

19



Octrooiraad
Nederland

11

192790

12

C OCTROOI

21

Aanvraag om octrooi: 8204805

51

Int.Cl.⁶

C07C323/07, C08K5/375, G02B5/22

22

Ingediend: 11.12.82

30

Voorrang:

16.12.81 JP 0201574/81

16.12.81 JP 0201575/81

73

Octrooihouder(s):

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. te Tokio, Japan
(JP).

43

Ter inzage gelegd:

18.07.83 I.E. 83/14

74

Gemachtigde:

Ir. J.J.H. Van kan c.s. te 5600 AP Eindhoven.

44

Openbaargemaakt:

01.10.97 I.E. 97/10

47

Dagtekening:

03.02.98

45

Uitgegeven:

01.04.98 I.E. 98/04

54

Metaalcomplex van een met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbinding, en kunststofsamenstelling met absorberende werking in het nabije-infraroodgebied.

Metaalcomplex van een met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbinding, en kunststof-samenstelling met absorberende werking in het nabije-infraroodgebied

De uitvinding heeft betrekking op een metaalcomplex van een met halogeen gesubstitueerde

- 5 O-benzeendithiolverbinding met een quaternaire ammoniumgroep, waarbij het metaal nikkel kan zijn.

Dit metaalcomplex is bekend uit de Japanse octrooiaanvraag Kokai 56/143242 (JP81/143242). Bij de bekende complexen is het metaal nikkel en is het halogeen chloor. Gebleken is dat dergelijke complexen bij hoge concentraties in kunststofsamenstellingen uitkristalliseren. De complexen volgens de uitvinding zijn echter zeer compatibel met kunstharsen en zelfs in hoge concentraties in kunststofsamenstellingen

- 10 (bijvoorbeeld 20 gew.% of meer in een kunststof) kristalliseren ze niet uit.

De onderhavige uitvinding is gekenmerkt doordat het complex voldoet aan formule 1, waarin A tetra-n-butyl-, of tetra-n-propyl- of trioctylmethyl-ammonium is, M Ni, Pt of Pd is, X Cl of Br voorstelt en Y en Z gelijk zijn aan X of H betekenen, met dien verstande, dat wanneer M Ni betekent X, Y en Z geen Cl zijn.

- 15 Bekende O-benzeendithiolverbindingen zoals benzeen-1,2-dithiol, 1-methylbenzeen-3,4-dithiol, 1,2-dimethylbenzeen-4,5-dithiol en 1,2,3,4-tetramethylbenzeen-5,6-dithiol hebben een hoog metaalchelerend vermogen. Het is bekend dat metaalcomplexen van o-benzeen-dithiolverbindingen, verkregen door de thiolverbindingen te doen reageren met metaalionen, een specifiek absorptiespectrum in een nabij-infraroodgebied hebben ("Tolueen-3,4-dithiol en verwante 1,2-dithioleenvverbindingen als chelaatvormers voor metalen", Monatshefte für Chemie, 102, 308-320 (1971), en "Karakterisering en elektronische
- 20 structuren van metaalcomplexen die benzeen-1,2-dithiolaat en daarmee verwante liganden bevatten", Journal of the American Chemical Society, 88, 4870-4875, (1966)). Deze metaalcomplexen hebben een voortreffelijke thermische stabiliteit en zijn bestand tegen weersomstandigheden (zoals vermeld in de Japanse Patent Laid-Open 135551/1981), en deze complexen worden toegepast als belangrijke absorbeer-middelen in het nabije-infraroodgebied. Met deze stoffen zijn onderzoeken uitgevoerd om ze te verwer-
- 25 ken als nabij-infraroodabsorbeermiddelen in kunststoffilms of kunststofplaten of door polymeeroplossingen met deze stoffen aan te brengen op een ondergrond, om films te vormen die op landbouwkundig gebied kunnen worden toegepast voor selectieve absorptie van zonlicht, evenals bij zonnebrillen, lasglazen, vliegtuigramen en TV-filters, om de felle lichtschijn of het vermoeien van de ogen te verminderen. Verder is onlangs onderzoekswerk verricht om de metaalcomplexen te gebruiken voor het vervaardigen van optische
- 30 filters om compensatie te verkrijgen om de golflengte-afhankelijkheid van de gevoeligheid van optische transducerelementen, zoals fotodioden en lichtuitstralende dioden. Deze metaalcomplexen worden ook toegepast als belangrijke absorbeermiddelen en regeneratoren van laserstralen voor het registreren van halfgeleider-laserstralen, dit wil zeggen het registreren van laserwarmte, omdat de nabije-infrarood-absorptiezone hiervan samenvalt met de oscillatiegolflengte van de halfgeleider-lasers.

- 35 De bekende metaalcomplexen van o-benzeendithiolverbindingen, met uitzondering van degene die zijn afgeleid uit 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen-5,6-dithiol, zoals vermeld in de Japanse Patent Laid-Open No. 135463/1981, zijn vrij duur, omdat ze worden bereid volgens ingewikkelde synthesesreacties met meerdere stappen. Daardoor zijn de toepassingen van deze stoffen beperkt.

