

Palladium(II)-katalysierte aromatische Acetoxylierung, VIII¹⁾

Zum Mechanismus der Acetoxylierung aromatischer Verbindungen mit Kaliumperoxydisulfat/Eisessig und 2,2'-Bipyridin-palladium(II)-acetat als Katalysator

Lennart Eberson *) **) und Lennart Jönsson

Kemicentrum, Organisk Kemi 1,
Box 740, S-220 07 Lund, Schweden

Eingegangen am 24. März 1976

Die durch Palladium(II)-komplexe katalysierte Acetoxylierung von Aromaten wurde hinsichtlich ihres Mechanismus untersucht. Die Ergebnisse lassen sich durch die schnelle reversible Bildung einer Arylpalladium-Zwischenstufe erklären. Diese wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch das Cooxidans (Peroxydisulfation) zum entsprechenden Arylacetat oxidiert.

Palladium(II) Catalyzed Aromatic Acetoxylation, VIII¹⁾. — Mechanistic Aspects of Aromatic Acetoxylation by Potassium Peroxydisulfate/Acetic Acid with 2,2'-Bipyridinepalladium(II) Acetate as a Catalyst

The palladium(II) catalyzed acetoxylation of aromatic compounds has been studied with regard to its mechanism. The results obtained support a mechanism involving fast reversible formation of an arylpalladium species which is oxidized to the aryl acetate by the cooxidant (peroxydisulfate ion) in the rate-determining step.

Wie kürzlich gefunden²⁻³⁾, können aromatische Verbindungen mit Kaliumperoxydisulfat/Eisessig in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin-palladium(II)-acetat als Katalysator acetoxyliert werden. Da diese Reaktion *meta*-selektiv ist (wie die schon früher beobachteten, Palladium(II)-katalysierten Acetoxylierungen von Benzolderivaten mit Sauerstoff⁴⁻⁵⁾ oder Sauerstoff/Nitration⁶⁾), stellt sie ein billiges und präparativ brauchbares Verfahren dar, das ohne Alternative ist. Wir untersuchten nun die Reaktion etwas eingehender, um den früher vorgeschlagenen⁴⁻⁶⁾ Mechanismus zu überprüfen. Die neuen Ergebnisse machen es notwendig, diesen zu revidieren und eine früher nicht diskutierte Arylpalladium-Zwischenstufe anzunehmen.

*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

**) Herrn Professor Dr. Leopold Horner mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

1) VII. Mitteilung: L. Eberson und L. Jönsson, Acta Chem. Scand. B, **30**, 361 (1976).

2) L. Eberson und L. Jönsson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 885.

3) L. Eberson und L. Jönsson, Acta Chem. Scand. B, **30**, 361 (1976).

4) L. Eberson und L. Gomez-Gonzalez, J. Chem. Soc. D, **1971**, 263.

5) L. Eberson und L. Gomez-Gonzalez, Acta Chem. Scand. **27**, 1249, (1973).

6) L. Eberson und E. Jonsson, Acta Chem. Scand. B, **28**, 771 (1974).

Ergebnisse

k_{rel} -Werte und partielle Geschwindigkeitsfaktoren: Tabelle 1 zeigt die k_{rel} -Werte und die partiellen Geschwindigkeitsfaktoren, die auf der Bestimmung der relativen Ausbeuten und Isomerenverteilungen aus Konkurrenzversuchen mit Benzol und monosubstituierten Benzolderivaten beruhen. Eine Mischung von Benzol und monosubstituiertem Benzolderivat (je 20 mmol) wurde dazu bei 110°C in Eisessig mit Kaliumperoxydisulfat (20 mmol), Palladium(II)-acetat (1.0 mmol) und 2,2'-Bipyridin (0.50 mmol) acetoxyliert. Da das Peroxydisulfat sehr schwer löslich ist, bleibt seine relative Konzentration, wie für Konkurrenzexperimente gefordert, während des ganzen Versuches klein. Kontrollversuche, in denen 5 mmol statt 20 mmol Kaliumperoxydisulfat eingesetzt wurden, lieferten gleiche Ergebnisse.

