

## Oxidative Phosphonylierung von Aromaten mit Cerammoniumnitrat

Hariolf Kottmann,<sup>1</sup> Jacek Skarzewski,<sup>2</sup> Franz Effenberger\*

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80, West Germany

### Oxidative Phosphonylation of Aromatics with Ammonium Cerium(IV) Nitrate

Arylphosphonates **5** and **6** can be prepared in good yields in a one-step synthesis starting from arenes with tri- or diethylphosphites and cerium ammonium nitrate (CAN) as oxidant. The selectivity of the oxidative phosphonylation is relatively low; the reactive species is a phosphite radical cation.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Aromatensubstitution und der Entwicklung neuer elektrophiler Agentien<sup>3</sup> haben wir uns auch mit den Möglichkeiten einer direkten Phosphonylierung von Aromaten beschäftigt. Prinzipiell ist die Einführung von Phosphor-Substituenten in Aromaten und Heteroaromaten über ionische, radikalische und radikalionische Zwi-

schenstufen möglich.<sup>4</sup> Bei den meisten Verfahren geht man von funktionalisierten aromatischen Vorstufen, wie Aryldiazonium-Salzen,<sup>5</sup> metallorganischen Derivaten<sup>6</sup> oder halogenierten Aromaten,<sup>7</sup> aus; die direkte Phosphonylierung von Aromaten ist nur in wenigen Fällen bekannt.<sup>8</sup>

Aufgrund der Bedeutung von Aryl- und Heteroarylphosphonaten als Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel, als Bestandteil schwer entflammbarer Polymere, als aktive Verbindungen in grenzflächenaktiven Systemen sowie als Reaktivkomponenten in Farbstoffen besteht verstärktes Interesse, diese Substanzklasse aus einfach zugänglichen Vorstufen darzustellen.

Über eine erfolgreich verlaufene anodische Phosphonylierung von Aromaten haben wir berichtet,<sup>9</sup> die zur Erzielung guter Ausbeuten notwendige Verwendung von äquimolaren Mengen Silber-Ionen ist jedoch für eine präparative Anwendung von Nachteil. Wir untersuchten deshalb auch andere Metallionen auf ihre katalytische Eignung bei der oxidativen Aromatenphosphonylierung.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Phosphonylierung von Mesitylen (**1a**) mit Triethyl- (**3**) und Diethylphosphit (**4b**) sowie verschiedenen Oxidationssystemen zusammengefaßt.

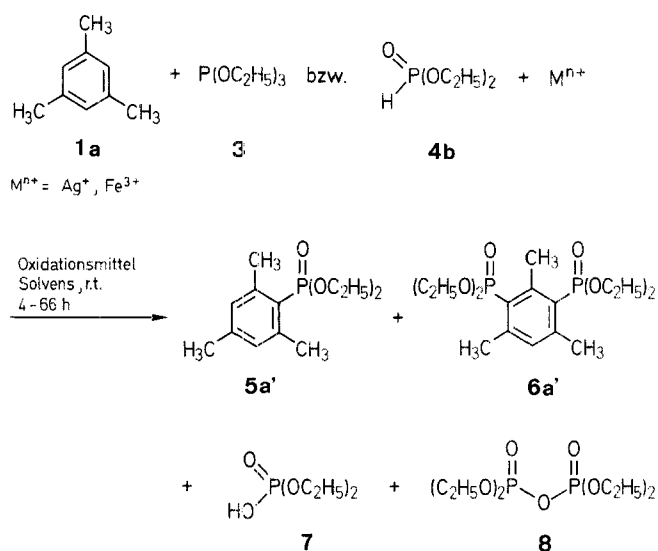


Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß bei Verwendung von Peroxodisulfaten als Oxidationsmittel nur mit äquimolaren Mengen Silber(I)-Ionen gute Ausbeuten an Mesitylphosphonsäuren **5a'** (**6a'**) erhalten werden, während ohne Silber-Ionen ausschließlich Oxidation des Phosphits zu Phosphorsäurediethylester (**7**) erfolgt und mit kleinen Mengen Silber(I)-Ionen nur schlechte Ausbeuten an **5a'** erzielt werden. Bei Verwendung von Eisen(III)-Verbindungen erwies sich nur der Kochi-Komplex **2d** zur oxidativen Phosphonylierung als geeignet. Mit  $FeCl_3$  erfolgte sofort eine stark exotherm verlaufende Komplexbildung mit den Phosphiten **3** bzw. **4b**, die offensichtlich eine Weiterreaktion der  $Fe(III)$ -Verbindungen verhindert.

