

krystallisieren aus Pyridin Schmp. 317—318°; braungelbe Krystalle mit schwarzgrünem Glanz. Halochromie braunrot mit intensiv grüner Fluorescenz.

5.020 mg Sbst.: 16.045 mg CO₂, 1.580 mg H₂O.

C₂₅H₁₃O₂. Ber. C 87.18, H 3.52. Gef. C 87.17, H 3.52.

B. Durch Belichtung: 1.0 g des Pyrons wird in 85-proz. H₂SO₄ aufgenommen und etwa 2 Monate dem Tages- und Sonnenlicht ausgesetzt. Die Lösung wird in kurzer Zeit rotbraun, und es tritt grüne Fluorescenz auf. Es wird durch eine Glasfilternutsche auf Eis filtriert, es fällt ein gelber Stoff aus. Aus Pyridin 2-mal umkrystallisiert, braungelbe Krystalle. Schmp. 319°. Ausb. 0.3 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch AlCl₃-Schmelze erhaltenen Pyron zeigt keine Erniedrigung.

2.3-Diphenyl-5.6-benzo-pyran (Formel entsprechend II).

3 g 2.3-Diphenyl-5.6-benzo-pyreniumperchlorat³⁾ (II) werden mit 30 g Zn-Staub vermischt und in 300 ccm Eisessig etwas erwärmt, worauf 20 ccm rauchende Salzsäure zugegeben werden. Es wird langsam zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung verschwindet allmählich. Nach etwa 30 Min. wird heiß in Wasser filtriert, die ausgeschiedenen Flocken werden isoliert und getrocknet. Es wird aus mittelsiedendem Ligroin mit Tierkohle umkrystallisiert. Nach 1—2 Tagen haben sich einige Krystalle gebildet, durch Reiben mit dem Glasstab läßt sich die weitere Krystallisation beschleunigen. Aus Eisessig mit Methanol wird die Substanz analysenrein gewonnen. Schmp. 178—179°. In konz. H₂SO₄ löst sich die Verbindung anfänglich nicht, nach längerem Stehenlassen gelbe Halochromie.

26.1 mg Sbst.: 84.6 mg CO₂, 12.7 mg H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.7, H 5.67. Gef. C 88.4, H 5.44.

Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein, I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Hoechst, danken wir sehr für die Überlassung von Oxy-benzanthron.

32. Hans Bode und Hans Bach: Über Phosphornitril-Verbindungen, I. Mittel.: Phenylderivate des Triphosphornitrilchlorides.

(Eingegangen aus Kiel am 13. Januar 1942.)

Von der polymerhomologen Reihe der Phosphornitrilchloride (NPCL₂)_x¹⁾ sind die niederen Glieder von x = 3 bis x = 7 und hochmolekulare Glieder mit unbestimmtem Molekulargewicht bekannt. Die ersteren sind gut krystallisierende Stoffe; die höheren Polymeren sind durch gummielastische Eigenschaften ausgezeichnet, so daß sie als „anorganischer Kautschuk“ bezeichnet werden. Diese Stoffe sind in neuerer Zeit Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen²⁾.

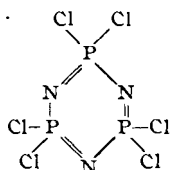
Für die Struktur der niederen Glieder ist eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Stokes¹⁾ gibt für das Trimere eine dem Cyanurchlorid

¹⁾ Dargestellt aus Salicylaldehyd und Desoxybenzoin in mit HCl gesättigtem Methanol. Krystalle aus Eisessig. Schmp. 251—253° unter Zersetzung. Vergl. A. 448, 223 [1926].

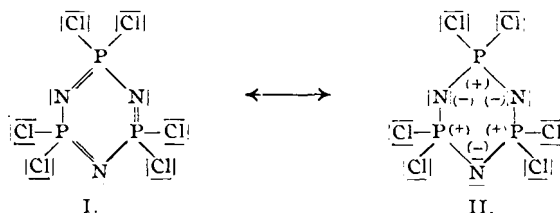
¹⁾ H. N. Stokes. Amer. chem. Journ. 17, 275 [1896]; 19, 782 [1897].

²⁾ Literaturübersicht: O. Schmitz-Dumont, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 238, 195 [1938].

analoge Konstitution an mit einem Ring aus abwechselnden Phosphor- und Stickstoffatomen; an jedem Phosphoratom stehen zwei Chloratome:



Abweichend hiervon formulieren Schenck und Mitarbeiter³⁾ diesen Stoff in der Weise, daß die sechs Chloratome gleichmäßig auf alle Ringglieder verteilt werden. Die neueren Strukturvorschläge gehen im wesentlichen auf die alte Stokessche Formel zurück, wobei statt der alten Valenzstrichformeln solche der Elektronenschreibweise diskutiert werden, die noch im Verhältnis der Mesomerie stehen können. Das Formelbild I⁴⁾, das der alten Valenzstrich-



schreibweise entspricht, fordert für das Phosphoratom ein Elektronendezett. Will man diese Konfiguration vermeiden, so ist auch eine Formel II möglich, in der allen Atomen nur ein Oktett zugeordnet ist; allerdings treten dabei an den Ringatomen alternierende Ladungen auf. Es überlagert sich somit der einfachen normalen Bindung eine Ionenbeziehung, was man als „semipolare Bindung“ zu bezeichnen pflegt. Die Formelbilder I und II sollen die Grenzzustände einer Mesomerie wiedergeben.

