

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).

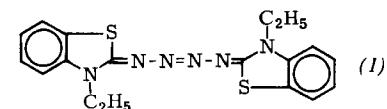
[4] S. Hüning, H. Balli, H. Conrad u. A. Schott, Liebigs Ann. Chem. 676, 36 (1964).

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]

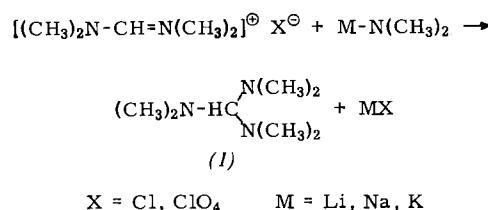
[1] H. Balli, Angew. Chem. 78, 146 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Heft 1 (1966).

Synthese und Reaktionen von Trisdimethylaminomethan

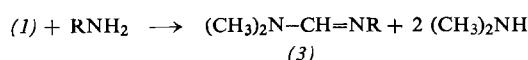
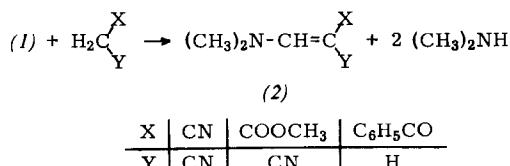
Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. Th. Brendle

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

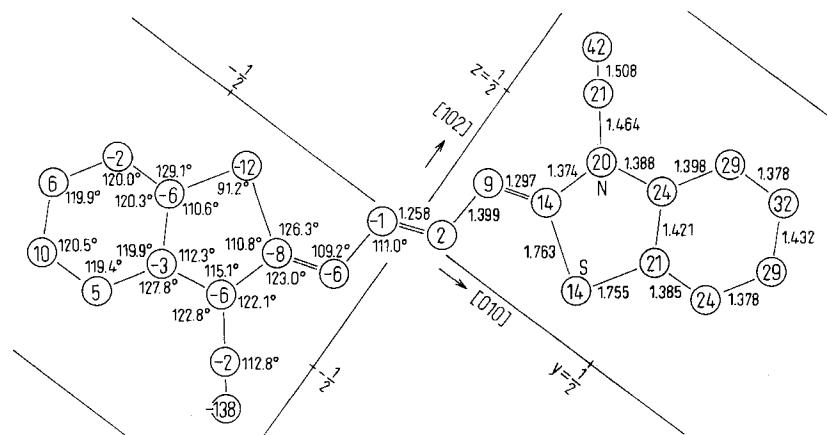
Es ist uns gelungen, als ersten Vertreter der Trisdialkylaminomethane das Trisdimethylaminomethan (1) durch Umsetzung von Tetramethylformamidinium-Salzen^[1] mit Alkalimetalldimethylamiden in guter Ausbeute darzustellen.



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



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



Synthesebeispiele:

Trisdimethylaminomethan: Zu einer Aufschämmung 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 Tetramethyl-formamidinium-chlorid. Anschließend leitet man durch die Apparatur Stickstoff und röhrt 15 Std. bei Raumtemperatur. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) das Trisdimethylaminomethan abdestilliert. Rohausbeute: 51,0 g, $\text{Kp} = 40\text{--}43^{\circ}\text{C}/12$ Torr. Nach Destillation über eine Einstichkolonne: Reinausbeute 46,0 g (63 %), $\text{Kp} = 42\text{--}43^{\circ}\text{C}/12$ Torr.

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

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, $\text{Fp} = 70\text{--}78^{\circ}\text{C}$) werden aus 40 ml wasserfreiem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 4,2 g (87 %), $\text{Fp} = 82\text{--}83^{\circ}\text{C}$.

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. Bredereck, 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 [1]. 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 graphitiert, 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 C₃- und C₁-Moleküle neben relativ wenigen C₂-Molekülen enthält. Pyrolytisch niedergeschlagener Graphit verdampft vorwiegend

[*] 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.

in Richtung der Kohlenstoff-Schichten und liefert relativ viel C₂ und C₁ neben wenig C₃. Beim raschen Erhitzen mit Laserstrahlen (keine Gleichgewichtseinstellung) enthält der Dampf kein C₃. Die Verdampfungskoeffizienten [***] betragen für C₁ 0,23, für C₂ 0,34 bis 0,46 und für C₃ 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 O₂ nicht verbreitert wird, wenn die Verkohlungsprodukte mit Alkalimetallen (Li bis Cs) bedampft wurden.

F. A. Heckman und J. S. Clarke (Cambridge, Mass., USA) und W. Fritz (Karlsruhe) wiesen auf die Wichtigkeit hin, bei der Bestimmung der Kristalldimensionen 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,

[***] 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).