

0,3257 gr Subst. gaben 21,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,2°, 726 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P Ber. N 7,44 0/0

Gef. „ 7,29 0/0

*Versuche mit weiteren Diazokörpern.*

Phenylbenzoyldiazomethan (Diazodesoxybenzoin) setzt sich glatt mit Triäthylphosphin um. Das erhaltene Phosphazin wird sehr leicht zu Benzilhydrazon hydrolysiert. Ebenso wird mit Triphenylphosphin ein gut krystallisiertes Azin erhalten.

Benzoyldiazoessigester reagiert ebenfalls mit beiden Phosphinen. Die erhaltenen Azine werden später beschrieben.

Zürch, Chemisches Laboratorium der Eidgen.  
Technischen Hochschule.

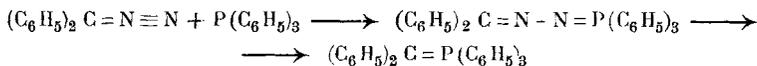
## Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine

von

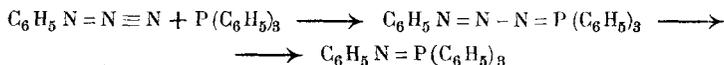
H. Staudinger und Jules Meyer.

(10. IX. 19.)

In der vorigen Arbeit wurde gezeigt, dass tertiäre Phosphine und aliphatische Diazoverbindungen sich zu Phosphazinen vereinigen und dass das Triphenylphosphin-Benzophenonazin unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphinmethylenderivat, das Triphenylphosphin-Diphenylmethylen übergeht.



Azide haben ein ähnliches Verhalten wie die aliphatischen Diazoverbindungen und sollten mit den Phosphinen ganz analoge Anlagerungsprodukte, Phosphazide, geben, die unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphiniminderivat übergehen sollten.



Phenylazid und Derivate desselben reagieren viel lebhafter mit Phosphinen als das Diphenyldiazomethan. Beim Triäthylphosphin erfolgt fast explosionsartige Umsetzung und auch beim Triphenylphosphin ist sie ohne Zugabe von Verdünnungsmitteln sehr lebhaft. Aus Triäthylphosphin und Phenylazid entsteht ein sehr stickstoffreiches Produkt, das voraussichtlich ein Phenylazidderivat ist, aber vielleicht eine kompliziertere Zusammensetzung hat. Das Produkt muss noch genauer untersucht werden. Das primäre Anlagerungsprodukt des Triphenylphosphin und Phenylazid ist nicht zu fassen; sondern unter Stickstoffabspaltung erhält man sofort das Triphenylphosphin-Phenylimin.

Es ist dies der erste Repräsentant einer neuen und sehr interessanten Körperklasse. Derartige Produkte lassen sich leicht und in fast quantitativer Ausbeute aus verschiedenen aromatischen Aziden (Tolyl-, Xylylazid) und verschiedenen aromatischen Phosphinen gewinnen.

Auch Benzoylazid reagiert ganz analog mit Phosphin. Es kann in fast quantitativer Ausbeute das Triphenylphosphin-Benzoylimin erhalten werden.



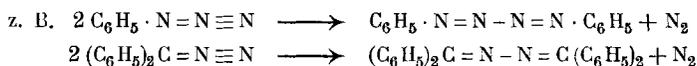
Phosphortrichlorid und Phenylphosphorchlorid reagieren hier ebensowenig wie mit aliphatischen Diazoverbindungen. Interessante Resultate sind mit einfachen Phosphorwasserstoff- und Stickstoffwasserstoffderivaten zu erwarten.

Dass Phosphazide zum Unterschied von Phosphazinen nicht beständig sind, ist selbstverständlich, denn die zweifach ungesättigten Tetrazanderivate<sup>1)</sup> sind zum Unterschied von analog gebauten Ketazinen nicht bekannt.

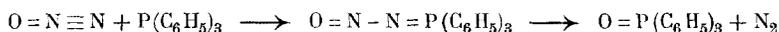
$\text{R}_2\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{CR}_2$  Ketazine, beständig;  $\text{R}_2\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{PR}_3$  Phosphazine, beständig;  
 $\text{RN} = \text{N} - \text{N} = \text{NR}^1$  unbekannt;  $\text{RN} = \text{N} - \text{N} = \text{PR}_3$  Phosphazide, unbeständig.

