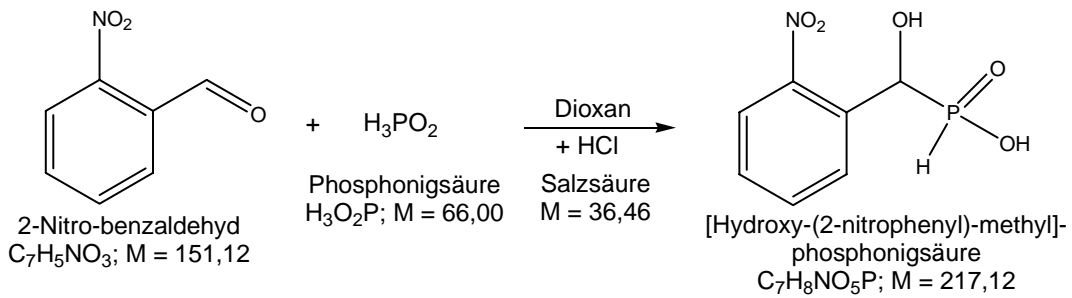
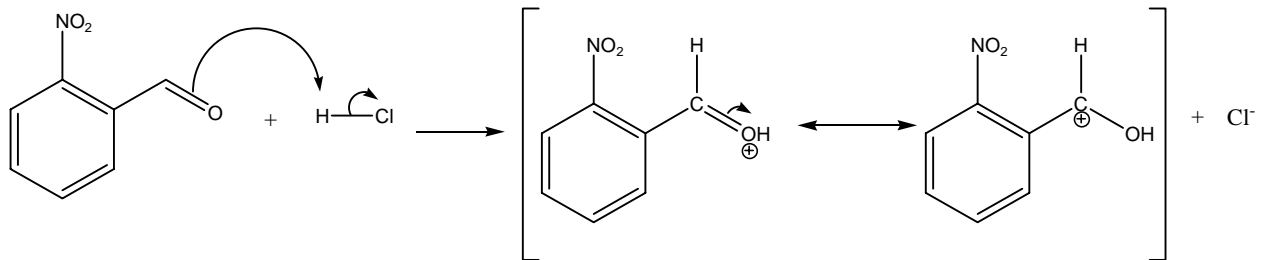


# Darstellung von [Hydroxy-(2-nitrophenyl)-methyl]-phosphonigsäure

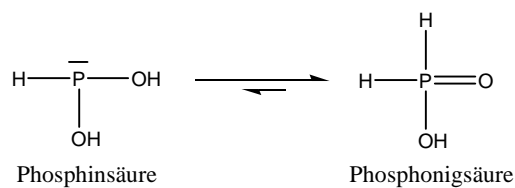


## 1. Mechanismus / Reaktionsgleichungen [1;2]:

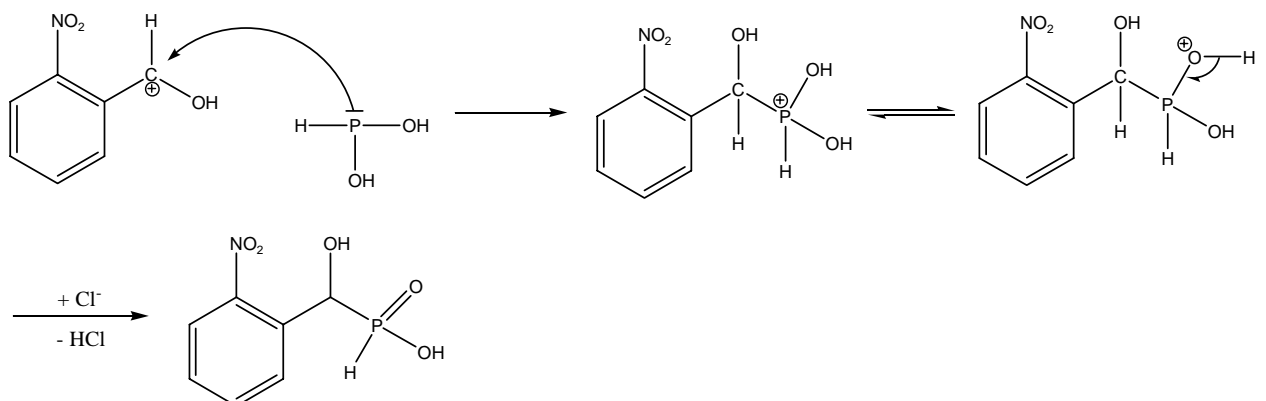
Erster Reaktionsschritt ist eine säurekatalysierte nucleophile Addition, bei der die Säure das Carbonyl-Sauerstoffatom des 2-Nitro-benzaldehyd protoniert. Hierdurch wird ein mesomeriestabilisiertes Carbeniumion gebildet:



Die Phosphonigsäure existiert in einem tautomeren Gleichgewicht mit der Phosphinsäure, allerdings liegt das Gleichgewicht sehr weit auf der Seite der Phosphonigsäure:



Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom der Phosphinsäure greift nucleophil am Carbeniumion an, es entsteht, nach Abspaltung eines Protons, das Endprodukt.