Eine röntgenographische Untersuchung von F. M. Jaeger und J. Beintema⁵⁾ fordert für das Molekül des Trimeren eine Symmetrieebene, wodurch jedoch nichts über die Lage der Chloratome, sondern nur über die Anordnung der Bindungen bzw. der Elektronen ausgesagt wird.

Die Formulierung der Phosphornitrilchloride in der Elektronenschreibweise läßt grundsätzlich auch die Möglichkeit zu, das Molekül mit einer kettenförmigen Anordnung der Phosphor- und Stickstoffatome aufzubauen⁶⁾. Diese Frage wird in einer der folgenden Arbeiten eingehend erörtert werden; hier sei das Problem der Stellung der Chloratome im Molekül behandelt.

Stokes schließt aus dem Fehlen von reduzierenden Hydrolysenprodukten bei den Phosphornitrilchloriden auf die Bindung von zwei Chloratomen an

³⁾ R. Schenck u. G. Römer, B. **57**, 1343 [1924].

⁴⁾ Für die Schreibweise: B. Eistert, B. **71**, 237 [1938].

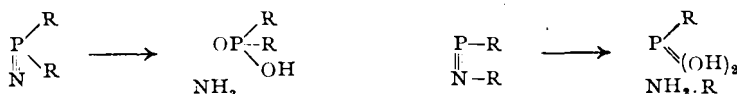
⁵⁾ Proceed. Acad. Sci. Amsterdam **35**, 756 [1932].

⁶⁾ A. M. de Ficquelmont, Ann. Chim. [11] **12**, 169 [1939].

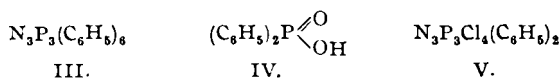


ein Phosphoratom: Die vollständige Hydrolyse führt über eine Reihe von Zwischenprodukten nur zu Phosphorsäure und Ammoniak.

Um diesen Befund in direkter Weise zu stützen, sollten geeignete Substitutionsprodukte der Hydrolyse unterworfen werden, wobei als Hydrolysenprodukte entweder disubstituierte Phosphinsäuren oder monosubstituierte Phosphinigsäuren zu erwarten sind.



Die Derivate des Phosphornitrilchlorides, in denen die Chloratome durch Aminreste ersetzt sind⁷⁾, lassen sich nicht in der angedeuteten Weise zur Strukturaufklärung heranziehen, da die Amine bei der Hydrolyse vor der Sprengung des Moleküls als erste abgespalten werden. Dagegen konnte vermutet werden, daß Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen den Bedingungen einer hydrolysierenden Spaltung standhalten würden. Von den in Frage kommenden Alkylsubstitutionsprodukten war nur das Hexaphenyl-triphosphornitril (III) bekannt⁸⁾, das durch Einwirkung von Phenylmagnesium-



bromid auf das Trimere erhalten worden war. Das Nacharbeiten der Darstellungsvorschrift gelang zunächst nicht, so daß nach anderen Wegen zur Gewinnung dieser Verbindung gesucht wurde.

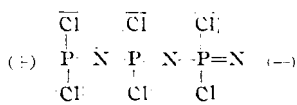
Die Versuche mit lithiumorganischen Verbindungen verliefen insofern ergebnislos, als die erwarteten Substitutionsprodukte nicht isoliert werden konnten. Unterwirft man aber das Reaktionsprodukt aus dem Trimeren und Lithiumphenyl einer Hydrolyse, so läßt sich die Diphenyl-phosphirsäure (IV) gewinnen, allerdings nur in geringer Menge. Doch ist hiermit wenigstens die Möglichkeit des angestrebten Reaktionsweges gezeigt. Die geringe Ausbeute läßt jedoch weitergehende Schlüsse unsicher erscheinen.

Mit Hilfe von Aluminiumchlorid lassen sich in siedendem Benzol mit guter Ausbeute zwei Chloratome des Trimeren durch Phenylgruppen ersetzen. Durch hydrolytische Spaltung dieses Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril (V) läßt sich in quantitativer Ausbeute die Diphenyl-phosphinsäure (IV) gewinnen. Damit ist der direkte Nachweis geführt, daß die zwei Phenylgruppen an einem Phosphoratom stehen, und man darf den Schluß ziehen, daß im Trimeren wenigstens ein Phosphoratom zwei Chloratome trägt. Die Phenylierung nach

⁷⁾ A. W. Hofmann, B. **17**, 1909 [1884]; W. Couldridge, Journ. chem. Soc. London **53**, 399 [1888].

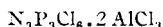
⁸⁾ H. Rosset, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 750 [1925].

