

## 16. Hans Bode und Rudolf Thamer\*): Über Phosphornitril-Verbindungen, II. Mittel.: Phenylderivate des Tetraphosphornitrilchlorides.

(Aus Kiel eingegangen am 6. Januar 1943.)

Die Untersuchung der Phenylderivate des trimeren Phosphornitrilchlorides führte zu der Feststellung, daß bei der Substitution der Chloratome durch Phenylgruppen diese stets paarweise an ein Phosphoratom treten, was durch hydrolytische Spaltung der gebildeten Produkte nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>. Nunmehr ist für das tetramere Glied dieser polymerhomologen Reihe die gleiche Beobachtung gemacht worden. Allerdings konnte bei dem hydrolytischen Abbau unter besonderen Bedingungen eine Depolymerisation zu dem monomeren Diphenylphosphornitril  $(C_6H_5)_2PN$ , und dessen Rückpolymerisation beobachtet werden. Weiterhin ergab — im Gegensatz zum Trimeren — die Umsetzung des Tetrameren mit Phenylmagnesiumbromid nicht nur eine vollständig phenylierte Verbindung, sondern es traten Umsetzungsprodukte auf, bei denen nur ein Teil der Chloratome ersetzt ist.

Insgesamt konnten bei der Umsetzung des Tetrameren mit Phenylmagnesiumbromid folgende Stoffe gefaßt werden:

zwei Tetraphenylprodukte mit den Schmelzpunkten  $176^{\circ}$  (I) und  $205^{\circ}$  (II), zwei Oktaphenylprodukte mit den Schmelzpunkten  $230^{\circ}$  (III) und  $310^{\circ}$  (IV), sowie zwei phenylierte Spaltstücke mit den Schmelzpunkten  $220^{\circ}$  (V) und  $246^{\circ}$  (VI).

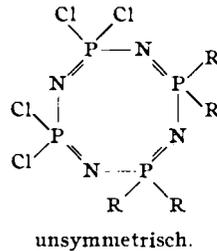
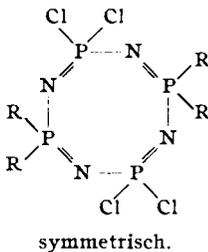
Bei den Stoffen I und II handelt es sich um zwei Isomere. Sie unterscheiden sich nicht nur durch ihren Schmelzpunkt, sondern durch die Art ihrer Darstellung, wie auch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Das Tetraphenylprodukt I entsteht durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid bei ungefähr  $100^{\circ}$  und läßt sich aus Toluol gut umkrystallisieren, während II durch einmaliges kurzes Erhitzen auf höhere Temperatur gebildet wird; es ist in Toluol schwer löslich und aus Acetonitril gut umzukrystallisieren. Auch I läßt sich aus — allerdings viel — Acetonitril umkrystallisieren, wobei es mit unverändertem Schmelzpunkt erhalten wird, so daß es sich nicht um kristallographisch verschiedene Modifikationen handelt.

Es erweist sich von besonderer Bedeutung, daß stets nur diese zwei und nicht mehr Tetraphenylprodukte gefunden wurden, obwohl gerade hier nach besonders gesucht wurde. Es läßt sich hieraus nämlich ein Schluß auf die Konstitution des Tetrameren ziehen. Man kann für das Tetramere in analoger Weise wie beim Trimeren entweder eine ring- oder kettenförmige Anordnung abwechselnder Phosphor- und Stickstoffatome annehmen. Beim Vorliegen einer Kette sind sechs, bei einer Ringstruktur dagegen nur zwei isomere Tetrasubstitutionsprodukte möglich. Für die Abzählung der Isomeren muß allerdings auf das Auftreten von Diphenylphosphinigsäure,  $(C_6H_5)_2P(:O).OH$ , als das einzige Hydrolysenprodukt Rücksicht genommen werden. Es scheiden somit bei der Berechnung der möglichen Isomerenzahl solche Produkte aus, bei denen nur jeweils eine Phenylgruppe an einem Phosphoratom steht: Unter dieser Voraussetzung würde als Hydrolysenprodukt die Phenylphosphinigsäure,  $C_6H_5.PH(:O).OH$  bzw. ihr Oxydations-

