

PHOSPHOLIN-DERIVATE AUS PHOSPHOR- TRIHALOGENIDEN UND DIENEN

U. HASSERODT, K. HUNGER und F. KORTE

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven-Siegbreis

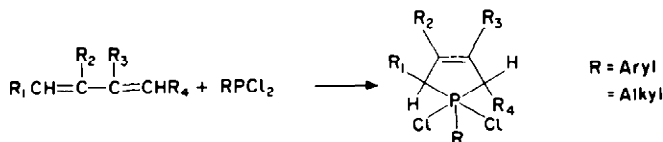
(Received 10 October 1962)

Zusammenfassung—1,1,1-Trihalogenphospholine lassen sich aus Dienen und Phosphortrihalogeniden darstellen. Durch Solvolyse der Addukte erhält man Phosphin- oder Thiophosphinsäure-Derivate, durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd 1-Oxo-1-chlorphospholine, die sich mit Grignard-Verbindungen in Phosphinoxyde umwandeln lassen. Die Reaktion ist der bisher bekannten aus Dienen und Aryl- oder Alkyldichlorphosphinen durch Einfachheit und grössere Variationsmöglichkeit überlegen. Es wurde nachgewiesen, dass sich die C=C-Doppelbindung vieler der dargestellten 1-Oxo- bzw. 1-Thiophospholine in der 2,3-Stellung befindet.

Abstract—1,1,1-Trihalophospholines can be prepared from dienes and phosphorus trihalides. Phosphinic and thiophosphinic acid derivatives, respectively, have been obtained by solvolysis of these compounds, whereas 1-oxo-1-chlorophospholines resulted from acethanhydride or sulfur dioxide treatment. The latter products have been converted to phosphine oxides by Grignard-compounds. The reaction described is simpler and more versatile than the addition of aryl- and alkyldichlorophosphines to dienes. It was found that the C=C-double bond in the reaction products from trihalophospholines with the reagents described had shifted to the 2,3-position.

DIE Darstellung der fünfgliedrigen zyklischen Phosphorverbindungen, die ausser Phosphor nur Kohlenstoff im Ring enthalten, gelingt durch Umsatz von aliphatischen oder aromatischen Di-Grignard- oder Di-Lithiumverbindungen mit Aryl- oder Alkylphosphordihalogeniden.¹ Andere Darstellungsmethoden führen ausschliesslich zu 9-Phenyl-9-phosphafluoren-Derivaten.²

1953 beschrieb McCormack die 1,4-Addition von Aryl- oder Alkylphosphordihalogeniden an 1,3-Diene, die, im Sinne einer Diels-Alder-Synthese verlaufend, unmittelbar zu Phospholinen führt:³



Erst in jüngster Zeit wurde diese Synthese auf Aryloxy- und Alkyloxyphosphordihalogenide ausgedehnt.⁴

Wir setzten 1,3-Diene mit Phosphortrihalogeniden, wie PCl_3 oder PBr_3 , unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren (Kupferstearat oder aromatischen Polynitroverbindungen) um und erhielten in direkter Reaktion 1,1,1-Trihalogenphospholine.

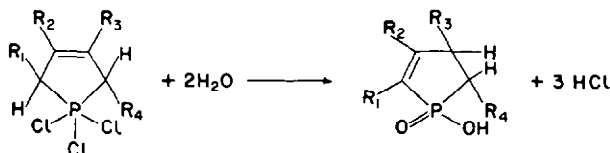
¹ G. Grüttner und E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 437 (1916); F. G. Mann und I. T. Millar, *J. Chem. Soc.* 2205 (1951); G. Wittig und G. Geissler, *Liebigs Ann.* **580**, 44 (1953); E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4406 (1961).

² L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Org. Chem.* **21**, 238 (1956); I. G. M. Campbell, J. K. Way, *Proc. Chem. Soc.* 231 (1959).

³ W. B. McCormack, Amer. Pat. 2,663,736 (1953), *Chem. Abstr.* 7601 (1955).

⁴ B. A. Arbuzov, L. A. Schapschinskaja, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim.* **1**, 65 (1962).

Diese Addukte sind ähnlich den aliphatischen Dialkylphosphortrihalogeniden⁵ äusserst hygroskopische kristalline Verbindungen, die mit Wasser sofort zerfallen:



Die Addukte sind gut löslich in Dimethylformamid und 1-Oxo-1-alkoxyphospholinen, die höher substituierten Vertreter auch in Dichlormethan und Sulfolan, jedoch nicht löslich in Acetonitril. Offenbar sind die Verbindungen thermolabil.⁵ Versuche, die Addukte aus Dichlormethan umzukristallisieren, scheiterten, weil sich diese bei der Siedetemperatur dieses Lösungsmittels bereits zersetzten.

Die Addition wird daher am besten bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von der Substitution der eingesetzten Diene ab. So erhielten wir beim Butadien nach etwa 20 Tagen einen Umsatz von 27%, während dieser beim 2-Methylbutadien nach derselben Zeit bereits 89% beträgt. 2,3-Dimethylbutadien ergibt bereits nach 5 Tagen 89% Ausbeute. Tabelle 1 zeigt die Ausbeuten der dargestellten Trihalogenphospholine in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet, wenn die Reaktionen im Dunkeln ausgeführt wurden. Bei schnell reagierenden Dienen, wie Isopren und 3,4-Dimethylbutadien, wurde selbst bei Abwesenheit von Inhibitoren keine Polymerisation beobachtet.

TABELLE 1. AUSBEUTEN DER REAKTION VON PX_3 MIT DIENEN
IN ABHÄNGIGKEIT VON ZEIT UND TEMPERATUR

Butadien + PCl_3	7 Tage 20°	13 %
	22 Tage 20°	27 %
	43 Tage 20°	46 %
	60 Tage 20°	73 %
2-Methylbutadien + PCl_3	20 Tage 20°	
	+ 2 Stdn. 80°	43·3 %
	10 Tage 25°	60·8 %
	20 Tage 20°	89·3 %
2,3-Dimethylbutadien + PCl_3	5 Tage 20°	88·5 %
Δ -1,1'-Biscyclohexen + PCl_3	13 Tage 20°	75·7 %
1-Phenylbutadien + PCl_3	29 Tage 20°	21 %
1,3-Pentadien + PCl_3	5 Tage 20°	8·7 %
2-Methylbutadien + PBr_3	5 Tage 20°	66 %
2,3-Dimethylbutadien + PBr_3	1 Sde* -10°	85·3 %

*Die Reaktion verläuft so heftig, dass sie unter Kühlung auf -10° und in Petroläther-Lösung durchgeführt wurde.

