

	Verbindung	Gruppen
(1)	$\left[\{p-(CH_3)_2N-C_6H_4\}_n R^{1-3-n} PR^2 \right]^\oplus Hal^-$	$R^1 = C_6H_5$, bei $n = 1$ auch CH_3 $R^2 = Alkyl$, bei $n = 3$ auch $p-(CH_3)_2N-C_6H_4$ $Hal = Br, J$
(2)	$\{p-(CH_3)_2N-C_6H_4\}_n R^{1-3-n} PX$	$X = O, R^1 = C_6H_5$, bei $n = 1$ auch CH_3
(3)	$\{p-(CH_3)_2N-C_6H_4\}_n (C_6H_5)_{3-n} P$	$X = S, R^1 = C_6H_5$
(4)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2P$	
(5)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2P$	$A = (a): COOH$ (b): $COOCH_3$ (c): $CON(CH_3)_2$
(6)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2PX$	$X = O$ (d): $COCH_3$ (e): CN (f): CHO
(7)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2PS$	$X = S$ (g): NO_2

(7) zu gewinnen, bestimmten wir in den Verbindungen (1) bis (4) durch potentiometrische Titration in Chloroform/Eisessig (2:1) bei $20 \pm 1^\circ C$ mit 0,02 N $HClO_4$ in Eisessig die Halbneutralisationspotentiale (HNP)^[6] der Protonierung der Dimethylamino-Gruppen und daraus die Hammett-Konstanten σ' der phosphorhaltigen p-Substituenten (vgl. Tabelle). Zur Umrechnung von HNP in σ' diente Gl. (1), die aus den unter gleichen Bedingungen bestimmten Halbneutralisationspotentialen von Vergleichssubstanzen mit bekanntem σ' ^[10] durch Approximation nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate am Polynom 1. Grades gewonnen wurde.

$$\sigma' = 5,30 \cdot 10^{-3} HNP + 3,47 \quad (1)$$

Mehrere $(CH_3)_2N$ -Gruppen in einer Molekel wurden bei der Titration stets gemeinsam erfaßt (ein Potentialsprung; Äquiv.-Gew. = 1/n Mol.-Gew.). Die Titration der Phosphine (4) wurde nicht durch Protonierung des Phosphors^[7] gestört. Für drei P-Substituenten stehen Vergleichszahlen für σ' aus der alkalischen Spaltung der entsprechend substituierten Benzyl-trimethylsilane zur Verfügung^[8]; für zwei Substituenten, $(C_6H_5)_2OP$ - und $(CH_3)_2OP$ -, stimmen $\sigma' = + 0,845$ bzw. $\sigma' = + 0,725$ gut mit unseren Daten überein; der Wert für $(CH_3)_3P^\ominus$ weicht mit $\sigma' = + 1,14$ merklich ab, kommt jedoch angesichts der Unbeständigkeit von Phosphoniumsalzen im alkalischen Medium möglicherweise nicht mehr der intakten Trimethylphosphonium-Gruppe zu. Erwartungsgemäß^[1, 3, 5] ist der Phosphor in allen Fällen ziemlich starker Elektronenacceptor; die σ' -Werte hängen von der Elektronendichte am Phosphor ab: ($\sigma' NO_2 >$) $\sigma' Phosphonium > \sigma' Phosphinyl \geq \sigma' Thiophosphinyl$ ($> \sigma' COOCH_3$); bei (1) und (2), $n = 1$: $\sigma' R^1 = C_6H_5 > \sigma' R^1 = CH_3$ ^[3]; bei (2) und (3) (und (4), $n = 2, 3$): $\sigma' n = 1 > \sigma' n = 2 > \sigma' n = 3$. Die Phosphine (4), $n = 2, 3$, schließen sich den Phosphinoxiden (2), $n = 2, 3$, an und lassen dadurch (wie UV-spektroskopisch) keine 3p-Orbitalbeteiligung des

($\sigma(C_6H_5)_2OP^- = + 0,71$; $\sigma(C_6H_5)_2SP^- = + 0,70$; $\sigma(C_6H_5)_2P^- = + 0,31$)^[4, 5], jedoch sind die Zahlenwerte – für einen mesomeren Effekt typisch^[9] – bei den Dimethylanilinen größer. Eine ähnliche Abhängigkeit von der Natur des Reaktionszentrums Y ist für die Substituentenkonstanten einer $p-(C_2H_5O)_2OP$ -Gruppe in der Reihe $(C_2H_5O)_2OP-C_6H_4-Y-p, Y = NH_2, OH, COOH$, bekannt^[9].

