

Reinigung und Isolierung des Tryptophanals durch Papierchromatographie: Die nach Reduktion von Tryptophan-methylester erhaltene schwachgelbe, klare Reaktionslösung wurde i. Vak. bei einer Badtemperatur von höchstens 50° fast bis zur Trockne eingedampft und der verbleibende Rückstand mit 50 ccm absol. Äthanol behandelt. Die Lösung wurde filtriert, erneut i. Vak. eingeengt und der noch feuchte Rückstand in 100 ccm absol. Äthanol aufgenommen. 0.01 ccm der äthanol. Lösung mit ca. 500 γ Tryptophanal wurden papierchromatographisch unter Verwendung von wassergesätt. Butanol als Fließgemisch aufgetrennt. Bei der Lokalisierung des Tryptophanals auf einem Teststreifen durch Besprühen mit einer salzsäuren Lösung von Ehrlichs Aldehyd zeigten sich 2 Flecken mit R_F 0.65 und 0.90. Die Substanz mit R_F 0.90 zeigt beim Besprühen mit Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung Rotfärbung und stellt somit das Tryptophanal dar, während der Fleck mit R_F 0.65 von Tryptophan-methylester herrührt. Der Bereich um R_F 0.9 wurde aus nicht besprühten, vakuumgetrockneten Papierchromatogrammen ausgeschnitten und das Tryptophanal mit Wasser eluiert. Die Konzentration der erhaltenen Lösung konnte spektrophotometrisch durch Messung der Extinktion bei 260 $m\mu$ bestimmt werden; als Bezugswerte wurden die Extinktionen von Tryptophanal-Lösungen bekannten Gehaltes verwendet.

WILHELM KUCHEN und HANS BUCHWALD *)

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, I

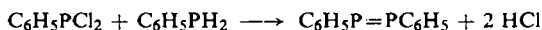
Das Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 9. Juli 1958)

Dem durch Umsetzung von $C_6H_5PCl_2$ mit $C_6H_5PH_2$ in Äther in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen „Phosphobenzol“ kommt die Formel $(C_6H_5P)_4$ zu; es besitzt wahrscheinlich eine P_4 -Ringstruktur. Eine Reihe von Umsetzungen und Derivaten dieses Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphins wird beschrieben. Die Elektronendonatorqualitäten der P_4 -Ringatome erweisen sich als sehr gering. Die Annahme von MAHLER und BURG⁴⁾, daß die Ringstruktur durch zusätzliche $p\pi-d\pi$ -Bindungen zwischen den einzelnen P-Atomen und ihren beiden jeweiligen Ringnachbarn stabilisiert wird, scheint sich demnach zu bestätigen.

Im Jahre 1877 erhielten A. MICHAELIS und H. KÖHLER¹⁾ durch Umsetzung von Phenylphosphin mit Phenyldichlorphosphin nach



eine bei 149–150° schmelzende gelbe Substanz, der sie eine dem Azobenzol analoge Struktur zuschrieben und die sie dementsprechend als „Phosphobenzol“ bezeichneten.

*) S. Dissertat. Techn. Hochschule Aachen 1958.

1) Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 807 [1877].

TH. WEIL²⁾ und Mitarbeiter erhielten nach der gleichen Methode das Phosphobenzol in farblosen Kristallen, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 193° schmolzen. Die Farblosigkeit ihres Präparates führen sie auf dessen größere Reinheit zurück. Vor kurzem arbeiteten J. W. REESOR und G. F. WRIGHT³⁾ diese Versuche nach. Für das Phosphobenzol, dargestellt nach der Methode von MICHAELIS, fanden sie den Schmp. 154 bis 156° und das Mol.-Gew. 206 (isopiestic, in CS₂). Bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift von WEIL erhielten sie ebenfalls ein farbloses Produkt. Dieses schmolz zwar bei 193°, besaß aber das Mol.-Gew. 402. Bei einem entsprechenden 6-fachen Ansatz erhielten sie jedoch erstaunlicherweise ein bei 252–256° schmelzendes Produkt. Sie hielten diesen Stoff, dessen Mol.-Gewicht nicht angegeben wurde, für ein Phenylpolyphosphin. Interessant ist ihre Beobachtung, daß die bei 193° bzw. bei 256° schmelzenden Substanzen nach wiederholtem Aufschmelzen einheitlich bei 148° schmolzen. Demnach hatte ihrer Ansicht nach eine Umwandlung der höhermolekularen Formen in die niedrigmolekulare des Phosphobenzols stattgefunden.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen stellten wir Phosphobenzol durch Umsetzung von sorgfältig fraktioniertem Phenylphosphin in Äther mit der berechneten Menge Phenyldichlorphosphin dar. Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wurden peinlichst ausgeschlossen. Unter HCl-Abspaltung und Erwärmung setzte alsbald eine lebhafte Reaktion ein. Die Lösung färbte sich gelb, und nach wenigen Minuten schied sich aus ihr ein feinkristallines, hellgelbes Produkt ab. Dieses schmolz im evakuierten Röhrchen bei 150.5° unter intensiver Gelbfärbung, beim Abkühlen erstarrte es glasartig.