Wie Tabelle 1 zeigt, ist die Reaktion bemerkenswert unempfindlich gegenüber Substituenteneffekten. Die k_{rel} -Werte unterscheiden sich um weniger als den Faktor 5 und $\lg f$ für die *meta*- und *para*-Substitution, aufgetragen gegen σ^+ , ergibt kleine negative ρ -Werte (-0.6 bzw. -0.3) für die Umsetzung (Abbildung 1). Die niedrigen Korrelationskoeffizienten sind im Hinblick auf den sehr engen Reaktivitätsbereich nicht überraschend. Eine bessere Korrelation (Korrelationskoeffizient 0.80 für $\rho = -0.8$) findet man, wenn $\lg f$ gegen polare Substituentenkonstanten σ_{p0} (Abbildung 2) aufgetragen wird. In beiden Fällen ist der ρ -Wert erheblich kleiner als bei den bekannten aromatischen Metallierungsreaktionen z. B. bei der Mercurierung⁸⁾ mit $\rho = -4.0$.

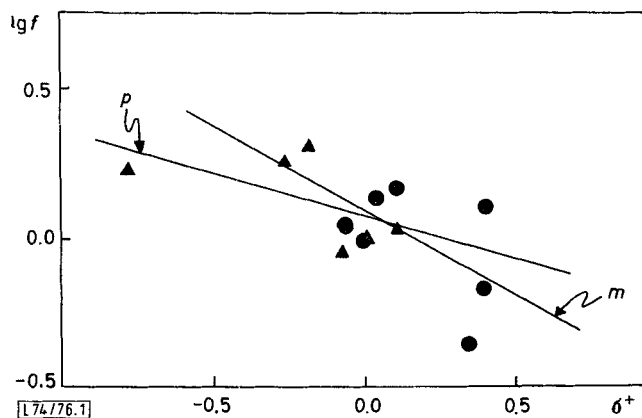


Abbildung 1. $\lg f_m$ (●) und $\lg f_p$ (▲) gegen σ^+ -Werte⁷⁾ (Korrelationskoeffizienten 0.60 bzw. 0.57); Daten aus Tabelle 1

Isotopeneffekte: Die Mercurierung von Benzol zeigt einen mittleren bis großen kinetischen Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (bei Säurekatalyse ca. 6.0, unkatalysiert ca. 1.9 bis 3.2⁸⁾), der durch ein vorgelagertes, sich schnell einstellendes Gleichgewicht mit einem Arylquecksilber- σ -Komplex verursacht ist. Wir hofften deshalb, daß eine Untersuchung

⁷⁾ M. Charto, Chem. Tech. 5, 245 (1975).

⁸⁾ R. Taylor in Comprehensive Chemical Kinetics Reactions of Aromatic Compounds (C. H. Bamford und C. F. H. Tipper), 1. Aufl., Bd. 13, S. 186, Elsevier, Amsterdam 1972.

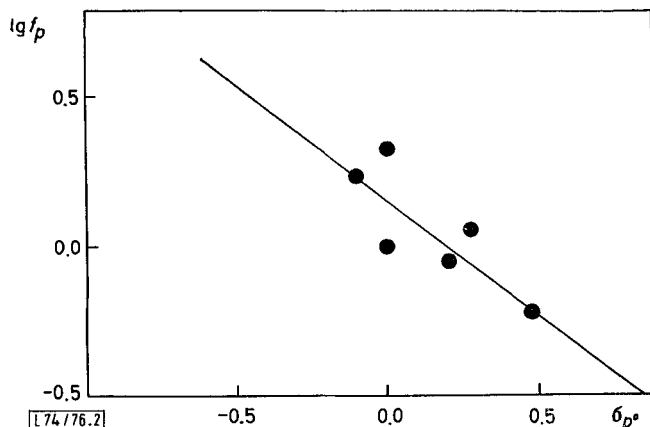


Abbildung 2. $\lg f_p$ gegen σ_p^0 -Werte⁹⁾ (Korrelationskoeffizient 0.80); Daten aus Tabelle 1

des kinetischen Isotopeneffektes Aufschluß über das mögliche Auftreten einer Arylpalladium-Zwischenstufe geben könnte. — Die durch Palladium(II) bewirkte Kuppelung des Benzols zu Biphenyl in Essigsäure zeigt $k_H/k_D \approx 5^9$.