Bei den anodischen Phosphonylierungen<sup>9</sup> konnten wir zeigen, daß die reaktiven Spezies bei diesen Reaktionen Phosphor-Radikalkationen sind, die an der Anode aus den Phosphiten

gebildet werden und die dann mit den Aromaten reagieren. In vielen SET (single electron transfer) Reaktionen konnten neben Peroxodisulfaten,  $Fe^{3+}$ - und  $Cu^{2+}$ -Verbindungen auch  $Ce(IV)$ -Salze mit Erfolg als Oxidationsmittel eingesetzt werden, insbesondere in Form des Diammoniumcerhexanitrats (CAN, **2f**).<sup>10</sup> Da **2f** im Vergleich zu den Silber-Salzen preiswert ist und auch leicht wieder regeneriert werden kann, erschien es als Oxidationsmittel für eine oxidative Phosphonylierung von Aromaten als besonders geeignet.

Am Beispiel der Umsetzung von Mesitylen (**1a**), Triethyl- (**3**) bzw. Diethylphosphit (**4b**) und CAN (**2f**) haben wir die oxidative Phosphonylierung von Aromaten exemplarisch untersucht. Wir konnten zeigen, daß eine ausgeprägte Abhängigkeit der Produktbildung vom Lösungsmittel und den Konzentrationsverhältnissen besteht.

Als Lösungsmittel eigneten sich Acetonitril und Eisessig, letzterer allerdings nicht bei den Umsetzungen mit Trialkylphosphiten.<sup>4,11</sup> Wäßrige Lösungsmittelgemische sowie Reaktionen in Gegenwart von Phasentransfer-Katalysatoren erbrachten keine Verbesserung. Ebenso erwiesen sich  $Ce(IV)$ -sulfat und  $Ce(IV)$ -ammoniumsulfat aufgrund ihrer abgeschwächten Reaktivität weniger geeignet als CAN (**2f**). Erforderlich zur Erzielung guter Ausbeuten ist eine langsame, portionsweise Zugabe des Oxidationsmittels, da bei hohen  $Ce(IV)$ -Konzentrationen die Ausbeuten an phosphonyliertem Aromat drastisch zurückgehen. Mit steigender Temperatur erfolgt ebenfalls eine Ausbeuteverminderung, wobei bei den Umsetzungen der Alkylaromaten erwartungsgemäß die Oxidation in der Seitenkette begünstigt wird.<sup>12</sup> Bei äquimolarem Einsatz von Aromat **1** und Dialkylphosphit **4** kann durch Zugabe katalytischer Mengen (10 Mol-%) an Silbernitrat die Ausbeute an Arylphosphonat gesteigert werden. Auch bei der Oxidation von phosphoriger Säure zu Phosphorsäure mit CAN (**2f**) haben katalytische Mengen an Silbernitrat eine deutliche Reaktionsbeschleunigung zur Folge.<sup>13</sup> Katalytische Mengen an Eisen(II)- oder Kupfer(I)-Ionen üben dagegen eher einen desaktivierenden Einfluß aus (Tab. 2). Mit einem Überschuß an einem der beiden Edukte wird eine Ausbeutesteigerung an Arylphosphonat **5a'** auch ohne die Anwesenheit von Metallsalzen erreicht. Im allgemeinen liegen die Ausbeuten bei den Umsetzungen in Gegenwart von CAN (**2f**) mit Diethylphosphit (**4b**) höher als mit Triethylphosphit (**3**).

