

Zur Reaktion von Chlornitrobenzolen mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin: Kristallstrukturanalyse der Reaktionsprodukte 2-Chlor-4-(diphenylphosphoryl)anilin und Diphenylphosphinsäure-4-chloranilid

Dieter Fenske, Heinz Teichert und Hermann J. Becher*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster/W., Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 6. Juni 1975

Bei der Umsetzung von 2-, 3- und 4-Chlornitrobenzol mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (1) konnte keines der erwarteten Produkte einer Substitutionsreaktion von Cl durch die $P(C_6H_5)_2$ -Gruppe erhalten werden. Als einzige kristallisierbare Folgeprodukte komplizierter Reaktionsabläufe wurden 2-Chlor-4-(diphenylphosphoryl)anilin (5) und Diphenylphosphinsäure-3- bzw. 4-chloranilid (7, 6) isoliert. Von 5 und 6 wurde die Kristallstruktur ermittelt. Unsubstituiertes Nitrobenzol ergibt mit 1 Diphenylphosphinsäureanilid.

The Reaction of Chloronitrobenzenes with Diphenyl(trimethylsilyl)phosphine:

Crystal Structure Determination of the Resulting Compounds 2-Chloro-4-(diphenylphosphoryl)aniline and Diphenylphosphinic 4-Chloroanilide

The reaction of 2-, 3-, and 4-chloronitrobenzene with diphenyl(trimethylsilyl)phosphine (1) did not yield the expected products of a substitution of Cl by $P(C_6H_5)_2$. In crystalline form only 2-chloro-4-(diphenylphosphoryl)aniline (5) and diphenylphosphinic 3- or 4-chloroanilide (7, 6) could be isolated as products of a complicated reaction. The structures of 5 and 6 have been determined by X-ray diffraction. With unsubstituted nitrobenzene 1 yields diphenylphosphinic anilide.

Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (1) ermöglicht die Substitution von Chlor in Carbon säurechloriden und einigen anderen Verbindungen mit reaktiven CCl-Bindungen durch die Diphenylphosphingruppe¹⁻³⁾. Dagegen reagiert 1 nicht mit 1,2-Dichloräthylen²⁾. Im Anschluß an diese Beobachtungen stellten wir uns die Frage, ob durch Einführung einer Nitrogruppe die CCl-Bindung in aromatischen Verbindungen für eine Reaktion mit 1 genügend aktiviert ist und führten dazu Versuche mit 2-, 3- und 4-Chlornitrobenzol (2, 3, 4) durch.

In siedendem Dioxan reagierten die Chlornitrobenzole mit 1, doch bildete sich dabei nur sehr wenig von dem erwarteten $(CH_3)_3SiCl$. Es wurde ein nicht kristallisierendes und nicht ohne Zersetzung destillierbares Reaktionsgemisch erhalten, das durch Säulen chromatographie an Kieselgel aufgearbeitet wurde. Die gewonnenen kristallinen Produkte

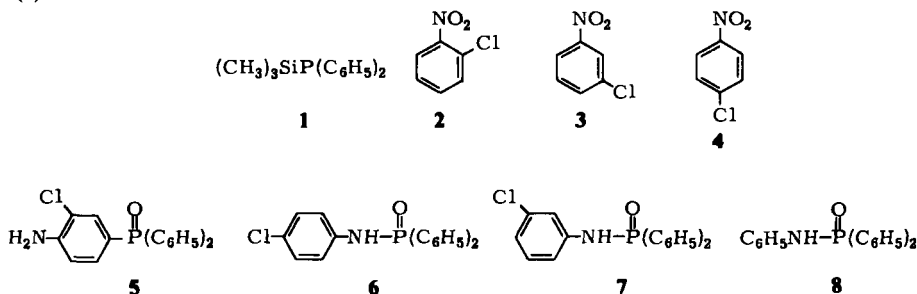
¹⁾ H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. 49, 149 (1973).