Tabelle 2 gibt die Isotopeneffekte für die Acetoxylierung einer Reihe von sowohl im Ring als auch in der α -Position deuterierten aromatischen Verbindungen an. Die Versuche 1, 2 und 3 sind Konkurrenzversuche. Der Isotopeneffekt wurde in allen Fällen durch Massenspektroskopie, im Versuch 1 auch ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. Konkurrenzversuche mit Anisol und Monodeuterioanisolen sowie analoge Experimente mit Chlorbenzolen ergaben die gleichen relativen Geschwindigkeiten, wie die in Tabelle 1 aufgeführten. Mit diesen Werten und den beobachteten Isomerenverteilungen wurde k_H/k_D für die Versuche 6–13 berechnet. Wenn die monodeutierte Verbindung in [1-D]Essigsäure als Solvens umgesetzt wurde, war der Einfluß auf den Isotopeneffekt vernachlässigbar (Versuche 7 und 11).

Für die mit Palladium(II) katalysierte Acetoxylierung werden kleine bis mittlere Isotopeneffekte beobachtet (vgl. Tabelle 2). Sie sind deutlich kleiner als bei der Biarylkuppelung durch Palladium(II) und ähneln denen der nichtkatalysierten Mercurierung.

Temperaturabhängigkeit: Der Einfluß der Temperatur auf die durch Palladium(II) katalysierte Acetoxylierung von Anisol und Chlorbenzol ist Tabelle 3 zu entnehmen. Man sieht, daß die Temperatur die Isomerenverteilung kaum beeinflusst; nur die *meta*-Substitution steigt mit zunehmender Temperatur etwas stärker an.

Metallaustausch: Wie früher berichtet¹⁰⁾, führt die durch Palladium(II) bewirkte Acetoxylierung von Benzolderivaten in Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat überwiegend zur *para*-Substitution. Dies wurde so gedeutet, daß primär eine Mercurierung stattfindet, der eine Transmetallierung folgt. Nach Tabelle 4 tritt dasselbe Phänomen in der durch Palladium(II) bewirkten Acetoxylierung von *p*-Chlorphenylthalliumbis(trifluoroacetat) auf. Der hohe Anteil an *para*-Isomeren spricht für einen Thallium/Palladium-Austausch unter Bildung einer Arylpalladium-Zwischenstufe.

⁹⁾ I. M. Davidson und C. Triggs, J. Chem. Soc. A, 1968, 1324.

¹⁰⁾ P. M. Henry, J. Org. Chem. 36, 1886 (1971).

Kontrollversuche mit einzelnen Isomeren von Essigsäure-chlorphenylestern bestätigen, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung erfolgt.

Wasserstoffaustausch: Monosubstituiertes Benzol tauscht unter den Bedingungen der Acetoxylierung in [1-D]Essigsäure Wasserstoffe am Kern aus (vgl. Tabelle 5). α -Wasserstoffatome in der Seitenkette werden, wie die Umsetzung mit Hexamethylbenzol (Versuch 25) zeigt, nicht ausgetauscht. Der Austausch findet nur in Gegenwart eines Palladium(II)-Komplexes (Versuche 28 und 29) statt; die Anwesenheit von Kaliumperoxydisulfat ist nicht erforderlich (Versuche 26 und 28). Durch Zusatz von Natriumacetat im Überschuß (Versuch 27) wurde nachgewiesen, daß nicht das Auftreten irgendeiner starken Säure während der Reaktion für den Austauschprozeß verantwortlich war. In einem weiteren Experiment wurden die Ausmaße des Wasserstoffaustausches und der Benzolacetoxylierung in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt (Tabelle 6). Beide Reaktionen laufen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit ab.

