

Peter Tavs*)

Reaktion von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten und Benzolphosphonigsäure-dialkylestern zu aromatischen Phosphonsäureestern und Phosphinsäureestern unter Nickelsalzkatalyse

(Eingegangen am 19. März 1970)



Ein neues Verfahren zur Herstellung aromatischer Phosphonsäureester (1–25) durch Reaktion von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten in Gegenwart katalytischer Mengen Nickelchlorid oder -bromid wird beschrieben. Analog lassen sich aus Benzolphosphonigsäure-diäthylester aromatische Phosphinsäuren bzw. deren Ester (26–30) herstellen.

Reaction of Aryl Halides with Trialkyl Phosphites and Dialkyl Benzenephosphonites to Aromatic Phosphonates and Phosphinates by Nickel Salt Catalysed Arylation

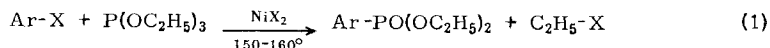
A new method for the preparation of aromatic phosphonates (1–25) by reaction of aryl halides with trialkyl phosphites in the presence of catalytic amounts of nickel chloride or bromide is described. Similarly aromatic phosphinic acids and esters (26–30) are prepared from diethyl benzenephosphonites.



Aromatische Phosphonsäuren bzw. deren Ester lassen sich über die Diazoniumsalze¹⁾, über aromatische metallorganische Reagentien²⁾ sowie durch direkte „Phosphonierung“ von Aromaten³⁾ herstellen. Arylhalogenide sind gegenüber Trialkylphosphiten inert, die Darstellung von Arylphosphonsäureestern gelingt jedoch durch Photolyse von Aryljodiden und -bromiden in Trialkylphosphiten⁴⁾.

Vor kurzem wurde über die Bildung von aromatischen Phosphonsäureestern aus Aryljodiden bzw. -bromiden, Trialkylphosphiten und Kupfer berichtet⁵⁾. In Fortsetzung dieser Arbeiten fanden wir nun, daß Nickelsalze NiX₂ (X = Br, Cl) die Reaktion von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten *katalysieren*. In guter Ausbeute werden aromatische Phosphonsäureester gebildet, welche sich leicht rein gewinnen lassen.

Zweckmäßig erhitzt man eine Suspension des Nickelsalzes (5–10 Mol-%) in einem Bromaromaten auf 150–160° und tropft langsam Triäthylphosphit zu. Die Reaktion



*) Neue Adresse: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 67 Ludwigshafen/Rhein.

1) V. L. Bell und G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4901 (1953); G. O. Doak und L. D. Freedman, ebenda **73**, 5658 (1951).

2) A. Burger und N. D. Dawson, J. org. Chemistry **16**, 1250 (1951).

3) H. Zechner, T. H. Chao, K. C. Whitehouse und R. A. Greenwood, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1045 (1954).

4) J. B. Plumb und C. E. Griffin, J. org. Chemistry **27**, 4711 (1962).

5) P. Tavs und F. Korte, Tetrahedron [London] **23**, 4677 (1967).

setzt unter blauvioletter Färbung und Aufschäumen ein. Das gebildete Äthylbromid wird in einem inerten Gasstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der gebildete Phosphonsäureester durch Destillation isoliert.

Man kann auch Lösungen von NiX_2 in Triäthyl- oder Triisopropylphosphit in ein auf $150\text{--}160^\circ$ erhitztes Arylhalogenid tropfen und erhält so die Arylphosphonsäureester in vergleichbaren Ausbeuten.

Die nach diesem Verfahren dargestellten aromatischen Phosphonsäureester **1**–**22** sowie die Benzoldiphosphonsäureester **23**–**25** sind in Tab. 1 aufgeführt. NO_2 -, NH_2 - und freie OH-Gruppen stören bei der Reaktion. 4-Brom-*N,N*-diäthyl-anilin und das sterisch gehinderte 4-Brom-2.6-di-tert.-butyl-phenol lassen sich dagegen glatt in die Phosphonsäureester **13** bzw. **22** überführen.