²⁾ H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

³⁾ D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. 107, 117 (1974).

erwiesen sich auf Grund ihrer Analyse, Massen- und Infrarotspektren als Derivate von Chloranilinen mit jeweils einer $P(O)(C_6H_5)_2$ -Gruppe. Die Substitutionsstelle des Phosphoratoms blieb aber ungewiß. Auch zeigten die IR-Spektren, daß mit **2** offenbar ein anderer Verbindungstyp erhalten wird als mit **3** und **4**. Daher wurden die kristallinen Produkte aus den Ansätzen von **1** mit **2** sowie von **1** mit **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Es stellte sich heraus, daß die Umsetzung von **1** mit **2** das bisher unbekannte 2-Chlor-4-(diphenylphosphoryl)anilin (**5**) ergeben hatte. Bei der Umsetzung von **1** mit **4** war dagegen das bekannte Diphenylphosphinsäure-4-chloranilid (**6**)⁴⁾ entstanden. Im Anschluß hieran war es nunmehr auch möglich, das kristalline Reaktionsprodukt der Umsetzung von **1** mit **3** als das ebenfalls bekannte Diphenylphosphinsäure-3-chloranilid (**7**)⁴⁾ zu charakterisieren.



Aus diesen Reaktionsprodukten geht hervor, daß die CCl-Bindung in Chlornitrobenzolen für eine bevorzugte Spaltung der SiP-Bindung in **1** nicht reaktiv genug ist. Unter den Reaktionsbedingungen (siedendes Dioxan) überwiegt vielmehr die Reduktionswirkung von **1** auf die Nitrogruppe. Ob die Protonen für die Bildung der NH-Bindungen in **5–7** auf die Einwirkung von Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen sind oder aus undefinierten Kondensationsreaktionen stammen, kann nicht entschieden werden.

Unerwartet ist die Bildung von **5**. Man muß hierzu wohl eine nucleophile Substitution in *p*-Stellung zur NO_2 -Gruppe und in *m*-Stellung zum Cl-Atom annehmen. Eine Substitution in *o*-Position zur NO_2 -Gruppe könnte aus sterischen Gründen benachteiligt sein.

Bei der Bildung von **5** ist offensichtlich außer der NO_2 -Gruppe auch das Chloratom für die Substitution der Diphenylphosphorylgruppe im Phenylring erforderlich. Wir konnten nämlich bei der Umsetzung von Nitrobenzol mit **1** als kristallisierbares Reaktionsprodukt nur Diphenylphosphinsäureanilid⁴⁾ (**8**) erhalten. Eine Substitution am Phenylring des Nitrobenzols wurde nicht beobachtet.

Strukturen

5 und **6** kristallisieren monoklin mit den folgenden Zellabmessungen:

$a = 9.872 \pm 0.004 \text{ \AA}$ $b = 12.863 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 13.280 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $\beta = 103.92 \pm 0.01^\circ$	$a = 12.416 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 8.854 \pm 0.004 \text{ \AA}$ $c = 17.294 \pm 0.007 \text{ \AA}$ $\beta = 58.91 \pm 0.01^\circ$
5	6

⁴⁾ V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary, Monatsh. Chem. **93**, 1114 (1962).

Als Dichte beider Verbindungen wurde $d_4^{20} = 1.33 \text{ g/cm}^3$ gefunden. Daraus folgt eine Besetzung der Elementarzellen von **5** und **6** mit je 4 Molekülen. Die Auslöschung der Reflexe mit $1 = 2n + 1$ für alle $h0l$ und $k = 2n + 1$ für alle $0k0$ führt bei beiden Verbindungen eindeutig auf die Raumgruppe $P2_1/c = C^5_{2h}$.

Die Strukturen wurden durch eine Kombination von direkten Methoden und Patterson-Synthesen bestimmt. Nähere Angaben hierzu finden sich im experimentellen Teil. Die Ortsparameter der Atome in der Elementarzelle und die zugehörigen Temperaturfaktoren werden hier aus Platzgründen nicht wiedergegeben. Kopien dieser Tabellen können bei den Autoren angefordert werden.

