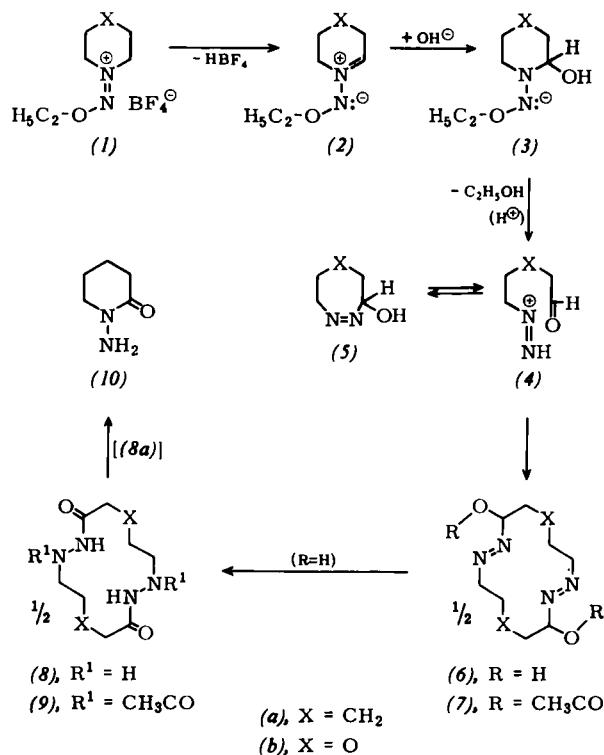


(8a) unter erneutem Ringschluß zum Piperidinderivat (10), das mit authentischem Material übereinstimmt^[3].

Die Umwandlungen (1) → (6) → (8) gelingen gleichermaßen mit dem Morpholinderivat (1b) ($F_p = 97\text{--}98^\circ\text{C}$): 1,8-Dioxa-4,5,11,12-tetraaza-4,11-cyclotetradecadien-3,10-diol (6b); $F_p = 150^\circ\text{C}$ (Zers.), (7b): $F_p = 218^\circ\text{C}$ (Zers.), (8b): $F_p = 227^\circ\text{C}$. Die leichter löslichen Umwandlungsprodukte haben die erwarteten Eigenschaften. Die gezeigte Folge (1) → (6) → (8) skizziert den zur Zeit wahrscheinlichsten Reaktionsweg^[12]: Durch Deprotonierung entsteht zunächst das mesomere Zwitterion (2), das leicht Nucleophile am α -C-Atom aufnimmt^[1,3]. Das OH-Addukt (3) verliert Äthanol, wobei – vermutlich über (4) – zunächst das „Monomere“ (5) entsteht^[13], das früher anstelle von (6) formuliert wurde^[3].



Bei der Reaktion von (1) mit Basen baut sich nämlich zunächst ein Absorptionsmaximum bei 375 nm mit höherer Extinktion auf, das einer *cis*-Azoverbindung entspricht^[18]. Der Abbau zum Maximum von (6a) (356 nm in H₂O) verzögert sich mit steigender Verdünnung, wie das für eine Dimerisierung zu erwarten ist.

Eingegangen am 18. September 1968 [Z 877a]

[*] Prof. Dr. S. Hünig und Dr. J. Cramer
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Alkoxydiazoniumsalze, III. Mitteilung. — II. Mitteilung: S. Hünig, Th. Eicher u. P. Nikolaus, Angew. Chem. 79, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 699 (1967).

[2] Aus der Dissertation J. Cramer, Universität Würzburg, 1968.

[3] S. Hünig, E. Lücke u. L. Geldern, Rev. Chim. (Acad. Rep. Populaire Roumaine) 7, 935 (1962).

[4] S. Hünig, E. Lücke u. L. Geldern, Angew. Chem. 75, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 327 (1963).

[5] R. Allmann u. I. Kawada, Angew. Chem. 80, 1001 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[6] Einziges älteres Beispiel: Azocyclohexan-1,1'-diol; E. Schmitz, R. Ohme u. E. Schramm, Angew. Chem. 75, 208 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 157 (1963); Liebigs Ann. Chem. 702, 131 (1967).

[7] Weitere Beispiele: G. Büttner, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1968.

[8] Vgl. R. F. Hutton u. C. Steel, J. Amer. chem. Soc. 86, 745 (1964).

[9] P. J. Freeman, J. org. Chemistry 29, 1379 (1964); S. G. Cohen u. R. Zand, J. Amer. chem. Soc. 84, 586 (1962); W. Lüttke u. V. Schabaker, Liebigs Ann. Chem. 687, 238 (1965).

[10] Wir verdanken diese Messungen Dr. W. Schäfer, München.

[11] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 347 (1957).

[12] Weitere Möglichkeiten siehe [2, 3].

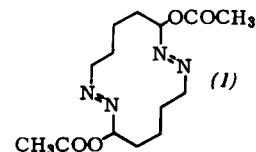
[13] Die Addition von Alkyldiiminen an Carbonylverbindungen ist inzwischen gelungen (vgl. [7]).

Kristallstruktur des 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-ylen-diacetats

Von R. Allmann und I. Kawada [*]

Der von Hünig und Cramer^[1] dargestellten Verbindung (1) wird aufgrund mehrerer Befunde eine Struktur mit vierzehngliedrigem Ring zugeschrieben. Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse konnte dies bestätigen.