Nach den in Tab. 2 aufgeführten Ergebnissen ist zweifelsohne eine Reaktionsführung mit Diethylphosphit (**4b**) in Eisessig von Vorteil, da hier die Nebenprodukte **7**, **8** und **9** nicht gebildet werden und die Arylphosphonate **5a'** in hoher Reinheit

**Tabelle 1.** Oxidative Phosphonylierung von Mesitylen (**1a**) mit Triethyl- (**3**) bzw. Diethylphosphit (**4b**) mittels verschiedener Oxidationssysteme bei 25 °C

| Oxidationsmittel                                    | Phosphit  | Solvens     | Reaktionszeit (h) | Methode <sup>a</sup> | Ausbeute (%) |            |          |          |
|-----------------------------------------------------|-----------|-------------|-------------------|----------------------|--------------|------------|----------|----------|
|                                                     |           |             |                   |                      | <b>5a'</b>   | <b>6a'</b> | <b>7</b> | <b>8</b> |
| $Na_2S_2O_8$ ( <b>2a</b> ) + $AgNO_3$ (10%)         | <b>4b</b> | $CH_3CO_2H$ | 66                | A                    | 15           | —          | —        | —        |
| <b>2a</b> + $AgNO_3$ (100%)                         | <b>4b</b> | $CH_3CO_2H$ | 66                | A                    | 64           | 10         | —        | 5        |
| $[(Bu)_4N]_2S_2O_8$ ( <b>2b</b> ) + $AgNO_3$ (100%) | <b>4b</b> | $CH_3CN$    | 66                | B                    | 25           | —          | —        | —        |
| <b>2b</b>                                           | <b>3</b>  | $CH_3CN$    | 48                | B                    | —            | —          | 100      | —        |
| $[(Bipy)_2Ag]S_2O_8$ ( <b>2c</b> )                  | <b>4b</b> | $CH_3CO_2H$ | 66                | B                    | 48           | 5          | —        | —        |
| $[(Bipy)_3Fe](PF_6)_3$ ( <b>2d</b> )                | <b>4b</b> | $CH_3CO_2H$ | 5                 | B                    | 38           | —          | —        | —        |
| <b>2d</b>                                           | <b>3</b>  | $CH_3CN$    | 5                 | B                    | 17           | —          | —        | —        |
| $FeCl_3$ ( <b>2e</b> ) <sup>b</sup>                 | <b>4b</b> | $CH_2Cl_2$  | 4                 | B                    | —            | —          | —        | —        |
| <b>2e</b> <sup>b</sup>                              | <b>3</b>  | $CH_2Cl_2$  | 4                 | B                    | —            | —          | —        | —        |

<sup>a</sup> Methode A: destillative Aufarbeitung; Methode B: Ausbeuten mittels Kapillar-GC bestimmt.

<sup>b</sup> Nach kurzer Zeit erfolgt eine heftige, stark exotherme Reaktion.

**Tabelle 2.** Oxidative Phosphonylierung von Mesitylen (**1a**) mit Triethylphosphit (**3**) bzw. Diethylphosphit (**4b**) und Diammoniumcerhexanitrat (**2f**) mit und ohne Zugabe von Metallsalzen (5 h bei 25 °C in Acetonitril)

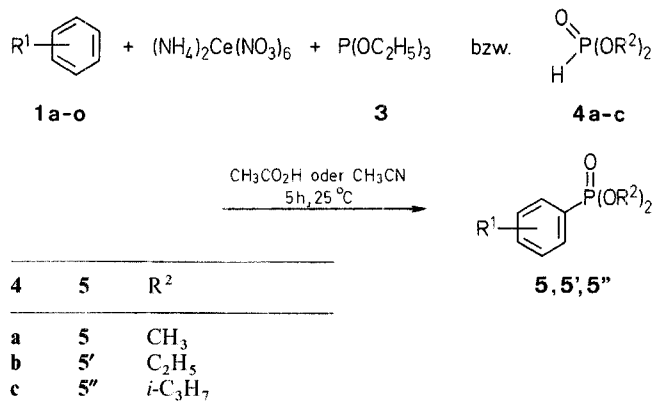
| Molares Verhältnis |                  | Metallsalz             | Produkte Ausbeute (%) <sup>a</sup> |     |    |    |                |
|--------------------|------------------|------------------------|------------------------------------|-----|----|----|----------------|
| 1a:3               | 1a:4b            |                        | 5a'                                | 6a' | 7  | 8  | 9 <sup>b</sup> |
| 1:1                | –                | –                      | 28                                 | –   | 29 | –  | 14             |
| 1:5                | –                | –                      | 45                                 | –   | 12 | –  | 11             |
| 5:1                | –                | –                      | 58                                 | –   | 21 | –  | 4              |
|                    | 1:1              | –                      | 45                                 | 8   | –  | 5  | –              |
|                    | 1:5              | –                      | 70                                 | 14  | 8  | –  | –              |
|                    | 5:1              | –                      | 55                                 | 6   | –  | –  | –              |
|                    | 1:1              | Ag <sup>+</sup> (10%)  | 62                                 | 8   | –  | 14 | –              |
|                    | 1:1              | Fe <sup>2+</sup> (10%) | 41                                 | –   | –  | –  | –              |
|                    | 1:1              | Cu <sup>+</sup> (10%)  | 30                                 | –   | –  | –  | –              |
|                    | 1:5 <sup>c</sup> | –                      | 77                                 | 20  | –  | –  | –              |