- Anderzijds geldt dat, aangezien het bovenvermelde tetrachloorbenzeendithiol op een economisch
- 40 voordelige wijze kan worden bereid en een daarvan afgeleid metaalcomplex een voortreffelijk absorptie-vermogen in het nabije-infraroodgebied heeft, dit complex in de praktijk is toegepast. Indien echter polymeren, in de vorm van films of platen, een grote hoeveelheid van dit complex als absorptiemiddel in het nabije-infraroodgebied bevatten, wordt het metaalcomplex van tetrachloorbenzeendithiol uit het polymeer uitgekristalliseerd. Indien bijvoorbeeld 20 gew.% of meer van het metaalcomplex in een acrylhars wordt
- 45 verwerkt, treedt dit verschijnsel bijzonder duidelijk op. Daarom is dit complex niet geschikt wanneer het in hoge concentratie wordt toegepast in een hars, met name wanneer een hoog absorptievermogen in het nabije-infraroodgebied is vereist voor een dunne film die een hoge concentratie van het complex, bereid onder toepassing van een coating-werkwijze bevat.

- Een doelstelling van de uitvinding is het verschaffen van metaalcomplexen van met halogeen gesubsti-
- 50 tueerde o-benzeendithiolverbindingen die zeer compatibel zijn met harsen, welke complexen niet uitkristalli-seren uit het polymeer, zelfs niet wanneer de concentratie hiervan is verhoogd.

Een andere doelstelling is het verkrijgen van tussenproducten van met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbindingen en een werkwijze voor het bereiden hiervan.

- De onderhavige uitvinding heeft tenslotte ook betrekking op een kunststofsamenstelling met absorbe-
- 55 rende werking in het nabije-infraroodgebied die is gekenmerkt doordat de samenstelling een metaalcomplex volgens de uitvinding bevat.

De metaalcomplexen van met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbindingen volgens de

uitvinding zijn zeer compatibel met harsen. Zelfs wanneer de concentratie van de metaalcomplexen in de polymeren wordt verhoogd zullen ze tijdens het gebruik van de harsen gedurende een lange tijd niet uit de polymeren uitkristalliseren.

- De bovenvermelde metaalcomplexen worden bereid door uit te gaan van met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbindingen met algemene formule 2, vermeld op het formuleblad, waarbij X een chloor- of broomatoom voorstelt, en Y en Z ieder een waterstof- of chlooratoom voorstellen, wanneer X een chloor- of broomatoom voorstelt, of een waterstof of een broomatoom voorstellen wanneer X een broomatoom voorstelt. Ook deze stoffen zijn nieuwe verbindingen.

- Vergeleken met bekende metaalcomplexen van tetrachloor-benzeendithiol, hebben de metaalcomplexen volgens de uitvinding een hogere comptabiliteit met polymeren. Zo zijn de metaalcomplexen bijvoorbeeld in een hoeveelheid van ten minste 20 gew.% compatibel met acrylharsen. Zelfs indien de concentratie van de metaalcomplexen in de polymeren wordt verhoogd, zullen ze bij langdurig gebruik van de harsen niet uitkristalliseren uit de polymeren.

- Als met halogeen gesubstitueerd o-benzeendithiolverbindingen met algemene formule 2, die als uitgangsstoffen voor de metaalcomplexen met algemene formule 1 worden toegepast, kunnen worden vermeld 1,2,4-trichloorbenzeen-5,6-dithiol, 1,4-dichloorbenzeen-5,6-dithiol, 1-chloorbenzeen-5,6-dithiol, 1,2,4-tribroombenzeen-5,6-dithiol, 1,4-dibroombenzeen-5,6-dithiol en 1-broombenzeen-5,6-dithiol.

- De nieuwe met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiol-verbindingen volgens de uitvinding kunnen niet worden bereid volgens een bekende werkwijze voor het bereiden van 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen-5,6-dithiol uit hexachloorbenzeen, welke werkwijze is beschreven in "Journal of the American Society", 88, waarbij hexachloorbenzeen, onder verwarmen tot een temperatuur van 145°C, in aanwezigheid van ijzerpoeder in dimethylformamide als oplosmiddel, in reactie wordt gebracht met natriumwaterstofsulfide, om tetrachloorbenzeendithiol te vormen.

- Bij gedane onderzoeken is gebleken dat de beoogde met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbindingen uit pentahalogeenbenzeenverbindingen of uit lagere halogeenbenzeenverbindingen kunnen worden verkregen door aan de uitgangsstoffen zwavel toe te voegen, in aanwezigheid van ijzerpoeder of een ijzerzout, onder de hierboven vermelde reactieomstandigheden.