Eingegangen am 4. November 1965 [Z 106]

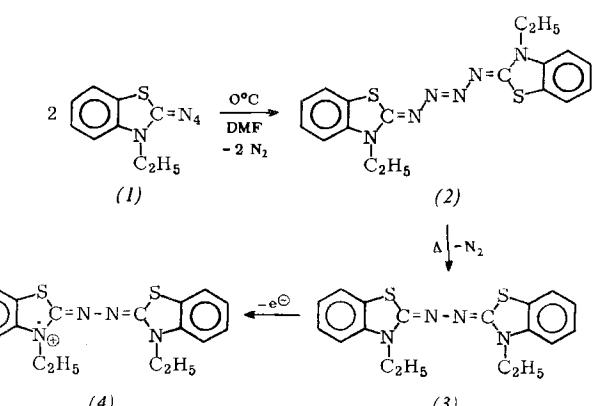
- [1] G. Schiemenz, Angew. Chem. 76, 756 (1964).
- [2] G. P. Schiemenz, Chem. Ber. 98, 65 (1965).
- [3] G. P. Schiemenz, IUPAC-Symposium Organo-Phosphorus Compounds, Heidelberg, 22. Mai 1964; Angew. Chem. 77, 593 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 603 (1965); Tetrahedron Letters 1964, 2729.
- [4] G. P. Schiemenz, Chem. Ber., im Druck.
- [5] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1093 (1965). – Kein elektronischer Effekt bei (5f) (NMR-spektroskopisch), ein geringer Donatoreffekt bei (5e) und (5g) (IR-spektroskopisch).
- [6] Relativ zu einer Glaselektrode unbekannten Potentials als willkürliche Bezugspunkt; zur Methode vgl. z. B. C. A. Streuli, Analytic. Chem. 32, 985 (1960). – Die Titrationen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium M. Beller, Göttingen, ausgeführt.
- [7] H. Goetz u. A. Sidhu, Liebigs Ann. Chem. 682, 71 (1965).
- [8] R. W. Bott, B. F. Dowden u. C. Eaborn, J. chem. Soc. (London) 1965, 4994.
- [9] L. D. Freedman u. H. H. Jaffé, J. Amer. chem. Soc. 77, 920 (1955).
- [10] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

„Thermolyse“ von 2-Tetrazo-3-äthylbenzthiazolin

Von Priv.-Doz. Dr. H. Balli

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Läßt man 2-Tetrazo-3-äthylbenzthiazolin (1)^[1] 1 Std. bei $0^\circ C$ in Dimethylformamid stehen, so bildet sich mit 35 % Ausbeute trans(N),trans,trans(N)-1,4-Bis-(3-äthylbenzthiazolinyliden)-tetrazen (2)^[*] als gelbe, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwerlösliche, nur im festen Zustand grün