Molekulargewichtsbestimmungen: Über die in einer Reihe von Lösungsmitteln durchgeführten Bestimmungen gibt nachstehende Tabelle Aufschluß:

Lösungsmittel	Methode	Schmp.	Gef. Mol.-Gew.
Benzol	ebullioskop.	80.1°(Sdp.)	472.8 437.3
Benzol	kryoskop.	5.5°	418.4 446.0 464.6
Naphthalin	kryoskop.	80.4°	439.5 435.0
Benzil	kryoskop.	95°	427.6 415.4
Phenanthren	kryoskop.	100°	430.9 449.6 456.1
Stilben	kryoskop.	124°	410.2 441.0
Campher	kryoskop.	178.8°	336.5 (280.4) (250.0)

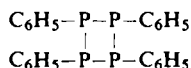
(C₆H₅P)₄ Ber. Mol.-Gew. 432.3

Sämtliche Werte waren reproduzierbar, d. h., auch nach mehrmaligem Aufschmelzen ein und derselben Probe veränderten sich die Schmelzpunkte der Mischungen nicht. Eine thermische Zersetzung bzw. eine Reaktion der Substanz mit dem Lösungsmittel erscheint demnach ausgeschlossen. Lediglich bei den im Campher vorgenommenen Bestimmungen wiesen die gefundenen Werte einen „Gang“ (s. eingeklammerte Werte) auf. Wir nehmen an, daß sich die Substanz oberhalb ihres Schmelzpunktes (150.5°) allmählich thermisch zersetzt. Die Bestimmungen in Campher halten wir daher für unzuverlässig.

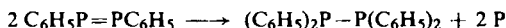
²⁾ TH. WEIL, B. PRIJS und H. ERLNMEYER, *Helv. chim. Acta* **35**, 616 [1952].

³⁾ J. W. B. REESOR und G. F. WRIGHT, *J. org. Chemistry* **22**, 386 [1957].

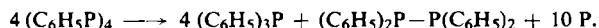
Auf Grund dieser Ergebnisse kommt dem nach unserem Verfahren gewonnenen „Phosphobenzol“ die Formel $(C_6H_5P)_4$ zu. Hierbei kann es sich nicht lediglich um eine Molekül-Assoziation handeln, da bis 125° kein Absinken der beobachteten Werte erfolgt. Wir nehmen daher an, daß es sich bei dem hier beschriebenen Produkt um ringförmiges *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* handelt, dessen Umsetzungen nachfolgend beschrieben werden.



Thermische Zersetzung: Bereits MICHAELIS berichtet, daß sich Phosphobenzol beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von Tetraphenyldiphosphin (das er jedoch nicht isolierte) und Phosphor zersetzt nach

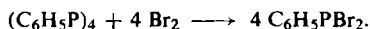


Wir können dieses Ergebnis bestätigen. Erhitzt man nämlich Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin während mehrerer Stunden allmählich auf 300° , so entsteht zunächst eine klare intensiv gelbe Schmelze, die sich infolge Abscheidung von Phosphor zunehmend rot verfärbt. Ein Teil des freigewordenen Phosphors destilliert hierbei ab. Bei der Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes mit alkalischer H_2O_2 -Lösung erhält man schließlich neben Phosphorsäure Triphenylphosphinoxid, $(C_6H_5)_3PO$, und Diphenylphosphonsäure, $(C_6H_5)_2PO(OH)$. Die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Komponenten schwanken je nach den Zersetzungsbedingungen. Wir nehmen daher folgenden Verlauf der Zersetzung bei 300° an:

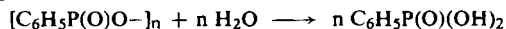


Vermutlich hat sich ein großer Teil des primär entstandenen Tetraphenyldiphosphins unter diesen Bedingungen bereits weiter in Phosphor und Triphenylphosphin zersetzt.