Friedel-Crafts bleibt bei der Substitution zweier Chloratome stehen, unabhängig von der Menge des angewandten Aluminiumchlorids. Diese Reaktionsweise scheint eine Sonderstellung von zwei Chloratomen nahe zu legen. Zu dem gleichen Schluß führen einige andere Beobachtungen: Es treten leicht zwei Chloratome mit Ammoniak oder Wasser in Reaktion^{2, 3, 6}). Bei energischem Eingriff werden allerdings alle sechs Chloratome substituiert; die Zwischenstufe von vier ersetzten Chloratomen wird hierbei nicht beobachtet. Die zu vermutende Sonderstellung von zwei Chloratomen läßt sich besonders leicht mit einem kettenförmigen Strukturvorschlag in Einklang bringen. Die in



einer der möglichen Elektronenformeln gegebene Struktur läßt die beiden am endständigen Phosphoratom stehenden Chloratome am wenigsten sterisch behindert und damit besonders reaktionsfähig erscheinen.

Wie in einer der folgenden Arbeiten gezeigt werden wird, läßt sich eine Phosphor-Stickstoff-Kette mit anderen Beobachtungen nicht in Einklang bringen; es kann vielmehr eine ringförmige Anordnung bewiesen werden. Für die Beschränkung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf ein Chloratompaar muß also eine andere Erklärung gefunden werden. Die Reaktion eines Halogenids mit Aluminiumchlorid verläuft in erster Phase unter Bildung eines Anlagerungsproduktes⁹). Diese Molekülverbindung läßt sich hier leicht fassen, wenn das verwendete Lösungsmittel selbst nicht in Reaktion treten kann: Schüttelt man eine Lösung des Trimeren in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem, gepulvertem Aluminiumchlorid, so geht ein Teil in Lösung. Beim Einengen der filtrierten Lösung bleibt ein blaßgelber Stoff von der Zusammen-



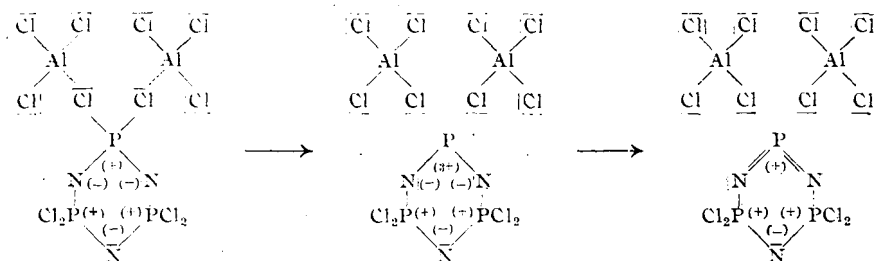
VI.

setzung VI zurück. Die Beschränkung der Reaktion auf zwei Chloratome erfolgt also bereits in dieser Reaktionsstufe. In diesem Addukt sind die zwei Chloratome des einen Phosphoratoms mehr oder weniger vollständig an das Aluminiumchlorid¹⁰) abgegeben. Soweit führt der allgemein angenommene Reaktionsmechanismus für Friedel-Craftssche Synthesen. Das Phosphoratom, das durch Abgabe der beiden Chloratome koordinativ ungesättigt geworden ist, kann sein gestörtes Elektronenoktett durch Aufnahme von zwei Elektronenpaaren wiederherstellen, und zwar dadurch, daß je ein einsames Elektronenpaar der benachbarten Stickstoffatome anteilig wird. Dieser Vorgang ist nur einmal im Molekül möglich, oder man müßte annehmen, daß die zunächst negativen Stickstoffatome zu positiven Atomen umgeladen werden könnten. Im Extremfall, wenn alle sechs Chloratome beteiligt wären, würde

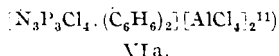
⁹) A. Wohl u. E. Wertyporoch, B. **64**, 1357 [1931]; G. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der organ. Chemie, Berlin 1932.

¹⁰) F. Fairbrother, Journ. chem. Soc. London **1937**, 503.

dann ein Ring aus sechs positiv geladenen Ringgliedern entstehen. Da dieses aber unwahrscheinlich ist, ist die Bildung einer Anlagerungsverbindung mit



nur zwei Molekülen Aluminiumchlorid einleuchtend. Von diesem Addukt führt die Reaktion durch Einlagerung von Benzol über einen roten ternären Komplex VIa zu dem Endprodukt V.



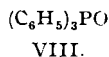
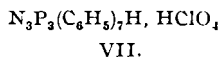
Dieser Reaktionsmechanismus, der mit den Untersuchungen an Friedel-Craftsschen Synthesen in Übereinstimmung steht, gestattet somit, ohne eine Sonderstellung von zwei Chloratomen anzunehmen, die Beobachtungen zu erklären.

