

Gelb-Pigmente: Ebenfalls seit der Höhlenmalerei bekannt ist gelber Ocker. Im 12. und 13. Jahrhundert finden sich Auri-pigment (As_2S_3), im 14. bis 17. Jahrhundert Bleistannat (Pb_2SnO_3), im 18. Jahrhundert Neapelgelb ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$). Ab etwa 1818 kamen Chromgelb (PbCrO_4), Zinkgelb (ZnCrO_4), Barytgelb (BaCrO_4) und Strontiumgelb (SrCrO_4), ab 1845/50 Cadmiumgelb (CdS) und ab 1860 Kobaltgelb ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) in den Handel.

Grün-Pigmente: Seit dem Altertum sind grüne Erde (ein Verwitterungsprodukt Ca-, Mg- und Fe(II)-haltiger Silicate) und Malachit ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) bekannt. Letzteres wurde ebenso wie Grünspan ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) bis etwa 1800 in der Malerei verwandt. Die künstlichen Pigmente „Scheelles Grün“ ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$; seit etwa 1778) und Schweinfurter Grün ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{AsO}_2)_2$; seit etwa 1814) wurden bald wegen ihrer Toxizität und Unbeständigkeit durch Chromoxydgrün (Cr_2O_3 ; etwa ab 1850) und Chromoxydhydratgrün ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; etwa ab 1860) verdrängt. Mischung von Blaupigmenten mit den Gelbpigmenten des Chromat-Typs lieferte Chromgrün (Berliner Blau + Chromgelb) sowie Zinkgrün (Berliner Blau + Zinkgelb). Diese Farben treten daher gleichzeitig mit den Chrompigmenten etwa ab 1818 auf. Kobaltgrün (CoO-ZnO-Gemisch) schließlich lässt sich ab 1830 auf Gemälden nachweisen.

Blau-Pigmente: Bis etwa 1830/40 wurde natürlicher Ultramarin (S-haltiges Na-Al-Silikat) verwendet, um dann durch synthetische Präparate abgelöst zu werden. Eine Unterscheidung ist durch die mikroskopische Korn-Untersuchung möglich. Azurit ($2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), in mittelalterlichen Gemälden häufig anzutreffen, verschwindet etwa seit der Mitte des 17. Jahrhunderts aus dem Gebrauch. Smalte (pulverisiertes Kaliglas mit 2–7% CoO) findet sich etwa vom 16. bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts auf Gemälden. Als synthetische Pigmente sind Berliner Blau (etwa ab 1750), Kobaltblau ($\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; etwa ab 1810) und Coelinblau (Co-Sn-Oxyd ; etwa ab 1860) zu nennen. Kaum als Malerfarben verwandt wurden hingegen Bremer Blau ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), Manganblau ($\text{BaSO}_4\cdot\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ -Gemisch) und Wolframblau (Gemisch von W-Oxyden).

Braun-Pigmente: Umbra, wie Ocker ein Erdpigment (Fe- und Mn-haltiger Ton), läßt sich erst seit dem Ende des 15. Jahrhunderts nachweisen; vom Ende des 17. ab und im 18. Jahrhundert wurde auch Kasseler Braun (eine erdige Braunkohle) verwandt. Die seit etwa 1900 bekannten Pigmente Florentiner Braun ($Cu_2[Fe(CN)_6]$) sowie Manganbraun ($Mn(OH)_3$) wurden nur kurze Zeit und recht wenig verwendet.

Schwarz-Pigmente: Der seit dem Altertum bekannte Ruß, wie auch Elfenbeinschwarz und Rebschwarz, wird auch heute noch verwendet, während die um 1900 aufgetretenen Farben Eisenoxydschwarz und Manganschwarz (MnO_2 – SiO_2 – Fe_2O_3 -Gemisch) kaum Eingang in die Malerei gefunden haben.

Während anorganische Pigmente also relativ leicht bestimmt werden können, ist die Identifizierung organischer Farbstoffe wesentlich schwieriger und erfordert die Verwendung chromatographischer und IR-spektroskopischer Methoden. In der Malerei benutzt wurden vor allem Rotholzlack (im Mittelalter), Krapp (17.–18. Jahrhundert), Karmin (ab Mitte des 16. Jahrhunderts), Indischgelb (ab Beginn des 19. Jahrhunderts), Indigo (etwa ab 1600) und Mumie (etwa 1600–1900).

