günzler und H. Böck, *IR-Spektroskopie, eine Einführung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, 2. Aufl., S. 226.
17. K. A. Jensen und P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 597 (1966).

18. U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456**, 155 (1979).
19. U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.*, **37B**, 560 (1982).
20. D. Wittenberg und H. Gilman, *J. Org. Chem.*, **23**, 1064 (1958).
21. F. G. Mann, I. T. Millar und F. H. C. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2833.
22. O. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, **B30**, 799 (1976); H. Schumann und W. W. du Mont, *Chem. Ber.*, **108**, 2261 (1975).
23. S. D. Darling und S. J. Brandes, *J. Org. Chem.*, **47**, 1413 (1982).
24. A. E. Arbusov und K. V. Nikonorov, *Zhur. Obshch. Khim.* (J. Gen. Chem.), **18**, 2008 (1948); *C.A.*, **43**, 3801 (1949).
25. L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, *Chem. Ber.*, **91**, 64 (1957).
26. O. Dahl und L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.*, **B31**, 427 (1977).