

Remissionskurven gezeichnet. Mit Rh_2O_3 und WO_3 als Gastkomponenten erhält man ein schönes, rosafarbiges, mit Bi_2O_3 und V_2O_5 ein gelbes und mit $\text{Li}_2\text{O}/3\text{CrF}_3$ ein violettes Mischphasenpigment von Rutil-Struktur.

Neben den hier genannten Pigmenten sind viele weitere gefunden worden, von denen besonders die Kombinationen mit Manganoxiden alle gewünschten braunen, die Kombinationen mit V_2O_5 gelbbraune bis braunschwarze Pigmente liefern. Des weiteren können alle Zwischentöne zweier Mischphasenpigmente durch doppelte Mischphasenbildung in einphasiger Rutil- bzw. Polyrutil-Struktur technisch hergestellt werden. Bekannte farbgebende Elemente wurden bisher für kera-

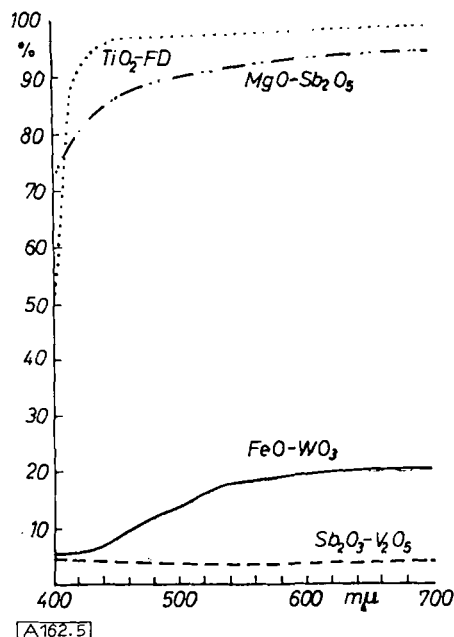


Abb. 5. Spektrale Remission von TiO_2 -Mischphasen (in %)

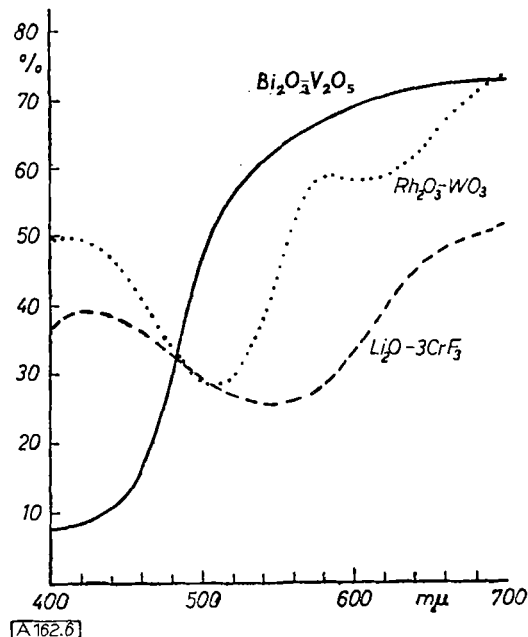


Abb. 6. Spektrale Remission von SnO_2 -Mischphasen (in %)

mische Zwecke ganz überwiegend in Spinell-Wirtsgitter eingebaut. Bei Einbau gleicher Mengen dieser farbgebenden Elemente einmal in Spinell-Strukturen unter normaler Mischphasenbildung oder das andere Mal unter heterotyper Mischphasenbildung bei Beachtung der angeführten Einbauregeln, z. B. in das Rutilgitter des TiO_2 oder SnO_2 , ist im letzteren Fall die farbgebende Wirkung dieser Ionen ganz bedeutend größer. Wahrscheinlich ist dafür der wesentlich höhere Brechungsindex verantwortlich, den die Rutil-Mischphasen des TiO_2 oder SnO_2 im Verhältnis zu dem Brechungsindex der Spinell-Phasen besitzen.

Eingegangen am 12. Juni 1961 [A 162]

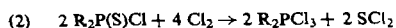
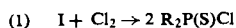
ZUSCHRIFTEN

Einfaches Darstellungsverfahren für Dialkyl-phosphorhalogenide R_2PCl_3 und R_2PBr_5

Von Doz. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. K. Strolenberg

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Durch Umsetzung der leicht zugänglichen Tetraalkyldiphosphindisulfide [1-4] $\text{R}_2\text{P(S)}-\text{P(S)}\text{R}_2$ (I) mit Cl_2 in CCl_4 wurden nach



Dialkyl-phosphorthrichloride (II) in Ausbeuten von rd. 80 % erhalten. Die nach Gl. (1) primär entstehenden Dialkyl-phosphorthiochloride konnten unter geeigneten Bedingungen abgefangen werden.