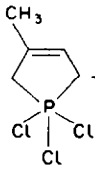
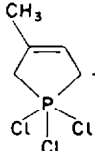
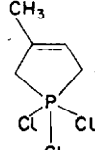
⁵ W. Kuchen, K. Strolenberg, *Angew. Chem.* **74**, 27 (1962).

Beim Versuch, die Reaktion mit Aluminiumchlorid zu beschleunigen, trat im Gegensatz zu den Erfahrungen bei der Reaktion von PCl_3 mit Olefinen,⁶ Polymerisation oder Telomerisation der Diene ein. Ebenso erhielten wir Polyisoprene beim Versuch, die Addition von Phosphortrichlorid an Isopren durch Bestrahlung mit UV-Licht zu beschleunigen.

Die Trihalogenphospholine reagieren mit Laugen zu den entsprechenden Salzen der zyklischen Phosphinsäuren. Mit Alkoholen oder Mercaptanen erhält man die Ester der zyklischen Phosphin- bzw. Dithiophosphinsäuren. Diese Reaktionen verlaufen mit oder ohne Zusatz tertiärer Basen. Neben den gewünschten Reaktionsprodukten, die in Ausbeuten von etwa 50% erhalten werden, bilden sich stets grössere Mengen harziger Rückstände, die beim Abkühlen fest werden. Aus diesen lassen sich durch Hochvakuum-Destillation kristallisierende, scharf schmelzende Substanzen destillieren. Sie erwiesen sich durch Molekulargewichtsbestimmung (Massenspektrum, Titration) und Analyse als die entsprechenden Phosphinsäuren.

Daneben wurden, besonders nach Erhitzen der Rückstände über 200°, jeweils im Massenspektrum die Molekülionen der entsprechenden Phosphinsäureanhydride

TABELLE 2. AUSBEUTEN BEI DER UMSETZUNG VON TRICHLORPHOSPHOLINEN MIT ALKOHOLEN

Nr.	Reaktion	Nach obigem Schema	
		erwartete Reaktionsprodukte (Mol)	erhaltene
1	 $+ 3 \text{ DoOH}$	1 DoOH $1 + (1 - x) \text{ DoCl}$ $x \text{ Ester}^a$ $1 - x \text{ Säure}$	1 DoOH 1.08 DoCl 0.43 Ester 0.42 Rückstand ^b
2	 $+ 2.5 \text{ HeOH}$	0.5 HeOH $1 + (1 - x) \text{ HeCl}$ $x \text{ Ester}$ $1 - x \text{ Säure}$	0.65 HeOH ^c 1.48 HeCl 0.23 Ester 0.77 Rückstand ^b
3	 $+ 3 \text{ BuOH} + \text{TAA}$	1 BuOH $1 + (1 - x) \text{ BuCl}$ $x \text{ Ester}$ $1 + x \text{ TAA} \cdot \text{HCl}$	0.97 BuOH ^c 0.59 Ester 1.87 TAA · HCl

Bu = n-Butyl- He = n-Hexyl Do = n-Dodecyl- TAA = Triäthylamin

* s. S. 10

^a $x < 1$,

^b berechnet als das entsprechende 1-Oxo-1-hydroxyphospholin,

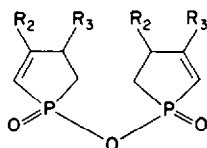
^c BuCl neben CH_2Cl_2 nicht isoliert,

^d Ansatz ohne Base, unmittelbar destilliert,

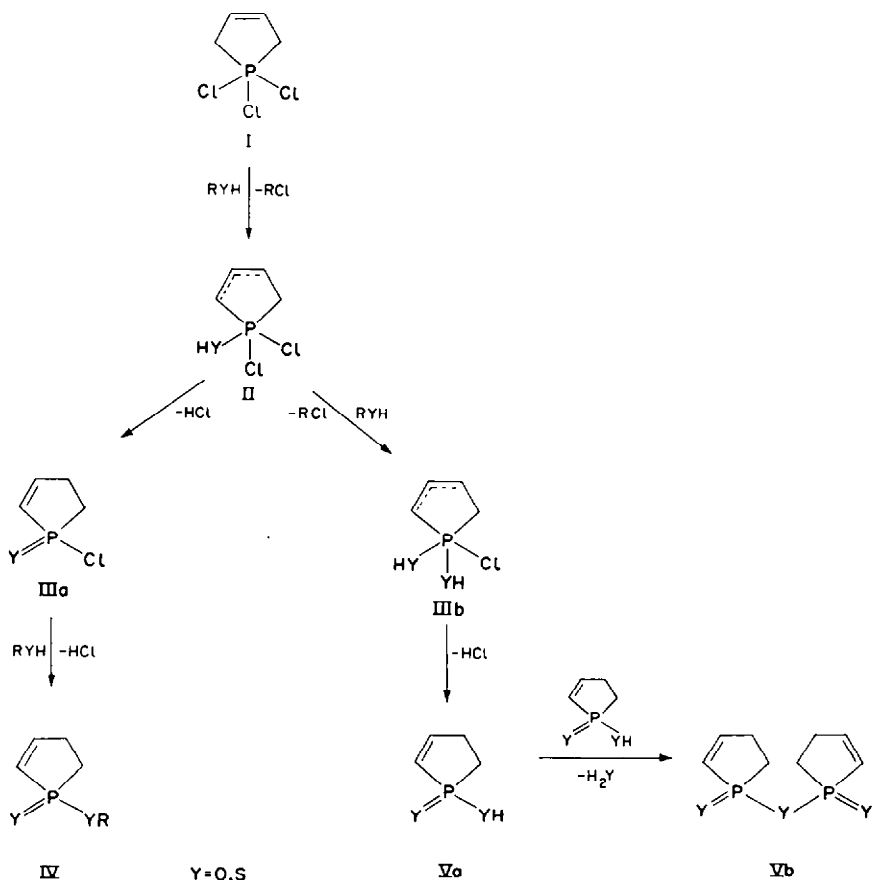
^e enthält noch das restliche HeCl, Beilstein—Cl noch positiv.

⁶ E. Jungermann, J. J. McBride, *J. Org. Chem.* **26**, 4182 (1961), E. Jungermann, J. J. McBride, R. Clutter and A. Mais, *J. Org. Chem.* **27**, 606 (1962).

gefunden. Letztere entstehen offensichtlich aus der freien Säuren durch Wasserabspaltung.



