

kannten flüchtigen Hydride  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  und  $\text{SiGeH}_6$  [8] sowie die bisher nicht dargestellten gemischten Hydride  $\text{Si}_2\text{GeH}_8$  und  $\text{SiGe}_2\text{H}_8$  bilden. Aus  $\text{Ca}(\text{Ge},\text{Si})$  entstehen die gleichen Hydride und  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ .

Eingegangen am 20. Januar und 17. Februar 1964 [Z 663]

- [1] P. Royen u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 211, 412 (1933).
- [2] R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 (1935).
- [3] H. Stöhr u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 241, 305 (1939).
- [4] A. Weiß u. G. Rocktäschel, Z. anorg. allg. Chem. 307, 1 (1960).
- [5] P. Eckerlin, H. J. Meyer u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 281, 322 (1955).
- [6] P. Eckerlin u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 280, 321 (1955).
- [7] Wir danken Dr. W. Mosch, Institut für physikalische Chemie, für die massenspektroskopische Identifizierung der flüchtigen Hydride.
- [8] E. J. Spanier u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 2, 215 (1963): Darstellung aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{GeH}_4$  durch stille elektrische Entladung.

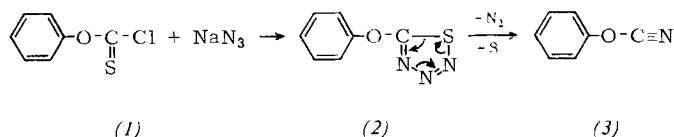
## Cyansäurephenylester

Von Dr. D. Martin

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Bei Versuchen, Cyansäureester darzustellen, werden meist Cyanursäureester (Trimerisierungsprodukte) erhalten; so entstehen aus Halogencyanen und Alkaliphenolaten Cyanursäureester oder Iminokohlensäureester. Lediglich aus Phenolen mit sperrigen ortho-Substituenten und Chlorcyan konnten substituierte Cyansäure-(2,6-di-tert.butyl)-phenylester erhalten werden, deren Trimerisierung sterisch gehindert ist [1].

Aussichtsreich erschien es, Cyansäureester als Spaltprodukte eines thermisch labilen Moleküls abzufangen, in dem die O-C-N-Gruppierung bereits vorgebildet ist. Bei der Umsetzung von Thiokohlensäure-O-phenylester-chlorid (1) mit Natriumazid in wässrig-acetonischer Lösung bei  $-5$  bis  $0^\circ\text{C}$ , anschließend Ausäthern und Einengen des Ätherextraktes bei  $0^\circ\text{C}$  wurde 5-Phenoxy-1,2,3,4-thiatriazol (2) ( $\text{Fp} = 33$  bis  $34^\circ\text{C}$ , aus Methanol) erhalten. Durch Thermolyse von (2) in Benzol entsteht schon bei Zimmertemperatur in exothermer Reaktion der bisher vergeblich gesuchte Cyansäurephenylester (3) in 93 % Ausbeute als farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom  $\text{Kp} = 74-75^\circ\text{C}/10$  Torr. Eine Trimerisierung findet unter diesen Bedingungen nicht statt.



Cyansäurephenylester läßt sich mit verdünnter Schwefelsäure partiell zu Carbamidsäurephenylester und vollständig zu Phenol verseifen. Bei der Trimerisierung durch Erhitzen auf  $200^\circ\text{C}$  entsteht Cyanursäuretriphenylester.

Das UV-Spektrum von (3) besitzt zwei Absorptionsbanden. Die langwelligere mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur und die kurzwelligere sind um 11 nm hypsochrom gegenüber den Phenylisocyanatbanden verschoben. Das IR-Spektrum von (3) zeigt der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe zuzuordnende Banden bei  $2235$  und  $2280\text{ cm}^{-1}$  [2] und die Phenolätherschwingung bei  $1190\text{ cm}^{-1}$ , die im Spektrum des Phenylisocyanats fehlt.

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 670]

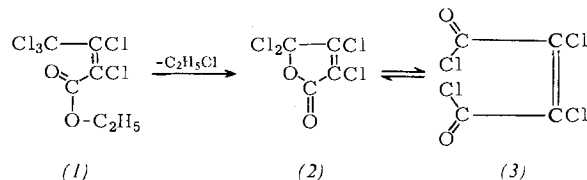
- [1] R. Stroh u. H. Gerber, Angew. Chem. 72, 1000 (1960).
- [2] H. Hoyer, Chem. Ber. 94, 1042 (1961).