Wenn auch durch das Ergebnis der Hydrolyse des zweifach phenylierten Substitutionsproduktes (V) die Stellung von zwei Chloratomen gesichert erscheint, so bleibt der Beweis für die Stellung der restlichen vier Chloratome noch offen. Es mußte daher unbedingt versucht werden, das von Rosset beschriebene Hexaphenylprodukt (III) zu erhalten. Die Substitution der Chloratome mit Phenylmagnesiumbromid gelingt nicht unter den Bedingungen einer normalen Reaktion mit dem Grignard-Reagens; führt man die Umsetzung nach Rosset in siedendem Toluol durch, so erleidet das Phenylmagnesiumbromid eine starke Zersetzung unter Bildung von Diphenyl, und als einziges Reaktionsprodukt mit dem Phosphornitrilchlorid ist stets nur ein halogenhaltiger Stoff zu fassen. Erst wenn das Toluol, wenigstens teilweise, durch Anisol ersetzt und so das Phenylmagnesiumbromid, wahrscheinlich als Ätherverbindung, stabilisiert wird, gelingt es, wenn auch in geringer Menge, das Hexaphenylphosphornitril (III) zu isolieren. Die bei 228° (Rosset, Schmp. 232°) schmelzende Verbindung lieferte bei der Hydrolyse in quantitativer Ausbeute die Diphenylphosphinsäure (IV). Damit ist der Beweis erbracht, daß alle Phenylreste paarweise am Phosphor stehen, und man darf daraus die Folgerung ziehen, daß auch alle sechs Chloratome im Triphosphornitrilchlorid sich nur an den Phosphoratomen befinden.

Der als Hauptprodukt bei dieser Umsetzung entstehende halogenhaltige Stoff zeigte trotz wiederholter Umkrystallisation aus Acetonitril-Toluol-Gemischen sowie Alkohol einen zwischen 185° und 187° schwankenden Schmelzpunkt. Als Ursache ergab sich, daß neben viel Brom noch stets geringe,

¹¹⁾ Wohl u. Wertyporoch, a. a. O.

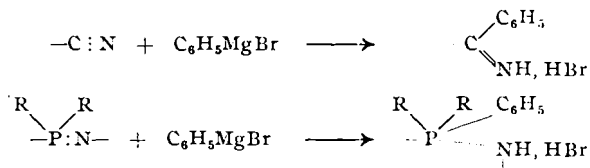
aber wechselnde Mengen Chlor vorhanden sind. Das Halogen läßt sich nun, im Gegensatz zu dem Chlor des Phosphornitrilchlorids, in alkoholischer Lösung mit Silberperchlorat umsetzen, wobei statt des Gemisches von Brom und Chlor der Perchloratrest in die Verbindung eintritt. Das so erhaltene, scharf



schmelzende Perchlorat (VII) enthält auf einen Perchloratrest je drei Phosphor- und Stickstoffatome und sieben Phenylgruppen; die in der Formel enthaltenen Wasserstoffatome sind nicht aus der Analyse, sondern aus der Umsetzungs-gleichung entnommen.

Die Stellung der siebenten Phenylgruppe ergibt sich aus der Beobachtung, daß ein an der Luft hydrolysiertes Produkt bei der trocknen Destillation unter Zerfall des Moleküls größere Mengen Triphenylphosphinoxid (VIII) ergab; der Nachweis von Anilin ist dagegen nicht geglückt, so daß der Schluß berechtigt ist, daß auch der siebente Phenylrest am Phosphor und nicht an einem Stickstoffatom sitzt.

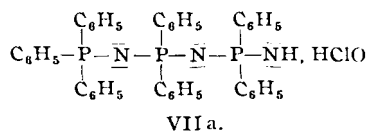
Der zur Bildung der Verbindung VII bzw. des entsprechenden Halogenids führende Reaktionsweg entspricht der Anlagerung von Grignard-Reagens an Nitrile und Ketimine:



Beim Cyanurchlorid, welches vielfach mit dem Phosphornitrilchlorid verglichen wird, ist eine über die Substitution der Chloratome hinausgehende Anlagerung von Grignard-Reagens bisher nicht beobachtet worden. Da das Hexaphenylprodukt unter den Bedingungen der Reaktion mit dem Phenylmagnesiumbromid keine weitere Umsetzung zeigt, kann man schließen, daß wohl zuerst die Anlagerung und nachfolgend die Substitution der Chloratome erfolgt.

Für die Frage nach der Struktur der Verbindung VII gibt es dieselbe Alternative wie für die Phosphornitrilchloride selbst, nämlich ob die Phosphor- und Stickstoffatome ring- oder kettenförmig angeordnet sind. Für das Diphenylderivat V muß, wie schon vorweg genommen ist, ein Phosphor-Stickstoffring gefordert werden. Macht man für den Stoff VII eine analoge Annahme, so weist das eine Phosphoratom ein Elektronendezett und die ungewöhnliche Koordinationszahl fünf auf. Es würde damit der Reaktionsverlauf, wie in der obigen Gleichung dargestellt, mit einer Doppelbindung zwischen dem Phosphor- und Stickstoffatom am besten beschrieben; das unterschiedliche Verhalten gegenüber dem Cyanurchlorid, bei dem ebenfalls Doppelbindungen zwischen den Ringatomen vorhanden sind, wäre nicht verständlich. Fordert man dagegen eine Kette aus Phosphor- und Stickstoffatomen, so treten alle diese Schwierigkeiten nicht auf: das Phosphoratom, welches die drei Phenyl-

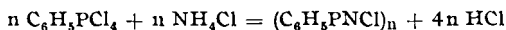
reste trägt, hat als endständiges Atom die normale Koordinationszahl, nämlich vier; ferner ist eine Elektronenformel (VII a) mit Oktetten an allen Atomen



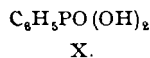
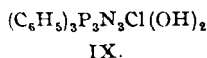
möglich, und es wird der Unterschied gegenüber dem Cyanurchlorid verständlich, denn die zu dieser Kette führende Reaktion läßt sich aus der Formel II mit polaren Ringatomen und Einfachbindungen zwischen ihnen erklären. Bei der Reaktion werden diese einfachen Bindungen an der Stelle der Anlagerung des Grignard-Reagens gesprengt, wodurch eine Kette entsteht. Man darf hieraus wohl schließen, daß der wirkliche Zustand der Mesomerie, die durch die beiden Grenzformeln I und II gegeben ist, stark auf der Seite der Formel II liegt.

