

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): λ_{max} = 396 mμ (ε = 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-äthylbenzthiazolinyli)-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).

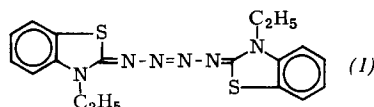
[4] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad u. A. Schott, Liebigs Ann. Chem. 676, 36 (1964).

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

Von Dr. R. Allmann

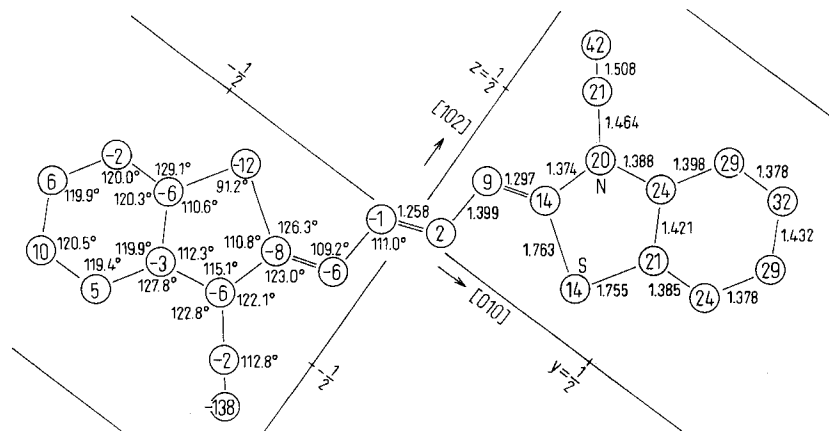
Mineralogisches Institut der Universität Marburg

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 $\bar{1}$ 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 sp²-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 a₀ = 7,307 Å, b₀ = 9,145 Å, c₀ = 7,252 Å, α = 94,95°, β = 111,06°, γ = 84,89°; die gemessene Dichte beträgt 1,40, die berechnete 1,41 g·cm⁻³. 1888 Röntgenintensitäten wurden aus Weissenbergaufnah-



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.

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]

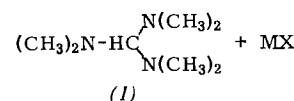
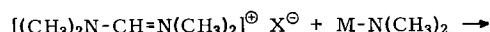
[1] H. Balli, Angew. Chem. 78, 146 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Heft 1 (1966).

Synthese und Reaktionen von Trisdimethylaminomethan

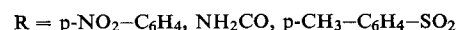
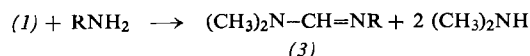
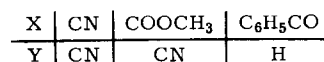
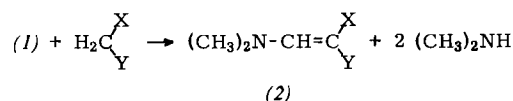
Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. Th. Brendle

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 Alkalimetall-dimethylamiden in guter Ausbeute darzustellen.



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



Synthesebeispiele:

Trisdimethylaminomethan: Zu einer Aufschlammung von Lithiumdimethylamid, dargestellt aus 15,2 g Lithium, 137 g n-Butylbromid und 180 g Dimethylamin nach [4,5], in 600 ml wasserfreiem Äther gibt man bei -20°C 68 g Tetramethylformamidinium-chlorid. Anschließend leitet man durch die Apparatur Stickstoff und rührt 15 Std. bei Raumtemperatur. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) das Trisdimethylaminomethan abdestilliert. Rohausbeute: 51,0 g, $K_p = 40-43^{\circ}\text{C}/12$ Torr. Nach Destillation über eine Einstichkolonne: Reinausbeute 46,0 g (63 %), $K_p = 42-43^{\circ}\text{C}/12$ Torr.

α -Cyan- β -dimethylaminoacrylsäure-methylester: Zu 2,48 g Cyanessigsäuremethylester in 50 ml wasserfreiem Äther läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsschluß 3,63 g Trisdimethylaminomethan in 50 ml wasserfreiem Äther zutropfen, erhitzt 15 min unter Rückfluß und saugt ab. Rohausbeute: 3,8 g, $F_p = 97-100^{\circ}\text{C}$, nach Umkristallisieren aus 30 ml Aceton/Petroläther (1:1) Reinausbeute: 3,2 g (83 %), $F_p = 101-102^{\circ}\text{C}$.

N,N-Dimethyl-N'-p-nitrophenylformamidin: Aus 3,45 g p-Nitroanilin in 50 ml wasserfreiem Äther und 3,63 g Trisdimethylaminomethan in 50 ml wasserfreiem Äther wie vorstehend beschrieben. Nach dem Erhitzen wird jedoch der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert, und die gelbgrünen Kristalle (4,8 g, $F_p = 70-78^{\circ}\text{C}$) werden aus 40 ml wasserfreiem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 4,2 g (87 %), $F_p = 82-83^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 95]

[1] Z. Arnold, Coll. czechoslov. chem. Commun. 24, 760 (1959).

[2] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[3] H. Brederick, F. Effenberger u. A. Hofmann, Chem. Ber. 97, 61 (1964).

[4] C. Weygand u. G. Hilgetag: Organisch-chemische Experimentierkunst. Barth-Verlag, Leipzig 1964, S. 745.

[5] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1958, Bd. 2/3, S. 184.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kohlenstoff

Die 7. Carbon Conference, die vom 21. bis 25. Juni 1965 im Case Institute of Technology in Cleveland, Ohio, vom American Carbon Committee veranstaltet wurde, befaßte sich mit der Chemie, der Physik und der Technologie des elementaren Kohlenstoffs. Es gab 200 Vorträge, von den ca. 350 Teilnehmern war etwa ein Fünftel aus dem Ausland gekommen.