Da die Phosphinsäure durch Produktbildung ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird, wird auch ständig durch das Bestreben zur Gleichgewichtseinstellung auch Phosphonigsäure verbraucht.

## 2. Durchführung [1;2]:

In einem 250 ml-Rundkolben wurden 10.1 g (66.8 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd in 50 ml Dioxan gelöst und 1.3 ml konz. Salzsäure hinzugegeben. Nach Zugabe von 12.0 g (90.5 mmol) 50%iger wässriger Phosphonigsäure wurde das Gemisch für 48 Stunden bei Raumtemperatur im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht.

Anschließend wurde das Dioxan zunächst am Rotationsverdampfer, später im Ölpumenvakuum aus der Reaktionsmischung entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Der hierbei entstehende gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert und zur Reinigung in wenig warmem Aceton gelöst und mit Dichlormethan gefällt.

Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: Chloroform/Methanol 7:3) verfolgt, der  $R_f$ -Wert des Produkts betrug 0.25, der des 2-Nitrobenzaldehyd etwa 0.6.

## 3. Ausbeute:

Es wurden 9,3 g (43 mmol) [Hydroxy-(2-nitrophenyl)-methyl]-phosphonigsäure erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 67%, die Ausbeute betrug bei vorigen Darstellungen 63% [1;2].

## 4. Charakterisierung [1;3]:

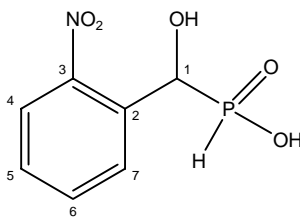
Leicht gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 127 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO):  $\delta/\text{ppm} = 8.02$  (d, 1 H, **H-4**,  $^3J_{\text{H}}=8.1$  Hz), 7.74-7.83 (m, 2 H, **H-6**, **H-7**), 7.52-7.58 (m, 1 H, **H-5**), 6.69 (d, 1 H, **P-H**,  $^1J_{\text{PH}}=546.8$  Hz), 5.68 (d, 1 H, **H-1**,  $^3J_{\text{PH}}=8.1$  Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO):  $\delta/\text{ppm} = 147.62$  (d, **C-3**,  $J_{\text{PC}}=5.1$  Hz), 133.95 (d, **C-6**,  $J_{\text{PC}}=3.0$  Hz), 133.79 (**C-2**), 128.98 (d, **C-7**,  $J_{\text{PC}}=4.5$  Hz), 128.80 (d, **C-5**,  $J_{\text{PC}}=2.6$  Hz), 124.92 (**C-4**), 67.77 (d, **C-1**,  $J_{\text{PC}}=108.9$  Hz),

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz, DMSO, H-entk.):  $\delta/\text{ppm} = 29.31$  (s)

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz, DMSO, H-gek.):  $\delta/\text{ppm} = 29.31$  (dd,  $^2J_{\text{PH}}=13.2$  Hz,  $^1J_{\text{PH}}=546.6$  Hz)



## 5. Gefahrenpotentiale / Entsorgung [4;5]:

Substanz	Gef.-Symb.	MAK-Wert	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Dioxan	F, Xn	73 mg/m <sup>3</sup>	11-19-36/37-40-66	9-16-36/37-46	Behälter für halogenfreie Lösungsmittel
Dichlormethan	Xn	350 mg/m <sup>3</sup>	40	23.2-24/25-36/37	Behälter für halogenhaltige Lösungsmittel
Aceton	F, Xi	1200 mg/m <sup>3</sup>	11-36-66-67	9-16-26	Behälter für halogenfreie Lösungsmittel
Phosphonigsäure	C	-	34	26-36/37/39-45	Behälter für anorganische Säuren, nitratfrei
Salzsäure, konz.	C	8 mg HCl(g)/m <sup>3</sup>	34-37	26-36/37/39-45	Behälter für anorganische Säuren, nitratfrei
2-Nitrobenzaldehyd	-	-	-	24/25	Behälter für halogenfreie Lösungsmittel

## 6.Literatur

- [1] D. Albouy, G. Etemad-Moghadan, M. Koenig, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 861 – 868.  
[2] A. Hohlfeld, C. Meier, *Nucleosides, Nucleotides, Nucl. Acids*, im Druck, **2003**.  
[3] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*; Thieme-Verlag; Stuttgart; 5. überarb. Aufl. **1995**; S. 206.  
[4] Merck *ChemDAT Datenbank* Chemische Stoffe, Sicherheitsdaten, Stand Jan. **2003**.  
[5] Sigma-Aldrich Chemical Safety Data, [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com).

Anlage: - NMR-Spektren