Bromierung: Durch Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird das Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin unter Aufspaltung der P-P-Bindungen quantitativ und schnell in Phenyldibromphosphin übergeführt nach

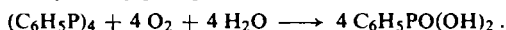


Oxydation: Einwirkung von trockenem Sauerstoff auf die sorgfältig getrocknete Substanz bewirkte, auch nach einigen Tagen, keine merkliche Veränderung. Das von MICHAELIS erwähnte Oxyphosphobenzol $(C_6H_5)_2P_2O$ haben wir nicht beobachtet. Beim Einleiten von trockener Luft in die Benzol-Lösung der Substanz fand unter Erwärmung schnelle Oxydation statt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein Harz der Zusammensetzung $[C_6H_5P(O)O]_{ca.5}$ erhalten, dessen Hydrolyse Phenylphosphonsäure ergab:



Wir fassen dieses Oxydationsprodukt daher als ein Gemisch von polymeren Anhydriden der Phenylphosphonsäure auf, deren mittlere Molekülgröße $n = 5$ ist.

Während konz. Salpetersäure das Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin unter Feuererscheinung und explosionsartigem Verpuffen zerstört, erhielten wir bei der Einwirkung von $2n HNO_3$ Phenylphosphonsäure nach

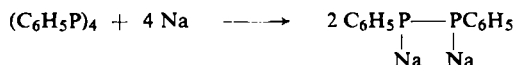


Umsetzung mit Schwefel: Bei der Umsetzung von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin mit Schwefel (Mol.-Verhältnis 1:4) in CS₂ schieden sich aus der gelben, klaren Lösung farblose Kristalle vom Schmp. 150,5° ab, denen auf Grund der Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol und Biphenyl die Formel (C₆H₅PS)₄ zukommt. Vermutlich hatte sich also Schwefel an die einsamen Elektronenpaare der Phosphor- atome unter Erhaltung der P₄-Ringstruktur angelagert. Jedoch scheint die Substanz thermisch instabil zu sein, da Mol.-Gewichtsbestimmungen in höherschmelzenden Lösungsmitteln, wie Benzol (95°), Phenanthren (100°) und [Stilben (124°), keine reproduzierbaren Werte ergaben; die Schmelzpunkte der Gemische wiesen bei wiederholtem Aufschmelzen einen „Gang“ auf. Wir führen diese Erscheinung hauptsächlich auf eine thermische Zersetzung der Substanz zurück.

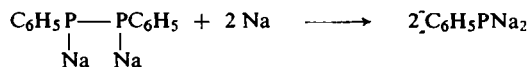
Erwärmt man Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin mit Schwefel im Verhältnis 1:8 (oder mehr) in Toluol, so erhält man ein kristallines Produkt (C₆H₅PS₂)_n von unbekannter Molekülgröße. Ebullioskopisch in Benzol, Toluol und Dioxan durchgeführte Messungen ergaben völlig unterschiedliche Werte. Mit Campher bildete sich sofort eine ziegelrote Schmelze, Borneol löste beim Erwärmen unter momentaner Entfärbung, in einer Reihe weiterer Lösungsmittel hingegen war die Löslichkeit zu gering. In Analogie zu der vorhin beschriebenen Sauerstoffverbindung könnte man die Substanz als Anhydrid [C₆H₅P(S)S—]_n der Dithiophenylphosphonsäure, C₆H₅PS(SH)(OH), auffassen. Tatsächlich erhält man aus ihr beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure, vermutlich auf dem Umweg über die ebenfalls unbeständige Säure C₆H₅PS(OH)₂, unter Schwefelabscheidung schließlich Phenylphosphonsäure, C₆H₅PO(OH)₂. Erstaunlich ist jedoch die zitronengelbe Farbe der Substanz, die im übrigen auch aus der Verbindung (C₆H₅PS)₄ durch Erwärmen mit überschüssigem Schwefel in Toluol erhalten werden kann. Hieraus geht hervor, daß bei höherer Temperatur zwischen die Phosphoratome S-Brücken eingefügt werden.

