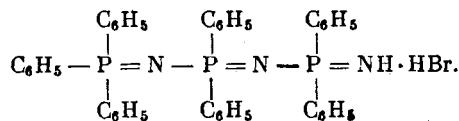


**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОНИТРИЛАРИЛОВ
И ФОСФОНИТРИЛАЛКИЛОВ**

*B. V. Коршак, И. А. Грибова, Т. В. Артамонова,
A. Н. Бушмарина¹*

Фосфонитриларилы были получены Россетом [1], Боде и Бахом [2], Боде и Тамером [3] при взаимодействии бромистого фенилмагния с три- и тетрафосфонитрилхлоридами. При проведении реакции в среде толуола при 110—115°, при молярном соотношении бромистого фенилмагния и трифосфонитрилхлорида, равном 1 : 4, Россетом [1] был выделен с выходом 20% гексафенилтрифосфонитрил. Боде и Бах [2] повторили опыты Россета и подробно исследовали эту реакцию (влияние соотношения компонентов, температуры реакции, природы растворителя). В результате этой реакции во всех случаях ими было получено соединение, которое отвечало формуле $(C_6H_5)_7N_3P_3H \cdot HBr$ и плавилось при 185—187°. Авторы приписали ему следующую формулу:

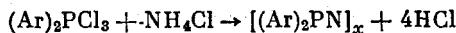


Выход гексафенилтрифосфонитрила по этой реакции был незначительным.

При взаимодействии тетрафосфонитрилхлорида с бромистым фенилмагнием Боде и Тамером [3] были получены два тетрафенилзамещенных продукта с т. пл. 176 и 205° и два октафенилзамещенных продукта с т. пл. 230 и 310°, которые отличались между собой способами получения и флюоресценцией.

Для синтеза фосфонитриларилов Боде и Бах [2] использовали также реакцию фосфонитрилхлорида с бензолом в присутствии $AlCl_3$, в результате которой удалось получить продукты неполного замещения атомов хлора в трифосфонитрилхлориде. При соотношениях хлористого алюминия к трифосфорнитрилхлориду, равном 2 : 1 и 6 : 1, в результате реакции был выделен дифенилтетрахлортрифосфонитрил, температура плавления которого равна 92,5°. Были получены также непарнозамещенные фенильные производные трифосфонитрилхлорида [2] при взаимодействии фенилтетрахлорфосфина с хлористым аммонием при 140° в среде тетрахлорэтана.

Представляло интерес исследовать реакцию взаимодействия диарил- и диалкилфосфортрихлоридов с хлористым амmonием



с точки зрения возможности получения фосфонитриларилов и фосфонитрилалкилов. Реакция диарил- и диалкилфосфортрихлоридов с амиаком

¹ В экспериментальной части принимали участие В. К. Шитиков, Г. М. Андреева и Н. Я. Гордеева.

изучена очень мало. Хабер, Херринг и Лаутон [5] при взаимодействии дифенилфосфортихлорида с хлористым аммонием и жидким аммиаком получили циклические производные фосфонитрила (тример и тетramer). Выход этих продуктов в реакции с хлористым аммонием незначительный. При взаимодействии с жидким аммиаком образуется белое, кристаллическое вещество, которое, будучи нагрето в вакууме при 275°, превращается в смесь полимеров с выходом 65%. Из этого продукта фракционной кристаллизацией удается выделить с выходом 48% циклический тетramer и с выходом 7% — циклический тример. Незначительный выход циклических тримера и тетрамера фосфонитрила в реакции дифенилфосфортихлорида с хлористым аммонием указывал на то, что эта реакция протекает неоднозначно.

Трудно предположить, что все атомы хлора в молекуле диалкил- и диарилфосфортихлорида по своей реакционной способности равнозначны и реагируют с NH_4Cl одновременно. Нам казалось интересным исследовать также механизм этой реакции. В качестве исходных продуктов нами были выбраны: дифенил-, дибутил- и диэтилфосфортихлориды. Синтез дифенилфосфортихлорида был осуществлен нами по методу Хигганса [4], хлорированием дифенилдитиофосфиновой кислоты. Таким же путем нами был получен диэтилфосфортихлорид. Дибутилфосфортихлорид был получен нами хлорированием соответствующего хлорангидрида дибутилтиофосфиновой кислоты. Хлорангидрид дибутилтиофосфиновой кислоты был получен с хорошим выходом по методу Кабачника [7].

