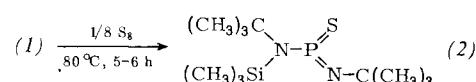


bei Raumtemperatur fluktuiert<sup>[7]</sup>. –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (20proz. Lösung in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -327.5$  ppm (größte bisher beobachtete Tieffeldverschiebung<sup>[8]</sup>).

UV-Spektrum<sup>[9]</sup> (n-Heptan):  $\lambda_{\max} = 278$  ( $\log \epsilon = 3.40$ , wahrscheinlich  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang), 345 nm (2.00, wahrscheinlich  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Massenspektrum (20 eV):  $m/e = 246$  (21 %,  $\text{M}^+$ ), 231 (8), 190 (100), 175 (26), 135 (26), 73 (9), 57 (5).

(1) wird von Schwefel bei  $80^\circ\text{C}$  in ca. 80proz. Ausbeute zu Trimethylsilyl(tert.-butyl)amino-(tert.-butyl)imino-thiophosphor-an (2), dem ersten isolierbaren monomeren Metathiophosphorsäure-Derivat, oxidiert.



(2) ist eine destillierbare, gelbgrüne Flüssigkeit,  $F_p = 1-3^\circ\text{C}$ , die bis mindestens  $100^\circ\text{C}$  stabil ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (10proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$ , TMS int.) beobachtet man bei Raumtemperatur keinen Platzwechsel der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe:  $\delta_{\text{CH}_3\text{Si}} = -0.45$  ppm (s);  $\delta_{\text{CH}_3\text{C}(\text{N}=\text{S})} = -1.35$  ppm (d),  ${}^4J_{\text{PH}} = 1.5$  Hz;  $\delta_{\text{CH}_3\text{CN}(\text{Si})} = -1.57$  ppm (s). –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (30proz. Lösung in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -136.0$  ppm. – Massenspektrum (22 eV):  $m/e = 278$  (5%,  $\text{M}^+$ ), 263 (41), 246 (47), 223 (25), 207 (100), 190 (16), 73 (33), 57 (19). (2), das sich in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löst, ist im Gegensatz zu (1) äußerst hydrolyseempfindlich.

#### Arbeitsvorschrift:

(1): 22.2 g (153.1 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$  in 100 ml Äther werden mit 92 ml (153.1 mmol) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-Hexan-Lösung metalliert und 2 h unter Rückfluß erwärmt. Diese Lösung tropft man während 2 h zu 20.7 g (76.5 mmol)  $\text{PBr}_3$ <sup>[10]</sup> in 250 ml Äther bei  $-78^\circ\text{C}$ , röhrt das Gemisch ca. 12 h weiter, engt im Wasserstrahlvakuum ein, nimmt mit 30 ml Pentan auf und filtriert über eine G3-Fritte vom Niederschlag ab. Fraktio-

nierende Destillation ( $K_p = 60-90^\circ\text{C}/0.2$  Torr; Badtemperatur bis  $130^\circ\text{C}$ ) und Redestillation (Vigreux-Kolonne) ergeben 6.0 g (32 %) (1),  $K_p = 38-40^\circ\text{C}/0.1$  Torr.

(2): 3.5 g (14.2 mmol) (1), gelöst in 15 ml Benzol, werden mit 480 mg (15 mmol) Schwefel 5–6 h unter Rückfluß erwärmt. Bei fraktionierender Destillation erhält man 3.1 g (78 %) (2),  $K_p = 56-58^\circ\text{C}/0.01$  Torr.

Eingegangen am 21. Juni,  
ergänzt am 15. Juli 1974 [Z 102]

[1] O. J. Scherer, P. Klusmann u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 552 (1974); J. Wiseman u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4262 (1974); R. Breslow, A. Feiring u. F. Hermann, ibid. 96, 5937 (1974); zit. Lit. (vgl. auch [2]).

[2] O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974); E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).

[3] In Anlehnung an gebräuchliche Bezeichnungsweise [H. R. Allcock: Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, New York 1972, S. 7; S. Pantel u. M. Becke-Goehring: Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Springer, Berlin 1969, S. 1] schlagen wir für Verbindungen des Typs  $-\text{P}=\text{N}-$  den Namen Phospha(III)azene vor, was zur Folge hat, daß die Bezeichnung „Phosphazene“ für  $\lambda^5$ -Phosphorverbindungen durch Phospha(V)azene ergänzt werden müßte.