Stickoxydul hat nach *Thiele* eine ähnliche Konstitution wie die Stickstoffwasserstoffsäure, und man sollte hier in analoger

<sup>1)</sup> Diese Tetrazanderivate sollten durch Zersetzung der Azide in ganz analoger Weise entstehen, wie die Ketazine bei der Zersetzung der aliphatischen Diazoverbindung.



Weise folgende Umsetzung erwarten, die beim Triphenylphosphin in der Kälte nicht eintrat:



Die neuen Verbindungen, die Phosphinimine und die Phosphinmethylenderivate, ferner die schon bekannten Phosphinoxyde und Phosphinsulfide, können ihrer Konstitution nach in eine Gruppe zusammengefasst werden und sollen in folgender Zusammenstellung mit analog gebauten Körpern verglichen werden:

$R_3 P < Rest$	$R_2 C < Rest$
$(C_6H_5)_3 P = O$ farblos $(C_6H_5)_3 P = S$ farblos $(C_6H_5)_3 P = N \cdot C_6H_5$ fast farblos $(C_6H_5)_3 P = C (C_6H_5)_2$ rot	$(C_6H_5)_2 C = O$ farblos $(C_6H_5)_2 C = S$ blau $(C_6H_5)_2 C = N \cdot C_6H_5$ gelblich $(C_6H_5)_2 C = C (C_6H_5)_2$ farblos
$R N < Rest$	$O = C < Rest$
$C_6H_5 \cdot N = O$ grün $C_6H_5 \cdot N = S$ ? <sup>1)</sup> $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$ orange $C_6H_5 \cdot N = C (C_6H_5)_2$ gelblich	$O = C = O$ farblos $O = C = S$ farblos $O = C = N \cdot C_6H_5$ farblos $O = C = C (C_6H_5)_2$ orange
$S = C < Rest$	$C_6H_5 \cdot N = C < Rest$
$S = C = O$ farblos $S = C = S$ farblos $S = C = N \cdot C_6H_5$ farblos $S = C = C (C_6H_5)_2$ unbekannt	$C_6H_5 \cdot N = C = O$ farblos $C_6H_5 \cdot N = C = S$ farblos $C_6H_5 \cdot N = C = N \cdot C_6H_5$ farblos $C_6H_5 \cdot N = C = C (C_6H_5)_2$ gelb

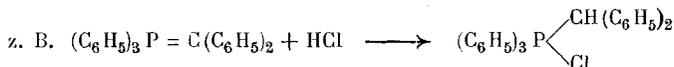
Man sieht daraus, dass das zweiwertige Phosphinradikal Beziehungen zum zweiwertigen Carbonylrest, der  $S = C < Gruppe$  und dem zweiwertigen Isonitrilrest zeigt. Bei diesen Gruppen kommen wir durch Addition von *anorganischen Gruppen* (O, S, NR) zu *farblosen* Produkten, durch Anfügen des *Diphenylmethylrests* zu *farbigen* Körpern. Ganz anders verhält sich dagegen der

<sup>1)</sup> Voraussichtlich eine tieffarbige, sehr unbeständige Verbindung, die grosse Tendenz zur Polymerisation zeigt.

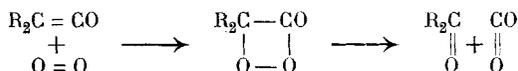
zweiwertige Diphenylmethylene, ebenso die Phenylimingruppe, bei denen durch Addition der anorganischen Reste tiefer farbige Verbindungen entstehen.

Das farbige Phosphinmethylenderivat sollte wie das Diphenylketen ein sehr reaktionsfähiger Körper sein. Dies ist in der Tat der Fall.

Es lagert z. B. Wasser, Alkohol, Säure sehr leicht an, und es entstehen dabei Derivate von quaternären Phosphoniumverbindungen.



