

## Kristallstruktur des Titanphosphids $Ti_5P_3$

Von Prof. Dr. G. Brauer, Dr. K. Gingerich und Dipl.-Chem. M. Knausenberger [1]

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br. und The Pennsylvania State University, Dept. of Chemistry, University Park, Penns. (USA)

Bei einer Untersuchung über niedere Titanphosphide fanden wir eine bisher unbekannte  $Ti/P$ -Phase mit etwa 68,5 Gew.-% Ti und 30,3 Gew.-% P. Proben dieser und ähnlicher Zusammensetzung zeigten im Röntgenpulverdiagramm ein einheitlich indizierbares Interferenzmuster, das sich von dem der benachbarten Phasen eindeutig unterschied. Aus einer der Proben ließ sich ein Einkristall isolieren. Die Röntgenuntersuchung an diesem Kristall und an der gepulverten Substanz führte auf eine hexagonale Elementarzelle mit den Konstanten  $a = 7,234 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,090 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 0,704$ . Es scheint, daß die Phase ein merkliches Homogenitätsgebiet besitzt. Aus der Dichte der Substanz ( $\rho = 4,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) berechneten wir einen Inhalt der Elementarzelle von 10 Ti- und 6 P-Atomen. Dies führt zur Formel  $Ti_5P_3$  und zu einer Kristallstruktur vom  $D_{8g}$ -Typ ( $Mn_5Si_3$ ); Raumgruppe  $P6_3/mcm$ . Dieser Strukturvorschlag wurde durch Intensitätsauswertungen integrierter Weissenberg-Aufnahmen bewiesen. Die freien Parameter  $x_{Ti} = 0,251$  und  $x_P = 0,610$  der sechszähligen Punktlage (g) in der Raumgruppe  $P6_3/mcm$  erhielten wir aus der Elektronendichteverteilung längs der Geraden, die parallel zur x-Achse durch den Punkt  $0,0, \frac{1}{4}$  verläuft (eindimensionale Fourier-Synthese unter Verwendung dreidimensionaler Daten).

Eingegangen am 21. Januar 1964 [Z 650]

[1] Dr. H. Bärnighausen danken wir für Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen.

## Abhängigkeit der Elektronenanregung offenkettiger Cyaninfarbstoffe vom Bindungswinkel der N-Atome

Von Prof. Dr. G. Scheibe, Dipl.-Chem. D. Grosse und Dipl.-Ing. J. Heiß

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

Im Gegensatz zu den Aussagen der einfachen Theorien über die Lichtabsorption in Cyaninfarbstoffen hängt die Elektronenanregungsenergie nicht nur von der Kettenlänge, sondern auch von dem Winkel ab, der den Restvalenzen des Stick-

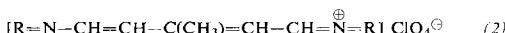
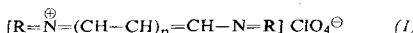


Tabelle 1. Elektronenanregungsenergie  $\tilde{\nu}_{\max}$  und Extinktion  $\epsilon_{\max}$  von Cyaninfarbstoffen [2], gemessen in Äthanol bei Raumtemperatur. Die Werte für die  $\tilde{\nu}_{00}$ -Banden, gemessen in Äthanol bei  $-180^\circ C$  [3], sind in Klammern angegeben.

	$R=N-$				$H_5C_2-N(C_2H_5)_2$	$H_3C-N(CH_3)_2$
$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	(1), $n = 0$		42,7 1,18	43,2 1,35		44,6 1,45 [1]
$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$						
$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	(1), $n = 1$		31,3 (30,6) 5,25	31,7 (31,3) 5,81		32,2 (31,75) 4,82
$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$						
$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	(1), $n = 2$	23,65 (23,45) 12,0	23,75 (23,5) 12,4	24,0 (24,0) 12,0	24,1	24,35 (24,15) 10,4
$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$						
$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	(1), $n = 3$		19,15 19,7	19,35 19,4		19,55 18,7
$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$						
$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	(2)		22,525 12,5	22,75 12,4	22,85 12,3	23,05 11,2
$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$						