Genaue Bestimmungen der Parameter der Energiebänder des Graphits wurden von G. F. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und J. G. Mavroides (Lexington, Mass., USA) durch Messung der Magnetoreflexion und des deHaas-vanAlphen-Effekts durchgeführt [*]. Die Autoren wiesen auf die bedeutende Rolle von Spin-Bahn-Wechselwirkungen in der Nähe des Fermi-Niveaus hin, durch die eine Lücke von 0,01 eV zwischen den Bändern bewirkt wird.

S. Sato, T. Oku und T. Honda (Tokio) stellten aus polykristallinem Graphit und glasigem Kohlenstoff, einer besonders gasdichten und ungeordneten mikrokristallinen Form, die auch bei 3000°C nicht graphitisiert, Thermoelemente für sehr hohe Temperaturen ($> 2000^{\circ}\text{C}$) her.

G. Montet (Argonne, Ill., USA) bestrahlte Graphit-Einkristalle mit schnellen Elektronen und stellte die Zahl der erzeugten Fehlstellen mit Hilfe einer Ätztechnik fest. Eine Elektronenstrahl-Energie von mindestens 150 keV ist nötig, um Kohlenstoffatome aus dem Netzwerk der Schichten herauszuschlagen. Die dabei auf die C-Atome übertragene Verlagerungsenergie [**] wurde zu ca. 30 eV ermittelt. C. A. Coulson (Oxford, Großbritannien) stellte fest, daß in der Nähe eines C-Atoms auf Zwischenschichtplätzen die C-Atome einer Schicht maximal um ca. 0,6 Å verschoben sein können. Die Energie pro Zwischenschichtatom wurde zu 2,32 eV berechnet, die Wanderungsenergie beträgt 0,12 eV. Massenspektrometrische Messungen von P. D. Zavitsanos (Philadelphia, Penn., USA) ergaben, daß Kohlenstoff-Dampf im Gleichgewicht mit polykristallinem Graphit C_3 - und C_1 -Moleküle neben relativ wenigen C_2 -Molekülen enthält. Pyrolytisch niedergeschlagener Graphit verdampft vorwiegend

in Richtung der Kohlenstoff-Schichten und liefert relativ viel C_2 und C_1 neben wenig C_3 . Beim raschen Erhitzen mit Laserstrahlen (keine Gleichgewichtseinstellung) enthält der Dampf kein C_3 . Die Verdampfungskoeffizienten [***] betragen für C_1 0,23, für C_2 0,34 bis 0,46 und für C_3 0,023 bis 0,046. Der Aktivitätskoeffizient für im Graphitgitter gelöstes Bor wurde zu ca. 0,3 bestimmt.

Die Elektronenspinresonanz-Spektren von Verkohlungsprodukten, die über 500°C erhitzt wurden, werden durch Sauerstoff beeinflusst. S. Mrozowski (Buffalo, N.Y., USA) fand, daß die Resonanzlinie durch O_2 nicht verbreitert wird, wenn die Verkohlungsprodukte mit Alkalimetallen (Li bis Cs) verdampft wurden.

F. A. Heckman und J. S. Clarke (Cambridge, Mass., USA) und W. Fritz (Karlsruhe) wiesen auf die Wichtigkeit hin, bei der Bestimmung der Kristallitdimensionen die durch die geringe Absorption des Kohlenstoffs bewirkte Verbreiterung der Röntgenreflexe in den Zählrohr-Goniometerkurven zu berücksichtigen. — Aus der Verbreiterung der Röntgenreflexe mit steigenden Indices bestimmten C. Schiller, J. Mering und M. Oberlin (Paris, Frankreich) die Variationsbreite δ der Gitterdimensionen bei Koksen und Graphiten. Nur bei graphitierbaren Kohlenstoffen besteht eine eindeutige Funktion zwischen den Werten für δ in a- und in c-Richtung. Mit der Abnahme von δ_c nimmt die diamagnetische Suszeptibilität zu, bis der Grenzwert bei sehr kleinem δ_c erreicht wird. In vollständig kristallisiertem Graphit ist $\delta_c = 0$.

Während der Graphitierung durchläuft das gemittelte Quadrat $\overline{\delta_c^2}$ zuerst ein Minimum, dann ein Maximum und wird schließlich null. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ändert sich entgegengesetzt zu $\overline{\delta_c^2}$.

Die Graphitierung von Koksen, pyrolytischem Kohlenstoff und Acetylen-Ruß verläuft nach A. Pacault und A. Marchand (Bordeaux, Frankreich) in mehreren, einander überlagernden Schritten. Bei Acetylen-Ruß vollzieht sich die Graphitierung so langsam, daß sich die Kinetik der einzelnen Schritte verfolgen läßt; gemessen wurden Paramagnetismus,

[*] Eine Beschreibung des Bändermodells und seiner Parameter für den Graphit findet sich bei J. W. McClure, Physic. Rev. 108, 612 (1957).

[**] Die Verlagerungsenergie, in der Größenordnung 25 eV, ist die Energie, die mindestens übertragen werden muß, damit ein stoßendes Teilchen ein Gitteratom von seinem Platz entfernen kann.

[***] Der Verdampfungskoeffizient α von Festkörpern bedeutet bei dynamischen Dampfdruckmessungen ein Maß für die relative Verdampfungsgeschwindigkeit oder den Oberflächenanteil, der an der Verdampfung teilhaben kann. Vgl. z. B. H. Cordes u. H. Cammenga, Z. physik. Chem. N.F. 45, 186 (1965).