Die dem Perchlorat zugrunde liegende Base kann durch Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge erhalten werden, ist aber nicht zur Krystallisation zu bringen.

Da man bei allen Reaktionen bisher zu paarig substituierten Produkten gelangt ist, muß man zur Gewinnung von Stoffen, die beispielsweise nur eine Phenylgruppe am Phosphoratom tragen, einen anderen Weg beschreiten. Die zu den Phosphornitrilchloriden führende Reaktion wurde deshalb in der Weise abgeändert, daß man an Stelle des Phosphorpentachlorids das Phenyltetrachlorphosphin mit Ammoniumchlorid umsetzte:



Doch haben sich die Reaktionsprodukte weder durch Destillation noch durch Krystallisation aufarbeiten lassen. Nach einer teilweisen Hydrolyse durch Behandeln mit Eisessig wurde das Chlorhydrin (IX) des erwarteten trimeren Reaktionsproduktes gefaßt. Der angenommenen Formel entsprechend, wurde als Hydrolysenprodukt die Monophenylphosphonsäure (X) erhalten.



Beschreibung der Versuche.

A) Umsetzung von Triphosphornitrilchlorid mit Lithiumphenyl.

Aus Lithiumdraht und Brombenzol in absol. Äther wurde nach K. Ziegler und H. Colonus¹²⁾ eine Lithiumphenyl-Lösung hergestellt. Die filtrierte Lösung enthielt 0.14 Mol organisch gebundenes Lithium. Beim Zutropfen dieser Lösung zu dem in Äther gelösten Triphosphornitrilchlorid (6 g) setzte die Reaktion unter Erwärmung und Trübung der Lösung sofort ein; sie wurde durch kurzes Aufkochen auf dem Wasserbad beendet.

Die beim Aufarbeiten entstandene Ätherlösung enthielt nur wenig ölige Substanz. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Chloroform und Salzsäure in Lösung

¹²⁾ A. 479, 135 [1930].

gebracht. Die nach dem Abdampfen des Chloroforms zurückgebliebene Masse ließ sich nicht krystallisieren. Bei der Destillation im Vak. traten phosphinartige Zersetzungsprodukte auf, die zum Abbruch der Operation zwangen.

Zur Hydrolyse wurde das rohe Reaktionsprodukt 10 Stdn. mit einer starken Hypobromit-Lösung (15 g Brom in 50 ccm 4-n. Natronlauge) unter Rückfluß gekocht. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Einengen schied sich die Diphenylphosphinsäure (IV) ab, die nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. 191° aufwies.

B) Phenylierung von Triphosphornitrilchlorid mittels Aluminiumchlorids.

1) Nachweis und Aufbau der Anlagerungsverbindung von Aluminiumchlorid an Triphosphornitrilchlorid: 3.5 g in Schwefelkohlenstoff gelöstes Phosphornitrilchlorid werden 3 Stdn. mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid geschüttelt. Die erhaltene Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine Glasfritte filtriert. Der beim Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene blaßgelbliche Rückstand läßt sich nicht umkrystallisieren. Zur Analyse wird das Produkt in verd. Alkohol gelöst, wodurch Hydrolyse eintritt. Es wird eine Chlor-Bestimmung (Titration nach Volhard) und eine Phosphorsäure-Bestimmung (Fällung als Ammoniummolybdän-phosphorsäure und acidimetrische Titration) ausgeführt.

P_2O_5 : 235.4 mg, 250.4 mg. Cl: 481.4 mg.

$P_3N_3Cl_6 \cdot 2AlCl_3$ (VI). Ber. P:Cl = 1:4. Gef. P:Cl = 1:4.08 bzw. 1:3.86.

2) Umsetzung des Triphosphornitrilchlorids mit Benzol durch Aluminiumchlorid; Darstellung des Diphenyltetrachlorphosphornitrils (V): 13.4g (0.1Mol) Aluminiumchlorid, 17.4g (0.05Mol) Triphosphornitrilchlorid und 150 ccm Benzol werden in einem Ölbad von 100–105° 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Eine HCl-Entwicklung findet nicht statt. Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure wird die Benzolschicht abgetrennt und die wäßr. Schicht noch einmal mit Benzol ausgeschüttelt. Die mit Calciumchlorid getrockneten Benzolauzüge werden mit Tierkohle entfärbt und im Vak. eingeeengt. Der zurückgebliebene krystallisierte Stoff (12 g) wird im Vak. destilliert. Nachdem das unveränderte Phosphornitrilchlorid übergegangen ist, wird die Destillation abgebrochen, da sonst ein großer Teil des phenylierten Produktes durch Zersetzung verlorengehen würde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Diphenyltetrachlorphosphornitril (V) in einer Ausbeute von 8.5 g erhalten. Farblose Blättchen, die bei 92.5° schmelzen.