Eine Projektion der Molekülstruktur von **5** zeigt Abb. 1. Die wichtigsten intramolekularen Bindungsabstände und Valenzwinkel sind in der Tab. aufgeführt. Eine vollständige Liste aller Abstände und Winkel kann ebenfalls bei den Autoren angefordert werden.

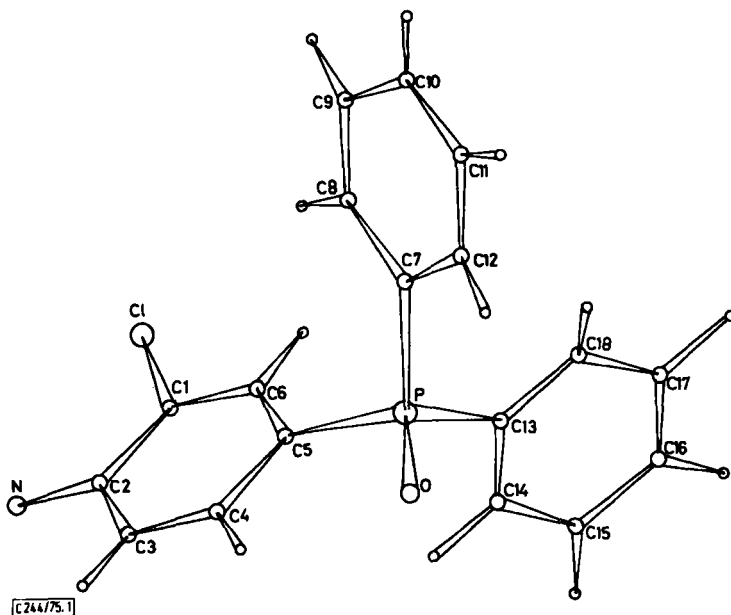


Abb. 1. Projektion von **5**, Blickrichtung entlang der *c*-Achse der Elementarzelle

Die CC-Abstände in den Phenylringen liegen fast alle im Bereich von $1.39 \pm 0.015 \text{ \AA}$. Eine Ausnahme hiervon machen nur vier unerwartet kurze Abstände in einem der beiden nicht substituierten Phenylringe am P-Atom, wo die folgenden Werte gefunden wurden:

$$\begin{array}{ll} \text{C}(7) - \text{C}(8) = 1.362 \pm 0.007 \text{ \AA} & \text{C}(9) - \text{C}(10) = 1.341 \pm 0.009 \text{ \AA} \\ \text{C}(7) - \text{C}(12) = 1.364 \pm 0.007 \text{ \AA} & \text{C}(10) - \text{C}(11) = 1.331 \pm 0.009 \text{ \AA} \end{array}$$

Die Valenzwinkel in den Phenylringen weichen bis zu 4° von dem Idealwert 120° ab.

Abb. 2 zeigt, daß die Moleküle von **5** sich im Gitter über Wasserstoffbrücken zu Doppelketten anordnen. Die H-Atome einer NH_2 -Gruppe verbrücken zu den O-Atomen von zwei P=O-Gruppen. Jedes O-Atom ist Akzeptor für zwei H-Atome aus verschiedenen

NH₂-Gruppen. Diese Verknüpfung führt zu einem selten vorkommenden Typ von Wasserstoffbrücken, in welchem die verbrückten N- und O-Atome einen Vierring bilden. Die gefundenen Abstände N(H)···O liegen mit 3.01 bzw. 2.96 Å im Bereich schwacher Brückenbindungen. In Übereinstimmung hiermit beobachtet man im IR-Spektrum von **5** (KBr-Preßling) NH₂-Valenzschwingungsbanden bei 3395 und 3320 cm⁻¹, die relativ wenig gegenüber den Banden bei 3500 und 3410 cm⁻¹ erniedrigt sind, welche man an einer Lösung von **5** in CHCl₃ mißt.