Anlagerung von Bortrifluorid: Um Bortrifluorid als besonders wirksamen Elektronenacceptor anzulagern, leiteten wir bei 0° BF₃ in die Benzol-Lösung des Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphins ein. Hierbei schied sich ein schweres, gelbes Öl ab, das sich in der Wärme zusehends löste. Das gereinigte Reaktionsprodukt hatte ungefähr die Zusammensetzung (C₆H₅P)₃·BF₃. Beim Erwärmen i. Vak. schmolzes unter Abgabe von BF₃ und Rückbildung des Ausgangsmaterials. Die BF₃-Anlagerungsprodukte sind daher nur bei tiefer Temperatur beständig.

Umsetzung mit Natrium: Metallisches Natrium reagiert, wie bereits REESOR³⁾ feststellte, mit Phosphobenzol in Glykoldimethyläther. Bei der Umsetzung unseres Produktes mit Natrium in siedendem Tetrahydrofuran erhielten wir eine dunkelrote Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein orangegelber Niederschlag absetzte. Wir versetzten die Suspension tropfenweise bis zur Entfärbung mit Jodbenzol und isolierten aus dem Reaktionsgemisch nach Behandeln mit alkalischem H₂O₂ Diphenylphosphonsäure, (C₆H₅)₂PO(OH), und eine geringe Menge Triphenylphosphinoxyd, (C₆H₅)₃PO. Wir schließen daher auf folgenden Reaktionsverlauf:



Daneben bildet sich in geringer Menge $C_6H_5PNa_2$ durch weitergehende Aufspaltung von P—P-Bindungen nach



Durch Reaktion dieser Na-phosphororganischen Verbindungen mit Jodbenzol entsteht Tetraphenyldiphosphin, $(C_6H_5)_2P - P(C_6H_5)_2$, und Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, die nach Oxydation und Hydrolyse als Diphenylphosphonsäure bzw. Triphenylphosphinoxid isoliert und identifiziert wurden.

Zur Struktur des Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphins: Bei dem nach unserer Vorschrift dargestellten „Phosphobenzol“, $(C_6H_5P)_4$, handelt es sich um ein Phenylderivat des bisher noch unbekanntes Cyclotetraphosphins $(PH)_4$. Die Elektronendonatoreigenschaften der P_4 -Ringatome sind wenig ausgeprägt, wesentlich schwächer jedenfalls, als dies bei tertiären aliphatischen bzw. gemischt aliphatisch-aromatischen Phosphinen der Fall ist. Anlagerung von Sauerstoff an die einsamen Elektronenpaare der Phosphoratome führt zur Aufspaltung der P—P-Bindung und damit auch des P_4 -Rings, die Anlagerung von Schwefel hingegen unter Erhaltung der Ringstruktur zunächst zu der recht labilen Verbindung $(C_6H_5PS)_4$, die mit weiterem Schwefel zu $(C_6H_5PS_2)_x$ weiterreagiert.

In diesem Zusammenhang sei auf die Notiz von W. MAHLER und A. BURG⁴⁾ hingewiesen, die kurz nach unserer vorläufigen Mitteilung⁵⁾ über das Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin erschien. Diese Autoren beschreiben in ihrer Mitteilung das Tetra-trifluormethyl-cyclotetraphosphin $(CF_3P)_4$ und damit erstmalig einen organisch substituierten P_4 -Ring. Interessant ist ihre Vermutung, daß der relativ beständige P_4 -Ring (sie erhielten die Verbindung u. a. durch Pyrolyse von $(CF_3)_2P - P(CF_3)_2$) durch zusätzliche $p_\pi - d_\pi$ -Bindungen zwischen den einzelnen P-Atomen und ihren beiden jeweiligen Ringnachbarn stabilisiert wird. Demnach müßten Anlagerungen an die einsamen Elektronenpaare eine Auflösung der Ringstruktur zur Folge haben bzw. zu relativ unbeständigen P_4 -Ringderivaten führen. Diese Folgerungen stimmen mit unseren Befunden gut überein.

Den Direktoren des Instituts, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. SCHWARZ und späterhin Herrn Prof. Dr. M. SCHMEISSER, sowie dem FONDS DER CHEMIE danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung von Phenylphosphin:* Durch Modifizierung der Methode von HORVAT⁶⁾ und WEIL²⁾ konnten wir die Ausbeute an reinem Phenylphosphin auf ca. 50 % steigern.