Для выяснения механизма этой реакции представляло интерес установить, как влияют условия проведения реакции на выход получающихся соединений. Реакция дифенилфосфортихлорида с хлористым аммонием проводилась нами в среде органических растворителей: хлорбензола и дихлорбензола, при температурах от 120 до 180° и различном молярном соотношении реагирующих компонентов. Продолжительность реакции изменялась от 8 до 20 час. Реакцию с газообразным аммиаком проводили в среде хлорбензола при 0°.

Условия проведения реакции оказывают влияние на выход получаемых соединений. При взаимодействии дифенилфосфортихлорида с хлористым аммонием при 120—125° и эквимолекулярном соотношении компонентов в среде хлорбензола в течение 12 час. образуется с выходом 60% соединение, которое после перекристаллизации из этилового спирта представляет собой белое, кристаллическое вещество и плавится при 270—272°. Анализ этого вещества соответствует формуле $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_2\text{NH}$ (I).

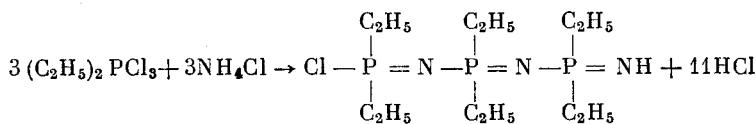
Молекулярный вес его, определенный криоскопическим методом в бензole, равен 425. При гидролизе этого соединения образуется дифенилфосфиновая кислота.

При повышении температуры реакции до 160—170° и проведении ее в среде дихлорбензола в течение 12—15 час., при молярном соотношении дифенилфосфортихлорид : хлористый аммоний, равном 1 : 1, образуется с выходом 70% соединение, которое после перекристаллизации из бензола и спирта плавится при 171—171,5°. Данные элементарного анализа и определение молекулярного веса эбулиоскопическим методом в бензоле показали, что этому соединению соответствует следующая формула: $(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{P}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{H}$ (II).

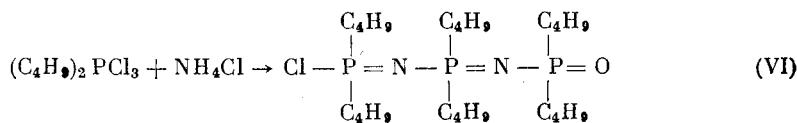
При проведении реакции при 175° и при соотношении дифенилфосфортихлорид : хлористый аммоний, равном 1 : 5, и продолжительности реакции 20 час., в результате реакции образуется с выходом 70% октафенилтетрафосфонитрил (III) и одновременно получается соединение, которое после перекристаллизации из диоксана плавится при 233—235°. Данные элементарного анализа показали, что этому соединению соответствует формула $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_4\text{Cl}$ (IV). Соединение IV образуется с выходом 60% при взаимодействии дифенилфосфортихлорида с газообразным аммиаком при 0° в среде органических растворителей.

Вещество IV термически неустойчиво и при нагревании его в вакууме (ост. давление 3—5 мм) и температуре 270—400° в течение 14 час. происходит образование октафенилтетрафосфонитрила. Кроме того, следует отметить, что при проведении реакции при 160—170° и различном соотношении исходных компонентов всегда имело место образование циклического тримера — гексафенилтрифосфонитрила с незначительным выходом (1—5%), а также смеси низкоплавких продуктов реакции (т. пл. 110—140°), которые представляли собой смесь пента- и гексамеров.

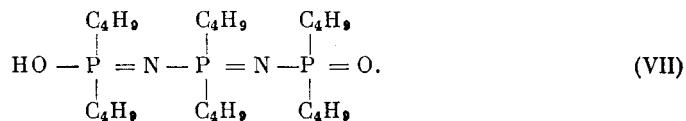
Взаимодействие диалкилфосфортихлоридов с хлористым аммонием исследовалось нами на примере диэтил- и дибутилфосфортихлоридов. Реакцию проводили при 140—160° в течение 10—12 час. в среде дихлорбензола. При проведении реакции с диэтилфосфортихлоридом было получено соединение, которое после перекристаллизации из серного эфира плавилось при 132—134°. Данные элементарного анализа соответствуют формуле $(C_2H_5)_2P_3N_3HCl$ (V). Вероятно, в этом случае реакция протекает по схеме:



При взаимодействии дибутилфосфортихлорида с хлористым аммонием в описанных выше условиях было получено с выходом 70% соединение, которое после перекристаллизации из толуола плавилось при 171—172°. Данные элементарного анализа соответствуют формуле $(C_4H_9)_2P_3N_2ClO$ (VI). Вероятно, в этом случае имела место следующая реакция:



При обработке вещества VI 20%-ным водным раствором NH_4OH было получено соединение, которое после перекристаллизации из петролейного эфира плавилось при 86—87°. Анализ этого соединения соответствует формуле:



Полученные нами результаты позволяют высказать некоторые соображения о механизме реакции диалкил- и диарилфосфортихлоридов с аммиаком.

Реакция диарил- и диалкилфосфортихлоридов протекает по ступенчатому механизму и проходит через три основные стадии:

Начало роста цепи происходит за счет взаимодействия группы NH_2 с атомом хлора в молекуле дифенилфосфортихлорида, что приводит к образованию соединения $(C_6H_5)_2 = P(Cl)_2NH_2$ (Ia).

Рост цепи в этой реакции представляет собой ступенчатую реакцию, так как каждый реакционный акт приводит к образованию самостоятельного соединения.

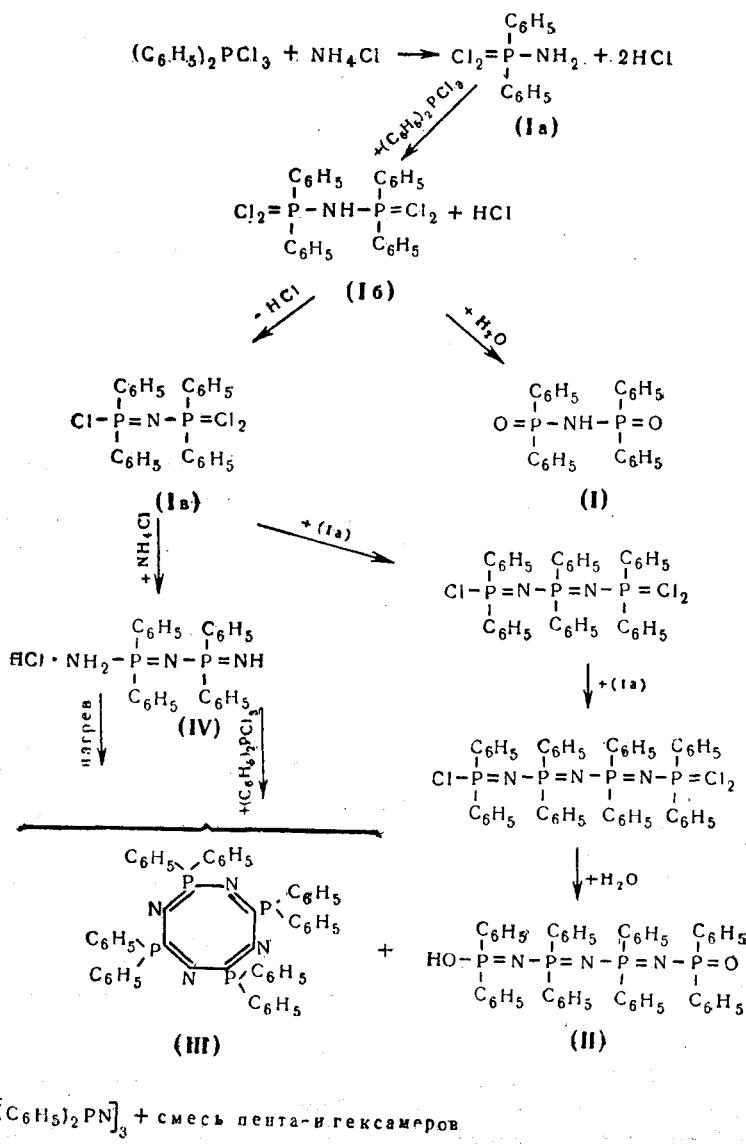
В начале реакции основным ее направлением является взаимодействие исходных молекул друг с другом и с молекулами образовавшихся соединений, как это имеет место обычно в реакции поликонденсации. В соответствии с этим продукт реакции представляет собой смесь моле-

кул разнообразной длины. Рост цепи в принципе мог бы продолжаться до полного исчерпывания всех реакционноспособных групп. Однако на самом деле происходит образование небольших цепей (пента- и гексамеров) и восьмичленного циклического продукта.