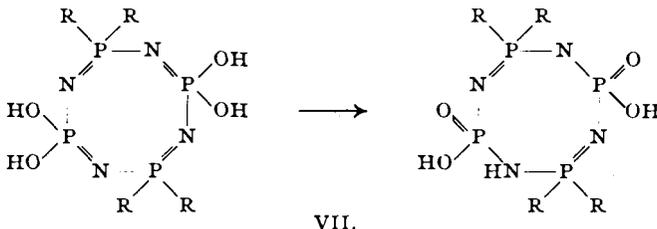
\*) Dissertat. Kiel 1940.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: H. Bode u. H. Bach, B. **75**, 215 [1942].

produkt, die Phenylphosphonsäure,  $C_6H_5 \cdot P(:O)(OH)_2$ , gefunden werden. Da nur zwei Tetrasubstitutionsprodukte bei diesen Umsetzungen gefaßt werden konnten, läßt sich dies als einen — allerdings nicht ganz zwingenden — Beweis für die Ringstruktur ansehen; denn die Möglichkeit, daß weitere Isomere gefunden werden, kann nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen werden. Es ist aber auch nicht wahrscheinlich, daß von den bei der Kettenformel möglichen sechs Isomeren gerade stets nur zwei bei der Bildung bevorzugt sind. Eine Isomerie von Tetrasubstitutionsprodukten ist bei anderen Substituenten bisher noch nicht beobachtet worden. Es ist also zunächst mit großer Wahrscheinlichkeit mit einem Ring von Phosphor- und Stickstoffatomen zu rechnen, und die beiden Tetraphenylprodukte sind auf die beiden möglichen Formelbilder zu verteilen:



Bei einer milden Hydrolyse mit verdünntem Alkali werden die Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt, wobei eine Tetraphenyl-tetrametaphosphinsäure (VII) entsteht. Dieser Versuch wurde nur mit der Verbindung I durchgeführt. Das entstandene Natriumsalz ist wegen seiner großen Löslichkeit



nicht zum Umkrystallisieren geeignet und wird deshalb in ein Bariumsalz übergeführt. Ein lösliches Bariumsalz ist nach E. Weitz und H. Stamm<sup>2)</sup> das Charakteristikum für einbasische oder zweifach-einbasische Säuren, während die normalen zweibasischen Säuren stets schwerlösliche Bariumsalze geben. Unter zweifach-einbasischen Säuren sind solche zu verstehen, die symmetrisch aus zwei Teilen aufgebaut sind. Hierbei sind die beiden ionisierbaren Wasserstoffatome soweit voneinander entfernt, daß sie sich nur wenig beeinflussen, daß also die Säuren sich wie einbasische Säuren mit zwei Wasserstoffatomen verhalten. Dieses läßt mit gewisser Vorsicht den Schluß zu, daß dem Stoff I und damit der daraus entstehenden Säure (VII) die symmetrische Struktur zukommt, wie es in den Formelbildern vorweg genommen ist. Diese Deutung wird auch wahrscheinlich gemacht durch die Art der Dar-

<sup>2)</sup> B. 61, 1144 [1928].

stellung. Bei langsamen, unter milden Bedingungen verlaufenden Reaktionen werden sich eher die polar ausgeglichenen Produkte bilden als bei energischen, schroff verlaufenden Reaktionen. Bei der Besprechung der Depolymerisation des Tetraproduktes I wird noch ein weiterer Hinweis für diese Zuordnung gebracht.

Das Auffinden von zwei Oktaphenylderivaten ist weder mit einer Ring- noch mit einer Kettenformel vereinbar. Doch gibt vielleicht die Fluoreszenz einen Hinweis. Das Oktaphenylprodukt IV fluoresciert blau und schließt sich damit den beiden Tetraphenylverbindungen an, während das zweite Oktaphenylprodukt III mit seiner gelben Fluoreszenz zu den Körpern V und VI gehört. Diese beiden Stoffe sind nicht mehr Substitutionsprodukte des Tetrameren. Die Molekulargewichts-Bestimmungen zeigen nämlich, daß neben der Substitution von Chloratomen durch Phenylgruppen eine Verkleinerung des Moleküls eingetreten ist. Das in den Stoffen enthaltene Halogen ist mit alkoholischer Silberperchloratlösung gegen den Perchloratrest auszutauschen, verhält sich also abweichend von dem Halogen im Tetraphosphornitrilchlorid. Die Stoffe V und VI ähneln somit dem halogenhaltigen Umsetzungsprodukt des Trimeren vom Schmelzpunkt  $185-187^{\circ}$  <sup>1)</sup>, für das eine Kette von Phosphor- und Stickstoffatomen wahrscheinlich gemacht werden konnte. Eine eingehende Untersuchung der Stoffe III, V und VI wird folgen <sup>3)</sup>. Wesentlich ist an dieser Stelle vor allem die Feststellung, daß diese Körper keine weiteren Tetraphenylverbindungen sind und daß sie somit nicht im Widerspruch mit der oben gegebenen Ableitung über die Ringstruktur des Tetrameren stehen.