## Dichlormaleinsäure-dichlorid

Von Dr. Günther Maahs

Chemische Werke Hüls AG., Marl, Krs. Recklinghausen

Perchlorcrotonsäureäthylester (1) [1] zerfällt beim Sieden in Äthylchlorid und 3,4,5,5-Tetrachlor-2-oxodihydrofuran (2) [2], das sich in Dichlormaleinsäure-dichlorid (3),  $\text{Kp} = 192-194^\circ\text{C}$ , umwandelt. Man isoliert das Produkt durch Destillation. Die Ausbeute beträgt über 90 % bei 100-proz. Umsatz. Die Reaktion läuft, ähnlich der thermischen Spaltung von 1-Äthoxypentachlor-1,3-butadien [3], besonders glatt in Gegenwart von katalytischen Mengen ( $\leq 0,01\%$ ) Eisen (Eisenpulver, Eisenoxyde, Fe-haltige Siedesteine) oder Eisenverbindungen ab.



Analog der bekannten thermischen Zersetzung von  $\gamma$ -Bromcarbonsäureestern [4] bildet sich intermediär vermutlich ein cyclisches Oniumchlorid.

Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 675]

- [1] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).
- [2] E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 392, 245 (1912).
- [3] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963).
- [4] J. Weinstock, J. Amer. chem. Soc. 78, 4967 (1956).

## Synthese und Kristallstruktur von Titan(III)-tetrametaphosphat und Titan(III)-polyphosphat

Von Priv.-Doz. Dr. F. Liebau und M. Sc. H. P. Williams

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

Wir erhielten bei Untersuchungen über Phosphate des dreiwertigen Titans zwei Phosphate der Zusammensetzung  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Metallisches Titan wurde in 85-proz. Phosphorsäure unter Sauerstoffausschluß gelöst und die Lösung bis zum Beginn einer Abscheidung erhitzt. Dabei entstanden Tetrameta- oder Polyphosphat, oft auch beide nebeneinander im gleichen Ansatz. Beim Erhitzen von metallischem Titan in geschmolzenem  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , ebenfalls unter Ausschluß von Sauerstoff, bildete sich nur das Polyphosphat.

Titan(III)-tetrametaphosphat bildet unter den genannten Bedingungen leuchtend blaue tetraeder- und oktaederförmige Kristalle von maximal 1 mm Kantenlänge. Es erweist sich röntgenographisch (Guinier-, Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen) als isotyp mit dem kubischen Aluminiumtetrametaphosphat  $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ , dessen Kristallstruktur bekannt ist [1].  $\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$  enthält also ringförmige Anionen aus vier  $\text{PO}_4$ -Tetraedern. Die kristallographischen Daten von Titan- und Aluminium-tetrametaphosphat sind:

	a [Å]	Z	$\rho_{\text{rö}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Brechungsindex
$\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,82	4	2,84	1,584 <sub>5</sub>
$\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	13,71	4	2,64	1,545 [2]

Titan(III)-polyphosphat wurde in unregelmäßigen, länglichen Kristallen von purpurbauer Farbe und etwa 0,5 mm maximaler Länge erhalten. Röntgenpulverdiagramme ergaben, daß dieses Phosphat isotyp ist mit den monoklinen Polyphosphaten  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  [3],  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  [3] und  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$  [4]. Es ist also ein Polyphosphat der Formel  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  mit kettenförmigen  $(\text{PO}_3)_x^{3-}$ -Anionen. Die aus Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen ermittelten Abmessungen der Elementarzelle und die optischen Daten sind, verglichen mit denen des Molybdänpolyphosphats:

	$a \cdot \sin \beta$ [Å]	b [Å]	c [Å]	Z	$\rho_{\text{rö}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Brechungs- indices $n_{\alpha} \approx n_{\beta}$ $n_{\gamma}$		$2 V_Z$ [5]
Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10,42	19,35	9,54	12	2,93	$\approx 1,635$	1,651	< 10 °
Mo(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10,67	19,48	9,55	12	3,34	1,660	1,680	9,5 °

Eingegangen am 21. Februar 1964 [Z 672]

- [1] L. Pauling u. J. Sherman, Z. Kristallogr. 96, 481 (1937).  
 [2] S. B. Hendricks u. R. W. G. Wyckoff, Amer. J. Sci. 13, 491 (1927).  
 [3] E. Thilo u. I. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 290, 223 (1957).  
 [4] R. M. Douglass u. E. Staritzky, Analytic. Chem. 29, 985 (1957).  
 [5]  $2 V_Z$  ist der Winkel zwischen den primären optischen Achsen.