Обрыв цепи в этой реакции, очевидно, связан с большой склонностью к образованию очень устойчивых восьмизвездных циклических продуктов. В фосфонитрильном ряду кольца могут быть, по-видимому, любых размеров, так как ароматические связи образуются за счет перекрывания *p*-орбит атомов азота и *d*-орбит атомов фосфора. Преимущественное образование циклического тетрамера по сравнению с тримером, очевидно, связано с пространственными факторами.

Подтверждением предлагаемой схемы реакций является также взаимодействие предполагаемого продукта (Iв) с хлористым аммонием при 160—320°, в результате которого был получен октафенилтетрафосфонитрил. При нагревании соединения IV с дифенилфосфортирихлоридом при 160—320° был выделен также октафенилтетрафосфонитрил.

Схема реакций



Полимеризация циклических производных фосфонитрила исследовалась нами на примере октафенилтетрафосфонитрила. Опыты проводили при нагревании в ампулах, запаянных с воздухом. Температуру полимеризации изменяли от 320 до 500°. Продолжительность реакции колебалась от 6 до 127 час. Полученные после полимеризации продукты очищали фракционной кристаллизацией из толуола, серного эфира и этилового спирта. Результаты опытов приведены в таблице.

Полимеризация циклических производных фосфонитрила

Темпера- тура реак- ции, °C	Продол- житель- ность, часы	Состав продуктов полимеризации, %			
		тример	тетрамер	смесь пента- и гексамеров	высо- котемпера- турный продукт
320	62,5	10,4	72,5	6,0	—
320	127,0	20,8	56,5	17,5	—
380	92,5	6,25	51,8	35,7	—
380	117,5	4,65	54,4	40,2	—
400	15,0	9,36	29,5	50,5	—
400	41,0	4,45	9,25	9,45	71,0
420	22,5	1,06	12,7	10,9	67,5
460	10,0	—	—	3,84	93,5
500	6,0	—	—	2,34	97,5

Как видно из таблицы, уже при 320° происходит полимеризация октафенилтетрафосфонитрила с образованием смеси пента- и гексамеров, которые плавятся при 100—140°. Выход этих продуктов увеличивается с повышением температуры от 300 до 400°. Наряду с образованием смеси пента- и гексамеров происходит образование гексафенилтрифосфонитрила. При 400° и нагревании в течение 41 часа, кроме указанных выше продуктов, образуется также неплавкий до 300—400° продукт, не растворимый в обычных органических растворителях. Выход этого продукта увеличивается с повышением температуры полимеризации от 400 до 500°. Образцы продуктов, полученных при 460—500°, при вскрытии ампул сильно пахнут бензolem, дымят и загораются на воздухе. Элементарный состав высокотемпера-турных продуктов изменяется в зависимости от условий проведения полимеризации. С увеличением температуры полимеризации от 400 до 500° у полученных продуктов уменьшается содержание углерода от 68,6 до 58,9% и водорода от 4,64 до 3,51%; содержание фосфора и азота возрастает. На основании предварительных результатов можно предположить, что полимеризация октафенилтетрафосфонитрила происходит за счет раскрытия восемизвездного кольца с последующим превращением в шестизвездное кольцо. Образование циклического тримера при полимеризации, вероятно, связано с большей устойчивостью при высоких температурах шестизвездного кольца по сравнению с восемизвездным. Дальнейшие исследования полимеризации фосфонитриларилов продолжаются.

Экспериментальная часть

Дифенилфосфор трихлорид, $(C_6H_5)_2PCl_3$, был получен хлорированием дифенилдитиофосфиновой кислоты по методу Хиггинаса [4]. Желтый кристаллический осадок; выход 90—95% от теоретического.

Диэтилфосфор трихлорид, $(C_2H_5)_2PCl_3$. В четырехгорную круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и вводом для хлора,

помещали 10 г диэтилдитиофосфиновой кислоты (полученной по методу Малатеста [6]) и 25 мл сухого перегнанного четыреххлористого углерода и пропускали в нее хлор при охлаждении до 5° в течение 4 час. В конце реакции в колбе образуется два слоя. Содержимое колбы переносили в делительную воронку, отделяли маслянистый слой и промывали его небольшими порциями четыреххлористого углерода. Все операции проводили в аппаратуре, защищенной от действия влаги воздуха. Полученный диэтилфосфортихлорид представляет маслянистую, желтого цвета жидкость, которая при стоянии кристаллизуется, образуя желтый кристаллический осадок. Осадок в чистом виде не выделяли вследствие его чрезвычайной гигроскопичности.