- Bij deze werkwijze kan bijvoorbeeld 1,2,4-trichloorbenzeen-5,6-dithiol, 1,4-dichloorbenzeen-5,6-dithiol, 1-chloorbenzeen-5,6-dithiol, 1,2,4-tribroombenzeen-5,6-dithiol, 1,4-dibroombenzeen-5,6-dithiol en 1-broombenzeen-5,6-dithiol worden verkregen uit het hiermee overeenkomende pentachloorbenzeen, 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen, 1,2,3-trichloorbenzeen, pentabroombenzeen, 1,2,3,4-tetrabroombenzeen en 1,2,3-tribroombenzeen.

- De verbindingen met algemene formule 2 worden bereid door gepolyhalogeneerde benzeenverbindingen met algemene formule 3, waarbij X, Y en Z dezelfde betekenis hebben als boven is aangegeven, te doen reageren met hydrosulfiden, onder verwarming, in aanwezigheid van zwavel en ijzerpoeder of een ijzerzout in een polair organisch oplosmiddel. Het mechanisme met betrekking tot de werking van zwavel dat wordt toegepast bij deze werkwijze is nog niet voldoende opgehelderd. Er wordt echter aangenomen, op basis van het experimentele feit dat ten minste 5 gew.% gebaseerd op het waterstofsulfide, aan zwavel is vereist om een voldoende verhoging te krijgen van de opbrengst aan met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbindingen, dat zwavel tijdens de reactie geen opmerkelijke katalytische werking heeft. Integendeel wordt uit de zwavel en het hydrosulfide een polysulfide gevormd, welk polysulfide reageert met de met halogeen gesubstitueerde o-benzeenmonothiolverbinding die gevormd wordt uit de gepolyhalogeneerde benzeen zodat de vorming van met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbinding wordt versneld.

- Als gepolyhalogeneerde benzeenverbindingen met algemene formule 3 kunnen worden genoemd pentachloorbenzeen, 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen, 1,2,3-trichloorbenzeen, pentabroombenzeen, 1,2,3,4-tetrabroombenzeen en 1,2,3-tribroombenzeen.

Als hydrosulfiden kunnen worden genoemd alkalimetaal- of aardalkalimetaalhydrosulfiden. Hiervan verdienen natriumhydrosulfide of kaliumhydrosulfide de voorkeur.

- De molaire verhouding van de gepolyhalogeneerde benzeenverbinding tot het hydrosulfide is 1:2-5, bij voorkeur 1:2,5-3,0.

- Als polaire organische oplosmiddelen die kunnen worden toegepast bij de bovenvermelde werkwijze verdienen alcoholen of amiden de voorkeur. De bij voorkeur toegepaste alcoholen zijn methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol en tert. butanol. Als amidehoudende oplosmiddelen kunnen worden toegepast dimethylformamide, diëthylformamide, dimethylaceetamide, N-methylpyrrolidon, tetramethylureum en hexamethyl-fosforamide. De hoeveelheid polair organisch oplosmiddel is 1 tot 10 gew.delen, bij voorkeur 2 tot 5 gew.delen per gew.deel gepolyhalogeneerd benzeen.

Als ijzerpoeder of ijzerzouten kunnen ijzerpoeder en tweewaardige of driewaardige ijzerzouten worden toegepast zoals ijzerchloride, ijzerbromide, ijzernitrat en ijzerfosfaat. De molaire verhouding van het ijzerpoeder of ijzerzout tot de gepolyhalogeneerde benzeen is 0,25–2,0:1, bij voorkeur 0,5–1,0:1.

De hoeveelheid zwavel die wordt toegepast bedraagt 3 tot 30 gew.%, bij voorkeur 5 tot 15 gew.%, berekend op het hydrosulfide. Wanneer de hoeveelheid zwavel onvoldoende is kan de beoogde met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbinding niet worden gevormd of de opbrengst hiervan wordt sterk verlaagd. Wanneer zwavel in een overmatige hoeveelheid wordt toegepast komt zwavel makkelijk vrij tijdens de nabehandeling, na het beëindigen van de reactie, hetgeen ongewenst is.

De reactietemperatuur is 110–145 °C en bedraagt bij voorkeur 120–140 °C. De reactietijd, die varieert in afhankelijkheid van het oplosmiddel, de hoeveelheid hydrosulfide en de hoeveelheid zwavel, varieert van 8 tot 16 uren. Na het uitvoeren van de reactie onder de bovenvermelde omstandigheden wordt het reactiemengsel afgekoeld, wordt water toegevoegd en wordt het mengsel afgefiltreerd. Een zwarte vaste stof wordt aldus verkregen en deze wordt samen met zinkoxide verwarmd in aanwezigheid van een alkalische stof. Na filtratie wordt een mineraal zuur toegevoegd aan het filtraat dat is verkregen en de beoogde met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbinding die daarbij wordt vrijgemaakt wordt gewonnen.

De verkregen, nieuwe, met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiol heeft de eigenschap van een chelaatmiddel ter vorming van nieuwe metaalcomplexen van met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiol.