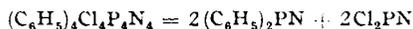
Zur Festlegung der Stellung der Phenylgruppen im Molekül sollte eine hydrolytische Spaltung der Phenylderivate mit Natronlauge in Dioxan durchgeführt werden. Während Dioxan mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist, bildet es mit der starken Natronlauge ein heterogenes System, so daß die Reaktion nicht wie beabsichtigt im homogenen Medium durchgeführt werden konnte. Nach mehrstündigem Kochen und Abkühlen scheiden sich in der Dioxanschicht Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren chlorfrei sind und bei  $228^{\circ}$  schmelzen. Die Untersuchung ergab das überraschende Ergebnis, daß es sich hierbei um das Hexaphenyl-triphosphornitril,  $(C_6H_5)_6P_3N_3$  <sup>4)</sup> handelt. Bei dieser Reaktion ist man also von Derivaten des Tetrameren zu einem solchen des Trimeren gekommen. Mit den beiden Tetraphenylprodukten I und II und dem Körper V ist der Versuch durchgeführt, nur die Ausbeuten sind unterschiedlich: Der Stoff II ergibt fast quantitative Ausbeute (75%), während beim Isomeren I das Hexaphenylprodukt nur in geringer Menge entsteht.

Einen Einblick in den Reaktionsverlauf gibt der Versuch unter denselben äußeren Bedingungen, aber mit höherer Konzentration der Stoffe in der Dioxanschicht: Es entsteht hierbei das Oktaphenyl-tetraphosphornitril IV. Zur Erklärung dieses beobachteten Überganges von Stoffen eines Polymerisationsgrades in einen anderen muß man den Abbau der phenylierten Produkte zu den monomeren Bestandteilen annehmen, wie es für die Umwandlung der einzelnen unsubstituierten Phosphornitrilchloride schon wahr-

<sup>3)</sup> Wegen äußerer Umstände kann die Arbeit z. Zt. nicht fortgeführt werden.

<sup>4)</sup> H. Rosset, *Compt. rend. Acad. Sciences* **180**, 750 [1925]; H. Bode u. H. Bach, *Fußn.* 1.

scheinlich gemacht ist<sup>5)</sup>. Bei der hier aufgefundenen Reaktion ist aber für diese Aufspaltung ein Beweis erbracht, da die einzelnen Spaltstücke sich verschieden verhalten. Das nicht substituierte Spaltstück erleidet bei der Re-



aktion eine Hydrolyse und geht als Phosphorsäure in die Natronlaugeschicht. Das phenylierte Spaltstück wird, wenigstens z. Tl., nicht verändert und polymerisiert sich in einer Kettenreaktion, die um so schneller zum Abbruch kommt je verdünnter die Lösung ist<sup>6)</sup>. In verdünnter Lösung findet die Stabilisierung zu einem Derivat des Trimeren statt. Dieser Polymerisationsgrad scheint der niedrigste zu sein; bisher sind auch keine Anzeichen für die Existenz von beständigen monomeren oder dimeren Phosphornitrilderivaten gefunden.

Der Abbau der beiden Tetraphenylprodukte führt zu demselben Stoff; damit ist zwingend der Nachweis erbracht, daß das Monomere als Zwischenprodukt anzunehmen ist, denn unabhängig davon wie man die beiden Tetraphenylderivate den beiden möglichen Isomeren zuordnet, bei dem symmetrischen Isomeren muß das monomere Diphenyl-phosphornitril auftreten. Bei dem asymmetrischen Isomeren könnte die Reaktion bei dem Dimeren stehen bleiben. Vielleicht liegt hierin die Erklärung für die unterschiedliche Ausbeute bei den beiden Stoffen begründet: Das asymmetrische Isomere wird die höhere Ausbeute geben, denn vollständig stabil wird man die phenylierten Spaltstücke nicht annehmen dürfen, und bei dem Dimeren als Zwischenprodukt sind irgendwelche Nebenreaktionen weniger zu erwarten als wenn sich der Abbau bis zum Monomeren vollzieht. Man kommt auf Grund dieser Überlegung zu demselben Schluß wie oben schon auf anderen Wegen, nämlich daß dem Körper I die symmetrische Struktur zuerkannt werden muß.