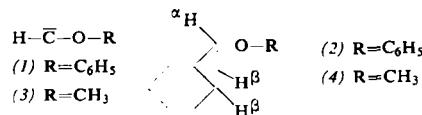
Bedeutung und Verhalten von sauerstoff-, schwefel- und selen-haltigen Carbenen

U. Schöllkopf, Heidelberg

Chemisches Kolloquium der Universität Halle-Wittenberg
und der Technischen Universität Dresden

am 12. Oktober und 15. Oktober 1962

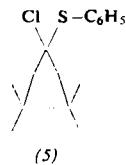
Phenoxy-cyclopropane entstehen, wenn man Phenoxy-chlormethan in Gegenwart von Olefinen mit Butyllithium behandelt. Offenbar tritt hier als cyclopropan-bildendes Reagens intermediär Phenoxy-carben (1) auf. Mit trans- oder cis-Buten-(2) geht (1) stereospezifische cis-Addition ein (kernmagnetischen Resonanzspektren). Mit Cyclohexen erhält man ein Gemisch (1,8:1) von exo- und endo-Phenoxy-norcaran. Auf Grund energetischer Überlegungen und auf Grund der Kernresonanzspektren wird dem rascher gebildeten Isomeren die exo-Konfiguration (2) zugeschrieben. In Tetrahydrofuran/wäbr. Säure solvolyseren beide Isomere zu Hexahydrobenzaldehyd, und zwar (bei 148 °C) das in geringerer Ausbeute anfallende Isomere 5,7mal schneller als das andere.



Methoxy-cyclopropane bilden sich, wenn man in Olefinen als Lösungsmittel Chlormethyl-methyläther mit tert. Butyllithium oder Dichlormethyl-methyläther mit Methylolithium behandelt, wobei das Methylolithium aus Methyljodid hergestellt sein muß. In beiden Fällen dürfte über Lithiumchlor-methyl-methyläther das Methoxy-carben (3) entstehen, das sich dann an die olefinische Doppelbindung addiert. Auch (3) reagiert mit der Doppelbindung stereospezifisch: mit Cyclohexen liefert es ein Gemisch der beiden konfigurationsisomeren Methoxy-norcarane, wobei das Isomerenverhältnis von der Bereitung des Carbens abhängt. Auf Grund der kleinen Kopplungskonstante $J_{\alpha\beta}$ im Kernresonanzspektrum hat man dem vorwiegend gebildeten Isomeren die exo-Konfiguration (4) zuzuschreiben (Ringwasserstoffe trans-ständig).

Phenylmercapto- und Dodecylmercapto-carben, aus den entsprechenden Chlormethyl-sulfiden und Kalium-tert. butanolat zugänglich, liefern mit Olefinen in z.T. sehr guten Ausbeuten Phenylmercapto- bzw. Dodecylmercapto-substituierte Cyclopropane. Auch hier vollzieht sich die Anlagerung an die C=C-Bindung stereospezifisch. Phenylmercapto-carben gibt mit Cyclohexen erwartungsgemäß ein Isomerengemisch (2:1) von Phenylmercapto-norcaranen. Die Konfigurationszuordnung ist unsicher.

Interessante Addukte (5) erhält man über Chlor-phenylmercapto-carben als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Dichlormethyl-phenylsulfid mit Kalium-tert.-butanolat in



Olefinen. Anscheinend hydrolysieren die Verbindungen (in wäßrig-alkalischem Tetrahydrofuran), ohne daß im RG-bestimmenden Schritt der Dreiring geöffnet wird. Mit Phenyl-selen-carben und Olefinen erhält man – in stereospezifischer *cis*-Addition – Phenylselen-cyclopropane. Die Anlagerung an Cyclohexadien-(1,3) verläuft als reine 1,2-Addition zu exo/endo-Phenylselen-norcaren.

Die cis-Stereospezifität bei der Addition der untersuchten Carbene an die Doppelbindung weist darauf hin, daß die