De metaalcomplexen met algemene formule 1 worden verkregen door de verbindingen met algemene formule 2 in reactie te brengen met zouten van nikkel, palladium of platina in een polair oplosmiddel en vervolgens het reactieproduct in reactie te brengen met tetraalkylammoniumzouten.

Volgens een bij voorkeur toegepaste uitvoeringsvorm wordt 1 mol van de verbinding met algemene formule 2 opgelost of gedispergeerd in een hiertoe geschikt polair oplosmiddel, 0,5 atomequivalent (als metaal) van een metaalzout dat een nikkellion, palladiumion of platinaion kan geven zoals nikkelchloride, palladiumchloride of kaliumchlorplatinaat wordt aan het reactiemengsel toegevoegd onder roeren bij kamertemperatuur, en het roeren wordt voortgezet ter vorming van een metaalcomplex van met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiol. Daarna wordt 0,5 tot 1,0 mol quaternair ammoniumhalide zoals tetra-n-butylammoniumbromide, tetra-n-propylammoniumbromide, trioctylmethylammoniumbromide, tetra-n-butylammoniumchloride, tetra-n-propylammoniumbromide of trioctylammoniumchloride of 0,5 tot 1,0 mol quaternair ammoniumhydroxide, verkregen door reactie van een quaternair ammoniumhalide met een alkalische stof zoals natriumhydroxide, in equimolaire hoeveelheden aan het reactiemengsel toegevoegd en wordt het roeren voortgezet. Zodoende wordt het beoogde metaalcomplex van een met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbinding verkregen.

Als polair oplosmiddel kan bijvoorbeeld tetrahydrofuran, methanol, ethanol of isopropanol worden toegepast.

De metaalcomplexen van de met halogeen gesubstitueerde o-benzeendithiolverbindingen volgens de uitvinding hebben een voortreffelijke absorptiecapaciteit in het nabije-infrarood gebied, zijn stabiel tegen warmte en weersomstandigheden, en zijn equivalent met de bekende metaalcomplexen van tetrachloorbenzeendithiolverbindingen. Verder zijn ze in hoge mate compatibel met kunststoffen, hetgeen niet kon worden verwacht van metaalcomplexen van tetrachloorbenzeendithiolverbindingen. Daarom kunnen de metaalcomplexen volgens de uitvinding in een hoge concentratie worden verwerkt in kunststoffen als absorptiemiddelen voor golflengten nabij het infrarode gebied en ze worden niet uitgekristalliseerd uit de kunststoffen bij het gebruik hiervan, welke eigenschap gedurende langere tijd kan worden gehandhaafd.

Daarom zal door het door de metaalcomplexen volgens de uitvinding te verwerken in polymeren voor verschillende doeleinden mogelijk zijn om de absorptie in het nabije-infraroodgebied per dikte-eenheid van het polymeer te verhogen, terwijl de absorptie beperkt is wanneer conventionele metaalcomplexen van tetrachloorbenzeendithiolverbindingen worden toegepast. Zodoende zal het gebruik van polymeren kunnen worden verruimd. Zij kunnen niet alleen worden gebruikt voor het vervaardigen van voorwerpen met een relatief grote dikte zoals optische filters voor lichtdiodes en foeliemateriaal dat in de landbouw wordt toegepast voor het selectief absorberen van zonlicht, maar ook voor de productie van dunne films met een hoge absorptie zoals degene die worden toegepast voor de coating voor zonnebrillen en voor het registreren van laserwarmte.

Volgens de uitvinding wordt dan ook een kunststofsamenstelling verkregen die een absorberende werking heeft in het nabije-infraroodgebied, welke samenstelling metaalcomplexen bevat met algemene formule 1, vermeld op het formuleblad als absorptiemiddel voor het nabije-infraroodgebied.

Als uitgangsstoffen voor de kunststofsamenstellingen kunnen diverse soorten kunststoffen worden toegepast met een hoge doorschijnendheid en uitstekende mechanische eigenschappen. Deze kunststoffen

bevatten bijvoorbeeld polyesters, zoals polyetheentereftalaat, cellulose-esters zoals nitrocellulose en celluloseetriacetaat, polyolefinen zoals polyetheen en polypropreen, polyacrylzure harsen zoals polymethylacrylaat en polymethylmethacrylaat, polyvinylverbindingen zoals polyvinylchloride, polyvinylideenchloride, vinylchloride/vinylacetaatcopolymeer en polystyreen en polycarbonaten. De kunststoffen worden gekozen zodat wordt voldaan aan de doelstelling waartoe de absorberende capaciteit in het nabije-infraroodgebied is vereist.

De hoeveelheid metaalcomplexen die volgens de uitvinding wordt toegepast en in de kunststoffen wordt verwerkt varieert in afhankelijkheid van de soort kunststof en de dikte, de gewenste absorptie en het toegepaste metaalcomplex, hoewel in het algemeen de hoeveelheid gelegen is tussen 0,1 en 99 gew.%.