Дибутилфосфортихлорид, $(C_4H_9)_2PCl_3$, был получен хлорированием хлорангидрида дибутилтиофосфиновой кислоты. Дибутилтиофосфиновая кислота и ее хлорангидрид были синтезированы по методу Кабачника, Мастрюковой и Шипова [7]. Хлорирование 13,4 г хлорангидрида дибутилтиофосфиновой кислоты в 25 мл четыреххлористого углерода проводили по описанной выше методике. В результате реакции в колбе образуется два слоя. Верхний маслянистый слой отделяли и промывали небольшими порциями четыреххлористого углерода. Выделенное масло при стоянии кристаллизовалось, образуя дибутилфосфортихлорид в виде осадка желтого цвета.

Октафенилтетрафосфонитрил, $[(C_6H_5)_2PN]_4$ (III). В круглодонную трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, помещают дифенилфосфортихлорид, полученный хлорированием 25 г (0,1 моля) дифенилдитиофосфиновой кислоты, и 70 мл сухого дихлорбензола. Содержимое колбы нагревают до 120° для растворения дифенилфосфортихлорида, а затем охлаждают до 100° и прибавляют 30 г (0,56 моля) хлористого аммония. Колбу с содержимым нагревают при 170—175° в течение 19,5 час. В результате реакции образуется кристаллический осадок, который отделяют от реакционной массы фильтрованием. Затем осадок последовательно обрабатывают водой, спиртом и эфиrom; выход осадка 15,28 г. Из полученного осадка после кристаллизации из толуола выделяют октафенилтетрафосфонитрил, который плавится при 314°.

Найдено %: C 72,43; 72,50; H 4,93; 4,88; P 15,95; 15,92;
N 7,94; 7,98

$C_{48}H_{40}P_4N_4$. Вычислено %: C 72,3; H 5,03; P 15,58;
N 7,03

Молекулярный вес, определенный эбулиоскопически в бензole, равен 740; вычисленный молекулярный вес равен 796.

Гексафенилтрифосфонитрил, $[(C_6H_5)_2PN]_3$ был получен при взаимодействии бромистого фенилмагния с трифосфонитрихлоридом по методу Боде и Баха [2]. Выход гексафенилтрифосфонитрила незначительный. Белое кристаллическое вещество; после перекристаллизации из бензола плавится при 228—229°.

Найдено %: C 72,35; 72,50; H 5,22; 5,18; P 15,34; 15,42;
N 7,07; 7,01

$C_{36}H_{30}P_3N_3$. Вычислено %: C 72,3; H 5,03; P 15,58;
N 7,03

Синтез соединения $HO - P(C_6H_5)_2 = N - P(C_6H_5)_2 = N - P(C_6H_5)_2 = N - P(C_6H_5)_2 = O$.

Взято в реакцию: дифенилфосфортихлорида, полученного в результате хлорирования 140 г (0,56 моля) дифенилдитиофосфиновой кислоты, 30 г (0,56 моля) хлористого аммония, 400 мл дихлорбензола. Температура

реакции 165—170°, продолжительность реакции 15 час. В результате реакции выделялся кристаллический продукт, который отделяли от реакционной массы фильтрованием; он является октафенилтетрафосфонитрилом; выход 30,0 г.

Реакционная масса после отгонки растворителя под вакуумом представляет собой вязкую, густую жидкость, окрашенную в темно-коричневый цвет. Эта жидкость при стоянии медленно кристаллизуется. После последовательной перекристаллизации вещества из бензола и этилового спирта оно представляет собой белый кристаллический продукт, который плавится при 171—171,5°; выход 59,0 г.

Найдено %: С 70,74; 70,61; Н 5,25; 5,26; Р 14,32; 14,21;
N 5,20; 5,33

$C_{48}H_{41}P_4N_3O_2$. Вычислено %: С 70,67; Н 5,03; Р 15,21;
N 5,12

Молекулярный вес, определенный эбулиоскопически в бензole, равен 778; вычисленный молекулярный вес равен 815.