Ligandeneinfluß: Nach früheren Arbeiten^{2,6)} üben die Liganden am Palladium(II) einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität aus. Zusätzliche Daten zu diesem Ligandeneffekt sind in Tabelle 7 aufgeführt. Sie zeigen, daß beim Übergang von einzähnigen zu zweizähnigen Liganden das Verhältnis *meta*- zu *para*-Substitution zunimmt.

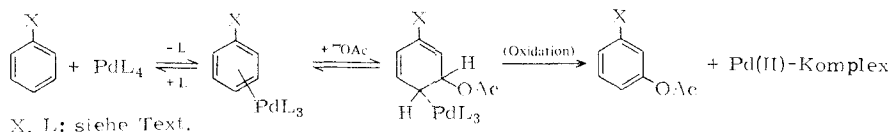
Versuche zur asymmetrischen Seitenketten-Acetoxylierung von 2,2-Dimethylindan mit optisch aktivem (–)-Dimethyl(1-phenylethyl)amin, schlugen fehl.

Diskussion

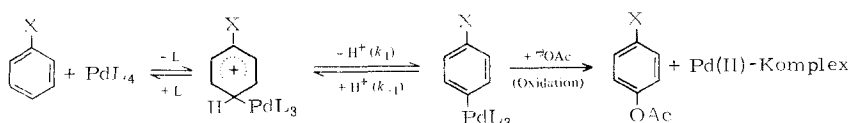
Zu diskutieren sind in erster Linie zwei Mechanismen, die beide plausibel sind und durch Analogien belegt werden können.

1. Zwischen dem Substrat und der Palladium(II)-Verbindung (PdL_4) bildet sich reversibel ein π -Komplex, der mit einem Acetation ein Cyclohexadien-Addukt liefert (Schema 1). Dieser Schritt wurde postuliert, weil sich — in einer gewissen Analogie — 3,5-Lutidin an den π -Komplex zwischen Palladium(II) und Tetra(*p*-anisyl)ethylen addiert¹¹⁾. Im letzten Schritt würde das Addukt durch ein Cooxidans oxidiert, wobei das Produkt entsteht und der Palladium(II)-Komplex zurückgebildet wird. Dieser Mechanismus könnte die ungewöhnliche *meta*-Selektivität erklären, da nach dem elektrophilen *ortho,para*-Angriff des PdL_4 die Acetoxygruppe in der *meta*-Stellung sitzen müßte. — Wir haben diesen Mechanismus früher postuliert.

Schema 1



Schema 2



¹¹⁾ L. Eberson und L. Gomez-Gonzalez, Acta Chem. Scand. **27**, 1255 (1973).

2. Es erfolgt ein schneller reversibler Angriff des PdL_4 auf den aromatischen Ring, dem sich ein reversibler Protonenaustritt unter Bildung einer Arylpalladium-Verbindung anschließt (Schema 2). Im letzten Schritt würde das Cooxidans die Zwischenstufe oxidieren bei gleichzeitigem oder anschließendem Angriff des Acetations auf die Zwischenstufe.