stoffen durch dessen Einbau in verschiedenen großen Ringen aufgezwungen wird. Die Energiedifferenzen betragen ca. 1 kcal/Mol und werden mit zunehmender Kettenlänge kleiner. Die Ursache dürfte die vom Winkel abhängige Hybridisierung des Stickstoffatoms sein, die den s-Anteil der N-C-Bindung und damit die Kopplungsfähigkeit des Stickstoffs verändert. Aus der Lichtabsorption der Cyaninfarbstoffe folgt also für die Kopplungsfähigkeit des Stickstoffs in Abhängigkeit von der Ringgröße die Reihenfolge:  $4 < 5 < 6$ -Ring, die dem Gang entspricht, den Lippert und Prigge [4] für die Elektronendonatorfähigkeit des Stickstoffatoms bei freien cyclischen Iminen feststellten.

Mit weiteren Untersuchungen, auch an längerkettigen Cyaninfarbstoffen, sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 15. Januar 1964 [Z 646]

[1] S. S. Malhotra u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1960, 3812.

[2] D. Grosse, Dissertation, Technische Hochschule München, 1964.

[3] J. Heiß, Dissertation, Technische Hochschule München, 1964.

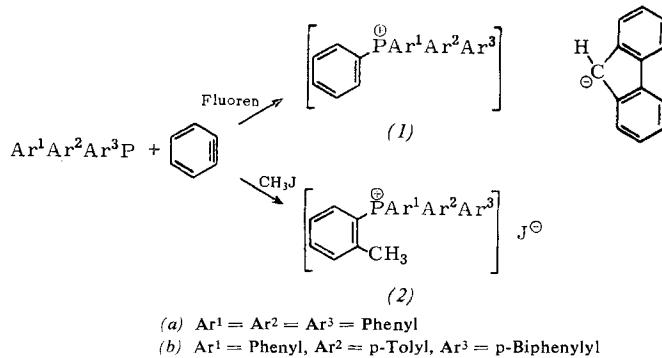
[4] E. Lippert u. H. Prigge, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 6, 554 (1963).

## Neuer Zugang zu Tetraarylphosphonium-Salzen

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dipl.-Chem. H. Matzura

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Eine kürzlich erschienene Notiz über die Umsetzung von Dehydrobenzol mit Diphenyl-methyl-phosphin [1] veranlaßt uns, schon vor längerer Zeit gewonnene Resultate mitzuteilen. Das nach H. Gilman und R. D. Gorsich [2] bereitete o-Lithium-fluorobenzol reagiert bei  $-75^\circ C$  nicht mit Triarylphosphin. Dagegen erhält man beim Aufauen des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Fluoren das Tetraarylphosphonium-Salz bei etwa  $-40^\circ C$  in 67-proz. Ausbeute, während Methyljodid an Stelle von Fluoren in ebenfalls guter Ausbeute zu o-Methyl-Derivaten führt.



(1a) wurde als Bromid ( $F_p = 288\text{--}290^\circ\text{C}$ ) und Jodid ( $F_p = 330\text{--}332^\circ\text{C}$ ) charakterisiert. Die Strukturen der Jodide (2a) ( $F_p = 294\text{--}296^\circ\text{C}$ ) und (2b) ( $F_p = 271\text{--}273^\circ\text{C}$ ) ließen sich durch die Analysen und die IR-Spektren sichern.

Diese neue Methodik [3] wird vor allem zur Darstellung fünffach verschiedenen substituierter Pentaarylphosphorane und zum Studium ihrer Stereochemie ausgewertet.

Eingegangen am 17. Januar 1964 [Z 645]

[1] D. Seyferth u. J. M. Burlitch, J. org. Chemistry 28, 2463 (1963).