<sup>a</sup> Ausbeuten mittels Kapillar-GC ermittelt

<sup>b</sup> 9 = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N[O=P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

<sup>c</sup> In Essigsäure

anfallen. Die am Mesitylen (**1a**) optimierten Reaktionsbedingungen haben wir auf die oxidative Phosphonylierung unterschiedlich aktivierter Benzol-Derivate und Naphthalin angewandt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Umsetzungen verschiedener Aromaten mit Dimethylphosphit (**4a**), Diethylphosphit (**4b**) und Triethylphosphit (**3**) zusammengefaßt.



**Tabelle 3.** Oxidative Phosphonylierung von Aromaten **1** in Gegenwart von CAN (**2f**) (Reaktionsdauer 5 h bei 25 °C)

*Methode A:* mit Dimethylphosphit (**4a**) in Eisessig zu Arylphosphonsäuredimethylestern **5**

*Methode B:* mit Diethylphosphit (**4b**) in Eisessig zu Arylphosphonsäurediethylestern **5'**

*Methode C:* mit Triethylphosphit (**3**) in Acetonitril zu **5''**

| 1  | R <sup>1</sup>                | Methode | Produkte             |                       |                                   |                                   |       |       |
|----|-------------------------------|---------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|
|    |                               |         | Aryl-                | MS (MH <sup>+</sup> ) | Gesamtausbe. (%)<br>nach präp. GC | proz. Isomerenverteilung I:II:III | 7 (%) | 8 (%) |
| 1a | 1,3,5-CH <sub>3</sub>         | A       | 5a                   | Mesityl               | 82 <sup>b</sup>                   |                                   |       |       |
|    |                               | B       | 5a'                  |                       | 67                                |                                   |       |       |
| 1b | H                             | A       | 5b                   | Phenyl                | 41                                |                                   |       |       |
|    |                               | B       | 5b'                  |                       | 35                                |                                   |       |       |
|    |                               | C       | 5b''                 |                       | 17                                |                                   | 39    | 12    |
| 1c | 1,2-CH <sub>3</sub>           | A       | 5c                   | 3,4-Xylyl (I) +       | 53 <sup>b</sup>                   | 59:41                             |       |       |
|    |                               | B       | 5c'                  | 2,3-Xylyl (II)        | 48                                | 58:42                             |       |       |
|    |                               | C       | 5c''                 |                       | 52                                | 57:43                             | 36    | 6     |
| 1d | 1,3-CH <sub>3</sub>           | A       | 5d                   | 2,5-Xylyl (I) +       | 68 <sup>b</sup>                   | 39:54:7                           |       |       |
|    |                               | B       | 5d'                  | 2,4-Xylyl (II) +      | 60                                | 25:62:13                          | 28    | 9     |
|    |                               | C       | 5d''                 | 3,5-Xylyl (III)       | 63                                |                                   |       |       |
| 1e | 1,4-CH <sub>3</sub>           | A       | 5e                   | 2,5-Xylyl             | 58                                |                                   |       |       |
|    |                               | B       | 5e'                  |                       | 38                                | 60:22:18                          |       |       |
| 1f | CH <sub>3</sub>               | B       | 5f'                  | 2-Tolyl (I) +         | 229                               |                                   |       |       |
|    |                               |         | 3-Tolyl (II) +       |                       | 16                                | 44:28:28                          | 26    | 11    |
|    |                               | C       | 5f''                 | 4-Tolyl (III)         | 39                                | 62:12:26                          |       |       |
| 1g | OCH <sub>3</sub>              | B       | 5g'                  | 2-Anisyl (I) +        | 245                               |                                   |       |       |
|    |                               |         | 3-Anisyl (II) +      |                       | 39                                | 45:11:44                          |       |       |