Имид отрафенилдиfosфиновая кислота, $(C_6H_5)_2P(O) - NH - P(O)(C_6H_5)_2$ (I). Взято в реакцию 0,56 моля дифенилфосфортрихлорида, полученного в результате хлорирования 140 г (0,56 моля) дифенилдитиофосфиновой кислоты, 450 мл хлорбензола и 38 г (0,7 моля) хлористого аммония. Температура реакции 120°, продолжительность реакции 8 час. Реакцию проводили по вышеописанной методике. Не вступивший в реакцию хлористый аммоний отфильтровывали и промывали хлорбензолом. Фильтрат собирали вместе и растворитель отгоняли в вакууме. Полученная реакционная масса представляет собой вязкое, густое масло; выход 74,1 г. Вязкое густое масло экстрагируют многократно бензолом. Из раствора в бензоле, после отгонки растворителя в вакууме, выделяется белое, кристаллическое вещество. Последнее, после перекристаллизации из хлорбензола и этилового спирта, плавится при 270—272°.

Найдено %: С 69,22; 69,37; Н 4,89; 4,94; Р 14,77; 14,67;
N 3,19; 3,33

$C_{24}H_{31}P_2O_2N$. Вычислено %: С 69,06; Н 5,03; Р 14,86;
N 3,35

Молекулярный вес, определенный криоскопическим методом в *n*-крезоле, равен 426; вычисленный молекулярный вес равен 427. При гидролизе этого соединения 10%-ным раствором соляной кислоты при 150° в течение 27 час. количественно образуется дифенилфосфиновая кислота.

Синтез вещества, $HN = P(C_6H_5)_2 - N = P(C_6H_5)_2 - NH_2HCl$ (IV). Взято в реакцию: дифенилфосфортрихлорид, полученный в результате хлорирования 25,0 г (0,1 моля) дифенилдитиофосфиновой кислоты, 30 г (0,56 моля) хлористого аммония и 70 мл дихлорбензола. Условия проведения реакции такие же, как при получении октафенилтетрафосфонитрила. После проведения реакции от реакционной массы отделяют фильтрованием не вступавший в реакцию хлористый аммоний и октафенилтетрафосфонитрил. Затем в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, отгоняют из реакционной массы растворитель. В результате образуется вязкое густое масло; выход 15,2 г. После фракционной кристаллизации из спирта, бензола и диоксана выделяется белое кристаллическое вещество, которое плавится при 233—235°. Выход незначительный.

Найдено %: С 63,04; 63,12; Н 5,41; 5,41; Р 13,35; 13,25;
N 9,77; 10,06; Cl 8,40; 8,52

$C_{24}H_{24}P_2N_3Cl$. Вычислено %: С 63,78; Н 5,31; Р 13,73;
N 9,30; Cl 7,89

Молекулярный вес, определенный эбулиоскопически в дихлорэтане, равен 450; вычисленный молекулярный вес равен 451,5. При нагревании этого соединения до 300° оно превращается в октафенилтетрафосфонитрил. Этот же продукт получается с выходом 60% при взаимодействии дифенилфосфортихлорида с газообразным аммиаком в среде хлорбензола. Взято в реакцию 0,096 моля дифенилфосфортихлорида, полученного в результате хлорирования 24 г (0,096 моля) дифенилдитиофосфиновой кислоты. К 400 мл сухого хлорбензола, насыщенного аммиаком в течение одного часа при -10°, постепенно прибавляли раствор дифенилфосфортихлорида в хлорбензоле в течение 2,5 часа. Ток сухого аммиака не прекращали в течение всей реакции. Продолжительность реакции — 4 часа; температура реакции -10—-5°.

Реакционная масса представляет собой белый мелкодисперсный осадок, взвешенный в хлорбензоле. Осадок экстрагировали хлороформом с целью отделения NH₄Cl. Раствор в хлороформе промывали водой и отгоняли растворитель. Выделилось белое кристаллическое вещество, которое, будучи перекристаллизовано из ацетонитрила, плавится при 232—233°; выход 11,7 г или около 60% от теоретического.