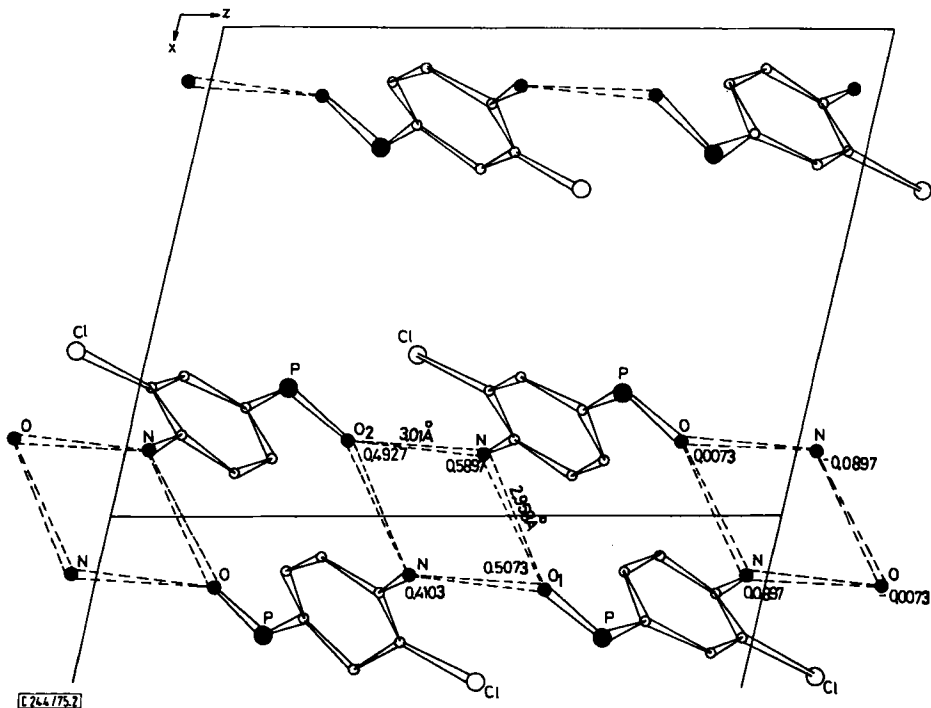


Abb. 2. Struktur der Wasserstoffbrückenbindung in **5**; Blickrichtung entlang der *b*-Achse. (Auf die Wiedergabe der restlichen Phenylringe wurde verzichtet)

Eine weitere Bande im ν NH-Bereich erscheint bei 3210 cm⁻¹. Sie ist einer Oberschwingung von δ NH₂ bei 1620 cm⁻¹ zuzuordnen. Alle diese Schwingungen verschieben sich durch Deuterierung der NH₂-Gruppe in der erwarteten Weise.

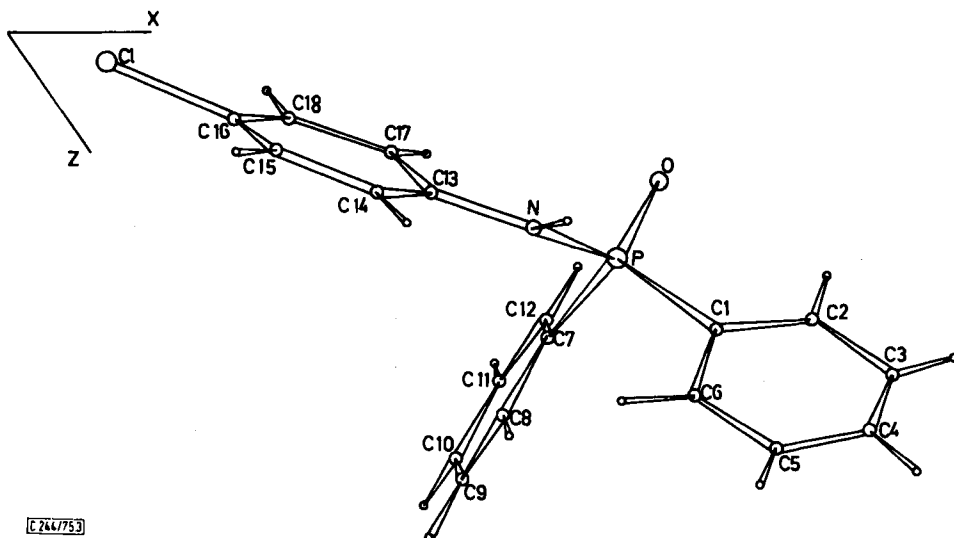
Abb. 3 zeigt eine Projektion der Molekülstruktur von **6**. Die wichtigsten intramolekularen Bindungsabstände und -winkel sind in der Tab. angegeben. Für die Bindungsabstände in den Benzolringen gilt das bei **5** gesagte. Deutlich verkürzt gegenüber dem Bereich 1.39 ± 0.015 Å sind nur die folgenden CC-Abstände:

$$\begin{aligned} \text{C}(3) - \text{C}(4) &= 1.344 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ \text{C}(4) - \text{C}(5) &= 1.338 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ \text{C}(10) - \text{C}(11) &= 1.355 \pm 0.004 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Valenzwinkel in den Ringen weichen maximal um 1.5° vom Idealwert 120° ab.

Tab. Bindungsabstände und -winkel in 2-Chlor-4-(diphenylphosphoryl)anilin (5) und Diphenylphosphinsäure-4-chloranilid (6)

5		6	
P—O	1.493(3) Å	P—O	1.484(2) Å
P—C(5)	1.788(4) Å	P—N	1.656(2) Å
P—C(7)	1.796(4) Å	P—C(1)	1.799(2) Å
P—C(13)	1.802(4) Å	P—C(7)	1.803(2) Å
Cl—C(1)	1.732(4) Å	Cl—C(16)	1.747(3) Å
N—C(2)	1.374(5) Å	N—C(13)	1.418(3) Å
O—P—C(5)	111.7°(2)	N—P—O	117.7°(1)
O—P—C(7)	110.3°(2)	C(1)—P—O	112.0°(1)
O—P—C(13)	111.8°(2)	C(7)—P—O	111.2°(1)
C(7)—P—C(5)	110.2°(2)	C(1)—P—N	100.7°(1)
C(13)—P—C(5)	105.6°(2)	C(7)—P—N	105.8°(1)
C(13)—P—C(7)	107.2°(2)	C(7)—P—C(1)	108.6°(1)
		C(13)—N—P	127.4°(2)



[C 2467753]

Abb. 3. Projektion von 6, Blickrichtung entlang der *b*-Achse der Elementarzelle

Im Gitter ordnen sich die Moleküle unter Bildung von Wasserstoffbrücken zu Ketten an, in denen jedes Molekül mit seiner NH-Gruppe als Donor und mit seiner P=O-Gruppe als Akzeptor wirkt. Abb. 4, in welcher nur die P-Atome und ihre unmittelbaren Bindungspartner wiedergegeben sind, deutet diese Kettenbildung an. Die Brückenlänge N(H)···O beträgt 2.827 Å. Das Wasserstoffatom konnte lokalisiert werden. Der Valenzwinkel N—H···O weicht mit 166° nur wenig von der Erwartung für eine lineare Wasserstoffbrücke ab.