Die Herstellung von 4-Nitro-benzolphosphonsäure-diäthylester aus 4-Nitro-brombenzol und Trialkylphosphit gelang nach diesem Verfahren nicht, vermutlich wegen der Empfindlichkeit der Nitrogruppe gegen Trialkylphosphite⁶⁾. Aus 4-Brom-anilin und Triäthylphosphit wurde in Gegenwart von Nickelchlorid nur *N*-Äthyl- und *N,N*-Diäthyl-4-brom-anilin durch präparative Gaschromatographie isoliert. Aus 4-Brom-phenol konnte *p*-Hydroxy-benzolphosphonsäure-diäthylester (**16**) nicht erhalten werden. Die Darstellung von **16** gelang jedoch durch kurzes Erhitzen von 4-Acetoxy-benzolphosphonsäure-diäthylester (**15**), welcher aus 4-Brom-phenylacetat zugänglich ist, mit Diäthylamin in Äthanol.

Die drei isomeren Bromtoluole gaben die Phosphonsäureester **5**, **6** und **7**. Gaschromatographisch konnte die Bildung von isomeren Toluolphosphonsäureestern nicht festgestellt werden. Ebenso gab isomerenfreies β -Brom-naphthalin nur Naphthalin-phosphonsäure-(2)-diäthylester (**17**).

Der Ersatz von Halogen durch die $-\text{PO}(\text{OR})_2$ -Gruppe wird durch große Substituenten in *o*-Stellung erschwert. Zwei Methylgruppen in 2.6-Stellung bzw. ein Chlor in 2-Stellung ergeben eine Erniedrigung der Ausbeute der Phosphonsäureester (**8** bzw. **10**) auf etwa 40%. Aus 2-Brom-benzoesäure-äthylester wurde 2-Äthoxycarbonyl-benzolphosphonsäureester **21** nur mit 11% Ausbeute, aus *o*-Dibrombenzol Benzoldiphosphonsäure-(1.2) (**25**) (nach Verseifen des rohen Reaktionsproduktes) nur mit 14% Ausbeute erhalten. Die entsprechenden *m*- bzw. *p*-Isomeren werden in allen Fällen in guter Ausbeute gebildet.

Vom Jod- zum Chloraromaten nimmt die Reaktivität gegen NiX_2 /Trialkylphosphit ab. Während Jod- und Brombenzol bei $150\text{--}160^\circ$ glatt mit Triäthylphosphit reagieren, konnte aus Chlorbenzol unter diesen Bedingungen **1** nicht erhalten werden. Aus 4-Chlor-1-brom-benzol wurde bei 150° 4-Chlor-benzolphosphonsäure-diäthylester (**9**) mit 78% Ausbeute und nur 2% Benzol-diphosphonsäure-(1.4)-tetraäthylester (**23**) erhalten. Bei höherer Temperatur reagieren jedoch auch Chloraromaten. Aus 1.4-Dichlor-benzol wurden bei $180\text{--}190^\circ$ in einem Autoklaven mit Nickelchlorid und Triäthylphosphit 39% **23**, 19% **9** sowie 3% Benzolphosphonsäure-diäthylester (**1**) erhalten. Der Ersatz von Halogen durch Wasserstoff wurde als Nebenreaktion auch bei der Herstellung anderer Phosphonsäureester beobachtet.

⁶⁾ J. I. G. Cadogan und R. J. G. Searle, Chem. and Ind. 1963, 361; J. I. G. Cadogan und M. Cameron-Wood, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 361.