Da bei der Darstellung der Ester unter wasserfreien Bedingungen stets die Phosphinsäuren oder deren Folgeprodukte in erheblichen Mengen mitentstehen und andererseits bei orientierenden Veresterungsversuchen mit 3 Äquivalenten Alkohol pro Äquivalent Trihalogenphospholin jeweils 1 Äquivalent Alkohol und ein Äquivalent Alkylhalogenid und nicht der entsprechende Dialkyläther gefunden wurde, liegt vermutlich folgender Reaktionsmechanismus vor:



Bei Verwendung von 2 Äquivalenten RYH wurde neben dem Ester IV nur die Säure V gefunden, beim Einsatz von einem Äquivalent RYH entstand neben der Säure V nur 1-Oxo- (bzw. 1-Thio-) 1-chlorphospholin (IIIa). Das Zwischenprodukt II wurde bei Y = S im Massenspektrum neben dem Hauptprodukt 1-Thio-1-chlorphospholin gefunden. Bei nochmaliger Destillation trat fast völlige Umwandlung in IIIa (Y = S) ein. Die Reaktion läuft also vermutlich über zwei Wege ab, zum Ester über I-II-IIIa-IV

und zur Säure über I-II-IIIb-Va. Die Ausbeuten einiger quantitativer Versuche stimmen mit den nach obigem Schema erwarteten befriedigend überein (s. Tab. 2).

Das Primärprodukt bei der Reaktion ist zunächst II in Analogie zu dem bei der Reaktion von PCl_5 mit Alkoholen entstehenden. Es wird angenommen, dass bei der hier untersuchten Reaktion II aber nicht nur zu IIIa sondern auch mit weiterem Alkohol zu IIIb reagiert. Dass beide Reaktionsschritte mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen, zeigen die Ausbeuten an Ester, die meistens um 50% liegen ($x \cong 0.5$). Wird die bei der Reaktion gebildete Salzsäure nicht entfernt, so ist die Bildung der Phosphinsäure bevorzugt, was Beispiel 2 in Tabelle 2 deutlich zeigt.

1-Oxo-1-chlorphospholine lassen sich noch auf zwei anderen Wegen darstellen:

1. Umsatz der 1,1,1-Trihalogenphospholine mit Schwefeldioxyd⁷ bzw. Acetanhydrid unter Abspaltung von Thionylchlorid bzw. Acetylchlorid. Die besten Ausbeuten liefert die Behandlung der Trihalogenphospholine in CH_2Cl_2 -Lösung mit einem Überschuss an Schwefeldioxyd bei -10° .

2. Direkte Chlorierung der 1-Oxo-1-hydroxyphospholine mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid.

Der letztere Weg führt bei Einsatz der entsprechenden Dithiosäuren zu den 1-Thio-1-chlorphospholinen. Die 1-Oxo- (oder 1-Thio-) 1-chlorderivate sind farblose, hygroskopische Flüssigkeiten, die mit Wasser unter Erwärmung-reagieren. Sie können zahlreiche Reaktionen eingehen, so führt der Umsatz mit Grignard-Verbindungen zu den entsprechenden zyklischen Phosphinoxyden, auch mit Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten, z.B. Alkoholen, Mercaptanen oder Aminen erfolgt Reaktion. In jedem Fall entsteht unter HCl -Abspaltung das Derivat der entsprechend substituierten Phosphinsäure.

Konstitution

Durch Elementaranalyse, Mikrohydrierung, sowie durch Infrarot-, Massen- und Kernresonanzspektren wurde gesichert, dass die dargestellten Verbindungen ringförmig vorliegen und eine $\text{C}=\text{C}$ -Coppelbindung enthalten.

Die Mikrohydrierung ergibt die Aufnahme eines Mols Wasserstoff pro Mol Phospholin, das Massenspektrum des erhaltenen Phospholidins liefert ein um zwei Masseneinheiten grösseres Molekölion als das des Ausgangsprodukts. Die Infrarot-Absorption bei etwa 1610 cm^{-1} verschwindet beim hydrierten Produkt. Im Kernresonanzspektrum des Phospholidins wird kein Signal für ein olefinisches Proton gefunden.

Darüber hinaus kann durch Kernresonanzspektroskopie die Lage der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Phospholinen eindeutig bestimmt werden. In einigen Fällen genügte dazu bereits die Ermittlung der Anzahl von olefinischen Protonen durch Integration der Spektren. In anderen Fällen war es notwendig, die Grösse der Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen mit dem Phosphor zu bestimmen, die für 2- oder 3-ständige olefinische Protonen verschieden gross ist.

Während beim 1,1,1-Trichlor-3,4-dimethylphospholin kein olefinisches Proton gefunden wurde und deshalb auf das Vorliegen einer 3,4-ständigen Doppelbindung geschlossen werden muss, wurde gefunden, dass bei allen dargestellten Umsetzungsprodukten der 1,1,1-Trichlorphospholine die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in die 2,3-Stellung zum Phosphor gewandert ist.

Eine ausführliche Diskussion der Kernresonanzspektren erfolgt an anderer Stelle.⁸

⁷ G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds* p. 62. Wiley and Sons, New York (1950).

⁸ H. Weitkamp und F. Korte, unveröffentlicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert, die U.V.-Spektren (Gerät: Cary 14) wurden, wenn nicht anders vermerkt, in Methanol gemessen.

1,1,1-Trihalogenphospholine

Allgemeine Vorschrift. 1 bis 1.1 Mol Phosphortrihalogenid (frisch destilliert) und 1 Mol Dien werden unter Zusatz eines Inhibitors (0.5–1 % Kupferstearat, *o*-Dinitrobenzol) zusammengegeben und mehrere Tage (je nach Substitutionsgrad des eingesetzten Diens) bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung färbt sich unter Abscheidung einer grobkristallinen oder sirupösen Masse allmählich dunkelbraun. Durch vorsichtiges mehrmaliges Dekantieren mit absolutem Petroläther wird dann das nicht umgesetzte PX_3 entfernt und der Rückstand im Vakuum unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei maximal 20° getrocknet.