Das bei den Abbauprobieren erhaltene Hexaphenyl-triphosphornitril läßt sich in bekannter Weise im Bombenrohr in die Diphenylphosphinigsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-P}(\text{:O})\text{-OH}$ , spalten, wie auch die Spaltung der phenylierten Abkömmlinge des Tetrameren ohne den Umweg über das Derivat des Trimeren mit verdünnter Natronlauge im Bombenrohr in direkter Weise gelingt, wobei ebenfalls die Diphenylphosphinigsäure entsteht.

Zum Schluß sei noch die Frage nach der Polymerisation der phenylierten Abkömmlinge des Tetrameren gestreift. Für den unsubstituierten Stoff haben R. Schenck und G. Römer<sup>7)</sup> die Bedingungen untersucht. Das Oktaphenylprodukt IV und das Tetraphenylprodukt I waren nach mehrstündigem Erhitzen auf 300° verändert. Das Molekulargewicht ließ sich durch Gefrierpunktsbestimmungen nicht ermitteln, in Analogie zu dem Verhalten des hochmolekularen Phosphornitrilchlorids<sup>8)</sup>. Die Polymerisationsfähigkeit ist also durch die Substitution nicht verloren gegangen. Doch scheinen die Polymerisate der Phenylderivate keine kautschukartigen Eigenschaften zu zeigen, wie es für das unsubstituierte hochmolekulare Phosphornitrilchlorid charakteristisch ist.

<sup>5)</sup> A. M. de Ficquelmont, Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 867 [1937]; O. Schmitz-Dumont, Ztschr. Elektrochem. **45**, 651 [1939].

<sup>6)</sup> Vergl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

<sup>7)</sup> B. **57**, 1343 [1924].

<sup>8)</sup> P. Renaud, Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 2054 [1932].

## Beschreibung der Versuche.

Das für die Umsetzungen benötigte Phenylmagnesiumbromid wird aus einer in der üblichen Weise bereiteten Grignard-Lösung dadurch erhalten, daß der Äther nach Hinzufügen von Toluol bzw. Toluol-Anisol-Gemisch (2:1) abdestilliert wird. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird vom unverbrauchten Magnesium abfiltriert. Alle Umsetzungen werden in einer Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt.

1) Darstellung des Tetraphenylproduktes I: Zu 0.028 Mol Phenylmagnesiumbromid-Lösung werden 3.5 g (0.0075 Mol) Tetraphosphornitrilchlorid in Toluol gelöst hinzugefügt und auf 100° erwärmt. Die Reaktion beginnt unter Abscheidung eines weißen Niederschlages und ist nach 8 Stdn. beendet. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und mit Salzsäure zersetzt. Die abgetrennte Toluolschicht wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird eine dickflüssige, gelbe Masse erhalten, aus der sich nach längerem Stehenlassen weiße Krystalle abscheiden. Sie werden aus Toluol umkrystallisiert. Ausb. 0.8 g; Fluoreszenz blau.

5.289 mg Sbst.: 8.920 mg CO<sub>2</sub>, 1.610 mg H<sub>2</sub>O. — 3.160 mg Sbst.: 0.225 ccm N (24°, 767 mm). — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 3.9 mg Sbst. in 37.7 mg Campher: Δ = 7°.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>P<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (I). Ber. C 45.71, H 3.20, N 8.89, Mol.-Gew. 630.  
Gef. „ 46.02, „ 3.41, „ 8.26, „ 590.

2) Darstellung des Tetraphenylproduktes II: Zu 0.016 Mol Phenylmagnesiumbromid werden 2 g (0.0043 Mol) in Toluol gelöstes Tetraphosphornitrilchlorid hinzugefügt. Nach kurzem Aufkochen auf höhere Temperatur und 8-stdg. Erhitzen auf 110° wird der Versuch in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Nach Umkrystallisieren aus Acetonitril erhält man 0.6 g eines bei 205° schmelzenden Stoffes. Schwer löslich in Toluol; Fluoreszenz blau.

4.513 mg Sbst.: 7.635 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O. — 3.113 mg Sbst.: 0.234 ccm N (24.5°, 745 mm). — 10.619 mg Sbst.: 9.583 mg AgCl. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 3.8 mg Sbst. in 58.9 mg Campher: Δ = 4°.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>P<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (II). Ber. C 45.71, H 3.20, N 8.89, Cl 22.5, Mol.-Gew. 630.  
Gef. „ 46.17, „ 3.84, „ 8.73, „ 22.3, „ 645.