|    |                               | C       | 5g''                 | 4-Anisyl (III)        | 48                                | 48:13:39                          |       |       |
| 1h | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | B       | 5h'                  | 2-Biphenyl (I) +      | 291                               |                                   |       |       |
|    |                               |         | 3-Biphenyl (II) +    |                       | 59                                | 41:16:42                          |       |       |
|    |                               | C       | 5h''                 | 4-Biphenyl (III)      |                                   |                                   |       |       |
| 1i | F                             | B       | 5i'                  | 2-Fluorphenyl (I) +   | 233                               |                                   |       |       |
|    |                               |         | 3-Fluorphenyl (II) + |                       | 16                                | 35:45:20                          |       |       |
|    |                               | C       | 5i''                 | 4-Fluorphenyl (III)   |                                   |                                   |       |       |
| 1k | Cl                            | B       | 5k'                  | 2-Chlorphenyl (I) +   | 249                               |                                   |       |       |
|    |                               |         | 3-Chlorphenyl (II) + |                       | 15                                | 50:24:26                          |       |       |
|    |                               | C       | 5k''                 | 4-Chlorphenyl         |                                   |                                   |       |       |
| 1l | CN                            | B       | 5l'                  | 2-Cyanphenyl (I) +    | 240                               |                                   |       |       |
|    |                               |         | 3-Cyanphenyl (II) +  |                       | 8                                 | 51:46:3                           |       |       |
|    |                               | C       | 5l''                 | 4-Cyanphenyl          |                                   |                                   |       |       |
| 1m | (Naphthalin)                  | B       | 5m'                  | 1-Naphthyl (I) +      | 265                               |                                   |       |       |
|    |                               |         | 2-Naphthyl (II)      |                       | 77                                | 80:20                             | 25    | 16    |
| 1n | 1,4-Cl                        | A       | 5n                   | 2,5-Dichlorphenyl     |                                   | 18                                |       |       |
|    |                               | B       | 5n'                  |                       |                                   | 25                                |       |       |
| 1o | 1,4-Br                        | B       | 5o'                  | 2,5-Dibromphenyl      |                                   | 12                                |       |       |

<sup>a</sup> Massenspektrum (GC/MS-Kopplung) MH<sup>+</sup>-Peak, rel. Intensität 100% (chemische Ionisation, CH<sub>4</sub>)

<sup>b</sup> Anteil an diphosphonylierten Produkten < 5%

Die Substratselektivität der oxidativen Phosphonylierung ist wenig ausgeprägt. Kompetitive Umsetzungen zeigen, daß eine selektive Phosphonylierung von Benzol in Gegenwart von Chlorbenzol oder von Mesitylen neben Benzol nicht möglich ist. Untersuchungen zum Mechanismus dieser Reaktion weisen auf eine primäre Wechselwirkung zwischen CAN (**2f**) und dem Phosphit hin. Dies wird an der Menge abgeschiedenen Ammoniumnitrats erkennbar, die der jeweiligen Konzentration an Phosphit direkt proportional ist und durch einen Ligandenaustausch Phosphit/Nitrat am Cer(IV)-Atom erklärbar ist. Vergleichbare Komplexbildungen und daraus resultierende Ammoniumnitrat-Niederschläge sind in Abwesenheit von Phosphit zwischen Aromat und CAN nicht zu beobachten.

Die ermittelte Isomerenverteilung läßt auf Phosphit-Radikalkationen als Zwischenstufen hoher Reaktivität und geringer Substrat- und Positionselektivität schließen. Eine primäre Oxidation des Aromaten zu einem Radikalkation und anschließende Reaktion des Phosphits als Nucleophil ist bei den von uns untersuchten Aromaten nicht wahrscheinlich.

Die Abhängigkeit der Reaktivität der Phosphite **4** von den Alkyl-Gruppen wurde mit Benzol (**1b**) als Substrat untersucht. Die ermittelte Reihenfolge Dimethyl- (**4a**) > Diethyl- (**4b**) > Diisopropylphosphit (**4c**) entspricht den Erwartungen.