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer wurde eine Lösung von 6.2 g $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Äther tropfenweise unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 50 g *Phenyldichlorphosphin* in 100 ccm Äther versetzt. Unter Zischen und Wärmeentwicklung setzte lebhaftere Reaktion ein. Nach beendeter Zugabe wurde 1 Stde. unter Rückfluß

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **79**, 251 [1957].

⁵⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, *Angew. Chem.* **68**, 791 [1956].

⁶⁾ R. J. HORVAT und A. FURST, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 562 [1952].

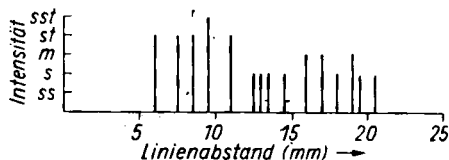
erwärmt. Es hatte sich eine weiße Suspension gebildet, die tropfenweise mit 13 ccm Wasser versetzt und sodann nochmals 2 Stdn. erwärmt wurde. Nach dieser Zeit hatte sich eine weiße, flockige Substanz ausgeschieden. Diese wurde über Asbestwolle abfiltriert und die äther. Lösung des Phenylphosphins mit CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abdekantieren wurde der Äther abdestilliert und das zurückgebliebene Öl i. Vak. fraktioniert. Hierbei ging das *Phenylphosphin* als farbloses, wasserklares Öl bei $41^\circ/11$ Torr in 50-proz. Ausbeute über.

Sämtliche Operationen wurden unter getrocknetem Stickstoff ausgeführt.

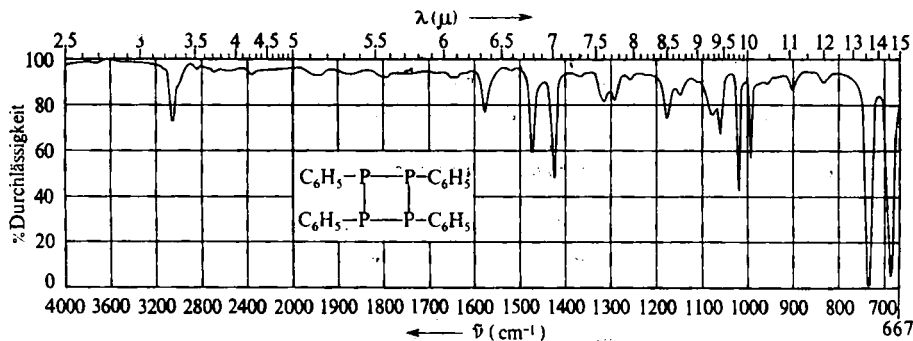
2. *Darstellung von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin*: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer wurde unter getrocknetem Stickstoff eine Lösung von 13.6 g (0.124 Mol) *Phenylphosphin* in 50 ccm absol. Äther in einem Guß mit 22.2 g (0.124 Mol) *Phenylchlorphosphin* in weiteren 50 ccm Äther versetzt. Die Lösung färbte sich sofort gelb und begann unter HCl-Entwicklung zu sieden. Bereits nach wenigen Minuten schied sich eine zartgelbe, feinkristalline Verbindung ab. Nun wurde noch 1 Stde. unter ständigem Rühren erwärmt und das feste Produkt sodann unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß über eine G2-Glasfritte abgesaugt, mehrfach mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das so erhaltene *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* wurde unter trockenem Stickstoff aufbewahrt bzw. zu den weiteren Versuchen abgefüllt. Ausb. ca. 90 % d. Th.; Schmp. 150.5° (im evak. Röhrchen).

Die Substanz verändert sich an der Luft. Sie löst sich relativ leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrahydrofuran. In Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff hingegen ist sie kaum löslich. In lösungsmittelfeuchtem Zustand verwandelt sie sich bei Luftzutritt unter Erwärmung und Rauchentwicklung rasch in eine farblose, klebrige Masse. Hierbei tritt intensiver Geruch nach Phenylphosphin auf. Wasser, verdünnte Säuren und Laugen wirken bei Luftausschluß selbst in der Wärme nicht merklich ein.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4$ (432.2) Ber. P 28.66 C 66.67 H 4.66 Gef. P 28.62 C 66.90 H 4.70