Der Umsatz lässt sich, besonders bei schnell reagierenden Dienen, auch ohne Inhibitor durchführen. Auch die Verwendung absoluter Lösungsmittel (CCl_4 , CH_2Cl_2) ist möglich. Die erhaltenen Addukte lassen sich wegen ihrer grossen Thermolabilität nicht umkristallisieren.^{8,9} Das folgende Beispiel mag die allgemeine Vorschrift illustrieren:

1,1,1-Trichlorphospholin

185 cc (2.1 Mol) PCl_3 , 116 g (2.15 Mol) Butadien und 2 g Kupferstearat wurden unter Kühlung in einem Glasautoklaven gemischt und 43 Tage bei Zimmertemperatur stengelassen. Die anfänglich farblose Lösung hatte sich zu einer dicken braunen Kristallmasse umgesetzt. Nach Öffnen des Autoklaven wurde sofort mit absolutem Petroläther versetzt und nach Durchmischen insgesamt viermal dekantiert. Die Kristalle wurden nach Überführung in einen Kolben bei 20° im Vakuum unter Zwischenschaltung eines Trockenturmes mit Calciumchlorid mehrere Stunden getrocknet. Die Ausbeute betrug 185 g (46% d.Th.). Ein Teil des Produkts wurde in Wasser gelöst und die so entstandene Salzsäure und Phosphinsäure bestimmt. Die Titration mit N/10 NaOH (Methylorange) ergab 93.3% H^+ , bez. auf 3 Äquivalente HCl und 1 Äquivalent Phosphinsäure, und die mit N/100 $AgNO_3$ ergab 98.3% der berechneten Menge Cl^- .

Folgende Trihalogenphospholine (s. Tab. 3) wurden dargestellt. Wegen ihrer extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurden die Verbindungen nur durch Lösen in Wasser und Titrieren der entstandenen H^+ - und Cl^- -Ionen analysiert.

1-Oxo-1-hydroxy-3-methylphospholin

82.5 g (0.4 Mol) 1,1,1-Trichlorphospholin wurden auf 200 g Eis gegeben. Nach heftiger Reaktion wurde eine homogene Lösung erhalten. Sie wurde im Vakuum vom Wasser befreit. Der Rückstand im Kolben erstarrte nach dem Abkühlen zu einer glasartigen Masse, löslich in Wasser und Äthanol, unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol oder Aceton, Rohausbeute praktisch quantitativ. Die Substanz liess sich im Hochvakuum teilweise destillieren, Sdp. 240–260°/2. 10^{-3} Torr, 34% eines farblosen Sirups, der allmählich kristallisierte, Schmp. 95–97°. Der undestillierbare Rückstand dürfte wegen der hohen Temperaturen aus der Pyroverbindung bestehen. Die Probe des Destillates auf Cl^- -Ionen ($AgNO_3$) sowie homöopolar gebundenes Chlor (Beilstein) war negativ, das Infrarot-Spektrum ist sehr unstrukturiert,¹⁰ erkennbare Banden bei 3400 cm^{-1} ($-OH$) und bei 1600 cm^{-1} ($C=O$), Ultraviolett-Spektrum: λ_{max} 200 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3.60$) ($C_4H_5O_2P$ (132.1) Ber: C, 45.46; H, 6.87; P, 23.45; Gef: C, 46.26; H, 6.82; P, 23.30%).

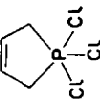
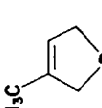
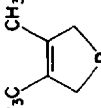
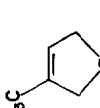
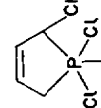
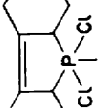
1-Oxo-1-hydroxy-3,4-dimethylphospholin

Bei der Darstellung von 1-Oxo-1-äthoxy-3,4-dimethylphospholin aus 105 g (0.48 Mol) Trichlorphospholin und 2.2 Molen Äthanol fielen 13 g (18.6% d.Th.) eines bei 202–220°/10⁻³ Torr siedenden Öles an, das bei kurzem Anreiben kristallisierte. Die Verbindung erwies sich als 1-Oxo-1-hydroxy-3,4-dimethylphospholin (Schmp. 69–70°). Die Titration mit N/10 NaOH (Methylenblau/Methylrot als Indikator) ergab ein Molekulargewicht von 151 (ber. 146). U.V.-Spektrum: λ_{max} 200 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3.93$). ($C_6H_{11}O_2P$ (146.1) Ber: C, 49.30; H, 7.56; P, 21.19; Gef: C, 48.80; H, 7.52; P, 21.52%.)

⁸ G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds* S. 47. Wiley and Sons, New York (1950).

¹⁰ W. Kuchen, K. Strolenberg und H. Buchwald, *Chem. Ber.* **95**, 1703 (1962).

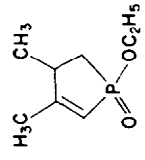
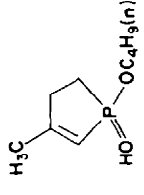
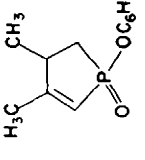
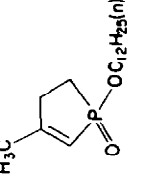
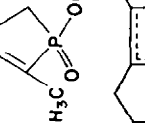
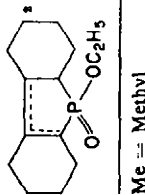
TABELLE 3. 1,1,1-TRIHALOGENPHOSPHOLINE

Verbindung	Reakt.-Komponenten	Molverhältnis PX ₃ :Dien	Inhibitor	Reaktions- zeit (Tage)	Ausbeute(%)	Bruttoformel	Analyse ^a
	PCl ₃ + Butadien ¹	2:1:2:15	Cu-Stearat	60	73	C ₆ H ₈ Cl ₃ P (191:4)	ber: H ⁺ , 4:00; Cl, 55:58; gef: H ⁺ , 3:76; Cl, 54:64%
	PCl ₃ + Isopren ²	6:6	o-Dinitro- benzol	20	89:3	C ₆ H ₈ Cl ₃ P (205:5)	ber: H ⁺ , 4:00; Cl, 51:77; gef: H, 3:54; Cl, 50:53%
	PCl ₃ + 2,3-Dimethyl- butadien	1:1	Cu-I- chlorid	5	88:5	C ₈ H ₁₀ Cl ₃ P (219:5)	ber: H ⁺ , 4:00; Cl, 48:46; gef: H ⁺ , 3:61; Cl, 47:52%
	PBr ₃ + Isopren	1:1	Cu-I- chlorid	5	66:5	C ₆ H ₈ Br ₃ P (338:9)	ber: H ⁺ , 4:00; Br, 70:7; gef: H ⁺ , 3:64; Br, 68:7%
	PCl ₃ + Pentadien-1,3	2:2	Cu-Stearat	5	8:7	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ P (205:5)	ber: H ⁺ , 4:00; Cl, 51:77; gef: H ⁺ , 3:66; Cl, 50:72%
	PCl ₃ + Δ1,1'-Biscyclo- hexen	0:18:0:12	ohne	13	75:7	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₃ P (299:6)	nicht analysiert ⁵

¹ Im Glasautoklaven durchgeführt² Am besten in einer dickwandigen Glasflasche mit gesichertem Stopfen durchführbar³ Äußerst hygroskopisch⁴ feine farblose Nadeln, die sich bei der Aufarbeitung dunkel färben⁵ zähes rotes Öl, wurde direkt weiterverarbeitet⁶ Bei dem Versuch die Nadeln zu erhalten, wurde das Öl durch einen N...