Die vorliegenden Befunde sind — insgesamt gesehen — besser mit dem 2. Mechanismus vereinbar. Außer der *meta*-Selektivität spricht für den 1. Mechanismus der schwache Substituenteneinfluß auf die Reaktivität. Der Oxidationsschritt sollte durch polare Substituenteneffekte nicht sehr stark beeinflußt werden. Der kleine bis mittlere kinetische Isotopeneffekt (Tabelle 2) läßt sich mit beiden Mechanismen vereinbaren, da bei beiden die Annahme zugrundeliegt, daß der Oxidationsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Metallaustausch-Experimente, bei denen die ursprüngliche Reinheit der Ausgangsisomeren größtenteils im Produkt erhalten bleibt, sprechen stark für den 2. Mechanismus. Der Wasserstoffaustausch zwischen Substrat und [1-D]Essigsäure ist nur mit Schema 2 und nicht mit Schema 1 zu vereinbaren. Schwieriger zu deuten ist der kleine Substituenteneffekt. Man könnte jedoch annehmen, daß am Oxidationsprozeß Orbitale des Metalls beteiligt sind, die nicht sehr stark auf strukturelle Veränderungen des organischen Restes ansprechen. Auch die *meta*-Selektivität ist mit dem 2. Mechanismus vereinbar, wenn man annimmt, daß die ersten zwei Reaktionsschritte reversibel und im Vergleich zum letzten schnell sind, so daß die Isomerenzusammensetzung in der Arylpalladium-Zwischenstufe thermodynamisch bestimmt ist. Dann ist — wie man z. B. bei der Thallierung gefunden hat¹²⁾ — das *meta*-Isomere energetisch begünstigt.

Die Daten in den Tabellen 5 und 6 zeigen, daß der Wasserstoffaustausch des Substrats auf dem Weg über die Arylpalladium-Verbindung (und damit eine Gleichgewichtseinstellung der möglichen Isomeren) für die Weiteroxidation keine großen Geschwindigkeitsänderungen mit sich bringt. Daher könnte die Stärke des Cooxidans im letzten Schritt des Schemas 2 die *meta*-Selektivität bestimmen. In Tabelle 8 sind die bei der Acetoxylierung von Chlorbenzol erhaltenen Isomerenverteilungen für eine Reihe von Cooxidantien zusammengestellt. Mit Vorbehalt kann man daraus schließen, daß der Anstieg der *meta*-Selektivität mit einer Abnahme der Oxidationsstärke des Cooxidans einhergeht. Ein schwaches Oxidans gibt dem Gleichgewicht genügend Zeit zur Einstellung.

Wenn einzählige Liganden im Vergleich zu zweizähligen den Anteil der *ortho*-Substitution erhöhen, so könnte dies an einem sterischen Effekt liegen (Abbildung 3).

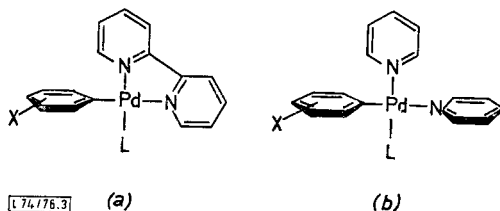


Abbildung 3. Arylpalladium-Verbindung mit einem zweizähligen (a) und mit zwei einzähligen Stickstoff-Liganden (b)

In einem Komplex mit einem zweizähligen Liganden (z. B. 2,2'-Bipyridin) ist der Angriff auf die *ortho*-Position stärker gehindert als in einem mit zwei einzähligen Liganden (z. B. Pyridin).

Dem *Swedish Natural Science Research Council*, dem *Swedish Board for Technical Development* und der *Royal Physiographic Society in Lund* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen: Die meisten der eingesetzten Chemikalien waren dieselben wie in früheren Arbeiten^{2-6,13,14}) beschrieben. Die in Tabelle 7 aufgeführten Liganden waren handelsübliche Produkte. (—)-Dimethyl(1-phenylethyl)amin wurde nach der in Lit.¹⁵) angegebenen Methode hergestellt. [1-D]Essigsäure erhielten wir aus Essigsäureanhydrid und Deuteriumoxid. Perdeuteriertes Benzol, Toluol und Chlorbenzol stammten von der Fa. Ciba AG, Basel. Die anderen deuterierten Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren hergestellt^{17,18}) und besaßen den Deuterierungsgrad 96–99%. *p*-Chorphenylothalliumbis(trifluoracetat) wurde nach einer Standardmethode¹⁶) erhalten.