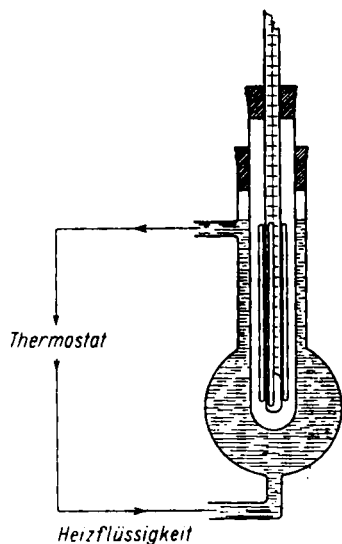
Abbild. 1. Debyeogramm von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin, Cu-K α -Strahlung



Abbild. 2. IR-Spektrum von Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin *)

*) Für die Aufnahme der IR-Spektren möchten wir auch an dieser Stelle den Herren Privatdozent Dr. H. HOYER, Leverkusen, und Dr. W. GROEBEL, Aachen, herzlich danken.

Die Mol.-Gewichte wurden kryoskopisch bzw. ebullioskopisch unter Stickstoff in Benzol bestimmt. Die kryoskopischen Bestimmungen in den anderen Lösungsmitteln erfolgten in sorgfältig evakuierten Röhren. Hierbei benutzten wir nebenstehende Apparatur, in der jeweils 3 Röhren (ca. 3 mm lichte Weite) Platz fanden, so daß 2 Mol.-Gewichtsbestimmungen



Abbild. 3. Apparatur zur Molekulargewichtsbestimmung

und die Schmelzpunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels in einem Arbeitsgang erfolgen konnten. Die Temperatur der Heizflüssigkeit wurde mittels eines Thermostaten so reguliert, daß in der Nähe des Schmelzpunktes die Temperatursteigerung ca. $\frac{1}{10}^{\circ}/2$ Min. betrug. Es wurde ein Thermometer mit $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Einteilung ($\frac{1}{100}^{\circ}$ geschätzt) benutzt. Auf diese Weise war es möglich, auch bei Verwendung von Lösungsmitteln mit relativ kleiner kryoskopischer Konstante einwandfrei reproduzierbare Mol.-Gewichtswerte zu ermitteln.

3. Reaktionen des Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphins

Thermische Zersetzung: 11.5 g der Substanz wurden 3 Stdn. im Stickstoffstrom auf 250 bis 300° erhitzt. Während weiterer 2 Stdn. wurde die Temperatur auf 300–350° gesteigert. Phosphor destillierte ab, und der Kolbeninhalt verfärbte sich rot. Der Zersetzungsrückstand wurde sodann mit ca. 80 ccm 2*n* NaOH und 20 ccm 3-proz. H₂O₂ erwärmt, bis die Farbe des roten Phosphors allmählich verschwunden war. Aus der alkalischen klaren Lösung hatten sich

nach dem Abkühlen farblose, perlmutterartig glänzende Blättchen abgeschieden (7.0 g), die nach Umkristallisation aus Ligroin durch Schmelzpunkts- (155°) und Misch-Schmelzpunktsbestimmung (155°) als *Triphenylphosphinoxyd*, (C₆H₅)₃PO, identifiziert wurden. Aus dem alkalischen Filtrat wurde durch Ansäuern mit verd. Salzsäure ein weißer Niederschlag (2.5 g) ausgefällt, der nach Umkristallisation aus Dioxan-Wasser in farblosen Nadeln erhalten und als *Diphenylphosphonsäure*, (C₆H₅)₂PO(OH), identifiziert wurde (Schmp. und Misch-Schmp. 193°). Im Filtrat der Diphenylphosphonsäure wurde Phosphorsäure nachgewiesen.

Bromierung: Einer Suspension von 11.6 g *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man im Stickstoffstrom unter Rühren eine Lösung von 5.5 ccm *Brom* in 25 ccm CCl₄ zutropfen. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich unter momentaner Entfärbung der Bromlösung. Gleichzeitig ging das suspendierte Ausgangsmaterial allmählich in Lösung. Nach beendeter Bromzugabe wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ölartige Kolbenrückstand i. Vak. destilliert. Hierbei wurde *Phenyldibromphosphin*, C₆H₅PBr₂, als schwach gelbes Öl bei 132°/14 Torr bzw. 93°/2 Torr erhalten. Ausb. quantitativ.