5.126 mg Sbst.: 6.375 mg CO_2 , 1.200 mg H_2O . — 3.321 mg Sbst.: 0.272 ccm N (20°, 765 mm). — 12.271 mg Sbst.: 16.220 mg AgCl.

$P_3N_3Cl_4(C_6H_5)_2$ (V). Ber. C 33.41, H 2.34, N 9.75, Cl 32.91.

Gef. „ 33.93, „ 2.62, „ 9.85, „ 32.67.

Werden statt zwei Mol. Aluminiumchlorid sechs Mol. eingesetzt, so tritt keine Änderung des Reaktionsverlaufes und der Ausbeute ein. Bei dem Versuch, durch Steigerung der Temperatur (Nitrobenzol als Lösungsmittel) zu höher phenylierten Produkten zu kommen, wird eine HCl-Entwicklung

beobachtet. Bei der Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure bildet sich eine schwammgummiartige Masse, deren Aufarbeitung nicht gelang.

Auch durch eine Friedel-Craftssche Synthese mit dem Diphenyltetrachlorphosphornitril (V) ließen sich keine weiteren Phenylgruppen in das Molekül einführen.

3) Verseifung des Diphenylproduktes V: 0.8632 g der Verbindung V werden mit 5 ccm Wasser 24 Stdn. im Einschlußrohr auf 150–160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird in wenig heißem 30-proz. Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert die Diphenylphosphinsäure (IV), Schmp. 191°, aus. Sie wurde durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat identifiziert und ihr Gewicht unmittelbar bestimmt. In der Mutterlauge wurde die Phosphorsäure als Magnesium-ammonium-phosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

$N_3P_3Cl_1(C_6H_5)_2$ (V). Ber. 0.4464 g $Mg_2P_2O_7$. 0.4360 g $(C_6H_5)_2P(O)_2H$.
Gef. 0.4487 g 0.4088 g

4) Polymerisation des Diphenylproduktes V: Die Substanz wird im geschlossenen Rohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Das Polymerisat ist eine feste, weiße Masse, also nicht gummiartig wie die höheren unsubstituierten Phosphornitrilchloride. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da das Produkt in Campher und auch in anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, in Analogie zu dem „anorganischen Kautschuk“¹³⁾. Bei dem Versuch, durch Destillation eine Depolymerisation zu erreichen, trat Zersetzung ein.

C) Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid.

1) Umsetzung mit 6 Mol. Phenylmagnesiumbromid in Toluol: Aus 12.2 g (0.5 Mol) Magnesium und 79 g Brombenzol (0.5 Mol) in 200 ccm Äther wird in der üblichen Weise eine Grignard-Lösung hergestellt. Nach Zusatz von 200 ccm Toluol wird der Äther auf dem Wasserbad abgedampft und 28 g (0.08 Mol) trimeres Phosphornitrilchlorid hinzugefügt. Nach 10-stdg. Erhitzen unter getrocknetem Wasserstoff in einem Ölbad von 120–125° wird die Toluollösung von dem Niederschlag heiß abgegossen. Die Aufarbeitung durch Zersetzen mit Salzsäure ergibt nur eine geringe Menge der bei 185–187° schmelzenden Verbindung. Der Rückstand nach dem Behandeln mit Salzsäure läßt sich durch Chloroform in Lösung bringen. Der beim Einengen der Chloroformschicht zurückgebliebene Stoff wird durch Auskochen mit hochsiedendem Ligroin von öligen Verunreinigungen befreit und mehrfach mit Toluol ausgekocht. Es krystallisiert die Verbindung vom Schmp. 185° bis 187° aus. Der Rückstand wird in Acetonitril gelöst und heiß mit Toluol bis zum Auftreten einer Trübung versetzt. Auch hier wird die Verbindung vom Schmp. 185–187° erhalten, insgesamt ungefähr 4 g. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Acetonitril-Toluol oder verd. Alkohol kann der Stoff nicht rein erhalten werden, und zwar weil das Halogen neben viel Brom geringe, aber stets wechselnde Mengen Chlor enthält.

¹³⁾ P. Renaud, Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 2054 [1932].

4.531 mg Sbst.: 10.715 mg CO₂, 2.110 mg H₂O. — 3.339, 2.559 mg Sbst.: 0.159 ccm N (22°, 759 mm), 0.119 ccm N (20.5°, 762 mm). — 13.983, 9.310 mg Sbst.: 3.305, 2.480 mg Ag-Halogenid. — 7.71 mg Sbst.: 64.86 mg Ammonium-molybdän-phosphat.

N₃P₃(C₆H₅)₇H, HBr. Ber. C 66.65, H 4.93, N 5.65, Br 10.58, P 12.30.
Gef. „ 65.71, „ 5.21, „ 5.50, 5.42, „ 10.62, 11.43, „ 12.22.