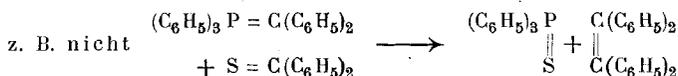
Die Ketene sind autoxydabel. Die Reaktion kann nach folgender Gleichung verlaufen:



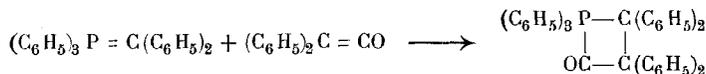
Das Phenylmethylenderivat ist gegen Sauerstoff recht beständig; mit Schwefel erfolgt sehr glatt eine Umsetzung und es bildet sich nach folgender Gleichung Triphenylphosphinsulfid und Thiobenzophenon:



Mit ungesättigten Verbindungen, wie Thiobenzophenon, Azobenzol, Dimethylamidobenzaldehyd, die sich mit Diphenylketen leicht unter Vierringbildung umsetzen, erfolgt hier merkwürdigerweise keine Reaktion;



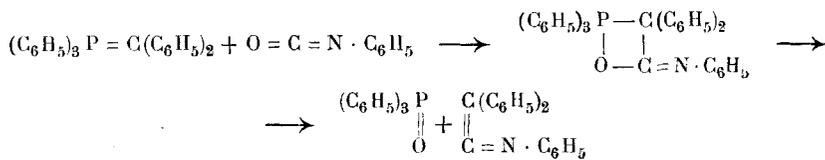
Wir hofften weiter, dass sich Diphenylketen mit seiner reaktionsfähigen Aethylenbindung an das Phosphinmethylenderivat anlagern liesse und dass dabei eine fünfwertige Phosphorverbindung entstände, deren Phosphoratom mit fünf organischen Resten fest verbunden sei.



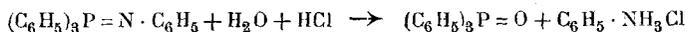
Ein solches Anlagerungsprodukt war aber nicht zu erhalten. Die beiden reaktionsfähigen Körper, das Phosphinmethylen-derivat und das Diphenylketen, wirken merkwürdigerweise nicht aufeinander ein; und das Ziel der Arbeit war nicht zu erreichen. Es ist übrigens merkwürdig, dass sich das Phosphinmethylen-derivat mit dem Diphenylketen nicht im Sinne folgender Gleichung umsetzt.



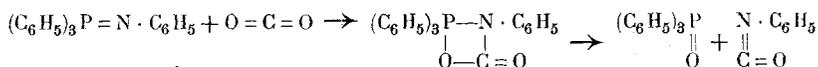
Denn Phenylisocyanat setzt sich leicht mit dem Phosphinmethylen-derivat um, wobei das Diphenylketenphenylimin resultiert, der erste Vertreter einer bisher vergeblich gesuchten Körperklasse.



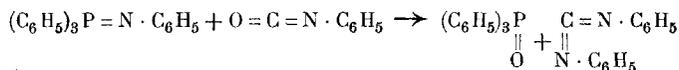
Die farblosen Phosphinimine sollten nach obiger Tabelle mit den Isocyanaten verglichen werden. Sie sollten weniger reaktionsfähig sein, als die farbigen Phosphinmethylen-derivate, gerade so wie die Isocyanate nicht die mannigfaltigen Reaktionen der Ketene zeigen. In einer Hinsicht ist das Triphenylphosphinphenylimin stabiler. Es ist gegen Wasser und Säuren beständiger, wird aber beim Kochen mit verdünnten Säuren zu Phosphinoxyd hydrolysiert.



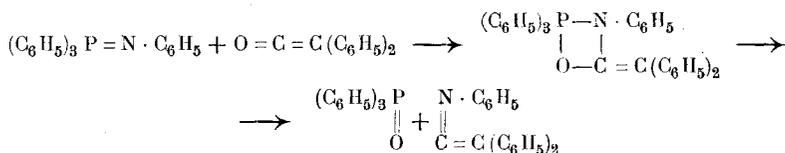
Dagegen reagiert es sehr glatt und leicht mit verschiedenen Körpern mit Zwillingsbindung. Mit Kohlendioxyd liefert es Triphenylphosphinoxyd und Phenylisocyanat; mit Schwefelkohlenstoff Phenylsenföf und Triphenylphosphinsulfid.