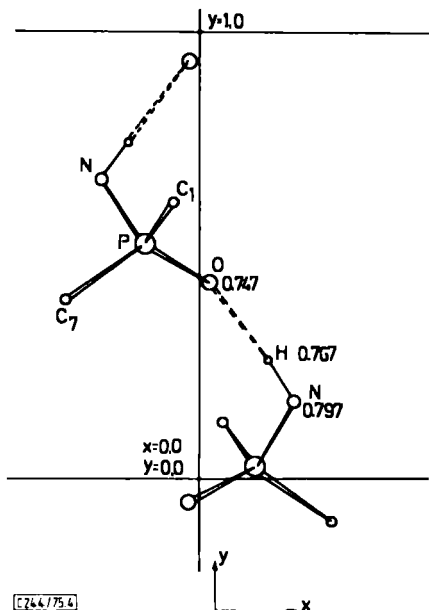


Abb. 4. Struktur der Wasserstoffbrückenbindung in **6**, Blickrichtung entlang der *c*-Achse

Entsprechend der gegenüber **5** stark verkürzten Wasserstoffbrücke $N(H)\cdots O$ in **6** beobachtet man im IR-Spektrum von **6** eine niedrigere ν_{NH} -Schwingung bei 3110 cm^{-1} . Nach H/D-Austausch in der NH-Gruppe tritt sie bei 2280 cm^{-1} auf. Die Frequenzänderung durch Deuterierung erlaubte auch die Zuordnung von δ_{NH} bei 1243 bzw. von δ_{ND} bei 875 cm^{-1} . Der in der Literatur angegebene Zusammenhang zwischen ν_{NH} und dem Abstand $N\cdots O$ in einer Wasserstoffbrückenbindung $N(H)\cdots O$ wird durch die Beobachtung an **6** ebenso wie durch die an **5** bestätigt^{5,6)}.

Merkwürdigerweise beobachtet man im IR-Spektrum von **6** bei 2920 und 2850 cm^{-1} zwei Banden, die ebenfalls durch Deuteriumsubstitution am N-Atom nach 2200 bis 2100 cm^{-1} verschoben werden. Sie müssen daher zu einer Schwingung gehören, an denen die NH-Gruppe beteiligt ist. Eventuell liegen Differenzbanden von ν_{NH} mit intermolekularen Gitterschwingungen der Wasserstoffbrücken vor.

Auch in den IR-Spektren von **7** und **8** treten um 3000 cm^{-1} drei Banden auf, die bei einer Deuterierung der NH-Gruppe nach 2200 bis 2100 cm^{-1} rücken. Sie liegen im Spektrum von **7** bei 3110 , 2950 und 2860 cm^{-1} , in dem von **8** bei 3130 , 2975 und 2890 cm^{-1} . Diese Bandengruppe ist nach Intensität und Form in den Verbindungen **6**, **7** und **8** gleichartig, so daß es sich um ein charakteristisches Merkmal in den IR-Spektren von Aniliden der Diphenylphosphinsäure zu handeln scheint.

Wir danken den Herren Prof. Dr. *W. Hoffmann* und Prof. Dr. *H. G. von Schnering* für die Erlaubnis zur Benutzung der Diffraktometer sowie den Herren Dr. *J. Löns* und Dr. *K. Peters* für die diffraktometrischen Einkristallmessungen.

⁵⁾ K. Nakamoto, M. Margoskes und R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955).

⁶⁾ G. C. Pimentel und Ch. Sederhalm, J. Chem. Phys. **24**, 639 (1956).

Experimenteller Teil

Alle Versuche mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (**1**), dargestellt nach *Kuchen*⁷⁾, wurden unter Stickstoff ausgeführt. — IR-Spektren: Spektrometer Perkin-Elmer 457. — Massenspektren: Spektrometer Atlas CH 4.

2-Chlor-4-(diphenylphosphoryl)anilin (5): Eine Lösung von 0.02 mol 2-Chlornitrobenzol in 50 ml Dioxan versetzt man mit 0.02 mol **1**, erhitzt bis zum Siedepunkt des Dioxans, zieht nach 3 h das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst den öligen Rückstand in Essigsäure-äthylester und gibt auf eine Säule mit Kieselgel 60. Mit Essigsäure-äthylester werden zwei Fraktionen eluiert. Aus der zweiten erhält man 0.50 g (8%) farblose Kristalle, Schmp. 219°C. — MS: $m/e = 327$ (M^+) und Fragmente. — ¹H-NMR: NH₂ $\tau = 5.6$ (s, 2H), C₆H₅ 2.58 (m, 13H) (in C₅D₅N).