Verbindung	HNP [mV] [6]	σ' [**]	Verbindung	HNP [mV] [6]	σ' [**]
ArBr [*]	-604	0,232	$Ar_2(C_6H_5)PO$	-505	0,80
Ar(C ₆ H ₅) ₂ P	-574	0,43	$Ar_2(C_6H_5)P$	-492	0,87
Ar ₃ PS	-547	0,57	$Ar(C_6H_5)_2PO$	-490	0,88
ArCONH ₂	-540	0,627	$[Ar(CH_3)_3P^\ominus] J^\oplus$	-474	0,95
Ar ₃ PO	-532	0,65	ArCHO	-465	1,126
Ar ₃ P	-528	0,68	ArCN	-458	1,000
Ar ₂ (C ₆ H ₅)PS	-526	0,69	$[Ar_3(C_6H_5)P^\ominus] Br^\oplus$	-458	1,05
ArCOOCH ₃	-520	0,636	$[Ar(C_6H_5)_2(CH_3)P^\ominus] J^\oplus$	-458	1,05
Ar(CH ₃) ₂ PO	-516	0,74	$[Ar_2(C_6H_5)(CH_3)P^\ominus] J^\oplus$	-434	1,17
ArCOCH ₃	-515	0,874	ArNO ₂	-403	1,270
Ar(C ₆ H ₅) ₂ PS	-512	0,76			

[*] Ar = $p-(CH_3)_2N-C_6H_4$.

[**] Bei phosphorfreien Substituenten σ' -Werte nach [10].

Phosphors erkennen, während (4), $n = 1$, mit einem kleineren auf den Phosphor ausgeübten Donatoreffekt sich durch ein kleineres σ' bereits den Phosphinen (5) anschließt^[5]. Die Abstufung der σ' -Werte gleicht in der Reihe mit $n = 1$ qualitativ der Abstufung der Hammett-Konstanten aus den Dissoziationskonstanten der Benzoësäuren (5a) bis (7a)

fluoreszierende und erst bei 297 °C unter Zersetzung schmelzende Verbindung.

Der Konstitutionsbeweis für (2) gründet auf der Elementaranalyse und der Röntgenstrukturanalyse^[2]. UV-Spektrum (in DMF, 275–500 mμ): $\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 52500$) [mit Schultern bei 380 und 415 mμ], 304 mμ (4500).

Der Bildung von (2) aus (1) entspricht formal die Azinbildung aus Diazoalkanen^[3]. Beim Schmelzpunkt zerfällt (2) in Stickstoff und Bis-(3-äthylbenzthiazolinylen)-hydrazin (3)^[4], das durch Bleitetracetat in Dimethylformamid zum Radikalion (4)^[4] oxidiert werden kann.

Eingegangen am 27. Oktober 1965 [Z 104]

[1] H. Balli, Angew. Chem. 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 803 (1964).

[*] trans(N): trans-ständig zum Ringstickstoff.

[2] R. Allmann, Angew. Chem. 78, 147 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Heft 1 (1966).

[3] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 608 (1919).

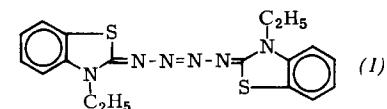
[4] S. Hüning, H. Balli, H. Conrad u. A. Schott, Liebigs Ann. Chem. 676, 36 (1964).

Kristallstruktur des 1,4-Bis-(N-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-yliden)-tetrazens

Von Dr. R. Allmann

Mineralogisches Institut der Universität Marburg

Die röntgenographische Strukturaufklärung des von H. Balli^[1] beschriebenen 1,4-Bis-(N-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-yliden)-tetrazens (1) ergab, daß die Tetrazenkette in der



trans(N)-trans-trans(N)-Form vorliegt (s. Abb.). Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe P 1 mit einem Molekül pro Elementarzelle. Daraus folgt, daß im Kristall die Moleküle ein Symmetriezentrum besitzen. Bis auf die endständigen Methylgruppen ist das Molekül praktisch eben, d. h. auch der Ringstickstoff hat planare Umgebung. Er befindet sich also im sp^2 -Zustand. Die C–N-Einfachbindungen im Ring sind stark verkürzt. Gleichfalls verkürzt sind die N–N-Bindungen, während die C=N- und N=N-Doppelbindungen in der Tetrazenkette leicht aufgeweitet sind. Die Ebene der N-Äthylgruppe steht nahezu senkrecht (82°) auf der Molekülebene.