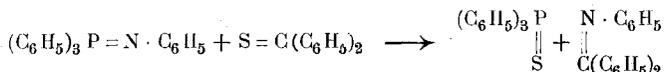
Phenylisocyanat wirkt energisch im Sinne folgender Gleichung ein; analog, nur etwas träger, reagiert Phenylsenföl.



Ganz besonders interessant ist die Umsetzung mit Diphenylketen, die in der Kälte glatt und quantitativ erfolgt und die wieder zu dem Keteniminderivat führt, das man bequem nach dieser Methode gewinnen kann.



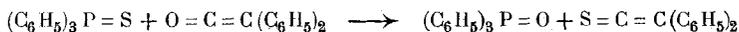
Bei letzteren Reaktionen ist auffallend, dass das schwach farbige Phenyliminderivat viel reaktionsfähiger ist, als das tieffarbige Phosphinmethylenderivat. Weiter ist merkwürdig, dass die Umsetzung sehr leicht mit dem farblosen Schwefelkohlenstoff und Senföl erfolgt, während das tiefblaue Thiobenzophenon nicht einwirkt.



Hier hätte man Umsetzung im Sinne vorstehender Gleichung erwarten sollen und es ist schon deshalb merkwürdig, dass diese Reaktion ausbleibt, weil das Thiobenzophenon bei höherem Erhitzen Schwefel abspaltet und in Tetraphenyläthylen übergeht.

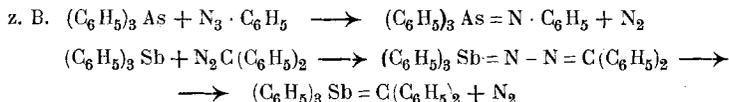
Man sieht also, dass der in andern Arbeiten geschilderte Zusammenhang zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit<sup>1)</sup> keineswegs immer besteht.

Die glatten Umsetzungen des Phosphiniminderivates beruhen wohl darauf, dass das Phosphoratom mehr Affinität zu Sauerstoff hat, als zu Stickstoff oder Schwefel. Da bekanntlich auch Phosphorsulfide sehr leicht in Phosphoroxyde übergehen, sollte man auch eine Umsetzung des Triphenylphosphinsulfids mit Diphenylketen zu Diphenylthioketen erwarten.

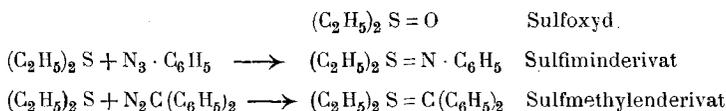


<sup>1)</sup> Staudinger, Die Ketene, Verlag Ferd. Enke, S. 98.

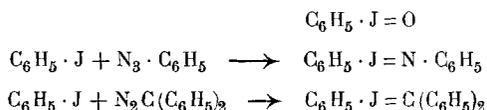
Es war nun naheliegend, diese sehr mannigfaltigen Reaktionen weiter auszudehnen und es wurden deshalb auch Versuche mit Triphenylarsin und Triphenylstibin gemacht. Beide Verbindungen reagieren weder mit Diazoverbindungen (Diphenyldiazomethan und Diazoessigester) noch mit Aziden (Phenylazid, Benzoylazid). Die Tendenz des Arsens und Antimons, in fünfwertigen Zustand überzugehen, ist ja nicht so ausgesprochen, wie die des Phosphors;



Man konnte schliesslich hoffen, aus den Sulfiden in ganz analoger Weise zu Sulfidiminderivaten und Sulfidmethylenderivaten zu gelangen, die mit den Sulfoxyden in eine Klasse zusammenzufassen wären; aber auch hier war bisher keine Umsetzung zu erreichen.

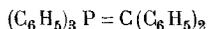


Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich auch Jodbenzol, wie zu erwarten war, weder mit Diazokörpern noch Aziden umsetzt und dass auch dort die entsprechenden Verbindungen bisher nicht zugänglich sind.