C₁₈H₁₅ClNOP (327.8) Ber. C 65.96 H 4.64 P 9.45 Gef. C 65.36 H 4.75 P 9.55

Diphenylphosphinsäure-4-chloranilid (6): Aus 4-Chlornitrobenzol und **1**. Ansatz und Aufarbeitung wie vorstehend. Etwa 0.5 g (ca. 9%) **6** werden aus der zweiten Fraktion der chromatographischen Trennung erhalten. Farblose Kristalle. Schmp. 212°C (Lit.⁴⁾ 215°C). — MS: $m/e = 327$ (M^+) und Fragmente.

Diphenylphosphinsäure-3-chloranilid (7): Aus 3-Chlornitrobenzol und **1** analog **5**. Ausfällung von **7** aus dem öligen Rohprodukt mit 10 ml Essigsäure-äthylester. Ausb. 0.60 g (9%). Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 250°C (Lit.⁴⁾ 252°C). — MS: $m/e = 327$ (M^+) und Fragmente.

Diphenylphosphinsäureanilid (8): Wie vorstehend aus Nitrobenzol und **1**. Ausfällung von **8** aus dem öligen Rohprodukt mit 5 ml Essigsäure-äthylester. Ausb. 0.60 g (10%). Aus 1,2-Dichloräthan farblose Kristalle, Schmp. 236°C (Lit.⁴⁾ 242°C). — MS: $m/e = 293$ (M^+) und Fragmente.

Kristallstrukturbestimmung: Die Intensitäten der Röntgenstrahlbeugungsreflexe von **5** wurden mit einem Picker-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Mo_{K α} -Strahlung, Nb-Filter, $2\theta_{\max} = 55^\circ$. Nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe konnten 2258 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ ausgewertet werden. Die entsprechenden Messungen an **6** erfolgten an einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer, ebenfalls mit Mo_{K α} -Strahlung. $2\theta_{\max} = 55^\circ$. 2956 unabhängige Reflexintensitäten wurden ausgewertet. Die Gitterkonstanten ergaben sich durch Ausgleichsrechnung mit 35 (**5**) bzw. 32 (**6**) indizierten Linien von Simon-Guinier-Aufnahmen⁸⁾. Zur Strukturbestimmung mit direkten Methoden wurde das Programm MULTAN⁹⁾ eingesetzt. Auf diese Weise konnten für beide Verbindungen Lösungen gefunden werden, die in Fourier-Synthesen die gesuchten Atome abbildeten. Bei **5** wurden zusätzlich Patterson-Synthesen gerechnet, um die Orientierung der Phenylringe zu klären.

Nach Verfeinerung des Skalenfaktors, der Ortsparameter und der isotropen Temperaturfaktoren der C-, O-, P-, N- und Cl-Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) erhielt man nach 3 Zyklen für **5** $R = 11.0\%$ und für **6** $R = 12.2\%$.

Durch Anwendung der Gewichtsfunktion $1/W = \sigma_{(F)}^2 + (0.01 \cdot F_o)^2$ und anisotroper Verfeinerung fiel der R -Wert auf 6.6% (**5**) bzw. 6.0% (**6**).

In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle an C gebundenen H-Atome gefunden werden. Bei **6** ließ sich auch das N-gebundene H-Atom lokalisieren, während in **5** eine sichere Bestimmung dieser H-Lagen nicht möglich war. Eine abschließende Verfeinerung aller Ortsparameter und Temperaturfaktoren ergab nach 3 weiteren Zyklen $R = 4.8\%$ (**5**) bzw. $R = 4.2\%$ (**6**). Die isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome lagen dabei zwischen 5.0 und 8.0.

⁷⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **92**, 227 (1953).

⁸⁾ A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).

⁹⁾ P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, Acta Crystallogr., Sect. B **26**, 274 (1970).