3) Darstellung des Oktaphenylproduktes IV: Zu 6 g in 25 ccm Toluol gelöstem Tetraphosphornitrilchlorid werden tropfenweise 0.17 Mol einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid hinzugefügt. Nach 8-stdg. Erhitzen wird der Versuch aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Toluols scheidet sich aus der öligen Masse lange, spitze Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol ist der Schmelzpunkt 309—310°; Ausb. ist gering; Fluoreszenz hellblau.

2.343 mg Sbst.: 6.115 mg CO<sub>2</sub>, 1.120 mg H<sub>2</sub>O. — Chlor negativ. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 0.6 mg Sbst. in 6.0 mg Campher: Δ = 5.5°.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>8</sub>P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 72.30, H 5.06, Mol.-Gew. 796. Gef. C 71.21, H 5.35, Mol.-Gew. 730.

4) Darstellung des Oktaphenylproduktes III und der Verbindung VI: 0.63 Mol Phenylmagnesiumbromid und 25 g Tetraphosphornitrilchlorid werden in Toluol-Lösung 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung wird der Rückstand

mit Toluol und Tierkohle ausgekocht. Es scheidet sich eine Verbindung mit dem Schmp. 246° ab. Ausb. gering; Fluoreszenz gelb.

5.095 mg Sbst.: 12.305 mg CO<sub>2</sub>, 2.310 mg H<sub>2</sub>O. — 2.966 mg Sbst.: 0.147 ccm N (22°, 746 mm). — 9.486 mg Sbst.: 2.474 mg Ag-Halogenid. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 3.4 mg Sbst. in 44.2 mg Campher: Δ = 7°.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H, HBr. Ber. C 64.61, H 4.85, N 5.03, Br 14.3, Mol.-Gew. 557.  
Gef. „ 65.91, „ 5.08, „ 5.36, Halogen (als Br berechnet) 11.14,  
Mol.-Gew. 440.

Aus den in Toluol schwer löslichen Anteilen läßt sich neben geringeren Mengen der Verbindung II (Schmp. 205°) noch eine Verbindung mit dem Schmp. 230° gewinnen. Sie läßt sich gut aus Acetonitril umkrystallisieren und fluoresciert gelb.

4.853 mg Sbst.: 12.865 mg CO<sub>2</sub>, 2.220 mg H<sub>2</sub>O. — 3.022 mg Sbst.: 0.186 ccm N (22°, 756 mm). — Chlor negativ. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 3.2 mg Sbst. in 31.8 mg Campher: Δ = 5°.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 72.30, H 5.06, N 7.04, Mol.-Gew. 796.  
Gef. „ 72.34, „ 5.21, „ 7.08, „ 805.

Mischschmelzpunkt mit dem Hexaphenyl-triphosphornitril ergab eine Schmelzpunktserniedrigung.

5) Umwandlung der Verbindung VI (Schmp. 246°) in das Perchlorat: Das in Alkohol gelöste Halogenid wird mit alkohol. Silber-Perchlorat-Lösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren der Silbersalze wird das Filtrat eingedampft. Das aus Alkohol umkrystallisierte Perchlorat bildet lange Nadeln und schmilzt bei 264°.

3.578 mg Sbst.: 8.510 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O. — 3.096 mg Sbst.: 0.133 ccm N (23°, 760 mm). — 6.409 mg Sbst.: 1.380 mg AgCl.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H, HClO<sub>4</sub>. Ber. C 62.60, H 4.69, N 4.86, Cl 6.16.  
Gef. „ 64.90, „ 4.85, „ 4.95, „ 5.32.

6) Darstellung der Verbindung V: Aus einem Ansatz mit 28 g (0.06 Mol) Tetraphosphornitrilchlorid und einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung im Überschuß, der nach 8-stdg. Sieden aufgearbeitet wird, kann aus sehr viel Toluol zunächst die Verbindung V mit dem Schmp. 220° isoliert werden; Ausb. 0.4 g; Fluoreszenz gelb.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 4.4 mg Sbst. in 51.2 mg Campher: Δ = 8.5°. Gef. Mol.-Gew. 430.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmann: 0.0295 g Sbst. in 17.64 g Benzol: Δ = 0.020°. Gef. Mol.-Gew. 402.

Außerdem wurden noch 0.5 g der Verbindung II (Schmp. 205°) und 0.8 g der Verbindung I (Schmp. 176°) gewonnen.