### Experimenteller Teil.

#### *Triphenylphosphin-Diphenylmethylen.*



Das Triphenylphosphin-benzophenon-azin, das in der vorigen Arbeit beschrieben ist, gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fast zwei Molekeln Stickstoff ab. Es bildet sich das obige Phosphinmethylenderivat, neben Benzophenon-ketazin. Zur Gewinnung guter Ausbeute ist es günstig, die Zersetzung des Azins in kleinen Mengen im Vakuum vorzunehmen.

15 gr des Azins werden im Ölbad im Stickstoffstrom 15 Minuten auf 185—195° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Gasentwicklung beendet, die noch heisse Schmelze wird vorsichtig mit reinem Benzol (ca. 50 cm<sup>3</sup>) versetzt. Beim Erkalten faller 6 gr des Phosphinmethylderivates aus. Beim Eindunster werden nur geringe Mengen dieser Verbindung, dann eine grössere Menge Benzophenon-ketazin erhalten; schliesslich bleiben im Benzol schmierige Anteile.

Das rohe Phosphinmethylderivat ist ein ziemlich empfindlicher Körper, der durch Wasser, Alkohol und alkoholhaltige Lösungsmittel sofort unter Entfärbung zersetzt wird. Zum Reinigen wird er entweder aus heissem reinem Benzol umkrystallisiert oder er kann durch Lösen mit reinem Chloroform und durch Fällen mit absolutem Äther gereinigt werden.

Aus Benzol erhält man den Körper in prächtig granatroten Blättchen, die ca. eine Molekel Krystallbenzol enthalten, das sehr schwer und nur durch tagelanges Erhitzen im absoluten Vakuum auf ca. 40—50° entfernt werden kann.

Das reine Produkt schmilzt bei 170—172°. Die Schmelze ist tiefrot.

0,1894 gr Subst. gaben 0,6017 gr CO<sub>2</sub> und 0,0990 gr H<sub>2</sub>O  
 0,2699 gr Subst. gaben 0,8570 gr CO<sub>2</sub> und 0,1411 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> P	Ber. C 86,91	H 5,84 0/0
	Gef. „ 86,64; 86,61	„ 5,85; 5,85 0/0

### Reaktionen des Phosphinmethylderivates.

Erhitzt man den Körper mit verdünnter Salzsäure, so löst er sich farblos auf. Beim Erkalten fällt das salzsaure Salz der quaternären Base, des Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumhydroxyds, in prächtigen weissen Krystallnadeln aus.

Das Salz schmilzt bei 240—242° und soll, wie die freie Base, noch weiter untersucht werden.

Beim Erhitzen mit Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung bildet sich eine tiefblaue Lösung, die Thiobenzophenon<sup>1)</sup> und Triphenylphosphinsulfid<sup>2)</sup> enthält. Mit Schwefelkohlenstoff allein erfolgt, wenigstens beim Kochen, keine Umsetzung.

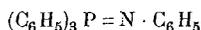
<sup>1)</sup> Das Thioketon wurde mit Phenylhydrazin in Benzophenonphenylhydrazon (Smp. 137°) übergeführt und so charakterisiert.

<sup>2)</sup> Smp. 158° (Mischprobe); *Michaelis* und *Soden*, A. **229**, 307 (1885).

Mit Benzylidenanilin, mit Dimethylamidobenzaldehyd, ferner mit Thio-  
benzophenon erfolgt beim schwachen Erhitzen — auf 100° — keine Umsetzung.

Ebensowenig verbindet es sich mit Diphenylketen in Benzollösung, weder  
in der Kälte noch beim Erhitzen auf 100°.

*Triphenylphosphin-phenylimin.*



Phenylazid reagiert mit Triphenylphosphin in unverdünntem  
Zustand sehr lebhaft unter starker Erwärmung. Die Reaktion  
wird deshalb am besten in ätherischer Lösung vorgenommen.  
Dabei kann auch beim Arbeiten unter starker Kühlung das pri-  
märe Additionsprodukt nicht isoliert werden, sondern es bildet  
sich sofort unter Stickstoffentwicklung das obige Phosphinimin-  
derivat.