Acetoxylierung. — *Allgemeine Vorschrift:* Eine Mischung aus Substrat, Kaliumperoxydisulfat, Palladium(II)-acetat und Ligand in Eisessig (oder [1-D]Essigsäure) wurde verschieden lange bei 110°C kräftig gerührt und die Reaktionsmischung nach Zusatz von Natriumhydrogencarbonat-Lösung durch Etherextraktion aufgearbeitet. — Die Ausbeuten und die Isomerenverteilungen wurden mit einem Gaschromatographen Varian 1400 bestimmt, der mit einem Disc-Integrator ausgerüstet war (5% Neopentylglycolsuccinat auf Chromosorb W; Säule 2 m × 3 mm). Die Ausbeute ermittelten wir mit Hilfe eines auf die authentischen Verbindungen geeichten internen Standards. Die Massenspektren wurden mit einem Gerät LKB 9000 GLC/MS aufgenommen. — Einzelheiten und Ergebnisse in den Tabellen 1–8.

Tabelle 1. k_{rel} -Werte und partielle Geschwindigkeitsfaktoren für *o*-, *m*- und *p*-Substitution (f) der mit Palladium(II) katalysierten Acetoxylierung von Benzolderivaten^{a)}

Aromat	k_{rel}	f_o	f_m	f_p
Benzol	1	1	1	1
Biphenyl	1.71	0.05	1.49	2.06
Anisol ^{b)}	0.88	0.05	1.37	1.68
<i>tert</i> -Butylbenzol	0.67	0	1.11	1.81
Chlorbenzol	0.44	0.06	0.68	1.08
Fluorbenzol	0.37	0.21	0.45	0.89
Acetophenon	0.45	0.01	1.04	0.59

^{a)} Reaktionsbedingungen siehe Text.

^{b)} 80% Essigsäure-arylester und 20% (Acetoxymethyl)phenylether.

¹²⁾ E. C. Taylor und A. McKillop, *Acc. Chem. Res.* **3**, 338 (1970).

¹³⁾ E. Bernhardsson, L. Ebersson, K. Nyberg und B. Rietz, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1224 (1971)

¹⁴⁾ H. Sternerup, *Acta Chem. Scand. B*, **28**, 969 (1974).

¹⁵⁾ *Org. Synth. Coll.* Vol. **3**, 723.

¹⁶⁾ A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zalesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor und G. McGillivray, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2423.

¹⁷⁾ T. S. Chen, I. Wolinska-Mocydlarz und L. C. Leitch, *J. Labelled Comp.* **6**, 285 (1970).

¹⁸⁾ D. S. Noyce, P. A. Kittle und E. H. Banitt, *J. Org. Chem.* **33**, 1500 (1968).

Tabelle 2. Isotopeneffekte bei der Palladium(II)-katalysierten Acetoxylierung ^{a)}

Verbindung (Versuch Nr.)	Isomerenverteilung			k_H/k_D
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
Benzol/Perdeuteriobenzol (1)	—	—	—	3.6 ± 0.2
Toluol/Perdeuteriotoluol (2) ^{b)}	7	57	36	Kern: 3.1 ± 0.2, CH ₃ : 4.0 ± 0.2
Mesitylen/[$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'',\alpha'',\alpha''$ -D ₉]Mesitylen (3)	—	—	—	CH ₃ : 3.0 ± 0.2
Chlorbenzol (4)	5	51	44	—
Perdeuteriochlorbenzol (5)	9	48	43	—
[4-D]Chlorbenzol (6)	12	66	22	<i>para</i> : 1.9 ± 0.2
[4-D]Chlorbenzol (7) ^{c)}	22	59	19	<i>para</i> : 2.2 ± 0.2
[3-D]Chlorbenzol (8)	10	37	53	<i>meta</i> : 2.8 ± 0.2
Anisol (9) ^{d)}	2	58	40	—
[4-D]Anisol (10) ^{e)}	5	67	28	<i>para</i> : 1.4 ± 0.2
[3-D]Anisol (11) ^{c,e)}	5	37	58	<i>meta</i> : 3.5 ± 0.2
[3-D]Anisol (12) ^{e)}	5	40	55	<i>meta</i> : 3.2 ± 0.2
[2-D]Anisol (13) ^{e)}	1	55	44	<i>ortho</i> : 2.5 ± 0.2