Die Gitterkonstanten betragen $a_0 = 7,307 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,145 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,252 \text{ \AA}$, $\alpha = 94,95^\circ$, $\beta = 111,06^\circ$, $\gamma = 84,89^\circ$; die gemessene Dichte beträgt 1,40, die berechnete 1,41 g·cm⁻³. 1888 Röntgenintensitäten wurden aus Weissenbergaufnah-

men geschätzt. In der daraus berechneten Pattersonsynthese traten im wesentlichen nur die S–S-, S–N- und S–C-Abstandsmaxima auf, so daß die Koordinaten der S-, N- und C-Atome sofort ermittelt werden konnten. Eine anschließende Fouriersynthese zeigte auch die schwachen Elektronenmaxima aller H-Atome (in der Abbildung nicht eingezeichnet). Nach 5 Verfeinerungszyklen mit 22 Atomen und isotropen individuellen Temperaturfaktoren fiel der R-Faktor von 32 % auf 12 %. Die Standardabweichungen der in der Abbildung angegebenen Abstände und Winkel sind kleiner als 0,01 Å bzw. 1°.

Eingegangen am 19. November 1965 [Z 108]

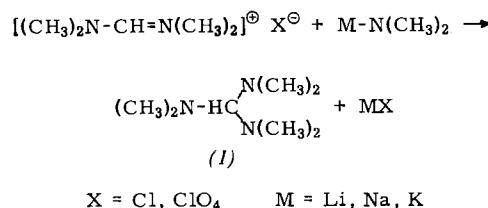
[1] H. Balli, Angew. Chem. 78, 146 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Heft 1 (1966).

Synthese und Reaktionen von Trisdimethylaminomethan

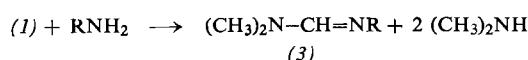
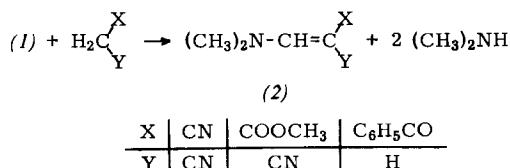
Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. Th. Brendle

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

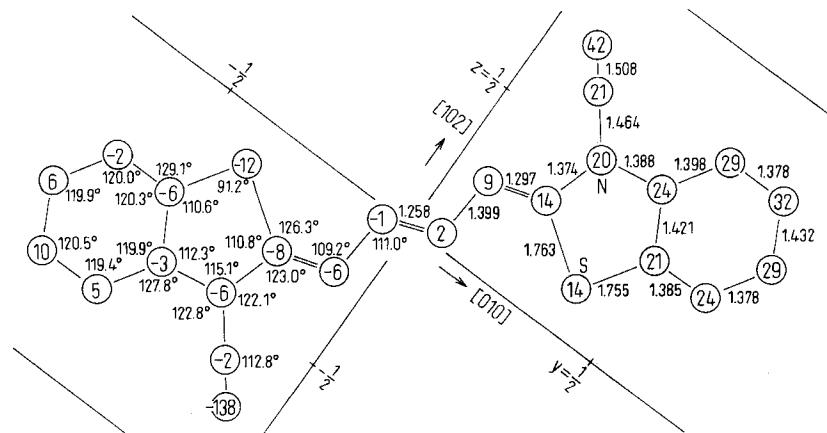
Es ist uns gelungen, als ersten Vertreter der Trisdialkylaminomethane das Trisdimethylaminomethan (1) durch Umsetzung von Tetramethylformamidinium-Salzen^[1] mit Alkalimetalldimethylamiden in guter Ausbeute darzustellen.



(1) reagiert glatt mit CH-aciden Verbindungen zu Dimethylaminomethylen-Verbindungen (2)^[2] und mit NH₂-Verbindungen zu Amidinen (3)^[3].



$\text{R} = p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4, \text{NH}_2\text{CO}, p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2$



Projektion eines Tetrazen-Moleküls auf die Ebene (201). Im rechten Halbmolekül Abstände in Å und x-Koordinaten in a/100. Im linken Halbmolekül Winkel und Abweichungen aus der besten Ebene 7,02 x–1,62 y–1,84 z = 0 in 1/100 Å.