TABELLE 4. 1-Oxo-1-alkoxyphospholine

Verbindung	Reaktions- Komponenten	Mol- Verh.	Ausb. %	Sdp./Torr	n_D^{20}	λ_{\max} (m μ) ¹	log ϵ	Brutto- formel	Analyse
	TCP + MeOH	1:3	27	143-146°/0.08	1.4918	200	3.53	C ₆ H ₇ O ₃ P (132.1)	ber: C, 45.46; H, 6.87; P, 23.45; gef: C, 45.25; H, 6.51; P, 23.16%
	TCP + EtOH	1:3	52	75-78°/0.1	1.4836	199	3.66	C ₈ H ₉ O ₃ P (146.1)	ber: C, 49.32; H, 7.60; P, 21.20 gef: C, 49.07; H, 7.66; P, 20.63%
	TCMP + EtOH	1:2.9	72	94-95°/0.07	1.4862	197	3.95	C ₇ H ₉ O ₃ P (160.1)	ber: C, 52.52; H, 8.18; P, 19.35; gef: C, 52.57; H, 8.38; P, 19.20%
	1,1,1-Tribrom-3- methylphospholin + EtOH	1:4.2	47	125-127°/10	1.4760	200	3.51	C ₇ H ₉ O ₃ P (160.1)	ber: C, 52.52; H, 8.18; P, 19.35; gef: C, 52.31; H, 8.11; P, 19.19%
	TCMP + EtOH	1:2.5	47.6	117-120°/0.02	1.4712	200	3.92	C ₁₁ H ₁₃ O ₃ P (216.3)	ber: C, 61.07; H, 9.78; P, 14.32; gef: C, 61.50; H, 9.58; P, 14.19%
	TCDMP + MeOH	1:2	31.4	83-85°/0.03	1.4879	200	3.93	C ₇ H ₉ O ₃ P (160.1)	ber: C, 52.52; H, 8.18; P, 19.35; gef: C, 53.01; H, 8.28; P, 19.40%

	TCDMP + EtOH	1:3	46.5	97°/0.07	1.4800	200	4.05	$C_8H_{18}O_3P$ (174.2)	ber.: C, 55.16; H, 8.68; P, 17.79; gef.: C, 55.11; H, 9.08; P, 17.70%
	TCMP + n-BuOH	1:3	36.2	121-123°/0.2	1.4771	200	3.89	$C_8H_{17}O_3P$ (188.2)	ber.: C, 57.49; H, 9.11; P, 16.50; gef.: C, 56.83; H, 8.97; P, 16.26%
	TCDMP + MeOH	1:2	45	122-126°/0.4	1.4710	200	4.00	$C_{12}H_{22}O_3P$ (230.3)	ber.: C, 62.58; H, 10.07; P, 13.44 gef.: C, 62.14; H, 9.60; P, 13.20%
	TCMP + DoOH	1:3	43	156-157°/0.03	1.4714	200	3.91	$C_{11}H_{19}O_3P$ (300.4)	ber.: C, 67.98; H, 11.07; P, 10.31; gef.: C, 68.39; H, 11.44; P, 10.29%
	1,1,1-Trichlor-2-methylphospholin + EtOH	1:2	35.3	85-91°/0.07	1.4810	200 242	3.78 2.99	$C_7H_{13}O_3P$ (160.1)	ber.: C, 52.52; H, 8.18; P, 19.35; gef.: C, 52.37; H, 8.27; P, 19.24%
	9,9,9-Trichlor-dekahydrophosphafloren + EtOH	1:3.5	30.8	162-167°/0.1	1.5170	200 247	3.93 3.20	$C_{11}H_{18}O_3P$ (254.3)	ber.: C, 66.12; H, 9.12; P, 12.19; gef.: C, 66.21; H, 9.01; P, 10.50%

Me = Methyl

Et = Äthyl

Bu = n-Butyl

He = n-Hexyl

Do = n-Dodecyl

TCP = 1,1,1-Trichlorphospholin

TCDMP = 1,1,1-Trichlor-3,4-dimethylphospholin

z Lage der Doppelbindung nicht untersucht.

Natriumsalz des 1-Oxo-1-hydroxy-3-methylphospholins

42 g (0.20 Mol) 1,1,1-Trichlor-3-methylphospholin wurden unter Eis-Kochsalzkühlung zu 100 cc N-NaOH gegeben, dann wurde mit insgesamt 55.5 g (0.66 Mol) NaHCO_3 portionsweise neutralisiert, (berechneter Verbrauch 0.81 Mol Base, tatsächlicher Verbrauch 0.76 Mol). Die wässrige Lösung wurde zur Hälfte eingedampft, mit der doppelten Menge Äthanol versetzt, das ausgefallene Natriumchlorid abgetrennt und Äthanol und Wasser abgedampft. Der Rückstand war nur in Wasser und Äthanol leicht löslich, dagegen unlöslich in Aceton und allen anderen organischen Lösungsmitteln. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Aceton enthielt die Substanz kein Cl^- mehr, sie sinterte bei 305° und schmolz bei 330° (zers.). I.R.-Spektrum: Gut strukturiert, Banden bei 3400 cm^{-1} ($-\text{OH}$), 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) jedoch keine $\text{P}=\text{O}$ -Bande; U.V.-Spektrum: λ_{max} 197 m μ ($\log \epsilon = 3.95$ in Wasser). ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{P}$ (154.1) Ber: C, 38.97; H, 5.24; P, 20.10; Gef: C, 39.70; H, 5.71; P, 20.35%.)