Tab. 1. Nach Gleichung (I) dargestellte Arylphosphonsäureester ArPO(OR)₂

Ar	R	Ausb. (%) ArPO(OR) ₂	R-X	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H P
1	Phenyl ^(a)	91	95	96—98°/0.2	1.4926	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ P (214.2)	Ber. 56.07 7.06 14.46 Gef. 56.22 6.94 14.38
2	Phenyl	86	88	96—97°/0.1	1.4810	C ₁₂ H ₁₉ O ₃ P (242.3)	Ber. 59.49 7.95 12.79 Gef. 59.60 8.02 12.66
3	Phenyl	12 ^{d)}	—	—	—	—	—
4	Phenyl ^(a)	45	40	150—160°/0.1	—	C ₁₁ H ₁₅ O ₃ P (226.2)	Ber. 58.40 6.68 13.70 Gef. 58.66 6.78 13.92
5	4-Tolyl	83	86	118—119°/0.05	1.4930	C ₁₁ H ₁₇ O ₃ P (228.2)	Ber. 57.88 7.51 13.57 Gef. 57.72 7.41 13.44
6	3-Tolyl	86	73	119—120°/0.02	1.4932	C ₁₁ H ₁₇ O ₃ P (228.2)	Ber. 57.88 7.51 13.57 Gef. 57.82 7.62 13.48
7	2-Tolyl	90	93	117—118°/0.01	—	C ₁₁ H ₁₇ O ₃ P (228.2)	Ber. 57.88 7.51 13.57 Gef. 57.66 7.48 13.62
8	2,4,6-Trimethyl-phenyl	38	34	111—112°/0.05	—	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ P (256.3)	Ber. 60.92 8.26 12.09 Gef. 60.85 8.06 12.08
9	4-Chlor-phenyl ^(a)	78	85	105—108°/0.15	1.5041	C ₁₀ H ₁₄ ClO ₃ P (248.7)	Ber. 48.30 5.67 12.46 Cl 14.26 Gef. 48.68 5.71 12.74 Cl 14.18
10	2-Chlor-phenyl	41	34	113—115°/0.3	1.5086	C ₁₀ H ₁₄ ClO ₃ P (248.7)	Ber. 48.30 5.67 12.46 Cl 14.26 Gef. 48.48 5.56 12.36 Cl 13.99
11	4-Methoxy-phenyl	72	85	168—169°/1.5	1.5029	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ P (244.2)	Ber. 54.09 7.02 12.68 Gef. 53.88 7.41 12.44
12	4-Acetyl-phenyl ^(a)	78	94	148—150°/0.06	1.5078	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ P (256.2)	Ber. 56.24 6.69 12.09 Gef. 56.02 7.09 12.36

13	4-Diäthylamino-phenyl ^{a)}	C ₂ H ₅	81	96	155—158°/0.03	1.5341	C ₁₄ H ₂₄ NO ₃ P (285.3)	Ber. 58.93 8.48 10.86 N 4.91 Gef. 59.12 8.48 11.24 N 4.92
14	4-Cyan-phenyl	C ₂ H ₅	62	52	132°/0.01 ^{b)}	—	C ₁₁ H ₁₄ NO ₃ P (239.2)	Ber. 55.23 5.90 12.95 N 5.86 Gef. 55.28 6.16 12.92 N 5.91
15	4-Acetoxy-phenyl	C ₂ H ₅	66	72	144—148°/0.1	1.4942	C ₁₂ H ₁₇ O ₅ P (272.2)	Ber. 52.94 6.90 11.38 Gef. 52.99 6.39 11.48
16	4-Hydroxy-phenyl	C ₂ H ₅	—	—	c)	—	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ P (230.2)	Ber. 52.17 6.57 13.46 Gef. 52.36 6.68 14.06
17	Naphthyl-(2)-	C ₂ H ₅	84	88	153—155°/0.05	—	C ₁₄ H ₁₇ O ₃ P (264.3)	Ber. 63.62 6.49 11.72 Gef. 63.94 6.38 11.75
18	Thienyl-(2)-	C ₂ H ₅	88	99	103—104°/0.1	1.5001	C ₈ H ₁₃ O ₃ PS (220.2)	Ber. 43.63 5.95 14.07 S 14.56 Gef. 43.88 5.59 14.48 S 14.88
19	4-Äthoxycarbonyl-phenyl	C ₂ H ₅	72	63	147—148°/0.05	1.4946	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ P (286.3)	Ber. 54.54 6.69 10.82 Gef. 54.58 6.48 10.85
20	3-Äthoxycarbonyl-phenyl	C ₂ H ₅	69	59	149—151°/0.25	1.4936	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ P (286.3)	Ber. 54.54 6.69 10.82 Gef. 54.61 6.85 10.59
21	2-Äthoxycarbonyl-phenyl	C ₂ H ₅	11	6	132—134°/0.05	1.4953	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ P (286.3)	Ber. 54.54 6.69 10.82 Gef. 55.85 6.92 11.22
22	4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl ^{a)}	C ₂ H ₅	86	82	172—176°/0.05	—	C ₁₈ H ₃₁ O ₄ P (342.4)	Ber. 63.14 9.13 9.05 Gef. 63.26 9.16 9.08
23	<i>p</i> -Phenylen ^{a)}	C ₂ H ₅	88	84	—	—	C ₁₄ H ₂₄ O ₆ P ₂ (350.3)	Ber. 48.00 6.91 17.69 Gef. 48.27 6.48 17.77
24	<i>m</i> -Phenylen	C ₂ H ₅	73	76	191—194°/0.04	—	C ₁₄ H ₂₄ O ₆ P ₂ (350.3)	Ber. 48.00 6.91 17.69 Gef. 47.96 7.28 17.77
25	<i>o</i> -Phenylen (R=H) ^{a)}	C ₂ H ₅	14	92	—	—	C ₆ H ₈ O ₆ P ₂ (238.1)	Ber. 30.26 3.39 26.02 Gef. 30.88 3.66 26.19