Als werkwijzen voor het verkrijgen van gevormde producten uit de kunststofsamenstellingen met een absorberende werking in het nabije-infraroodgebied volgens de uitvinding kunnen bijvoorbeeld worden genoemd een werkwijze waarbij het metaalcomplex wordt verwerkt in de kunststof tijdens de vormgeving of meer in het bijzonder wordt het metaalcomplex gemengd met het kunststofpoeder of de korrels hiervan en het mengsel wordt gesmolten en onderworpen aan een samenpersing of extrusie ter verkrijging van een gevormd product uit de kunststof met de gewenste afmetingen, en een werkwijze waarbij een polymeer-oplossing of dispersie die het metaalcomplex bevat wordt aangebracht op het oppervlak van een substraat waaraan een absorberend vermogen in het nabije-infraroodgebied moet worden gegeven zodat een in het nabije-infraroodgebied absorberende laag wordt gevormd. Bij deze werkwijzen kan indien noodzakelijk ook een absorberend middel, weekmaker, anti-oxidatiemiddel en absorptiemiddel voor UV-stralen worden toegepast.

Zodoende is het mogelijk geworden de metaalcomplexen in de kunststofsamenstelling volgens de uitvinding te verwerken in een hoge concentratie als absorptiemiddel in het nabije infraroodgebied in een kunststof. Deze kunststofsamenstellingen kunnen worden toegepast voor het vervaardigen van films of foelies zoals in de landbouw worden toegepast voor de selectieve absorptie van zonlicht, in glazen van zonnebrillen en lasbrillen, om de felle schijn van het licht weg te houden en om vermoeidheid van de ogen te voorkomen, in ramen voor vliegtuigen en TV-filters, optische filters voor de compensatie van de afhankelijkheid van de golflengte van de gevoeligheid van optische transducerelementen zoals fotodioden en lichtafgevend dioden en de registrerende media van een halfgeleider laserstraal met oscillerende golflengten in een nabij-infraroodgebied.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende bereidingen, voorbeelden en testen, waerbij de delen uitgedrukt zijn als gewichtsdelende, tenzij het tegendeel is vermeld.

Bereiding 1

Aan 150 delen N,N-dimethylformamide werden 50 delen pentachloorbenzeen, 38 delen 70% natriumhydrosulfide, 4 delen zwavel en 6 delen ijzerpoeder toegevoegd. Het mengsel werd verwarmd tot 135 °C gedurende 10 uren, terwijl stikstof als gas hieraan langzaam werd toegevoerd om de reactie uit te voeren. Het reactiemengsel werd afgekoeld en daarna werden 500 delen water toegevoegd, het mengsel afgefilterd ter verkrijging van een zwarte filterkoek. De totale hoeveelheid van de filterkoek werd aan de lucht gedroogd en vervolgens toegevoegd aan 250 delen methanol samen met een oplossing van 20 delen zinkoxide en 50 delen natriumhydroxide in 250 delen water. Het volledige mengsel werd verwarmd tot koken onder terugvloeiende methanol gedurende 1 uur. Na afkoelen werd het mengsel afgefilterd en het filtraat werd uitgegoten in een mengsel van 500 delen water en 250 delen 98% zwavelzuur om een lichtgeel poeder neer te slaan. Na de filtratie, gevolgd door drogen aan de lucht, werden 39 delen lichtgele kristallen (smeltpunt 95–110 °C) verkregen. De kristallen werden herkristalliseerd uit chloroform te verkrijging van 37 delen 1,2,4-trichloorbenzeen-5,6-dithiol in de vorm van lichtgele naaldvormige kristallen, die werden verkregen met een opbrengst van 75 mol%. Het smeltpunt bedroeg 115–116 °C. De gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_6H_3Cl_3S_2$ waren:

	C (%)	H (%)	Cl (%)	S (%)
50 berekend	29,34	1,23	43,31	26,11
gevonden	29,28	1,28	43,17	26,31

De gegevens uit het NMR-spectrum (δ $CDCl_3$) zijn: 4,65(2H,d) en 7,34(1H,S).

55 Bereiding 2

Aan 210 delen N,N-diethylformamide werden toegevoegd 43 delen 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen, 35 delen 70% natriumhydrosulfide, 3 delen zwavel en 15 delen ijzer (II) chloridetetrahydraat. Het mengsel werd