^{a)} Reaktionsbedingungen (wenn nicht anders angegeben): Versuche 1–3, 20 mmol von beiden Substraten; Versuche 4–13, 30 mmol Substrat; in allen Versuchen 30 mmol K₂S₂O₈, 1 mmol Pd(OAc)₂, 0.5 mmol 2,2'-Bipyridin, 50 ml Eisessig; Reaktionstemp. 110°C; Reaktionsdauer 1 h.

^{b)} 90% Essigsäure-arylester, 10% Essigsäure-benzylester.

^{c)} Solvens: CH₃COOD.

^{d)} 80% Essigsäure-arylester, 20% (Acetoxymethyl)phenylether.

^{e)} 84% Essigsäure-arylester, 16% (Acetoxymethyl)phenylether.

Tabelle 3. Acetoxylierung von Anisol und Chlorbenzol bei verschiedenen Temperaturen ^{a)}

Versuch Nr.	Aromat	Temp. [°C]	% Ausb. ^{b)}	Acetoxyderivate		
				<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
14	Anisol ^{c)}	110	320	2	58	40
15	Anisol ^{d)}	90	158	2	54	44
16	Anisol ^{d)}	70	11	3	56	41
17	Chlorbenzol	110	350	5	51	44
18	Chlorbenzol	90	67	7	45	48
19	Chlorbenzol	70	5	10	44	46

^{a)} Reaktionsbedingungen: 30 mmol Substrat, 30 mmol K₂S₂O₈, 1 mmol Pd(OAc)₂, 0.5 mmol 2,2'-Bipyridin, 50 ml Eisessig; Reaktionszeit 2 h. Bei 130°C wegen Zersetzung des Palladium(II)-Komplexes keine Reaktion.

^{b)} Nach Gaschromatographie; bezogen auf Pd(II).

^{c)} 80% Essigsäure-arylester, 20% (Acetoxymethyl)phenylether.

^{d)} 94% Essigsäure-arylester, 6% (Acetoxymethyl)phenylether.

Tabelle 4. Acetoxylierung von *p*-Chlorphenylthalliumbis(trifluoracetat) mit verschiedenen Reagenzien^{a)}

Versuch Nr.	Reagenz (mmol)	Isomerenverteilung		
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
20	K ₂ S ₂ O ₈ (10)	keine Acetatbildung		
21	K ₂ S ₂ O ₈ (10) + Pd(OAc) ₂ (5) + 2,2'-Bipyridin (2.5)	5	12	83
22	Pd(OAc) ₂ (5)	8	—	92

^{a)} Reaktionsbedingungen: Reagenz und 1 mmol *p*-Chlorphenylthalliumbis(trifluoracetat) in 25 ml Eisessig; Reaktionstemp. 110°C; Reaktionsdauer 2 h.

Tabelle 5. Acetoxylierung in [1-D]Essigsäure^{a)}

Aromat (Versuch Nr.)	MS-Wert von M + 1/% ^{b)}		% Ausb.		Bemerkungen
	vor der Reaktion	nach der Reaktion	ArD ^{c)}	ArOAc ^{d)}	
Benzol (23)	7	30	19	14	—
Chlorbenzol (24)	7	15	7	17	—
Hexamethylbenzol (25)	14	14	0	—	[NaOAc] = 0.1 M
Biphenyl (26)	14	72	37	16	—
Biphenyl (27)	14	39	20	15	[NaOAc] = 0.1 M
Biphenyl (28)	14	33	16	—	ohne K ₂ S ₂ O ₈
Biphenyl (29)	14	15	1	—	nur K ₂ S ₂ O ₈