[4] Eine (2) analoge Verbindung konnte bisher nicht isoliert werden.

[5] Umsetzung von (1) mit  $\text{CCl}_4$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  ergibt jeweils ein Substanzgemisch; O. J. Scherer u. N. Kuhn, noch unveröffentlicht.

[6] Dieser Wert soll noch durch Linienformanalyse verfeinert werden. Bei Konzentrationen > 10 % weist die Konzentrationsabhängigkeit der Koaleszenztemperatur darauf hin, daß neben dem bei starker Verdünnung (< 10 %) intramolekular ablaufenden Platzwechsel der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe auch ein intermolekularer in Betracht kommt.

[7] Vgl. dazu: O. J. Scherer, Angew. Chem. 81, 871 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 861 (1969); O. J. Scherer u. R. Thalacker, Z. Naturforsch. 27b, 1429 (1972); E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973).

[8] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967); G. Mavel in E. F. Mooney: Annual Reports in NMR Spectroscopy. Academic Press, Vol. 5B, 95 (1973).

[9] (1), das formal als ein Triazen-Derivat, bei dem ein N- durch ein P-Atom ersetzt ist, aufgefaßt werden kann, unterscheidet sich deutlich in seiner Farbe vom vergleichbaren farblosen  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ ; F. E. Brinckman, H. S. Haiss u. R. A. Robb, Inorg. Chem. 4, 936 (1965).

[10] Bei Verwendung äquimolarer Mengen  $\text{PCl}_3$  entsteht (1) mit ca. 20 % Ausbeute.

## NEUE BÜCHER

**Elektrotauchlackierung.** Von W. Machu. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 1. Aufl., X, 338 S., 133 Abb., 32 Tab., geb. DM 98.—.

Die Elektrotauchlackierung hat als wirtschaftliches Lackierverfahren in wenigen Jahren breite Anwendung gefunden. In zahlreichen Veröffentlichungen ist parallel dazu über die Lackentwicklung und den Stand der Anlagen- und Verfahrenstechnik berichtet worden. W. Machu hat im vorliegenden Buch einen wesentlichen Teil dieser Literatur ausgewertet und zu einer umfassenden Übersicht über dieses moderne Lackierverfahren verarbeitet. Behandelt werden die physikalischen und chemischen Grundlagen der anodischen Lackabscheidung, die Bedeutung von Spannung und Stromstärke, der Umgriff, die Metallvorbehandlung, die Zusammensetzung und Prüfung der Lackmaterialien, spezielle Anwendungsgebiete, die Anlagen- und Verfahrenstechnik sowie Wirtschaftlichkeitsberechnungen. Den Abschluß bildet eine umfangreiche Patentübersicht. Damit ist das Buch für Anwender, Lackhersteller und Anlagenbauer gleichermaßen von Interesse.

Der Filmbildungsmechanismus bei der Elektrotauchlackierung und der Einfluß einiger Lack- und Abscheidungsparameter auf das Lackierergebnis sind bisher nur unvollständig aufgeklärt. Die Abschnitte des Buches, die sich mit dieser Thema-

tit befassen, vermitteln keine neuen Erkenntnisse. Die teilweise unzulässigen Verallgemeinerungen von Versuchsergebnissen an speziellen Lacksystemen, die in der zitierten Literatur zu finden sind, wurden ohne Diskussion übernommen.

Sehr ausführlich sind die Kapitel über die Metallvorbehandlung vor der Elektrotauchlackierung. Die große Erfahrung des Verfassers auf dem Gebiet der Metallreinigung und Phosphatierung macht diesen Teil des Bandes zu einer wertvollen Informationsquelle für Anwender und Lackhersteller. Störend ist, daß die Vorbehandlungsverfahren nur eines Lieferanten genannt werden. Die Kapitel über Lackformulierung und Tauchbadüberwachung sind kurz gefaßt und müssen bei einem Verfahren, an dessen Weiterentwicklung noch intensiv gearbeitet wird, zwangsläufig unvollständig sein.

Die Ausführungen über die Anlagen- und Verfahrenstechnik der Elektrotauchlackierung mit zahlreichen Darstellungen und Anwendungsbeispielen vermitteln einen guten Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens. Viele anlagentechnische Einzelheiten sind für den Anwender von Interesse.

Bei einer Neuauflage des Buches könnten einige z. T. sinnentstellende Flüchtigkeitsfehler vermieden werden.

Dietrich Saatweber [NB 233]