Die Dialkylphosphorthrichloride sind farblose, kristalline Körper, die bei Berührung mit Luftfeuchtigkeit momentan zerfließen. Unter Feuchtigkeitsabschluß und bei Zimmertemperatur zeigen sie selbst nach monatelanger Lagerung keine sichtbaren Veränderungen. Thermisch sind sie sehr un-

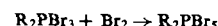
beständig. So zersetzt sich $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ oberhalb 65°C und $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PCl}_3$ ab 55°C unter Blasenentwicklung, vermutlich nach



denn bei der thermischen Zersetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ entstand $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$. Mit H_2O erfolgt augenblicklich Hydrolyse:

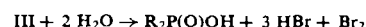


Versuche, aus I analog Dialkylphosphortribromide herzustellen, führten auch bei Variation des molaren Verhältnisses $\text{I}:\text{Br}_2$ zu Verbindungen des Typs R_2PBr_5 (III, Ausb. ca. 80 %). Offensichtlich verläuft die Reaktion



sehr viel schneller als die Umsetzung der zunächst entstehenden Dialkylphosphorthiobromide $\text{R}_2\text{P(S)Br}$ [2] mit Brom in Analogie zu Gl. (2).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PBr}_5$, Fp $103,5^\circ\text{C}$, und $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PBr}_5$, Fp $87,5^\circ\text{C}$, wurden als orangefarbene, unzersetzte schmelzende Nadeln erhalten, die durch Wasser schnell nach



hydrolysiert werden.

Die gute Löslichkeit von II und III in polaren Lösungsmitteln sowie die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen in Dimethylformamid lassen auf eine ionische Struktur dieser Stoffe gemäß $[R_2PCl_2]^+ [R_2PCl_4]^-$ bzw. $[R_2PBr_2]^+ Br_3^-$ schließen.

Eingegangen am 31. Oktober 1961 [Z 175]

[1] M. J. Kabatschnik u. J. S. Schepelewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1949, 56.

[2] W. Kuchen u. H. Buchwald, Angew. Chem. 71, 162 (1959).

[3] P. J. Christen, L. M. van der Linde u. F. N. Hooge, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 (1959).

[4] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 704 (1959).

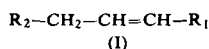
Disubstituierte Dithian-Ringe

Von Doz. Dr. habil. B. Hirsch und Dipl.-Chem. H. Fink

Institut für Farbenchemie der T. U. Dresden

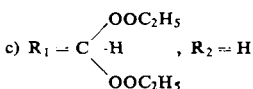
R. Tzschache [1] hat aus γ -Acetyl-mercapto- α -pentensäure(2)-äthylester durch Einwirkung von methylalkoholischer Natronlauge ein kristallines Produkt erhalten und als [2.5-Dimethyl-dithian-(1,4)]-diessigsäure-(3,6) beschrieben. Diese Reaktion haben wir näher untersucht.

α,β -ungesättigte Verbindungen vom Typ

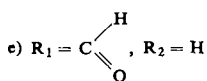


a) $R_1 = COOC_2H_5$, $R_2 = H$

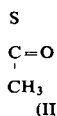
b) $R_1 = COOC_2H_5$, $R_2 = CH_2-CH_3$



d) $R_1 = CN$, $R_2 = H$

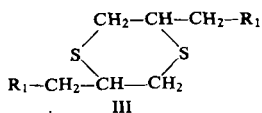


wurden nach Wohl-Ziegler mit N-Bromsuccinimid in Allyl-Stellung bromiert und bei Zimmertemperatur in Benzollösung mit methylalkoholischer Kaliumthioacetat-Lösung umgesetzt. In Ausbeuten von 90 bis 95 % entstehen dann γ -Acetylmercapto-Verbindungen (II), farblose bis leicht gelbe Öle von schwachem, aber anhaftenden Geruch.



Läßt man zu einer etwa 30-proz. methylalkoholischen Lösung von II bei Zimmertemperatur und unter Stickstoff-Atmosphäre so viel 10-proz. methylalkoholische Natronlauge tropfen, wie zur Verseifung der Acetylmercapto-Gruppe (evtl. noch von $R_1 = COOC_2H_5$) nötig (pH-Wert stets < 8–9) ist, so entstehen tiefrote Lösungen.