^{a)} Reaktionsbedingungen, wenn nicht anders angegeben: 10 mmol Substrat, 10 mmol K₂S₂O₈, 0.5 mmol Pd(OAc)₂, 0.25 mmol 2,2'-Bipyridin, 25 ml CH₃COOD; Reaktionstemp. 110°C, Reaktionsdauer 2 h. Die MS-Daten zeigen nach der Reaktion in allen Substraten Spuren 2fach und 3fach deuterierter Produkte. Die Essigsäure-arylester enthalten Spuren Deuterium.

^{b)} In allen Experimenten ist M = 100%.

^{c)} %-Gehalt an monodeutertem Aromaten des zurückgewonnenen Substrates (aus MS-Daten berechnet).

^{d)} Nach Gaschromatographie; bezogen auf eingesetzten Aromaten.

Tabelle 6. Acetoxylierungsgrad von Benzol in [1-D]Essigsäure; Mengen von Monodeuteriobenzol und Essigsäure-phenylester nach verschiedenen Reaktionszeiten^{a)}

Reaktionszeit [min]	ArD ^{b)}	% Ausb. ArOAc ^{c)}
40	17	7
80	15	11
120	16	14

^{a)} Reaktionsbedingungen vgl. Tabelle 5.

^{b)} % Monodeuteriobenzol im zurückgewonnenen Benzol (aus MS-Daten berechnet).

^{c)} Nach Gaschromatographie; bezogen auf eingesetztes Substrat. Das Produkt enthält Spuren Deuterium.

Tabelle 7. Acetoxylierung von Chlorbenzol in Gegenwart verschiedener Liganden ^{a)}

Versuch Nr.	Ligand (mmol)	% Ausb. ^{b)}	Essigsäure-chlorphenylester Isomerenverteilung		
			<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
30	Pyridin (1.0)	320	39	55	6
31	Chinolin (1.0)	450	29	38	33
32	5,6-Benzochinolin (1.0)	275	27	38	35
33	Acridin (1.0)	308	10	46	44
34	<i>N</i> -Methylmorpholin (1.0)	140	25	43	32
35	4,4-Tetramethyldipyridin (0.5)	310	35	33	32
36	2,2'-Bipyridin (0.5)	710	5	51	44
37	1,10-Phenanthrolin (0.5)	320	10	47	43
38	2,2'-Bichinolin (0.5)	69	18	47	35
39	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen- diamin (0.5)	288	7	47	46
40 ^{c)}	Triphenylphosphin (1.0)	71	19	41	40

^{a)} Reaktionsbedingungen in allen Experimenten: 30 mmol Chlorbenzol, 30 mmol K₂S₂O₈, 1 mmol Pd(OAc)₂, 50 ml Eisessig; Reaktionstemp. 110°C, Reaktionsdauer 4 h.

^{b)} Nach Gaschromatographie; bezogen auf Pd(II).

^{c)} Gefälltes Pd(0).

Tabelle 8. Acetoxylierung von Chlorbenzol mit verschiedenen Cooxidantien

Cooxidans	Essigsäure-chlorphenylester Isomerenverteilung		
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
O ₂ ^{b)}	3	88	9
NO ₃ ⁻ , 2,2'-Bipyridin ^{c)}	2	60	38
S ₂ O ₈ ²⁻ , 2,2'-Bipyridin ^{d)}	7	51	42
K ₂ Cr ₂ O ₇ ^{c)}	15	45	39
K ₂ Cr ₂ O ₇ , CH ₃ SO ₃ H ^{c)}	59	19	22

^{a)} Nach Gaschromatographie; bezogen auf Pd(II).

^{b)} Reaktionsbedingungen in Lit.^{5,6)}.

^{c)} Reaktionsbedingungen in Lit.⁶⁾.

^{d)} Reaktionsbedingungen in Tabelle 7.