1-Oxo-1-alkoxyphospholine

Allgemeine Vorschrift. Ein Äquivalent eines 1,1,1-Trihalogenphospholins in Dichlormethan wird am besten bei Temperaturen unterhalb 0° tropfenweise mit zwei Äquivalenten eines Alkohols oder mit einer Mischung aus zwei Äquivalenten eines Alkohols und zwei Äquivalenten Triäthylamin versetzt. Im letzteren Fall wird das Triäthylaminhydrochlorid entweder extraktiv mit Wasser oder durch Filtration abgetrennt. Die Reaktionsmischung wird dann destilliert.

Der folgende Versuch soll als Beispiel für die Darstellung der 1-Oxo-1-alkoxyphospholine dienen. Tabelle 4 gibt einen Überblick über alle dargestellten 1-Oxo-1-alkoxyphospholine.

1-Oxo-1-äthoxy-3-methylphospholin

88 g (0.43 Mol) 1,1,1-Trichlor-3-methylphospholin wurden in 1.3 l Dichlormethan gelöst und unter Kühlung auf -10° bis -15° langsam mit einem Gemisch von 207 g (1.5 Mol) Triäthylamin und 75.5 cc (1.5 Mol) absolutem Äthanol unter Rühren versetzt. Innerhalb von zwei Stunden wurde die Lösung unter Rühren auf Zimmertemperatur erwärmt. Das Dichlormethan wurde dann im Vakuum bei 20° abgesaugt und der Rückstand nach Abtrennen des Triäthylaminhydrochlorids (149 g = 84.5% d.Th.) über eine Kolonne destilliert: Ausbeute 49.2 g = 72% d.Th., Sdp._{0.07} $94-95^\circ$, $n_D^{20} = 1.4862$. Die Substanz ist nach wiederholter Destillation gaschromatographisch einheitlich, I.R.-Spektrum: Banden bei 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1215 und 1255 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$), 1035 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$), 1430 cm^{-1} ($\text{P}-\text{C}$), U.V.-Spektrum: λ_{max} 197 m μ ($\log \epsilon = 3.95$). Massenspektrum: Masse des Moleküliöns 160. ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$ (160.1) Ber: C, 52.51; H, 8.18; P, 19.35; Gef: C, 52.57; H, 8.38; P, 19.20%.)

1-Oxo-1-n-dodecyloxy-3-methylphospholin

136 g (0.73 Mol) n-Dodecanol-1 wurden zu 50 g (0.243 Mol) 1,1,1-Trichlor-3-methylphospholin getropft, das auf -40° vorgekühlt war. Schon nach kurzer Zeit trat strake Erwärmung und Lösung ein. Die Lösung wurde zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die anschließende Destillation ergab folgende Fraktionen:

1. 53.5 g (53%, bez. auf 2 mal 0.24 Mol n-Dodecanol-1) einer bei Sdp._{0.05} $60-62^\circ$ siedenden Substanz, $n_D^{20} = 1.4420$, identisch mit n-Dodecylchlorid-1 ($n_D^{20} = 1.4428$), was auch durch Vergleich der Massenspektren bestätigt wurde.

2. 44.8 g (49.5%, bez. auf 2 mol 0.24 Mol n-Dodecanol-1, bzw. 33%, bez. auf das eingesetzte n-Dodecanol-1) einer bei Sdp._{0.04} 78° siedenden Substanz, die in der Vorlage schnell erstarrte, Schmp. 24° , identisch mit n-Dodecanol-1.

3. 31.3 g (43% d.Th.) an 1-Oxo-1-n-dodecyloxy-3-methylphospholin, Sdp._{0.05} $156-157^\circ$, $n_D^{20} = 1.4714$, Massenspektrum: Masse des Moleküliöns 300, I.R.-Spektrum: Banden bei 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1430 cm^{-1} und $1450-60\text{ cm}^{-1}$ ($\text{P}-\text{C}$), $1220-1255\text{ cm}^{-1}$ ($\text{P}=\text{O}$), 1000 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$), U.V.-Spektrum: λ_{max} 200 m μ ($\log \epsilon = 3.91$). ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}$ (300.4) Ber: C, 67.98; H, 11.07; P, 10.31; Gef: C, 68.39; H, 11.44; P, 10.29%.)

4. 13.4 g einer bis $300^\circ/10^{-3}$ Torr noch nicht siedenden Verbindung, die nicht näher untersucht wurde.

1-Oxo-1-methoxy-3,4-dimethylphospholin aus 1-Oxo-1-hydroxy-3,4-dimethylphospholin

Die bei der Darstellung von 1-Oxo-1-hexyloxy-3,4-dimethylphospholin erhaltenen Rückstände

wurden in absol. Äthanol gelöst und bei 20° mit einer ätherischen Diazomethanlösung behandelt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung und Absaugen des Äthers wurde destilliert, Sdp._{0,3} 82–90° 6·6 g (27·5% d.Th.), $n_D^{20} = 1·4800$ (reine Substanz $n_D^{20} = 1·4879$).

1-Oxo-1-chlorphospholin

(a) 92 g (0·48 Mol) 1,1,1-Trichlorphospholin wurden in 2 l Dichlormethan gelöst. In die Lösung wurden unter Rühren 46 g (0·72 Mol) Schwefeldioxyd bei –10° eingeleitet. Innerhalb von zwei Stunden wurde die Lösung unter fortgesetztem Rühren auf Zimmertemperatur gebracht. Dann wurden Lösungsmittel und Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand destilliert: Sdp._{0,1–0,15} 105–110°, 20·2 g (30·8% d.Th.), $n_D^{20} = 1·5308$, U.V.-Spektrum: λ_{\max} 200 m μ (log $\epsilon = 3·62$). (C₄H₈ClOP (136·5) Ber: C, 35·19; H, 4·43; P, 22·68; Cl, 25·97; Gef: C, 34·68; H, 4·52; P, 22·00; Cl, 26·82%.)

(b) 96·3 g (0·5 Mol) 1,1,1-Trichlorphospholin, in 500 cc Dichlormethan gelöst, wurden bei –10° bis –15° mit 23 g (0·5 Mol) absol. Äthanol versetzt. Nach 10 Min. war die Zugabe beendet. Am folgenden Tage wurden durch Destillation 9·6 g (14·1% d.Th.) 1-Oxo-1-chlorphospholin erhalten, Sdp._{0,1} 100–105°.