Im Vergleich zu den bislang bekannten Möglichkeiten, Phosphor direkt in Aromaten einzuführen, ist die oxidative Phosphonylierung mit CAN (**2f**), nicht zuletzt aufgrund der problemlosen vollständigen Regenerierung des Oxidationsmittels,<sup>14</sup> ein effizientes und wenig aufwendiges Verfahren zur Herstellung von Aryl- und Hetarylphosphonsäure-dialkylestern.

#### Oxidative Phosphonylierung von Aromaten **1** mit Triethyl- (**3**), Dimethyl- (**4a**), Diethyl- (**4b**) bzw. Diisopropylphosphit (**4c**)

##### Typische Arbeitsvorschriften zu Tabelle 1:

Methode A: Zu einer Lösung von Natriumperoxodisulfat (**2a**, 23.8 g, 100 mmol) in AcOH (250 ml) wird unter Rühren bei Raumtemperatur Mesitylen (**1a**, 6.0 g, 50 mmol) und **4b** (34.5 g, 250 mmol) gegeben und 10 min mit N<sub>2</sub> begast. Nach Zugabe von Silbernitrat (8.4 g, 50 mmol) wird 66 h bei Raumtemperatur gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und überschüssige AcOH im Wasserstrahlvakuum abdestilliert (b.p. 30–40°C/10–15 Torr). Danach wird H<sub>2</sub>O (300 ml) zum Rückstand gegeben, mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die Etherphase mit H<sub>2</sub>O und wäßriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und nach Einengen destilliert. Ausbeute 8.2 g (64%) *Mesitylphosphonsäurediethylester* (**5a'**), b.p. 102°C/10<sup>–3</sup> Torr (Lit.<sup>8</sup>, b.p. 111–112°C/0.05 Torr), und 1.9 g (10%) *Mesityl-bis(diethylphosphonsäurediethylester)* (**6a'**), b.p. 155–158°C/10<sup>–3</sup> Torr.

**5a'**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.3 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.3 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>); 2.65 (d, 6H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2 Hz, 2-, 6-CH<sub>3</sub>); 4.15 (dq, 4H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.9 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 5 Hz, 3-, 5-H).

<sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>3</sub>CN/H<sub>3</sub>PO<sub>4ext.</sub>, H-entkoppelt): δ = +21.6 (s).

**6a'**: C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> ber. C 52.03 H 7.70 P 15.79 (392.0) gef. 51.99 7.68 16.00

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.36 (t, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 4OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.7 (s, 6H, 4-, 6-CH<sub>3</sub>); 2.95 (t, 3H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2 Hz, 2-CH<sub>3</sub>); 4.19 (dq, 8H, 4OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.5 (dd, 1H, 6-H).

<sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>3</sub>CN/H<sub>3</sub>PO<sub>4ext.</sub>, H-entkoppelt): δ = +19.7 (s).

Methode B: In einem ausgeheizten, mit N<sub>2</sub> begasten Rundkolben wird zu Tetrabutylammonium-peroxodisulfat (**2b**, 6.8 g, 10 mmol) und Silbernitrat (0.84 g, 5 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (20 ml) über ein Septum **1a** (0.6 g, 5 mmol) und **4b** (0.69 g, 5 mmol) unter Rühren zugegeben, bei Raumtemperatur 66 h gerührt, das CH<sub>3</sub>CN abgezogen und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (3 × 30 ml) extrahiert. Zu der Lösung wird 1,4-Dimethoxybenzol (0.65 g) in Et<sub>2</sub>O (20 ml) als internen Standard zugegeben und die Produktverteilung kapillar-gaschromatographisch (GC/MS-Kopplung) unter Koinjektion von Vergleichssubstanz bestimmt. Ausbeute: 25% **5a'**.