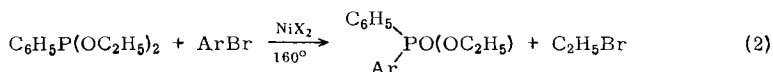
^{a)} Siehe Beschreibung der Versuche, ^{b)} Erstarrt in der Kälte kristallin, Schmp. 31—33°, ^{c)} Aus 15 durch 15 Min. Erhitzen mit molaren Mengen Diäthylamin in Äthanol, Schmp. 93—94° (aus Benzol), ^{d)} Nur gaschromatographisch nachgewiesen.

Auch die Trialkylphosphite zeigen verschiedene Reaktivität. Während Triäthylphosphit und Triisopropylphosphit bei 150–160° glatt mit Brombenzol und NiX₂ zu **1** bzw. **2** reagieren, konnte aus Trimethylphosphit unter denselben Bedingungen nur 12% Benzolphosphonsäure-dimethylester (**3**) gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Auch das cyclische Phosphit 2-Äthoxy-5.5-dimethyl-1.3.2-dioxaphosphorin⁷⁾ reagiert mit NiBr₂ und Brombenzol zu dem erwarteten 5.5-Dimethyl-2-phenyl-1.3.2-dioxaphosphorin-2-oxid (**4**), welches auch aus Benzolphosphonsäuredichlorid und 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) in Gegenwart von Diäthylanilin erhalten wird.

Bei Verwendung von Trialkylphosphiten wird als Nebenreaktion bei zu niedriger Reaktionstemperatur bzw. zu geringer Reaktivität der Halogenverbindung sowie bei zu rascher Zugabe die Bildung von Komplexen mit nullwertigem Nickel (Abscheidung eines Nickelspiegels bei der Destillation) sowie die Bildung von größeren Mengen Trialkylphosphat beobachtet.

Die hier beschriebene NiX₂-katalysierte Reaktion von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten kann analog zur Darstellung von Phenylarylphosphinsäureestern verwendet werden. Aus Benzolphosphonigsäure-diäthylester wurden durch Reaktion mit Brombenzol, α -Brom-naphthalin, 2-Brom-thiophen, 4-Brom-1-methoxy-benzol und 4-Brom-2.6-di-tert.-butyl-phenol die Phenylarylphosphinsäureester **26**–**30** erhalten (siehe Tab. 2).



Tab. 2. Nach Gleichung (2) dargestellte Phenylarylphosphinsäuren



Ar	Schmp. (aus)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	P
26 Phenyl	Sdp.-0,01 ^{a)} 148–152°	71	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ P (246.3)			
27 Naphthyl-(1)	180–183° (Methanol)	82	C ₁₆ H ₁₃ O ₂ P (268.3)	Ber. 71.64 Gef. 71.30	4.88 4.90	11.55 11.26
28 Thieryl-(2) ^{b)}	172–174° (H ₂ O/CH ₃ OH)	82	C ₁₀ H ₆ O ₂ PS (224.2)	Ber. 53.56 Gef. 52.94	4.05 3.96	13.82 13.47
29 4-Methoxy-phenyl	182–184° (H ₂ O/C ₂ H ₅ OH)	76	C ₁₃ H ₁₃ O ₃ P (248.2)	Ber. 62.90 Gef. 62.96	5.28 5.21	12.48 12.70
30 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl ^{b)}	105–106° ^{a)} (Petroläther)	52	C ₂₂ H ₃₁ O ₃ P (374.5)	Ber. 70.56 Gef. 70.82	8.35 8.44	8.27 8.51

^{a)} Als Äthylester durch Destillation isoliert.