26,2 gr Triphenylphosphin werden in 170 cm<sup>3</sup> absolutem  
Äther gelöst und mit einer Lösung von 11,9 gr Phenylazid (1 Mol)  
in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther versetzt. Es tritt sofort heftige Re-  
aktion unter starker Stickstoffentwicklung ein. Nach kurzer Zeit  
scheidet sich das Reaktionsprodukt als weisses Pulver aus. Nach  
einer Stunde wird ca. die Hälfte des Äthers abdestilliert und nach  
dem Erkalten abfiltriert. Es werden so 30,3 gr fast reines Produkt  
vom Smp. 130—131° erhalten. Aus der Mutterlauge werden noch  
1,2 gr gewonnen. Schliesslich verbleiben in der Mutterlauge noch  
unreinere Anteile, die nicht weiter aufgearbeitet wurden.

Das Phenyliminderivat wird durch Umkrystallisieren aus  
Äther gereinigt; schwach gelbliches Krystallpulver vom Smp. 131  
bis 132°. Durch langsames Umkrystallisieren kann es in grossen  
schwach gelblichen Tafeln erhalten werden. In Benzol ist es  
leicht löslich, in Petroläther sehr schwer.

0,2823 gr Subst. gaben 0,8449 gr CO<sub>2</sub> und 0,1478 gr H<sub>2</sub>O

0,2498 gr Subst. gaben 8,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 716 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>NP Ber. C 81,59 H 5,67 N 3,97%

Gef. „ 81,62 „ 5,85 „ 3,89%

0,3380 gr Subst. gelöst in 20,15 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung  
Δ = 0,252°.

Molekulargew. Ber. 353. Gef. 340.

Reaktionen des Phosphiniminderivates.

Das Phosphiniminderivat hat schwach basische Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es etwas löslich, beim Kochen wird das Produkt in Phosphinoxyd und Anilin resp. Anilinsalze hydrolysiert. In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich auf, beim Zusatz von Wasser fällt ein weisser Niederschlag aus, der Triphenylphosphinoxyd, Smp. 156°, darstellt. In der wässrigen Lösung befindet sich schwefelsaures Anilin. Es ist also auch hier völlige Hydrolyse eingetreten.

An Körper mit einer Doppelbindung, wie Benzaldehyd, Benzylidenanilin, Thiobenzophenon tritt auch beim Erwärmen keine Anlagerung ein. Dagegen reagiert das Iminderivat leicht mit Verbindungen mit Zwillingsdoppelbindung: beim ca. 1stündigen Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd durch geschmolzenes Triphenylphosphinphenylimin bei 130—140° tritt glatt Umsetzung zu Triphenylphosphinoxyd<sup>1)</sup> und Phenylisocyanat ein, das in der Vorlage durch Überführen in Diphenylharnstoff charakterisiert wurde.

Beim kurzen Kochen des Iminderivates mit Schwefelkohlenstoff bildet sich Triphenylphosphinsulfid, Smp. 156—158° (Mischprobe), und Phenylsenföl, das in Diphenylthioharnstoff übergeführt wurde.

Mit reinem Phenylisocyanat tritt Umsetzung unter schwacher Erwärmung ein und es scheidet sich quantitativ Triphenylphosphinoxyd (Smp. 154°) aus. Beim Erwärmen mit Phenylsenföl bildet sich analog Triphenylphosphinsulfid (Smp. 158°).

Die Umsetzung mit Diphenylketen wird an anderer Stelle beschrieben.

*Triphenylphosphin-p-Tolylimin.*<sup>2)</sup>



Das Produkt wird ganz analog aus Triphenylphosphin und p-Tolylazid<sup>3)</sup> erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 93 0/0. Schwach gelbliche Krystalle vom Smp. 134—135° aus Äther.

<sup>1)</sup> Smp. 154° (Mischprobe) *Michaelis, La Coste, B. 18, 2120 (1885).*

<sup>2)</sup> Nach Versuchen von Herrn cand. chem. *R. Billeter.*

<sup>3)</sup> Die Präparate verdanken wir dem lebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. *Bamberger.*

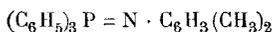
0,2680 gr Subst. gaben 0,804 gr CO<sub>2</sub> und 0,1450 gr H<sub>2</sub>O

0,347 gr Subst. gaben 10,94 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 727 mm)

C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> NP	Ber. C	81,74	H	6,00	N	3,81 %
	Gef. „	81,83	„	6,02	„	3,54 %

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in das geschmolzene Imin-derivat bildet sich auch hier Triphenylphosphinoxyd neben dem p-Tolylisocyanat; mit Schwefelkohlenstoff entsteht Triphenylphosphinsulfid neben p-Tolylsenföf.