##### Typische Arbeitsvorschrift zu Tabelle 2:

In einem Zweihalskolben werden Mesitylen (**1a**, 1.2 g, 10 mmol) und Diethylphosphit (**4b**) (6.9 g, 50 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (50 ml) vorgelegt. Unter Rühren und N<sub>2</sub>-Begasung wird bei Raumtemperatur Cerammoniumnitrat (**2f**, 13.15 g, 24 mmol) in kleinen Portionen innerhalb von 4 h zugegeben. 1 h nachgerührt, dann H<sub>2</sub>O (50 ml) zugegeben, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die abgetrennte organische Phase mit wäßriger Sodaauflösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), eingengt und die Produktverteilung wie vorstehend (Methode B) beschrieben bestimmt. Ausbeute: 70% **5a'**, 14% **6a'** und 8% Phosphorsäurediethylester (**7**).

##### Typische Arbeitsvorschriften zu Tabelle 3:

*Bestimmung der Produkte bzw. Produktverteilung mittels Kapillargaschromatographie:* In einem Zweihalskolben werden Aromat **1** und Phosphit **4a**, **b** in AcOH bzw. Aromat **1** und Phosphit **3** in CH<sub>3</sub>CN vorgelegt. Unter Rühren und N<sub>2</sub>-Begasung wird bei Raumtemperatur **2f** zugegeben und wie unter der Arbeitsvorschrift zu Tabelle 2 angegeben aufgearbeitet.

Aus Benzol (**1b**, 0.78 g, 10 mmol) und **4b** (6.9 g, 50 mmol) in AcOH (50 ml) und **2f** (13.15 g, 24 mmol) entstehen 40% **5b'**.

Aus **1b** (0.78 g) und **3** (8.3 g, 50 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (50 ml) und **2f** (13.15 g) entstehen 17% **5b'**, 39% Phosphorsäurediethylester (**7**) und 12% **8**.

*Präparative Aufarbeitung:* In einem Zweihalskolben werden Aromat **1** und Phosphit **4a**, **b** in AcOH vorgelegt. Unter Rühren und N<sub>2</sub>-Begasung wird bei Raumtemperatur **2f** in kleinen Portionen innerhalb von 4 h zugegeben und 1 h nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird zum Reaktionsgemisch H<sub>2</sub>O (50 ml) gegeben, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die abgetrennte organische Phase mit wäßriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung neutralisiert, mit H<sub>2</sub>O sowie wäßriger NaCl Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), eingengt und destilliert oder es werden die nicht umgesetzten Edukte **1** und **4a**, **b** im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand über Kieselgel mit EtOAc chromatographiert.

**Umsetzungen mit 4a:** Aus jeweils 25 mmol **1** und **4a** (13.76 g, 125 mmol) in AcOH (150 ml) und **2f** (32.87 g, 60 mmol).

Aus Mesitylen (**1a**, 3.0 g) Ausbeute 4.68 g (82%) **5a** nach Destillation, b.p. 86°C/10<sup>–2</sup> Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 2.3 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>); 2.6 (d, 6H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2 Hz, 2-, 6-CH<sub>3</sub>); 3.75 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11 Hz, 2OCH<sub>3</sub>); 7.0 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3-, 5-H).

Aus 1,2-Xylol (**1c**, 2.65 g) Ausbeute 2.8 g (53%) Gemisch aus 3,4- und 2,3-Xylolphosphonsäuredimethylester (**5c**) nach Chromatographie.

Aus 1,3-Xylol (**1d**, 2.65 g) Ausbeute 3.63 g (68%) Gemisch aus 2,6-, 2,4- und 3,5-Xylolphosphonsäuredimethylester (**5d**) nach Chromatographie.

Aus 1,4-Xylol (**1e**, 2.65 g) Ausbeute 3.1 g (58%) **5e** nach Chromatographie.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 2.31 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>); 2.55 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>); 3.74 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11 Hz, 2OCH<sub>3</sub>); 7.0–7.5 (m, 3H, 3-, 4-, 6-H).

<sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>3</sub>CN/H<sub>3</sub>PO<sub>4ext.</sub>, H-entkoppelt): δ = +23.3 (s).

Aus Benzol (**1b**, 1.95 g) Ausbeute 1.9 g (41%) **5b** nach Chromatographie.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 3.75 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11 Hz, 2OCH<sub>3</sub>); 7.4–8.0 (m, 5H<sub>phenyl</sub>).