^{b)} Siehe Beschreibung der Versuche.

Die Isolierung von **27**–**29** erfolgte zweckmäßig in Form der Phosphinsäuren nach Verseifen des rohen Reaktionsproduktes mit methanolischer Kalilauge.

⁷⁾ H. J. Lucas, F. W. Mitchell und C. N. Scully, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5491 (1950).

Aus Diphenylphosphinigsäureester $(C_6H_5)_2P-OC_2H_5$ wird mit Brombenzol und Nickelchlorid bei $160-170^\circ$ mit 54% Ausbeute Triphenylphosphinoxid gebildet.

Damit ist gezeigt, daß für die Knüpfung einer Aryl-P-Bindung aus dreiwertigen Phosphorverbindungen und katalytischen Mengen Nickelsalz NiX_2 die Gruppierung P-OAlkyl für das Gelingen der Reaktion ausreicht.

Zum Mechanismus der NiX_2 -Katalyse

Das hier beschriebene Verfahren zur Herstellung von aromatischen Phosphonsäureestern, Phosphinsäureestern und Phosphinoxiden stellt eine Erweiterung der bekannten Arbuzov-Reaktion dar. In diesem Zusammenhang ist die Frage nach dem Mechanismus von Interesse.

Die Reaktion von $NiBr_2$ mit Trialkylphosphit und Brombenzol wird durch Zugabe von Radikalfängern, wie 5 Mol-% Hydrochinon bzw. 4.4'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetra-tert.-butyl-diphenylmethan, nicht gehemmt. Gaschromatographisch konnten kein Biphenyl und keine Brombiphenyle nachgewiesen werden. Das Auftreten von Arylradikalen als Zwischenstufen in dieser Reaktion ist deshalb unwahrscheinlich. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß die Alkylgruppen in Triäthyl- und Triisopropylphosphit in Gegenwart von NiX_2 bei $150-160^\circ$ eine erhöhte Beweglichkeit besitzen. So kann z. B. beim Erhitzen von $NiBr_2$ in überschüssigem Triäthylphosphit auf 160° im Laufe einiger Stunden 50–70% des als $NiBr_2$ eingesetzten Broms als Äthylbromid isoliert werden. Erhitzt man eine Mischung von Triäthylphosphit und Triisopropylphosphit mit $NiCl_2$ 30 Minuten auf 160° , so findet zwischen den beiden Phosphiten ein Austausch der Alkylgruppen statt. Neben den Ausgangsprodukten kann gaschromatographisch auf Grund der Retentionszeiten und durch massenspektroskopische Analyse die Bildung der gemischten Alkylphosphite, Äthyl-diisopropylphosphit (*m/e* 194) und Diäthylisopropylphosphit (*m/e* 180), nachgewiesen werden. Das Gemisch zeigt nur sehr schwache IR-Absorption im Bereich um $1250/cm$ ($P=O$).

Vor kurzem wurde über die Isolierung der tief farbigen Komplexe $X_2Ni[P(OR)_3]_2$ berichtet⁸⁾. Die bei der oben beschriebenen Reaktion auftretende blauviolette Färbung schreiben wir der Lösungsfarbe dieser Komplexe zu.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird angenommen, daß durch Abspaltung von Alkylhalogenid aus dem NiX_2 /Phosphit-Komplex eine koordinativ ungesättigte Nickelverbindung entsteht. Diese reagiert mit dem im Reaktionsgemisch im Überschuß vorhandenen Arylhalogenid – vermutlich nach Koordination des Arylhalogenids an das Nickelatom – unter Übertragung der vorgebildeten Diäthylphosphonatgruppe $-PO(OR)_2$ auf die aromatische Verbindung unter gleichzeitiger Rückbildung des Katalysators.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden 1964–1966 in der Shell Grundlagenforschungs-Gesellschaft m. b. H. durchgeführt und auf Wunsch der Shell Internationale Research Maatschappij N. V. erst jetzt veröffentlicht.

⁸⁾ K. A. Jensen, B. Nygaard, G. Elisson und P. H. Nielsen, Acta chem. scand. **19**, 768 (1965).