Die Bromwerte sind aus dem Silberhalogenid unter der Annahme berechnet, daß nur AgBr vorliegt.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 3.9 mg Sbst. in 43 mg Campher: Δ = 5.5°.

C₄₂H₃₆N₃P₃, HBr. Ber. Mol.-Gew. 756. Gef. Mol.-Gew. 680.

2) Umwandlung der Verbindung vom Schmp. 185—187° in das Perchlorat VII: 3.2 g des Halogenids werden in wenig Alkohol gelöst und tropfenweise mit einer alkohol. Silberperchlorat-Lösung versetzt. Der aus Halogensilber und dem Perchlorat VII bestehende Niederschlag wird abfiltriert, um das überschüssige Silberperchlorat zu entfernen. Er wird mit 20 ccm Alkohol ausgekocht, und beim Erkalten scheidet sich das Perchlorat aus. Mit der Mutterlauge wird der Niederschlag noch einmal in der gleichen Weise behandelt. Das Perchlorat krystallisiert in langen Nadeln. Schmp. 181°, Ausb. 2.5 g.

5.168 mg Sbst.: 12.265 mg CO₂, 2.320 mg H₂O. — 3.026 mg Sbst.: 0.145 ccm N (24°, 761 mm). — 9.962 mg Sbst.: 1.910 mg AgCl.

N₃P₃(C₆H₅)₇H, HClO₄ (VII). Ber. C 64.85, H 4.81, N 5.41, Cl 4.57.
Gef. „ 64.75, „ 5.07, „ 5.51, „ 4.74.

3) Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid im Unterschub: Zu einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung (0.4 Mol) in Toluol werden 35 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Triphosphornitrilchlorid hinzugefügt. Nach 8-stdg. Erwärmen auf 120° unter Rühren und Wasserstoff-Einleiten wird die Toluollösung vom Niederschlag abgossen. Die Lösung wird mit Säure zersetzt. Beim Aufarbeiten wird neben unverändertem Ausgangsmaterial (5 g) ein hochschmelzender Stoff erhalten, der aber nicht mit dem erwarteten Hexaphenyltriphosphornitril (III) identisch ist. Seine Struktur konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Der Rückstand wird mit Salzsäure zersetzt und in Chloroform aufgenommen. Die nach dem Abdampfen des Chloroforms zurückgebliebene glasartige Masse wird mit Ligroin behandelt, um Verunreinigungen zu entfernen und nach teilweiser Hydrolyse durch Stehenlassen an der Luft einer gewaltsamen Destillation im Vak. unterworfen. Zwischen 230—280° bei 13 mm geht unter Zersetzungserscheinungen ein gelbliches, später erstarrendes Öl über, dem eine kleine Menge sublimierender Substanz folgt. Die vereinigten Fraktionen werden aus Acetonitril-Toluol umkrystallisiert. Zunächst wird ein halogenhaltiger Stoff erhalten, dessen Halogen mit Silberperchlorat austauschbar ist. Die Analyse des bei 230° schmelzenden Perchlorats konnte nicht gedeutet werden. Durch Einengen der Mutterlauge und Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Triphenylphosphinoxid (VIII) erhalten, dessen Identität durch Mischschmelzpunkt (Schmp. 158°) sichergestellt wurde. Aus dem in Alkohol unlöslichen Teil der eingeeengten Mutterlauge wird noch eine kleine Menge Hexaphenyltriphosphornitril (III) erhalten.

4) Umsetzung mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid: 29 g ($\frac{1}{12}$ Mol) Triphosphornitrilchlorid und $\frac{2}{3}$ Mol Phenylmagnesiumbromid in Toluol werden unter Rühren und Einleiten von Wasserstoff 12 Stdn. in einem Ölbad auf 120° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wird die Toluolschicht abgetrennt. Außer Diphenyl wird nur eine Spur Hexaphenyltriphosphornitril (III, Schmp. 228°) erhalten. Der bei der Zersetzung ungelöst gebliebene Teil wird in Chloroform gelöst und wie oben angegeben aufgearbeitet. 4.4 g, Schmp. 185—187°.

5) Umsetzung in Anisol; Darstellung des Hexaphenyltriphosphornitrils (III): Die in der üblichen Weise bereitete Grignard-Lösung wird mit Anisol versetzt und der Äther abgedampft. Zu 0.75 Mol Phenylmagnesiumbromid werden 39 g Triphosphornitrilchlorid zugefügt und 48 Stdn. in einer Wasserstoffatmosphäre auf 120° erhitzt. Bei der Zersetzung mit Eis und Salzsäure geht fast alles in Lösung. Die Anisolschicht wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und eingedampft. Der Rückstand wird mehrfach mit Toluol ausgekocht und die vereinigten Extrakte eingeeengt. Dabei krystallisiert das Hexaphenyltriphosphornitril (III) aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol einen Schmp. von 228° (Rosset Schmp. 232°) aufweist; in Benzol und Toluol gut, in Alkohol wenig löslich.

4.780 mg Sbst.: 12.680 mg CO₂, 2.315 mg H₂O. 4.525 mg Sbst.: 0.762 ccm N (26°, 718 mm).

N₃P₃(C₆H₅)₆ (III). Ber. C 72.31, H 5.06, N 7.03. Gef. C 72.35, H 5.40, N 7.62.