Aus 1,4-Dichlorbenzol (**1n**, 3.65 g) Ausbeute 1.14 g (18%) **5n** nach Chromatographie.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 3.9 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11 Hz, 2OCH<sub>3</sub>); 7.5 (m, 2H, 3-, 4-H); 8.1 (d, 6-H).

**Umsetzungen mit 4b:** Aus jeweils 25 mmol **1** und **4b** (17.25 g, 125 mmol) in AcOH (150 ml) und **2f** (32.87 g, 60 mmol).

Aus Mesitylen (**1a**, 3.0 g) Ausbeute 4.3 g (67%) **5a'** nach Destillation, b.p. 99°C/10<sup>–2</sup> Torr. <sup>1</sup>H-NMR s. vorstehend.

Aus Benzol (**1b**, 1.95 g) Ausbeute 1.9 g (35%) **5b'** nach Chromatographie.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.3 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.15 (dq, 4H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.4–7.8 (m, 5H<sub>phenyl</sub>).

Aus 1,4-Dichlorbenzol (**1n**, 3.65 g) Ausbeute 1.78 g (25%) **5n'** nach Chromatographie.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.4 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7 Hz, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.24 (dq, 4H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.5 (m, 2H, 3-, 4-H); 8.1 (d, 6-H).

Aus 1,3-Dibrombenzol (**10**, 5.9 g) Ausbeute 1.1 g (12%) **5o'** nach Chromatographie.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.42 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7 Hz, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.28 (dq, 4H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.5–8.4 (m, 3H, 3-, 4-, 6-H).

**Vergleichende Umsetzungen von Benzol (1b) mit Dimethyl- (4a), Diethyl- (4b) und Diisopropylphosphit (4c):**

Aus jeweils **1b** (0.78 g, 10 mmol) und Phosphit (50 mmol) (**4a** = 5.5 g, **4b** = 6.9 g bzw. **4c** = 8.81 g) in AcOH (50 ml) und **2f** (13.1 g, 24 mmol) wie unter den Beispielen zu Tabelle 3 (präparative Aufarbeitung) beschrieben.

Mit **4a** Ausbeute 0.65 g (35%) **5b'** nach Chromatographie.  $^1\text{H-NMR}$  s. vorstehend.

Mit **4b** Ausbeute 0.55 g (26%) **5b'** nach Chromatographie.  $^1\text{H-NMR}$  s. vorstehend.

Mit **4c** Ausbeute 0.21 g (9%) Phenylphosphonsäurediisopropylester (**5b''**) nach Chromatographie.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 1.2–1.38 (m, 12 H,  $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.7 (m, 2 H,  $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.4–7.98 (m, 5  $\text{H}_{\text{phenyl}}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_3\text{PO}_{4\text{ext.}}$ , H-entkoppelt):  $\delta$  = +16.9 (s).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet.

Received: 28 November 1986; revised: 19 February 1987

- (1) Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Hoechst AG D-6230 Frankfurt/M. 80, West Germany.

- (2) Institut für Organische Chemie, Politechnika Wroclawska, VR Polen.  
 (3) Effenberger, F., Schöllkopf, K. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4377.  
 Effenberger, F. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 151.  
 (4) Kottmann, H. *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1984.  
 (5) Doak, G.O., Freedman, L.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5658.  
 (6) Burger, A., Dawson, N.D. *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 1250.  
 (7) Tavs, P. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2428.  
 Xu, Y., Zhang, J. *Synthesis* **1984**, 778.  
 (8) Sasse, K., in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Müller, E. (ed.) 4th ed., Vol. XII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, p. 313 ff.  
 (9) Effenberger, F., Kottmann, H. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4171.  
 (10) a) Baciocchi, E., Rol, C., Sebastiani, G.V., Serena, B. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1945.  
 b) Skarzewski, J., Cichacz, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 271.  
 (11) Chopard, P.A. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1021.  
 (12) Ho, T.-L. *Synthesis* **1973**, 347.  
 Skarzewski, J., Młochowski, J. *J. Prakt. Chem.* **1985**, 327, 963.  
 (13) Mishra, S.K., Sharma, P.D., Gupta, Y.K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1845.  
 (14) *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th edn., 39 II C2, Springer Verlag Berlin, 1974, p. 293f (s. dort weitere Lit.).  
 Jander, G., Blasius, E. *Lehrbuch der analytischen und anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1970.