verwarmd tot 140 °C gedurende 10 uren onder toevoer van stikstof, die langzaam in het mengsel werd geleid om de reactie uit te voeren. Het reactiemengsel werd afgekoeld. Nadat 500 delen water waren toegevoegd werd het mengsel afgefilterd ter verkrijging van een zwarte filterkoek. De filterkoek werd aan de lucht gedroogd en vervolgens werden 250 delen methanol toegevoegd samen met een oplossing van 20 delen zinkoxide en 50 delen natriumhydroxide in 250 delen water. Het volledige mengsel werd verwarmd tot een terugvloei temperatuur van methanol gedurende 1 uur. Na afkoelen werd het mengsel gefiltreerd en het filtraat uitgescheiden in een mengsel van 500 delen water en 250 delen 98% zwavelzuur om een lichtgeel poeder neer te slaan. Na de filtratie, gevolgd door drogen aan de lucht, werden 32 delen lichtgele kristallen verkregen met een smelttraject van 47–57 °C. De kristallen werden herkristalliseerd uit chloroform ter verkrijging van 28 delen 1,4-dichloorbenzeen-5,6-dithiol in de vorm van lichtgele naaldvormige kristallen, die werden verkregen met een opbrengst van 67 mol%. Het smeltpunt was 57–58 °C. De gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_6H_4Cl_2S_2$ waren:

	C (%)	H (%)	Cl (%)	S (%)
15 berekend	34,13	1,91	33,59	30,37
gevonden	33,78	1,95	33,33	30,51

De gegevens uit de NMR-analyse (δ -CDCl₃) waren: 4,58(2H,S) en 7,62(1H,S).

20 Bereiding 3

Aan een glazen vat werden 100 delen methanol, 18,2 delen 1,2,3-trichloorbenzeen, 510 delen 35% kaliumhydrosulfide, 2 delen zwavel en 8,5 delen ijzer (II) fosfaat-octahydraat toegevoegd. Het glazen vat werd in een roestvrij stalen autoclaaf geplaatst en de reactie werd uitgevoerd gedurende 12 uren bij een temperatuur van 135 °C. Na afkoelen werd het glazen vat uit de autoclaaf genomen en de reactievloeistof werd toegevoegd aan 300 delen water. Een zwarte vaste stof die zodoende was gevormd, werd afgefilterd en aan de lucht gedroogd. De totale hoeveelheid vaste stof werd toegevoegd aan 125 delen methanol samen met een oplossing van 10 delen zinkoxide en 25 delen natriumhydroxide in 125 delen water. Het volledige mengsel werd verwarmd tot een terugvloei temperatuur van methanol gedurende 1 uur. Na afkoelen werd het mengsel afgefilterd en het filtraat uitgescheiden in een mengsel van 250 delen water en 125 delen 98% zwavelzuur ter vorming van een olieachtige laag. Het olieachtige product werd geëxtraheerd met 300 delen benzeen en vervolgens ingedampt ter verkrijging van een kleurloze, halfvaste stof. De halfvaste stof werd gedestilleerd onder verlaagde druk en een fractie werd verzameld bij een temperatuur van 108–110 °C bij een druk van 1 mm kwik, zodat 8,5 delen 1-chloorbenzeen-5,6-dithiol werden verkregen in de vorm van een kleurloze halfvaste stof, met een opbrengst van 48 mol%. De gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_6H_5ClS_2$ waren:

	C (%)	H (%)	Cl (%)	S (%)
berekend	40,79	2,85	20,07	36,30
40 gevonden	40,37	2,91	20,23	36,75

De gegevens uit de NMR-analyse (δ -CDCl₃) waren: 4,70(2H,d) en 7,62–6,98(3H,m).

Bereiding 4

De reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als vermeld in bereiding 1, behalve dat 150 delen N,N-dimethylformamide werden vervangen door 250 delen hiervan en 50 delen pentachloorbenzeen werden vervangen door 95 delen pentabroombenzeen. Na afkoelen, gevolgd door toevoeging van 500 delen water en het uitvoeren van een filtratie werd een donkerbruine vaste stof verkregen.

Na dezelfde behandeling als vermeld in bereiding 1 werden 33 delen 1,2,4-tribroombenzeen-5,6-dithiol verkregen in de vorm van gele, naaldvormige kristallen met een opbrengst van 43 mol%. Het smelttraject was 125–127 °C. De gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_6H_3Br_3S_2$ waren:

	C (%)	H (%)	Cl (%)	S (%)
berekend	24,10	1,01	53,45	21,44
55 gevonden	23,98	1,13	52,11	21,82

De gegevens uit de NMR-analyse (δ -CDCl₃) waren: 4,72(2H,d) en 7,20(1H,S).

Vergelijkende bereiding 1

De reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als vermeld in bereiding 1, behalve dat de toevoeging van 4 delen zwavel achterwege bleef. Na afkoelen, gevolgd door 500 delen water en filtratie werd een donkere, zwarte stof verkregen die een wit kristal bevatte. Na dezelfde nabehandeling als vermeld in bereiding 1 werden 42 delen 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen-6-thiol verkregen in de vorm van kleurloze naaldachtige kristallen met een opbrengst van 84 mol%. Het smelttraject was 109–111 °C. De gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_6H_2Cl_4S$ waren:

	C (%)	H (%)	Cl (%)	S (%)
10 berekend	29,34	0,70	57,21	12,88
gevonden	29,25	0,79	56,82	12,96