## Über die Darstellung von Kaliumhexarhodanotitanat(IV) und sein Verhalten in flüssigem Ammoniak

Von Prof. Dr. O. Schmitz-DuMont und Dipl.-Chem. B. Roß

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Wird Titantetrachlorid zu einer Lösung von Kaliumrhodanid in Acetonitril im Molverhältnis 1:6,5 gegeben, so färbt sich die Lösung zunächst orangegelb, dann allmählich unter Abscheidung von Kaliumchlorid tiefdunkelrot. Die Lösung

wird vom Kaliumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Es verbleibt ein rotschwarzes kristallines Reaktionsprodukt, das neben einem acetonitrilhaltigen Rhodanosalz  $K_2[Ti(SCN)_6] \cdot CH_3CN$  (1) noch überschüssiges Kaliumrhodanid enthält. Um dieses zu entfernen, wird die Lösung in Acetonitril mit der äquivalenten Menge Silbernitrat, ebenfalls in Acetonitril gelöst, versetzt. Hierbei fallen Silberrhodanid und Kaliumnitrat aus. Die filtrierte Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum die reine Komplexverbindung (1). Durch Erhitzen im Vakuum auf 95 °C kann sie vom Acetonitril befreit werden. In Äther ist (1) mit roter Farbe löslich und kristallisiert beim Einengen wieder aus.

In Wasser lösen sich (1) und die acetonitrilfreie Verbindung  $K_2[Ti(SCN)_6]$  (2) unter Bildung einer farblosen Lösung, aus der erst bei Zusatz von Ammoniak  $TiO_2 \cdot aq$  ausfällt.

In flüssigem Ammoniak lösen sich (1) und (2) mit gelber, bei hohen Konzentrationen mit brauner Farbe. Die klare konzentrierte Lösung trübt sich beim Verdünnen mit flüssigem Ammoniak, was auf eine Ammonolyse hindeutet. Die Trübung verschwindet wieder, wenn Ammoniak verdampft wird. Nach vollständigem Abdampfen des Ammoniaks hinterbleibt ein Reaktionsprodukt, das ein Ammoniakat des Titan(IV)-rhodanids neben Kaliumrhodanid enthält. Beim Lösen von  $K_2[Ti(SCN)_6]$  in flüssigem Ammoniak läuft wahrscheinlich folgende Reaktion ab:



Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 677]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Organozinn-Verbindungen

Frankfurt/Main, am 28. November 1963

Aus den Vorträgen:

#### Organozinn-Verbindungen als Wirkstoffe in Desinfektionsmitteln

L. Grün und H. H. Fricker, Düsseldorf

Organozinn-Verbindungen wirken vorwiegend hemmend auf das Wachstum von Bakterien, während die Keime in der üblichen Desinfektionszeit kaum abgetötet werden. Bereits 2 γ/ml Tributylzinnbenzoat unterdrücken z. B. das Wachstum von *Staphylococcus pyogenes aureus* in Nährbouillon, während die Wachstumshemmung von gramnegativen Bakterien wie *E. coli*, *Ps. pyocyanea*, *B. proteus* und von pathogenen Fußpilzen erst bei Zusatz von 500 γ/ml erfolgt. Die bakteriostatische Wirkung wird nicht von dem nicht über

Kohlenstoff gebundenen Rest beeinflusst. Tripropylzinn-Verbindungen unterdrücken das Wachstum gramnegativer Bakterien stärker als Tributylzinn-Verbindungen. Der bakteriostatische Effekt der Organozinn-Verbindungen kann durch SH-Verbindungen unterbunden werden. Organozinn-Verbindungen in Kombination mit Formalin zeigen in der Praxis eine bessere Keimabtötung als Formalin allein. Den Vergleich eines Handelspräparates (Incidin) mit Formalin zeigt Tabelle 1.

#### Der gegenwärtige Stand der Anwendung von Triphenylzinnacetat in der Landwirtschaft

K. Härtel, Frankfurt/M.-Höchst

Von den Triphenylzinn-Verbindungen hat bisher nur Triphenylzinnacetat unter dem Namen Brestan® größere Bedeutung zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten in landwirtschaftlichen Großkulturen erlangt. Bei Versuchen, durch Variation des Säurerestes zu pflanzen-verträglicheren Verbindungen mit gleicher fungizider Wirkung zu gelangen, nahm mit der Phytotoxizität in etwa gleichem Maße auch die fungizide Wirkung ab. Eine Verbesserung der Pflanzenverträglichkeit von Triphenylzinnacetat, verbunden mit einem fungiziden Synergismus, wurde durch Kombination mit Maneb [\*] erzielt. Nospereal®, ein solches Kombinationspräparat, wird im Obst-, Wein- und Hopfenbau eingesetzt. Der Schwerpunkt der Anwendung von Brestan liegt in den Großkulturen des Hackfruchtbaues: Kartoffeln und Zucker-

[\*] Maneb ist Manganäthylenbisdithiocarbamat.

Tabelle 1. Desinfektionsmittel-Konzentrationen, die zur vollständigen Keimabtötung ausreichen.

	Wäsche- desinfek- tion (auch bei Tb), 12 Std.	Übertrag- bare Krank- heiten	Scheuer- desinfek- tion bei Staphylo- kokken- Hospita- lismus	Haut- pilze
Formalin DAB VI	1,5 %	2 %	3,0 %	3,0 %
Kombinationspräparat Formalin + Organo- zinn-Verbindungen	1,0 %	0,5 %	1,5 %	0,5 %