Oxydation mit Luftsauerstoff: In eine Lösung von 3 g *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* in 30 ccm absol. Benzol wurde mehrere Stdn. ein sorgfältig getrockneter Luftstrom eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich hierbei lebhaft, nahm zunächst eine gelb-grüne und schließlich schwach bräunliche Farbe an. Nach ca. 5 Stdn. wurde das Benzol i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei 1 Torr von den letzten Lösungsmittelresten befreit. Hierbei blähte er sich zu einem gelblichen, festen Schaum auf, der an feuchter

Luft schnell zu einer zähen, klebrigen Masse zerfloß. Eine Probe des Schaumes wurde bei 1 Torr mehrere Stdn. auf 110–120° erhitzt. Hierbei schmolz das Produkt und erstarrte beim Abkühlen zu einem orangefarbenen Harz. Harz und Schaum hatten die gleiche analytische Zusammensetzung.

(C₆H₅P(O)O–)₅ (700.5) Ber. P 22.11

Gef. P 22.10 Mol.-Gew. 746.0, 698.4 (kryoskop. in Benzol)

Eine Probe des Harzes wurde durch Erwärmen mit Wasser hydrolysiert und die hierbei erhaltene klare Lösung zur Trockne eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes aus Xylol-Dioxan gab Phenylphosphonsäure, C₆H₅PO(OH)₂, in farblosen Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 160°.

Einwirkung von 2n HNO₃: Eine Probe des *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphins* wurde mit warmer 2n HNO₃ behandelt. Unter Wärme- und Stickstoffoxydentwicklung entstand eine klare Lösung, deren Trockenrückstand nach Kristallisation aus Xylol-Dioxan farblose, strahlenförmige Kristalle von *Phenylphosphonsäure*, C₆H₅PO(OH)₂, gab.

Umsetzung mit Schwefel

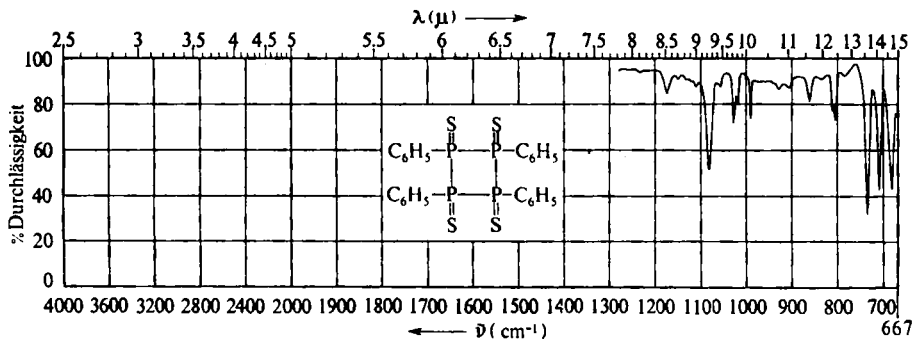
a) *Darstellung von (C₆H₅PS)₄*: 6.74 g *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* und 2.0 g *Schwefel* (Mol.-Verhältnis 1:4) wurden in je 15 ccm Schwefelkohlenstoff (getrocknet über CaCl₂ und sodann sorgfältig rektifiziert) gelöst. Während 2½ Stdn. ließ man die Schwefellösung im Stickstoffstrom in die schwach siedende Lösung des Phosphins eintropfen, aus der sich beim Einengen ein feinkristalliner, weißer Niederschlag absetzte, der unter Luftabschluß abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff und Ligroin (30–50°) gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 5.4 g (61.8 % d. Th.). Schmp. (i. evak. Röhrchen) 150.5°. Löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Toluol. Zerfließt an der Luft zu einer klebrigen Masse, wobei Geruch nach H₂S und C₆H₅PH₂ auftritt.

(C₆H₅PS)₄ (560.6) Ber. P 22.10 S 22.88

Gef. P 22.10 S 22.92 Mol.-Gew. 596.1, 573.7 *); 552.2, 534.0 **)

*) kryoskop. in Benzol (Schmp. 5.5°).

***) kryoskop. in Biphenyl (Schmp. 70.5°).



Abbild. 4. IR-Spektrum von (C₆H₅PS)₄, gelöst in CS₂

b) *Darstellung von (C₆H₅PS₂)_x*: 3.51 g *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* und 2.25 g *Schwefel* (Mol.-Verhältnis 1:8 + 10 %) wurden unter Stickstoff in 35 ccm absol. Toluol gelöst und die Lösung unter Rückfluß erwärmt. Nach einigen Stunden schieden sich zitronengelbe Kristalle ab, die nach insgesamt 24stdg. Kochen unter Luftausschluß abgesaugt, mehrfach mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 5 g (89.4 % d. Th.).