Синтез вещества Cl—P(C₄H₉)₂=N—P(C₄H₉)₂=N—P(C₄H₉)₂=O (VI). Взято в реакцию: дибутилфосфортихлорид, полученный в результате хлорирования 13,4 г хлорангидрида дибутилтиофосфиновой кислоты, 6 г хлористого аммония и 30 мл дихлорбензола. Температура реакции 160°, продолжительность реакции 12 час. После окончания реакции отделяют фильтрованием не вступивший в реакцию хлористый аммоний и отгоняют в вакууме водоструйного насоса растворитель. В результате реакции образуется 16,81 г вязкой, густой жидкости, которую для дальнейшей очистки перегоняют в вакууме при остаточном давлении 2·10⁻² мм при 145—170°. Выход белого кристаллического вещества 11,17 г; последнее после перекристаллизации из толуола плавится при 171—172°.

Найдено %: C 55,80; 56,00; H 10,88; 10,59; P 17,89; 17,77;
N 5,68; 5,81; Cl 6,74; 6,65
C₂₄H₅₄P₃N₂ClO. Вычислено %: C 55,97; H 10,49; P 18,07;
N 5,44; Cl 6,9

При обработке этого соединения водным раствором аммиака выделяется белое кристаллическое вещество, которое после перекристаллизации из петролейного эфира плавится при 86—87°.

Найдено %: C 59,12; H 11,35; P 18,49; N 6,02; 5,95
C₂₄H₅₆P₃N₂O₂. Вычислено %: C 58,06; H 11,08; P 18,75; N 5,64

Синтез вещества Cl—P(C₂H₅)₂=N—P(C₂H₅)₂=N—P(C₂H₅)₂=NH, (V). Взято в реакцию: диэтилфосфортихлорид (в чистом виде не выделяли)—полученный в результате хлорирования 10 г диэтилдитиофосфиновой кислоты, 10 г хлористого аммония и 30 мл дихлорбензола. Температура реакции 160—165°, продолжительность 10,5 час. Методика проведения реакции такая же, как описана выше. После окончания реакции избыток хлористого аммония отделяют от реакционной массы фильтрованием. Растворитель отгоняют в вакууме. В результате реакции получается густая, вязкая жидкость; выход 6,84 г. Для дальнейшей очистки полученную реакционную массу перегоняют в вакууме при температуре бани 250°. В отгоне получают жидкость, которая при стоянии кристаллизуется. После перекристаллизации из эфира вещество плавится при 132—134°.

Найдено %: C 41,53; 41,05; H 8,79; 8,73; P 26,29; 26,59;
N 12,16; 12,73; Cl 11,7
C₁₂H₃₁P₃N₃Cl. Вычислено %: C 41,67; H 8,97; P 26,92;
N 12,15; Cl 10,27

Выводы

1. Исследовано взаимодействие диарил- и dialкилфосфортихлоридов с хлористым аммонием.

2. Показано, что при взаимодействии дифенилфосфортихлорида с хлористым аммонием при 170° и избытке хлористого аммония образуется октафенилтетрафосфонитрил.

3. Найдено, что при $400-500^{\circ}$ происходит полимеризация октафенилтетрафосфонитрила.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Rosset, Compt. rend., 180, 750, 1925.
2. H. Bode, H. Bach, Ber., 75B, 245, 1942.
3. H. Bode, R. Thamer, Ber. 76B, 121, 1943.
4. W. A. Higgins, P. W. Vogel, W. G. Craig, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1864, 1955.
5. C. P. Haber, D. L. Herring, E. A. Lawton, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2116, 1958.
6. L. Malatesta, R. Pizzotti, Gazz. Chim. Ital., 76, 167, 1946.
7. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, Ж. общ. химии, 29, 1450, 1959.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF ARYLPHOSPHONITRILES AND ALKYLPHOSPHONITRILES

V. V. Korshak, I. A. Gribova, T. V. Artamonova, A. N. Bushmarina

Summary

The reaction of diaryl- and dialkylphosphotrichlorides and ammonium chloride in organic solvents has been investigated. Various products have been shown to form, depending upon the conditions of the reaction. At 175° and excess ammonium chloride octaphenyltetraphosphonitrile is formed. Based on the results obtained views have been expressed as to the reaction mechanism.

The polymerization of the phosphonitrile derivatives has been studied over the temperature range $320-500^{\circ}$ on the example of octaphenyltetraphosphonitrile. Under these conditions a mixture of tri-, penta- and hexamers is obtained, as well as a product insoluble in organic solvents and softening at $350-450^{\circ}$.