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Frau M. Hoffmann, Fräulein B. Schildgen und Herrn F. Zech).

Gaschromatographische Analysen wurden mit einem Gasofract-Gerät der Virus KG unter Verwendung einer 2 m/4 mm-Säule mit 5% LAC 728 auf Kieselgur bei 170–220° und an einem Perkin Elmer F 6-Gerät unter Verwendung einer 2 m/3 mm-Säule mit Silicongummi SE 30, 10% auf Diatoport W, bei 80–100° (Alkylphosphite) und bei 150–200° (Phosphonsäureester) durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Gerät 421 kapillar oder in CCl₄ aufgenommen. Alle Phosphonsäureester zeigten starke Absorption ν PO 1242 bis 1258, ν POC 1050–950/cm (2–3 Banden). Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

NiCl₂ und NiBr₂ wurden über Nacht im Trockenschrank bei 150° getrocknet und anschließend mehrere Std. bei 0.1 Torr auf 200° erhitzt. Die verwendeten *Trialkylphosphite* (Fluka, Farbenfabriken Bayer) waren zu mindestens 98% rein. Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Zur Herstellung der *Phosphonsäureester* wurde ein Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und magnetischer Rührung verwendet. Das gebildete *Alkylhalogenid* wurde über eine 20–30-cm-Kolonnen und aufgesetztem absteigendem Kühler im Stickstoffstrom abdestilliert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen, der gebildete Phosphonsäureester nach Beendigung der Reaktion durch Destillation mit 90–98% Reinheit erhalten. Die in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten und Siedepunkte beziehen sich auf redestilliertes Produkt.

Benzolphosphonsäure-diäthylester (1): Zu einer Suspension von 6.5 g NiCl₂ in 157 g (1 Mol) *Brombenzol* tropft man bei 160° im Laufe von 2 Std. 199 g (1.2 Mol) *Triäthylphosphit*, wobei bereits nach den ersten ccm die Reaktion unter heftigem Aufschäumen und blauvioletter Färbung des Reaktionsgemisches einsetzt. Die Zugabegeschwindigkeit wird so eingestellt, daß das Äthylbromid sofort abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird etwa 30 Min., oder bis kein Äthylbromid mehr übergeht, nacherhitzt. In der gekühlten Vorlage werden 103 g *Äthylbromid* aufgefangen. Zweimalige Destillation gibt 194 g **1**, Sdp._{0.2} 96–98° (siehe Tab. 1).

5.5-Dimethyl-2-phenyl-1.3.2-dioxaphosphorinan-2-oxid (4): Zu einer Suspension von 3.3 g NiBr₂ in 7.9 g (0.05 Mol) *Brombenzol* tropft man bei 160° während 30 Min. 8.9 g (0.05 Mol) *2-Äthoxy-5.5-dimethyl-1.3.2-dioxaphosphorinan*⁷⁾. *Äthylbromid* wird nur langsam entwickelt. Nach 3stdg. Erhitzen auf 160° sind jedoch 2.2 g übergegangen. Destillation gibt 6.1 g farbloses Öl, Sdp._{0.1} 150–160°, welches kristallin erstarrt. Aus Benzol 5.2 g farblose Kristalle, Schmp. 109–111° (siehe Tab. 1), Mol.-Gew. 226 (massenspektroskop.).

Ein identisches Produkt (IR-Vergleich, Mischprobe) wurde aus *Benzolphosphonsäure-dichlorid*, *2.2-Dimethyl-propanol-(1.3)* und *N.N-Diäthyl-anilin* in Benzol bei Raumtemp. und nachfolgendem Erhitzen auf 60° erhalten.

4-Acetyl-benzolphosphonsäure-diäthylester (12): Zu einer Suspension von 2.6 g NiCl₂ in 40.0 g (0.2 Mol) *4-Brom-acetophenon* tropft man bei 160° innerhalb von 1 Stde. 50.0 g (0.3 Mol) *Triäthylphosphit*. Nach 1stdg. Nacherhitzen sind 20.5 g *Äthylbromid* übergegangen. Durch zweimalige Destillation werden 39.5 g **12**, Sdp._{0.06} 148–150°, erhalten (siehe Tab. 1).