Die unzersetzt bei 220–230°/1 Torr sublimierbare Substanz zerfließt an feuchter Luft unter Geruch nach H_2S . In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Pyridin löst mit gelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen verschwindet. Im evakuierten Röhrchen zwischen 239–243° gibt sie eine orangefarbene Schmelze, die beim Abkühlen sofort kristallin erstarrt. Leichtes Absinken der Schmelzpunkte bei wiederholtem Aufschmelzen ein und derselben Probe läßt auf geringe thermische Zersetzung beim Schmelzen schließen.

$C_6H_5PS_2$ (172.2) Ber. P 17.99 S 37.24 Gef. P 17.99 S 37.35

Anlagerung von Bortrifluorid: In eine Lösung von 3.3 g *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* in 45 ccm absol. Benzol wurde in einer Stickstoffatmosphäre bei 0° ein langsamer BF_3 -Strom eingeleitet. Allmählich schied sich ein orangefarbenes Öl als schwere Phase ab. Nach insgesamt 3 Stdn. wurde das Öl bei 0° unter Luftausschluß abgetrennt und i. Vak. bei Zimmertemperatur vom restlichen Lösungsmittel befreit. Hierbei nahm das Öl an Viskosität zu und erstarrte schließlich zu einem hellgelben, festen Schaum. Dem Phosphorgehalt nach besaß es die ungefähre Zusammensetzung $(C_6H_5P)_3 \cdot BF_3$ (ber. P 23.71, gef. P 23.35). Das Produkt löste sich allmählich in Benzol und zerfloß an der Luft unter Entfärbung. Mit konz. HNO_3 reagierte es unter Feuererscheinung.

Eine Probe des orangefarbenen Öls wurde 6 Stdn. auf 135–145°/14 Torr erwärmt. Hierbei spaltete sich BF_3 ab. Zurück blieb ein gelber Rückstand, der unter Luftausschluß in wenig Benzol gelöst und durch Zugabe von Petroläther feinkristallin wieder ausgefällt wurde. Nach dem Trocknen i. Vak. lag nach Schmp. und Misch-Schmp. (150.5°) *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* vor.

$(C_6H_5P)_4$ (432.3) Ber. P 28.66 Gef. P 28.72

Umsetzung mit Natrium: 5 g *Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin* wurden in 80 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre mit ca. 2 g Na-Draht unter Rückfluß erwärmt. Nach einiger Zeit färbte sich die Lösung orange-gelb; ein gelber Niederschlag fiel aus, und schließlich wurde eine rote Suspension erhalten. (Das Auftreten der Färbung verzögert sich bisweilen hartnäckig. In diesem Fall legt man durch mehrfaches Einstecken eines Spatels in den Na-Draht eine frische Oberfläche frei, von der ausgehend sich alsbald die orangerote Färbung über die gesamte Lösung verbreitet.) Nach insgesamt 7stdg. Kochen wurde die Suspension vom überschüss. Na-Draht getrennt und portionsweise mit 19 g *Jodbenzol* versetzt. Die rote Lösung entfärbte sich allmählich unter Erwärmung und Abscheidung von NaJ. Nach 2stdg. Erwärmen wurde das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Jodbenzol (i. Vak.) abdestilliert und der Rückstand einige Zeit mit 3-proz. H_2O_2 und verd. Natronlauge erwärmt. Die wäßr. Lösung, in der wenig Triphenylphosphinoxid suspendiert war, wurde ausgeäthert. Der Ätherauszug gab nach Trocknen mit $CaCl_2$ und Abdestillieren des Äthers einen weißen Rückstand, der aus Ligroin (90–100°) in farblosen Blättchen erhalten wurde. Durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurden diese als *Triphenylphosphinoxid*, $(C_6H_5)_3PO$, identifiziert.

Aus der wäßrigen Phase wurde durch Ansäuern mit verd. Salzsäure *Diphenylphosphonsäure*, $(C_6H_5)_2P(O)OH$, gefällt, die nach Umkristallisation aus Ligroin (120–180°)/Xylol durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.