Aus dem mit Toluol ausgekochten Rückstand können durch Umkrystallisieren aus Acetonitril-Toluol noch 1.8 g der Verbindung vom Schmp. 185—187° isoliert werden.

6) Umwandlung des Perchlorats VII in die freie Base: Das in Alkohol gelöste Perchlorat VII wird bis zum Ausbleiben einer Trübung mit alkohol. Kalilauge versetzt. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung wird das Rohprodukt durch Auskochen mit Wasser von überschüssiger Lauge befreit. Ein zum Umkrystallisieren geeignetes Lösungsmittel konnte nicht gefunden werden.

7) Hydrolyse des Hexaphenylphosphornitrils (III): 0.134 g des vollständig phenylierten Produktes werden mit 5 ccm 10-proz. Salzsäure 36 Stdn. im Einschlußrohr auf ungefähr 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird unter Zusatz von wenig Alkohol heiß gelöst. Der beim Erkalten auskrystallisierende Stoff erweist sich als Diphenylphosphinsäure (IV) mit dem Schmp. 191°; sie wurde noch durch einen Mischschmelzpunkt identifiziert.

Ber. (C₆H₅)₂P(O).OH 0.146 g. Gef. (C₆H₅)₂P(O).OH 0.131 g.

8) Versuch der Umsetzung des Produktes III mit Phenylmagnesiumbromid: 0.6 g des Phenylproduktes werden in 20 ccm Toluol 8 Stdn. mit Phenylmagnesiumbromid auf 130° erhitzt. Nach der üblichen Zersetzung wird die vom Toluol getrennte wäßr. Schicht noch mit Anisol ausgeschüttelt. Der erwartete Stoff vom Schmp. 185—187° konnte jedoch nicht

isoliert werden. Durch Aufarbeiten der Toluollösung werden 0.5 g des Ausgangsproduktes zurückgewonnen.

D) Darstellung von unpaarig substituierten Phosphornitrilchloriden.

1) Umsetzung von Tetrachlorphosphin mit Ammoniumchlorid: In die Lösung von 18 g (0.1 Mol) nach W. Wirth¹⁴⁾ dargestelltem Dichlorphenylphosphin, $(C_6H_5)PCl_2$, in Tetrachloräthan wird die zur Bildung des Tetrachlorphenylphosphins erforderliche Menge trocknen Chlors (7 g) eingeleitet und in der bei der Darstellung der Phosphornitrilchloride üblichen Weise bei 140° mit Ammoniumchlorid (10 g) umgesetzt. Nach dem Aufhören der HCl-Entwicklung wird die vom unverbrauchten Ammoniumchlorid filtrierte Lösung im Vak. eingedampft. Es bleibt ein weißer glasartiger Stoff zurück, der in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Durch mehrfaches Auskochen mit Eisessig werden ölige Bestandteile entfernt und ein Teil der Chloratome hydrolysiert. Der weiße Rückstand wird mit viel heißem Dioxan ausgezogen. Beim Abkühlen scheidet sich ein Stoff ab, der, aus Dioxan unkrystallisiert, bei 294° schmilzt.

5.230 mg Sbst.: 9.730 mg CO_2 , 1.955 mg H_2O . --- 3.425 mg Sbst.: 0.3038 ccm N (25°, 718 mm). --- 8.180 mg Sbst.: 2.800 mg AgCl.

$N_3P_3(C_6H_5)_3Cl(OH)_2$ (IX). Ber. C 49.60, H 3.94, N 9.65, Cl 8.15.

Gef. „ 50.74, „ 4.18, „ 9.59, „ 8.46.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn:

1.3 mg Sbst.: 87.8 mg Campher: Δ = 1.5°.

Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 390.

2) Hydrolyse des Triphenylchlordioxy-triphosphornitrils (IX): 0.116 g Sbst. wurden mit 5 ccm Alkohol und der gleichen Menge konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde in einem Schälchen bei 110° getrocknet. Zur Trennung vom Ammoniumchlorid wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Auszüge eingedampft. Statt der erwarteten 0.126 g wurden 0.123 g Phenylphosphonsäure erhalten. Die kleine Menge ließ sich wegen der großen Löslichkeit der Säure nicht durch Umkrystallisieren reinigen. Da die Analysendaten des in essigsaurer, ammoniumacetathaltiger Lösung gefällten Calciumsalzes nicht gedeutet werden konnten, wurde als Vergleichspräparat unter den gleichen Bedingungen das Calciumsalz der Phenylphosphonsäure gefällt, und die Krystalle beider Fällungen wurden mikroskopisch verglichen.

Analyse der beiden Calciumsalze:

1) aus der Hydrolyse: 1.568 mg Sbst.: 1.555 mg CO_2 , 0.520 mg H_2O .

2) Vergleichspräparat: 4.131 mg Sbst.: 3.995 mg CO_2 , 1.150 mg H_2O .

$C_6H_5PO_3(OH)_2$. Gef. C 27.05 (1), 26.87 (2), H 3.71 (1), 3.12 (2).

¹⁴⁾ Monatsh. Chem. **70**, 8 (1937).