7) Abbau der Verbindung II (Schmp. 205°): 0.5 g werden in 20 ccm Dioxan gelöst und mit einer 20-proz. Natronlauge unterschichtet. Die Mischung wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen scheiden sich im Dioxan große Krystalle aus, die nach Umkrystallisieren aus Toluol bei 228° schmelzen. Ausb. 0.2 g; Fluoreszenz blau.

4.605 mg Sbst.: 12.105 mg CO<sub>2</sub>, 2.085 mg H<sub>2</sub>O. — 3.805 mg Sbst.: 0.245 ccm N (25°, 716 mm). — Chlor negativ.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.30, H 5.06, N 7.04. Gef. C 71.67, H 5.06, N 6.94.

In der Natronlauge kann Phosphorsäure, nicht dagegen Diphenylphosphinigsäure nachgewiesen werden.

8) Abbau der Verbindung V (Schmp. 220°): 0.5 g werden in derselben Weise wie unter 7) beschrieben behandelt. Es wird dieselbe Verbindung mit dem Schmp. 228° erhalten.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmann: 0.1619 g Sbst. in 17.64 g Benzol:  $\Delta = 0.079^\circ$ .

Ber. Mol.-Gew. 597. Gef. Mol.-Gew. 593.

9) Abbau der Verbindung I (Schmp. 176°): 0.2 g werden in Alkohol und Äther gelöst, da diese Verbindung in Dioxan weniger gut löslich ist. 1 g Natronlauge, in Alkohol gelöst, wird hinzugegeben und 6 Stdn. am Rückkühler gekocht. Es krystallisiert ebenfalls die Verbindung mit dem Schmp. 228° aus, allerdings nur in geringer Ausbeute.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 5.6 mg Sbst. in 37.0 mg Campher:  $\Delta = 9.5^\circ$ .

Ber. Mol.-Gew. 597. Gef. Mol.-Gew. 635.

Mischschmelzpunkt mit dem Hexaphenyl-triphosphornitril ergab Übereinstimmung mit dem auf andere Weise dargestellten Produkt.

10) Abbau der Verbindung II (Schmp. 205°) in hoher Konzentration: 0.2 g werden in 1 ccm Dioxan gelöst und mit 5 ccm 20-proz. Natronlauge 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die sich nach dem Abkühlen ausscheidenden Krystalle erweisen sich z. Tl. als unverändertes Ausgangsmaterial, daneben wird ein chlorfreier Stoff mit dem Schmp. 308° erhalten. Mischschmelzpunkt und Fluoreszenz ergeben Identität mit dem Oktaphenyl-tetraphosphornitril IV.

11) Umsetzung der Verbindung I (Schmp. 176°) mit verdünnter Lauge: 1 g wird in 20 ccm Dioxan gelöst und mit 10-proz. Natronlauge unterschichtet und 6 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen scheiden sich lange dünne Nadeln aus. Diese werden in wenig Wasser gelöst und mit Bariumchlorid-Lösung versetzt. Das Bariumsalz wird aus Wasser umkrystallisiert und bildet dünne rhomboedrische Platten.

4.135 mg Sbst.: 5.450 mg CO<sub>2</sub>, 1.630 mg H<sub>2</sub>O. — 3.910 mg Sbst.: 0.274 ccm N (24°, 711 mm). — 19.01 mg Sbst.: 5.64 mg BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>N<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>Ba) · 5H<sub>2</sub>O. Ber. C 36.89, H 4.13, N 7.19, Ba 17.6.

Gef. „ 36.95, „ 4.41, „ 7.54, „ 17.5.

12) Hydrolyse des beim Abbau entstandenen Stoffes mit dem Schmp. 228°: 0.1 g wird mit verd. Alkohol im Bombenrohr 15 Stdn. bei 220° erhitzt. Nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure erhält man die Diphenylphosphinigsäure (Schmp. 191°).

13) Hydrolyse der Verbindung II (Schmp. 205°): 0.1 g wird mit verd. Natronlauge 24 Stdn. im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man ein gelbes Öl, aus dem Diphenylphosphinigsäure (Schmp. 191°) auskrystallisiert.

14) Polymerisationsversuche: Die Verbindungen I (Schmp. 176°) und IV (310°) werden je in einem kleinen zugeschmolzenen Röhrchen im Salzbad auf 300° erhitzt. Es tritt leichte Gelbfärbung auf. Der Versuch zur Bestimmung der Molekulargewichte nach Rast-Carlsohn mißlang, da die Polymerisationsprodukte in Campher unlöslich sind.