1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin

(a) 86 g (0·415 Mol) 1,1,1-Trichlor-3-methylphospholin wurden in 2 l Dichlormethan gelöst und in die auf –10° abgekühlte Lösung innerhalb von 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss 40 g (0·62 Mol) Schwefeldioxyd eingeleitet. Nachdem die Lösung weitere zwei Stunden gerührt worden war, wurden im Wasserstrahlvakuum bei 20° Dichlormethan und Thionylchlorid abgesaugt und der Rückstand destilliert, 34·7 g (55·5% d.Th.), Sdp._{0,07} 91°, $n_D^{20} = 1·5293$, Massenspektrum: Masse des Molekülkions 150, I.R.-Spektrum: Banden bei 1605 cm^{–1} (C=C), bei 1230 und 1255 cm^{–1} (P=O), aber keine Absorption im P—O—C-Bereich, U.V.-Spektrum: λ_{\max} 188 m μ (log $\epsilon = 4·05$). (C₅H₈ClOP (150·6) Ber: C, 39·88; H, 5·36; P, 20·57; Cl, 23·54; Gef: C, 39·81; H, 5·64; P, 20·40; Cl, 23·50%.)

(b) 74·8 g (0·36 Mol) 1,1,1-Trichlor-3-methylphospholin wurden bei –5° mit 37·2 g (0·36 Mol) über Calciumcarbid absolutiertem Acetanhydrid versetzt. Nach kurzer Zeit entstand eine völlig klare Lösung. Nach Stehen über Nacht wurden aus der Lösung 24 g (42% d.Th.) Acetylchlorid (Sdp. 43–45°) abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes ergab 13 g (24% d.Th.) eines Öles (Sdp._{0,04} 90°), $n_D^{20} = 1·5298$, in allen Eigenschaften identisch mit 1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin.

(c) 33 g (0·25 Mol) 1-Oxo-1-hydroxy-3-methylphospholin wurden in 100 cc Benzol gelöst und mit 164 g (1·39 Mol) Thionylchlorid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die anschließende Destillation ergab 9·3 g (24·8% d.Th.) an 1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin, Sdp._{0,00} 88–94°.

(d) 54 g (0·41 Mol) 1-Oxo-1-hydroxy-3-methylphospholin wurden portionsweise mit 85 g (0·41 Mol) Phosphorpentachlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 2 Stunden im Ölbad auf 120° erhitzt, dann POCl₃ im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand bei 0·15 Torr und 116° destilliert, die Ausbeute betrug 19·8 g (32·2% d.Th.), $n_D^{20} = 1·5298$.

1-Oxo-1-chlor-3,4-dimethylphospholin

59·2 g (0·26 Mol) 1,1,1-Trichlor-3,4-dimethylphospholin wurden mit 27·2 g (0·26 Mol) absolutem Acetanhydrid bei –20° unter Rühren versetzt. Dann wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und nach zwei Stunden Rühren das Essigsäureanhydrid bei Ölbadtemperatur bis 60° im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Destillation des Rückstandes ergab 19·8 g (45% d.Th.) 1-Oxo-1-chlor-3,4-dimethylphospholin, Sdp._{0,1} 115°, $n_D^{20} = 1·5130$, U.V.-Spektrum: λ_{\max} 200 m μ (log $\epsilon = 4·04$). (C₆H₁₀ClOP (164·5) Ber: C, 43·78; H, 6·13; P, 18·82; Cl, 21·54; Gef: C, 43·65; H, 6·43; P, 18·90; Cl, 21·93%.)

1-Thio-1-chlorphospholin

130 g (0·675 Mol) 1,1,1-Trichlorphospholin wurden in 700 cc trockenem Dichlormethan gelöst. Unter Rühren und Stickstoffatmosphäre wurden 42 g (0·675 Mol) Äthylmercaptan zutropft. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch anschließende Destillation 38·5 g (37·4% d.Th.) 1-Thio-1-chlorphospholin erhalten, Sdp.₁₀ 138–143°, $n_D^{20} = 1·5946$, U.V.-Spektrum: λ_{\max} 190 m μ (log $\epsilon = 4·14$), λ_{\max} 243 m μ (log $\epsilon = 3·40$ in

Cyclohexan). (C_4H_8ClPS (152-6) Ber: C, 31-49; H, 3-96; P, 20-30; Gef: C, 31-81; H, 4-71; P, 19-53%.)

1-Thio-1-chlor-3,4-dimethylphospholin

60-2 g (0-275 Mol) 1,1,1-Trichlor-3,4-dimethylphospholin wurden in 400 cc Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff tropfenweise mit 15-5 g (0-25 Mol) Äthylmercaptan bei -10° versetzt. Nach allmählichem Ansteigen der Temperatur auf 20° wurde das Dichlormethan im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert. 23-5 g (52-5% d.Th.) 1-Thio-1-chlor-3,4-dimethylphospholin wurden erhalten, Sdp.₁₆ $152-155^\circ$, $n_D^{20} = 1-5560$, U.V.-Spektrum: λ_{max} 200 m μ ($\log \epsilon = 4-05$), Infrarot-Spektrum: Bande bei 1592 cm^{-1} (C=C). ($C_4H_{10}ClPS$ (180-7) Ber: C, 39-89; H, 5-58; Cl, 19-62; P, 17-15; Gef: C, 40-03; H, 5-74; Cl, 19-50; P, 17-30%.)

1-Oxo-1-äthylmercapto-3-methylphospholin

Zu 10 g (0-067 Mol) 1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin in 50 cc absolutem Benzol wurden bei Zimmertemperatur gleichzeitig 4-14 g (0-06 Mol) Äthylmercaptan in 30 cc Benzol und 6-7 g (0-065 Mol) Triäthylamin in 30 cc Benzol zugetropft. Nach Stehen des Ansatzes über Nacht wurde das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt. Die Destillation des Filtrates ergab 8-0 g (68-4% d.Th.) 1-Oxo-1-äthylmercapto-3-methylphospholin, Sdp.₀₋₂₅ $110-111^\circ$, U.V.-Spektrum: λ_{max} 190 m μ ($\log \epsilon = 4-22$ in Cyclohexan). ($C_7H_{13}OPS$ (176-2) Ber: C, 47-72; H, 7-44; P, 17-58; S, 18-20; Gef: C, 46-89; H, 7-21; P, 17-54; S, 17-90%.)