4-Diäthylamino-benzolphosphonsäure-diäthylester (13): Zu einer Suspension von 2.6 g NiCl₂ in 46.5 g (0.2 Mol) *4-Brom-N.N-diäthyl-anilin* tropft man bei 160° (Ölbad) innerhalb von 30 Min. 50.0 g (0.3 Mol) *Triäthylphosphit*. Das Reaktionsgemisch wird 30 Min. nacherhitzt. In der gekühlten Vorlage werden 21 g *Äthylbromid* aufgefangen. Destillation gibt 49 g **13**, Sdp._{0.15} 178–184°. Redestillation gibt 46 g Reinprodukt, Sdp._{0.03} 155–158° (siehe Tab. 1).

4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzolphosphonsäure-diäthylester (22): Zu einer Suspension von 1.25 g $NiCl_2$ in 45.6 g (0.15 Mol) *4-Brom-2.6-di-tert.-butyl-phenol* tropft man bei 160° (Ölbad) innerhalb von 30 Min. 41.6 g (0.25 Mol) *Triäthylphosphit*. Nach 30 Min. Nacherhitzen sind 14.2 g *Äthylbromid* übergegangen. Destillation gibt 49.3 g **22**, Sdp._{0.05} 172–176°, das in der Vorlage kristallisiert. Aus Petroläther (80–120°) 45.3 g, Schmp. 115–116° (siehe Tab. 1).

Benzol-diphosphonsäure-(1.4)-tetraäthylester (23): Zu einer Suspension von 5.2 g $NiCl_2$ in 94.4 g (0.4 Mol) *1.4-Dibrom-benzol* tropft man bei 170° (Ölbad) innerhalb 1 Stde. 160 g (0.96 Mol) *Triäthylphosphit*. Nach 2stdg. Nacherhitzen sind 72.5 g *Äthylbromid* übergegangen. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit 250-ccm-Portionen Petroläther (60–80°) ausgekocht. Beim Abkühlen kristallisiert **23** in langen Nadeln. Ausb. 122 g, Schmp. 71–72° (siehe Tab. 1).

Benzol-diphosphonsäure-(1.2) (25, R = H): Zu einer Suspension von 4.4 g $NiBr_2$ in 23.6 g (0.1 Mol) *1.2-Dibrom-benzol* tropft man bei 160° während 1 Stde. 50.0 g (0.3 Mol) *Triäthylphosphit* und erhitzt noch 30 Min. nach. 21.5 g *Äthylbromid* sind übergegangen. Weniger flüchtige Produkte werden bei 0.15 Torr bis 150° (Ölbad) abdestilliert, der Rückstand in 300 ccm Wasser aufgenommen, mehrmals mit Benzol extrahiert und die wäßrige Phase über eine mit Dowex H^+ -Ionenaustauscher gefüllte Säule geschickt. Der Eindampfrückstand der entsalzten Lösung wird mit konz. *Salzsäure* 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann zur Trockne eingedampft, der viskose saure Rückstand in Methanol aufgenommen und mit *Cyclohexylamin* ein *Cyclohexylammoniumsalz* gefällt, Schmp. 245–265° (Zers.). Dieses Salz wird wie oben über einen Ionenaustauscher zerlegt. Der Eindampfrückstand der wäßrigen Phase kristallisiert nach mehrtägigem Stehenlassen teilweise. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig werden 3.3 g **25** (R = H) farblose Kristalle, Schmp. 203–204°, erhalten (siehe Tab. 1).

Benzol-diphosphonsäure-(1.4)-tetraäthylester (23) und 4-Chlor-benzolphosphonsäure-diäthylester (9) aus 1.4-Dichlor-benzol: 29.4 g (0.2 Mol) *1.4-Dichlor-benzol*, 100 g (0.6 Mol) *Triäthylphosphit* und 5.2 g $NiCl_2$ werden in einem 0.25 l-V 4A-Autoklaven unter Rühren 8 Stdn. auf 180–190° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Benzol aufgenommen. Der Eindampfrückstand des Filtrats liefert bei der Kristallisation aus Petroläther (60–80°) 27.4 g (39%) **23**, Schmp. 69–71°. Der Eindampfrückstand der Mutterlauge wird destilliert und ergibt nach einem Vorlauf, in dem gaschromatographisch *Benzolphosphonsäure-diäthylester (1)* (3%) nachgewiesen wurde, 9.8 g **9** (19%), Sdp._{0.1} 99–104°.