Nach Stehenlassen über Nacht wird mit Wasser verdünnt, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, ausgeäthert und der Äther abgetrieben. Neben reichlich übelriechenden, gelben bis rotbraun-



IIIa

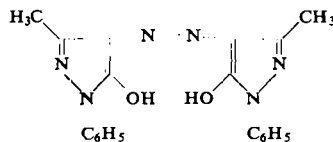
$R_1 = COOH$

Ausb. 22,7 %; Fp (subl.) 180°C

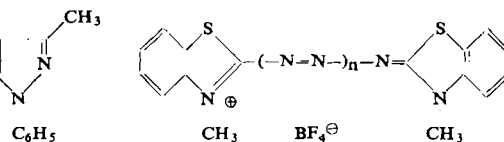
IIIb

$R_1 = CN$

Ausb. 22,0 %; Fp 184°C



IV



BF_4^-
V n=1
VI n=0

nen, zähen Produkten fallen bei IIa und IIb farblose kristalline Stoffe an, deren IR-Spektren, Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen auf Dithiankörper hinweisen.

IIc gibt ein farbloses, nur in Dimethylformamid lösliches Polymeres, das keine Aldehydreaktionen mehr zeigt. IId und IIe liefern keine kristallinen Produkte.

Die Anlagerung der intermediär entstehenden freien Mercapto-Gruppe an die Doppelbindung eines benachbarten Moleküls unter Ausbildung von Dithian-Ringen scheint begünstigt, wenn a) eine primäre Mercapto-Gruppe entstehen kann; b) die Polarisierung der Doppelbindung durch eine in Konjugation stehende Carbonyl-Gruppe bzw. Nitril-Gruppe stark genug ist; c) wenn kein anderer Reaktionsverlauf (z. B. Reaktion der Mercapto-Gruppe und Aldehydgruppe) möglich ist.

Eingegangen am 6. November 1961 [Z 167]

[1] R. Tzschache, H. Barkemeyer u. G. Heuschkel, Chem. Ber. 88, 1261 (1955).

Pentaaza-pentamethin-cyanine

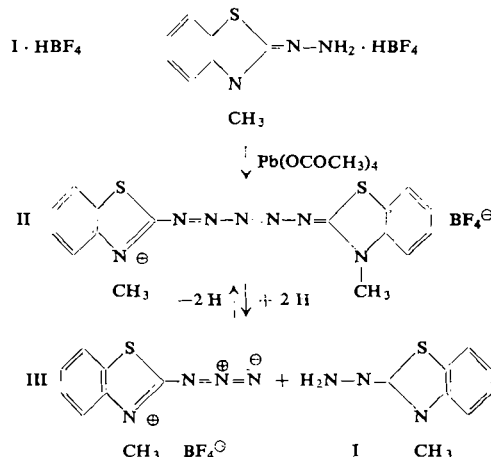
Von Prof. Dr. S. Hünig [1], Dozent Dr. H. Balli

und Dipl.-Chem. H. Quast [2]

Chemisches Institut der Universität Marburg

und Institut für Organische Chemie der Universität München

Nachdem Tetraaza-pentamethin-cyanine synthetisiert werden konnten [3], gelang nun auch die Isolierung der Pentaaza-pentamethin-cyanine. Das Bis-(3-methyl-benzthiazol-2)-Derivat (II) entsteht bei der Oxydation von 3-Methyl-benzthiazol-2-hydrason-fluoborat ($I \cdot HBF_4$) mit Bleitetraacetat in schwach saurer methanolischer Lösung als violettes Farbsalz.



II bildet metallisch grünlänzende Nadeln aus tiefgekühltem Acetonitril ($\lambda_{max} = 552 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 55500$ (Acetonitril)).

Bei der Titration mit $TiCl_3$ in Acetonitril bis zur Entfärbung werden zwei Reduktionsäquivalente aufgenommen. Als Reduktionsprodukte wurden 81–87 % I als p-Nitrobenzalazin isoliert [4] und 57–67 % des Azidiniumsalzes III [5] optisch als Farbstoff IV gefäßt, der mit überschüssigem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 entsteht [5].

Beim trockenen Erhitzen von II auf 110°C entsteht unter Stickstoff-Entwicklung das Triaza-trimethin-cyanin V (55 %) und das Mono-aza-cyanin VI (24 %, jeweils optisch be-

stimmt), – eine weitere Stütze für die Konstitution von II. II ist die Ursache für die violette Färbung, die E. Besthorn [6] aus I mit $NaNO_2$ im schwach sauren Medium erhielt und die G. Hensecke und G. Hanisch [7] beim Mischen der Lösungen von I und III beobachteten. Die Dehydrierung übernimmt dabei vermutlich überschüssiges Azidiniumsalz III [8]. Demgemäß können aus Azidiniumsalzen und „Hydrazonen“ mit