

UMLAGERUNG VON 1-OXO-1-ÄTHOXYPHOSPHOLIN-(2) IN
1-OXO-1-ÄTHOXYPHOSPHOLIN-(3)

E. W. Müller und F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloss Birlinghoven - Siegkreis

(Received 21 August 1964)

EINE kürzlich erschienene Publikation¹ beschreibt die Synthese von 1-Oxo-1-äthoxyphospholin-(2). Dieses möchten wir zum Anlaß nehmen, Studien am gleichen Objekt, die schon etwas zurückliegen, nunmehr zu veröffentlichen.

Versetzt man benzolische Lösungen von 1-Oxo-1-äthoxyphospholin-(2) (Phl) und Nickelacetylacetonat bzw. Eisenacetylacetonat oder Kobaltacetylacetonat mit einem starken Reduktionsmittel wie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, so entstehen Koordinationsverbindungen mit nullwertigem Zentralatom vom Typ $\text{Ni}(\text{Phl})_3$, $\text{Fe}(\text{Phl})_5$, $[\text{Co}(\text{Phl})_4]_2$.

Nun wurde gefunden, daß wenn man Phl in Gegenwart der genannten Koordinationsverbindungen (1 %) erhitzt, das anfangs einheitliche Phl uneinheitlich wird, wie sich leicht gaschromatographisch nachweisen läßt. Und zwar nimmt die Ausgangssubstanz in dem Maße ab wie die neue Substanz entsteht. Die Ausbeute ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen, der Rest zu 100 ist jeweils unumgesetztes Ausgangsmaterial.

¹U. Hasserodt, K. Hunger, F. Korte, Tetrahedron 19, 1563 (1963)

Die neu entstandene Substanz wurde gas-chromatographisch abgetrennt. Wie aus den weiter unten folgenden Untersuchungen hervorgeht, hat folgende Umlagerung, sehr wahrscheinlich über einen Anlage-rungs-Abspaltungsmechanismus des Phos-pholins an das jeweilige Metallatom, wie das in ähnlicher Weise schon für die Doppelbindungsisomerisierung² des Cyclooctadiens-(1.5) beschrieben ist, stattgefunden.

Katalysator	Ausbeute
$[\text{Co}(\text{Ph})_4]_2$	33 %
$\text{Ni}(\text{Ph})_3$	12 %
$\text{Fe}(\text{Ph})_5$	8 %



Im Folgenden werden die Daten der neuen Substanz gegeben und dahinter in Klammern jeweils die des Ausgangsmaterials.

Sdp. 124-126°C/1 mm (124-126°C/1 mm)

Mol.-Gewicht lt. Massenspektrum 146 (146)

Die Massenspektren sind verschieden. Während im Ausgangsmaterial der peak der Masse 101 am stärksten ausgeprägt ist ($\text{C}_4\text{H}_6\text{PO}$), zeigt das Reaktionsprodukt die Hauptmasse 54 (C_4H_6).

Hydrierung 1 H_2 /Mol (1 H_2 /Mol)

Die Massenspektren der Hydrierungsprodukte sind identisch.

IR-Spektrum (kapillar) 1612/cm (1585/cm C=C-Valenzschwingung conj. zu P=O).

²J.E. Arnet, R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 83, 2954 (1961)

UV-Spektrum in Methanol : λ_{\max} 200 m μ (λ_{\max} 200 m μ)
 $\epsilon = 425$ ($\epsilon = 3758$)

Kernresonanzspektrum: Das Spektrum zeichnet sich durch zwei peaks für zwei äquivalente olefinische Protonen im Bereich von 3-5 τ , sowie durch zwei peaks für je zwei äquivalente Protonen der CH₂-Gruppen im Ring aus. Wohingegen das Spektrum des Ausgangsmaterials nicht äquivalente Signale sowohl für die olefinischen Protonen als auch für die Protonen der Ring CH₂-Gruppen zeigt.

Es ist somit als gesichert anzusehen, daß unter den oben beschriebenen Bedingungen aus 1-Oxo-1-äthoxyphospholin-(2) das 1-Oxo-1-äthoxyphospholin-(3) entsteht.