Phenyl-[thienyl-(2)]-phosphinsäure (28): Zu einer Suspension von 2.2 g $NiCl_2$ in 16.3 g (0.1 Mol) *2-Brom-thiophen* werden bei 160° (Ölbad) innerhalb von 30 Min. 21.8 g (0.11 Mol) *Benzolphosphonigsäure-diäthylester* getropft. Es wird noch 1 Stde. nacherhitzt, wonach 8.4 g *Äthylbromid* übergegangen sind. Das Reaktionsprodukt wird 3 Stdn. mit 6 g *NaOH* in etwa 200 ccm Methanol unter Rückfluß erhitzt, dann wird zur Trockene eingedampft, in Wasser aufgenommen, 2mal mit je 100 ccm Äther extrahiert, mit A-Kohle geschüttelt und nach Filtrieren angesäuert. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Ausb. 18 g (82%), Schmp. 172–174° (siehe Tab. 2).

Phenyl-[4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-phosphinsäure-äthylester (Äthylester von 30): Zu einer Suspension von 0.4 g $NiCl_2$ in 14.3 g (0.05 Mol) *4-Brom-2.6-di-tert.-butyl-phenol* tropft man bei 160° 13.9 g (0.07 Mol) *Benzolphosphonigsäure-diäthylester*. Es wird 1 Stde. nacherhitzt, wonach 3.3 g *Äthylbromid* übergegangen sind. Das Reaktionsprodukt wird in einer Kurzwegdestillationsapparatur rasch mit freier Flamme destilliert. 12.0 g, Sdp._{0.3} 210–230° (unter Zers.), werden erhalten, aus Petroläther (80–120°) 9.6 g (52%), farblose Kristalle, Schmp. 105–106° (siehe Tab. 2).

Triphenylphosphinoxid aus Diphenylphosphinigsäure-äthylester: Zu einer Suspension von 0.2 g NiCl_2 in 7.9 g (0.05 Mol) *Brombenzol* werden innerhalb von 20 Min. 11.5 g (0.05 Mol) *Diphenylphosphinigsäure-äthylester* getropft. Dann wird insgesamt 3 Stdn. auf $160\text{--}170^\circ$ (Ölbad) erhitzt, wonach 1.0 g (19%) *Äthylbromid* übergegangen sind. Das Reaktionsprodukt wird destilliert. Es werden 10.0 g farblose Kristalle, Sdp._{0.1} $200\text{--}210^\circ$, erhalten, welche aus etwa 90% *Triphenylphosphinoxid* und 10% *Äthyl-diphenylphosphinoxid* bestehen (GC). Durch Auflösen in Benzol wird letzteres abgetrennt und *Triphenylphosphinoxid* aus Benzol/Petrol-äther rein erhalten. Ausb. 7.5 g (54%), Schmp. $155\text{--}156^\circ$ (Mischprobe).

Reaktion von Triäthylphosphit mit NiBr_2 : 21.8 g NiBr_2 werden in 50.0 g *Triäthylphosphit* unter Rühren auf 160° (Ölbad) erhitzt. Im schwachen Stickstoffstrom gehen in 1 Stde. 11.1 g (52%) *Äthylbromid* über, nach weiteren 2 Stdn. aus dem zunehmend zäheren Rückstand noch weitere 4 g.

Reaktion von Triäthylphosphit und Triisopropylphosphit mit NiCl_2 : 2.6 g NiCl_2 , 16.6 g *Tri-äthylphosphit* und 20.8 g *Triisopropylphosphit* werden unter Rühren auf 160° (Ölbad) erhitzt. Während des Aufheizens tritt vorübergehend exotherme Reaktion ein (Innentemp.). Nach 30 Min. wird abgebrochen und gaschromatographisch und massenspektroskopisch *Äthyl-diisopropylphosphit* und *Diäthylisopropylphosphit* neben Ausgangsprodukten analysiert. Werden die beiden Phosphite ohne NiCl_2 in gleicher Weise behandelt, tritt keine Reaktion ein (GC).

[98/70]