Bereiding 5 (van een verwant metaalcomplex – ter vergelijking)

In 500 delen tetrahydrofuran werden 9,0 delen 1,2,4-trichloorbenzeen-5,6-dithiol opgelost. Een oplossing van 4,2 delen nikkelchloride-hexahydraat in 50 delen ethanol werden toegevoegd aan de eerder genoemde oplossing waarbij de kleur hiervan werd veranderd door donkergroen. Vervolgens werden 6,0 delen tetra-n-butylammoniumbromide toegevoegd en het mengsel werd geroerd gedurende 2 uren. De reactievloeistof werd gedestilleerd onder verlaagde druk om het mengsel in te dampen tot ongeveer 1/3 van het oorspronkelijke volume. Het product werd herkristalliseerd uit een mengsel van dichloormethaan en methanol in een gewichtsverhouding van 1:3 ter verkrijging van 11,5 delen bis(1,2,4-trichloor-5,6-dithiofenolaat)nikkel-tetra-n-butylammonium (opbrengst: 80 mol%). Het smelttraject bedroeg 138–140 °C. De gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_{28}H_{28}NCl_6S_4Ni$ waren:

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	S (%)
25 berekend	42,66	4,86	1,78	26,99	16,27
gevonden	42,59	4,92	1,72	27,52	16,77

Voorbeeld I

Dezelfde werkwijze, als vermeld in bereiding 5, werd herhaald, behalve dat 4,2 delen nikkelchloridehexahydraat werden vervangen door 7,3 delen kaliumchlorplatina, ter verkrijging van 13 delen bis(1,2,4-trichloor-5,6-dithiofenolaat)platina-tetra-n-butylammonium (opbrengst = 80 mol%). Het smeltpunt bedroeg 146–147 °C en de gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_{28}H_{38}NCl_6S_4Pt$ waren:

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	S (%)
35 berekend	36,37	4,14	1,51	23,01	13,87
gevonden	36,40	4,18	1,49	22,98	13,96

Voorbeeld II

De werkwijze, als vermeld in bereiding 5, werd herhaald, behalve dat 9,0 delen 1,2,4-trichloorbenzeen-5,6-dithiol werden vervangen door 13,3 delen 1,2,4-tribroombenzeen-5,6-dithiol ter verkrijging van 14 delen bis(1,2,4-tribroom-5,6-dithiofenolaat)nikkel-tetra-n-butylammonium met een opbrengst van 73 mol%. Het smelttraject was 193–196 °C. De gegevens uit de elementairanalyse voor de verbinding met formule $C_{28}G_{38}NBr_6S_4Ni$ waren:

	C (%)	H (%)	N (%)	Br (%)	S (%)
45 berekend	31,88	3,63	1,33	45,44	12,16
gevonden	31,75	3,69	1,29	44,38	12,22

Test 1

Aan een oplosmiddelmengsel van 45 delen aceton en 45 delen toluen werden 10 delen polymethylacrylaat toegevoegd. Van de metaalcomplexen van de met halogeen gesubstitueerde benzeendithiolverbindingen verkregen in een van de voorbeelden I en II en ter vergelijking het bekende bis(1,2,3,4-tetrachloor-5,6-dithiofenolaat)nikkel-tetra-n-butyl-ammonium werden in een hoeveelheid van 3 delen toegevoegd aan het genoemde mengsel ter verkrijging van een oplossing. De oplossing werd aangebracht op het oppervlak van een polyvinylchloridefilm met een dikte van 0,2 mm door middel van een kleine gravurecoater ter vorming van een deklaagfilm met een dikte na drogen van 7 µm. De film werd gedroogd met warme lucht bij

70 °C. De film werd gedurende 7 dagen bewaard bij een constante temperatuur van 60 °C en geobserveerd via een microscoop. Hierbij werd waargenomen dat in de film fijne naaldachtige kristallen tevoorschijn kwamen die bis(1,2,3,4-tetrachloor-5,6-dithiofenolaat)nikkel-tetra-n-butyl-ammonium bevatten, terwijl geen kristallen werden waargenomen bij de films die de met halogeen gesubstitueerde benzeendithiolverbindingen bevatten zoals verkregen in de voorbeelden I-II.

Test 2

Een oplossing van 3 delen metaalcomplex van met halogeen gesubstitueerde benzeendithiolverbinding verkregen in de voorbeelden I-II of ter vergelijking bekend is bis(1,2,3,4-tetrachloor-5,6-dithiofenolaat)-nikkel-tetra-n-butylammonium en 5 delen nitrocellulose in 50 delen methylethylketon werden aangebracht op een film van polyetheentereftalaat door middel van een spinorgaan en gedroogd onder bepaalde omstandigheden ter vorming van een deklaagfilm met een dikte van ongeveer 1 µm. De film werd gehouden in een bad met een constante temperatuur van 60 °C gedurende 7 dagen en de teststukken werden onderzocht met behulp van een optische microscoop. Geen kristallen werden waargenomen in de films die de metaalcomplexen bevatten van de met halogeen gesubstitueerde benzeendithiolverbindingen verkregen volgens de voorbeelden I-II, terwijl fijne naaldvormige kristallen werden waargenomen in de film die bis(1,2,3,4-tetrachloor-5,6-dithiofenolaat)nikkel-tetra-n-butylammonium bevatte.