[2] H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2217 (1956).

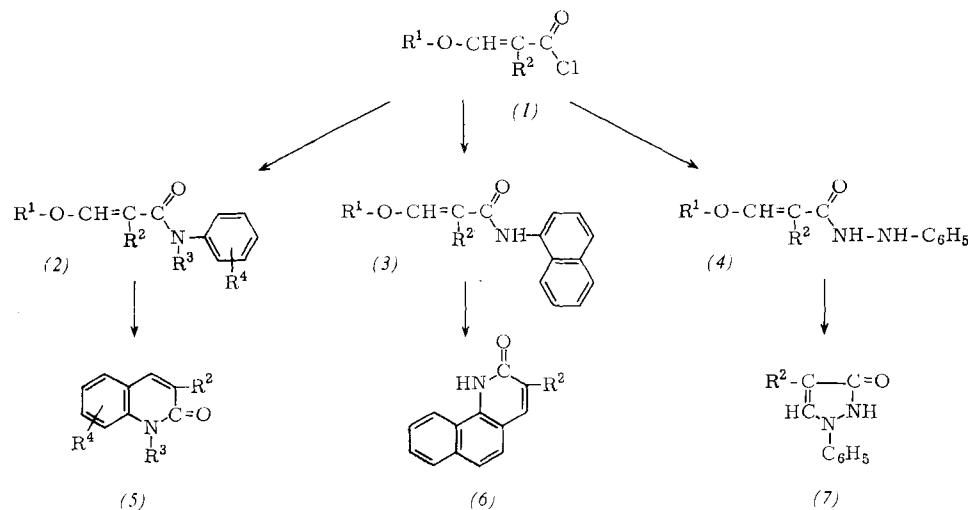
[3] Analoge Ammoniumsalz-Synthese vgl. G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 92, 1999 (1959).

## Synthesen mit $\beta$ -Alkoxy-acrylsäurechloriden

Von Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. W. Hartmann

Institut für Organische Chemie und  
Organisch-Chemische Technologie der TH Stuttgart

Bei der Umsetzung von  $\beta$ -Alkoxy-acrylsäurechloriden (1) [1] mit Alkoholen, Phenolen, Thiophenolen, Hydrazinen und Aminen erhielten wir neue Derivate der  $\beta$ -Alkoxyacrylsäuren,



[1] US-Pat. 2 768 174 (23. Okt. 1956), Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Erf.: R. E. Paul u. S. Tchelitchew; Chem. Abstr. 51, P 5818f (1957).

von denen einige für Synthesen sonst schwer zugänglicher heterocyclischer Verbindungen geeignet sind.

Beim Verreiben der Anilide (2) mit konzentrierten Mineralsäuren entstehen schon nach wenigen Minuten in glatter Reaktion und in sehr guten Ausbeuten Carbostyrole (5). Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion (2)  $\rightarrow$  (5).

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	Ausb. an (5) [%]	$F_p$ [ $^\circ\text{C}$ ]
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	H	100	199
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	$\text{CH}_3$	H	73	72
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	H	82	238
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	p- $\text{CH}_3$	100	241
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	o- $\text{CH}_3$	89	224
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	p-Cl	100	275
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	o-Cl	100	210
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	o- $\text{CH}_3$	98	180

Mit konzentrierten Säuren erhielten wir aus den Naphthaliden (3) Benzochinolone (6) [ $\text{R}^2 = \text{H}$ :  $F_p = 257^\circ\text{C}$ , 100 % Ausb.;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ :  $F_p = 240^\circ\text{C}$ , 95 % Ausb.] und aus Phenylhydraziden (4) 1-Phenyl-pyrazol-3-one (7) [ $\text{R}^2 = \text{H}$ :  $F_p = 153^\circ\text{C}$ , Ausb. 98 %].

Ausgehend von Aminoanthracen oder aromatischen Diaminen erhielten wir höher kondensierte Ringsysteme.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 648]