1-Oxo-1-n-octylmercapto-3-methylphospholin

In eine Mischung von 15-1 g (0-1 Mol) 1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin in 50 cc Benzol wurden gleichzeitig 14-6 g (0-1 Mol) n-Octylmercaptan in 50 cc Benzol und 10-1 g (0-1 Mol) Triäthylamin in 30 cc Benzol getropft. Die Temperatur überschritt dabei nicht 20° . Nach Stehen über Nacht wurde vom ausgefallenen Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt, das Benzol abgedampft und der Rückstand über eine Kolonne destilliert, Sdp.₀₋₁ 158° , 13-2 g (50-8% d.Th.), $n_D^{20} = 1-5198$, U.V.-Spektrum: λ_{max} 200 m μ ($\log \epsilon = 4-09$ in Cyclohexan). ($C_{13}H_{25}OPS$ (260-4) Ber: C, 59-99; H, 9-62; P, 11-92; S, 12-31; Gef: C, 59-60; H, 9-63; P, 11-62; S, 11-81%.)

1-Thio-1-äthylmercapto-3-methylphospholin

100 g (0-485 Mol) 1,1,1-Trichlor-3-methylphospholin wurden in 900 cc absolutem Dichlormethan gelöst und unter Ausschluss von Sauerstoff bei -10° bis -20° tropfenweise mit 100 g (1-6 Mol) Äthylmercaptan versetzt. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde destilliert, Sdp.₀₋₀₅ $121-124^\circ$. Nach wiederholter Destillation kristallisierte die Substanz nach kurzem Stehen durch, Ausbeute 29-2 g (30-8% d.Th.), Schmp. 30° , $n_D^{20} = 1-6055$, U.V.-Spektrum: λ_{max} 200 m μ ($\log \epsilon = 4-32$). ($C_7H_{13}PS$ (192-3) Ber: C, 43-74; H, 6-77; P, 16-11; Gef: C, 43-71; H, 6-78; P, 16-30%.)

1-Oxo-1-phenoxy-3-methylphospholin

Zu 11-6 g (0-1 Mol) Natriumphenolat in absolutem Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei -20° 15-1 g (0-1 Mol) 1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin zugetropft. Nach allmählichem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde das THF abgesaugt, der Rückstand in absolutem Benzol aufgenommen, vom unlöslichen Natriumchlorid abgetrennt und nach Abzug des Benzols im Vakuum destilliert, 12-9 g (61-5% d.Th.), Sdp.₀₋₀₅ $145-155^\circ$, $n_D^{20} = 1-5560$. Die farblose zähe Flüssigkeit kristallisierte beim Anreiben sofort durch. Sie hatte nach Umkristallisation aus Äther-Pentan Schmp. $57-59^\circ$, λ_{max} 264 m μ ($\log \epsilon = 2-67$), λ_{max} 202 m μ ($\log \epsilon = 4-30$). ($C_4H_9O_2P$ (208-2) Ber: C, 63-45; H, 6-29; P, 14-88; Gef: C, 63-61; H, 6-18; P, 14-73%.)

1-Oxo-1-butyl-3-methylphospholin

15-6 g (0-104 Mol) 1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin wurden unter Kühlung zu der Grignard-Verbindung aus 16-4 g (0-12 Mol) Butylbromid und 2-9 g (0-12 Mol) Magnesium in 50 ml Tetrahydrofuran gegeben, wobei die Temperatur auf $0-10^\circ$ gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz weitere 30 Min. gerührt, dann mit Eiswasser versetzt und mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Anschliessend wurde die Lösung fünfmal mit 30 ml-Portionen Chloroform extrahiert.

Die Destillation der getrockneten Chloroformextrakte lieferte 13·8 (77·4% d.Th.) 1-Oxo-1-butyl-3-methylphospholin, Sdp._{0·05} 106–108°, $n_D^{20} = 1·4955$, Massenspektrum: Masse des Moleküliions 172, I.R.-Spektrum: Banden bei 1610 cm⁻¹ (C=C), 1430 cm⁻¹ (P—C), 1200 cm⁻¹ und 1250 cm⁻¹ (P=O), U.V.-Spektrum: λ_{\max} 200 m μ (log $\epsilon = 3·91$). (C₉H₁₇OP (172·2) Ber: C, 62·77; H, 9·95; P, 17·99; Gef: C, 62·05; H, 10·03; P, 17·85%.)

1-Oxo-1-piperidino-3-methylphospholin

Zu 10 g (0·067 Mol) 1-Oxo-1-chlor-3-methylphospholin in 50 cc trockenem Cyclohexan wurden bei 0 bis –10° 11·5 g (0·13 Mol) Piperidin, gelöst in 50 cc Cyclohexan getropft. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde vom ausgefallenen Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und das Filtrat destilliert, Sdp._{0·05} 130–134°. Es wurden 9·0 g (68% d.Th.) 1-Oxo-1-piperidino-3-methylphospholin erhalten, $n_D^{20} = 1·5502$, U.V.-Spektrum: λ_{\max} 190 m μ (log $\epsilon = 4·06$ in Cyclohexan). (C₁₀H₁₈NOP (199·2) Ber: C, 60·28; H, 9·11; N, 7·03; P, 15·55; Gef: C, 60·77; H, 9·30; N, 6·90; P, 15·20%.)

1-Oxo-1-äthoxy-3-methylphospholidin

10 g (0·063 Mol) 1-Oxo-1-äthoxy-3-methylphospholin wurden in Äthanol im Autoklaven drei Stunden bei 20° und 110 at mit Raney-Nickel hydriert. Nach Abzug des Lösungsmittels wurden durch Destillation 8·9 g (88% d.Th.) erhalten, Sdp._{0·7} 80–81°, $n_D^{20} = 1·4588$. Das I.R.-Spektrum zeigte keine Bande mehr bei 1610 cm⁻¹, U.V.-Spektrum: λ_{\max} 200 m μ (log $\epsilon = 1·26$).

1-Oxo-1-äthoxyphospholin

14·6 g (0·1 Mol) 1-Oxo-1-äthoxy-phospholin wurde mit Palladium-Kohle bei Normaldruck hydriert. Die Hydrierung war nach 18 Stunden beendet, H₂-Aufnahme 87·5% d.Th. Nach Destillation, Sdp.₁₂ 114–117°, wurden 8·6 g (59·6% d.Th.) erhalten, $n_D^{20} = 1·4610$, Massenspektrum: Masse des Moleküliions 148, Masse 146 (Ausgangsverbindung) nicht mehr vorhanden, im I.R.-Spektrum keine C=C-Bande mehr auffindbar.