Test 3

De werking voor het opnemen van infrarode stralen.

Een film die bis(1,2,4-trichloor-5,6-dithiofenolaat)nikkel-tetra-n-butylammonium (verder aangegeven als film a), werd aangebracht over de zijkant en de bovenkant van een houten frame met een afmeting van 90 cm lengte, 120 cm breedte en 90 cm hoogte. Een illuminometer (Toshiba No. 5 illuminometer), Gortzinski-heliograaf en integrerende illuminometer (PH-11, apparatuur van Toyo Rika Kogyo) werden hierin geplaatst. De illuminantie (lux), hoeveelheid zonlicht (cal) en hoeveelheid stralen (mW.min/cm²) in ultraviolet, zichtbaar infraroodgebied werden bepaald, en de resultaten hiervan zijn weergegeven als relatieve waarden (ten opzichte van waarden overeenkomend met 100) verkregen zonder het gebruik van de film (in de open lucht). De hierbij verkregen resultaten zijn vermeld in tabel B. De film a) vertoonde een werking door het verlagen van de hoeveelheid zonneschijn tot ongeveer 1/2, terwijl de hoeveelheid licht in het zichtbare gebied werd verminderd met slechts 22%. De gegevens met betrekking tot film a) zijn eveneens vermeld in tabel B.

TABEL B

	illuminantie	hoeveelheid zonlicht	hoeveelheid stralen		
			U.V.	zichtbaar	I.R.
openlucht	100	100	100	100	100
transparante film *1)	100	84	43	82	86
film a)	78	58	21	78	48

*1) Een ter vergelijking dienende film werd bereid op dezelfde wijze als vermeld in test 1, behalve dat geen metaalcomplex werd toegepast.

Test 4

Het oppervlak van een film bedekt met bis(1,4-dichloor-5,6-dithiofenolaat)nikkel-tetra-n-butylammonium (verder aangegeven als film b), werd lineair bestraald door gefocusseerde halfgeleider laserstralen (GaAlAs-laser, 830 nm, 5 mW). Het met de laserstralen bestraalde deel werd onderzocht met behulp van een elektronenmicroscoop. Het gebied dat was bestraald met de laserstralen was tamelijk helder. Bij de waarneming met behulp van een optische microscoop werd onderkend dat het bestraalde deel geel was gekleurd, terwijl het niet bestraalde deel groen was. Hierbij werd aangetoond dat de laserstraalregistratie mogelijk was met behulp van film b.

Test 5

Een mengsel van 0,15 deel bis(1-chloor-5,6-dithiofenolaat)-nikkel-tetra-n-butylammonium en 100 delen polymethylmethacrylaat werd onder samendrukken geperst bij een perstempertuur van 150 °C onder een persdruk van 280 kg/cm² ter vorming van teststukken met een dikte van 1,0 mm. De teststukken waren

groen gekleurd. De maximale transmissie in het zichtbare gebied van 350 tot 1100 nm was ten minste 70%. De transmissie beneden 400 nm of in het gebied van 800 tot 950 nm was minder dan 10%. Hieruit blijkt dat een optisch filter met spectrale eigenschappen is verkregen dicht nabij de gevoeligheid van het zichtbare licht.

5

Metingen

De smeltpunten en de absorptiekenmerken van bepaalde metaalcomplexen met algemene formule 1 zijn vermeld in tabel A.

10

TABEL A

Formule op formuleblad	Smeltpunt (°C)	Absorptiekenmerken	
		Maximale absorptie- golflengte ($\lambda_{\max}$)nm	Molaire extinctiecoëfficiënt (mol^{-1} , cm^{-1})
4	141 ~ 143	1140	11.500
5	146 ~ 147	890	22.500
6	193 ~ 196	900	10.500

20

Conclusies

1. Metaalcomplex van een met halogeen gesubstitueerde o-benzeenditolverbinding met een quaternaire ammoniumgroep, waarbij het metaal nikkel kan zijn, met het kenmerk, dat het complex voldoet aan formule 1, waarin A tetra-n-butyl-, tetra-n-propyl- of trioctylmethylammonium is, M Ni, Pt of Pd is, X Cl of Br voorstelt en Y en Z gelijk zijn aan X of H betekenen, met dien verstande, dat wanneer M Ni betekent, X, Y en Z geen Cl zijn.
2. Kunststofsamenstelling met absorberende werking in het nabije-infraroodgebied, met het kenmerk, dat de samenstelling een metaalcomplex volgens conclusie 1 bevat.

25

30

Hierbij 2 bladen tekening