*Triphenylphosphin-m-Xylylimin.*<sup>1)</sup>



Gewonnen aus m-Xylylazid<sup>2)</sup> und Triphenylphosphin in 85 %iger Ausbeute, Smp. 130—131° aus Äther.

0,225 gr Subst. gaben 0,674 gr CO<sub>2</sub> und 0,123 gr H<sub>2</sub>O

0,359 gr Subst. gaben 12,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 mm)

C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> NP	Ber. C	81,91	H	6,30	N	3,68 %
	Gef. „	81,70	„	6,12	„	3,77 %

Auch hier tritt wie beim vorigen Produkt in gleicher Weise Umsetzung mit Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff ein.

Reaktionen weiterer Phosphine.

Phosphortrichlorid und Phenylphosphordichlorid reagieren nicht mit Phenylazid.

Phenyldiäthylphosphin, hauptsächlich aber Triäthylphosphin, reagieren in unverdünntem Zustand explosionsartig mit Phenylazid. Die Reaktion des letztern Azides wurde genauer untersucht. Man kann beim Arbeiten mit absolutem Äther unter starker Kühlung ein krystallisiertes Additionsprodukt erhalten.

Zu 5,3 gr Triäthylphosphin in 90 cm<sup>3</sup> absolutem Aether gelöst und auf -18° abgekühlt, werden portionenweise unter Kohlendioxydatmosphäre<sup>3)</sup> 5,3 gr Phenylazid in 20 cm<sup>3</sup> abs. Aether gegeben. Nur beim Schütteln ist eine geringe Gasentwicklung zu bemerken. Nach 1 Stunde scheidet sich ein Oel aus,

1) Nach Versuchen von Herrn cand. chem. R. Billeter.

2) Die Präparate verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. Bamberger.

3) Der Versuch ist in Stickstoffatmosphäre zu wiederholen, da eventuell Kohlendioxyd zersetzend auf den primären Körper einwirkt.

das nach weiterem Stehen in der Kälte in goldorange gefärbten Blättchen krystallisiert. Das Produkt wird abgenutscht und mehrmals mit abs. Aether gewaschen. Smp. 68,5° — 69,5°. Ausbeute 2,2 gr. Der Körper ist stickstoff- und phosphorhaltig.

Er ist durch Umkrystallisieren nicht zu reinigen, da er sich in allen Lösungsmitteln zersetzt. Er ist ausserordentlich empfindlich und muss daher sofort analysiert werden. Im reinen Zustand ist er im Exsikkator ziemlich haltbar.

Nach den Analysenwerten liegt nicht das primäre Phosphazid vor, sondern ein sekundäres sogar stickstoffreicheres Reaktionsprodukt.

$C_6H_5N_3(C_2H_5)_3P$	Ber. C 60,76	H 8,44	N 17,72 %
	Gef. „ 65,25	„ 6,85	„ 19,85 %
	Gef. „ 65,10	„ 6,83	„ 19,73 %

Bei mehrtägigem Stehen zersetzt sich das Produkt unter Dunkelfärbung und wird schmierig. Beim Kochen mit Benzol entwickelt sich Stickstoff; beim Erhitzen im Glühröhr verpufft der Körper.

Im Filtrat wird der Äther abgesaugt; es hinterbleibt ein tief dunkelbraunes Öl, welches im absoluten Vakuum destilliert wurde. Dabei destillierte glatt Triäthylphosphinoxyd über, das in der Vorlage zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Bei nochmaliger Destillation im absoluten Vakuum zeigte es den Sdp. von 83—84°. Das Destillat ist stickstofffrei. Das Phosphinoxyd wurde als Zinkjodidadditionsprodukt identifiziert.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Eidgen.  
Technischen Hochschule.