Zur Untersuchung standen gut ausgebildete, farblose Kristalle des Diacetats (1) zur Verfügung. Als Begrenzungsfächen treten auf: {100}, {010}, {011} und {111}. Die zur Messung verwendeten kurzprismatischen Kristalle hatten ungefähr 0,5 mm Durchmesser. Folgende Daten wurden bestimmt: Raumgruppe: P2₁/c; $a = 8,18 \pm 1$, $b = 14,84 \pm 2$, $c = 7,50 \pm 1$ Å; $\beta = 116,1 \pm 1^\circ$; $V = 817 \pm 3$ Å³; $d_{\text{py}} = 1,265 \pm 2$, $d_{\text{ro}} = 1,270 \pm 4$ g·cm⁻³; $Z = 2$; F_{000} (Elektronen/Zelle) = 336.



Mit CuK_α-Strahlung wurden 1448 unabhängige Reflexe auf einem automatischen Zählrohrgoniometer gemessen; 77 davon lagen unter der Beobachtungsgrenze. Die Bestimmung der nicht meßbaren Phasen der 248 stärksten Reflexe ($E > 1,4$) gelang mit der symbolischen Additionsmethode^[2]. Eine mit diesen Werten berechnete Fouriersynthese ergab die Lage aller elf unabhängigen Atome außer H (wegen der Zentrosymmetrie von (1) brauchen nur die Atomlagen in einer Molekülhälfte bestimmt zu werden). In drei Zyklen zur Verfeinerung der Koordinaten nach der Methode der kleinsten Quadrate sank der R-Wert auf 16,8%. Danach wurden die neun unabhängigen Wasserstoffideallagen des vierzehngliedrigen Rings berechnet und ebenfalls in den folgenden Rechnungen verfeinert. In zwei weiteren Verfeinerungs-

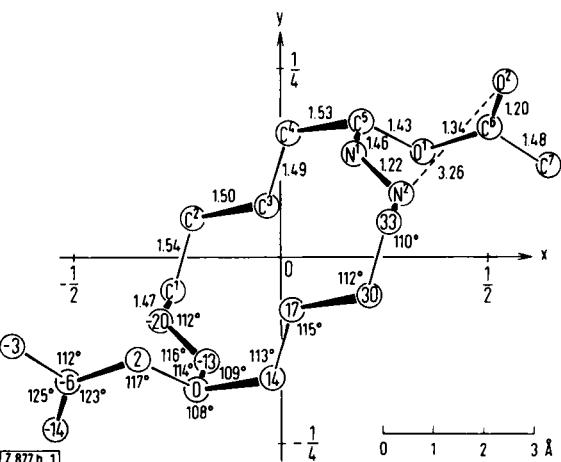


Abb. 1. x,y-Projektion eines Moleküls 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-ylen-diacetats (1) mit Bindungsabständen und -winkeln. In den Kreisen der einen Molekühlhälfte sind die Atombezeichnungen eingetragen, in den Kreisen der anderen Hälfte die Höhen über der Projektionsebene in 1/10 Å. Die C—N-Bindungen liegen ungefähr in Projektionsrichtung.

zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren konnte der R-Wert von 15,6 auf 14,9% erniedrigt werden. Die Lage der Wasserstoffatome der Methylgruppe wurde noch nicht gefunden. Abbildung 1 zeigt die Projektion des Moleküls auf die x,y-Ebene mit den berechneten Abständen und Winkeln. Die Standardabweichungen dieser Werte sind etwas kleiner als 0,01 Å bzw. 0,5°.

Ein Molekül enthält außer den bezeichneten Atomen die dazu zentrosymmetrischen in -x, -y, -z. Im vierzehngliedrigen Ring bilden je fünf Kohlenstoffatome (C1-C5) zwei gestreckte Zickzackketten (C-C-Abstand im Mittel 1,52 Å), die durch die beiden Azogruppen in *trans*-Stellung verknüpft werden (Abstände: C-N = 1,47, N=N = 1,22 Å). Die Acetoxygruppen stehen ungefähr senkrecht auf der Ringebene. Dabei nähert sich der Carbonylsauerstoff der Azogruppe (Entfernung O²⁻...N²⁺ = 3,26 Å). Die Abstände und Winkel sind alle normal, mit Ausnahme der kurzen C-O-Bindung in der Acetoxygruppe (1,34 Å statt 1,40 Å für eine Einfachbindung C(sp²)-O). Das „Loch“ im Ring wird durch zwei Wasserstoffatome an C³ und C^{3'} völlig ausgefüllt.

Eingegangen am 18. September 1968 [Z 877b]

[*] Dr. R. Allmann und Dr. I. Kawada
Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg, Deutschhausstraße 10

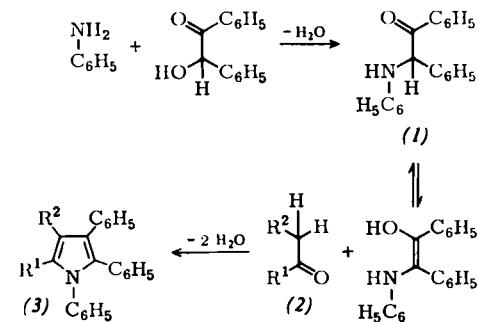
[1] S. Hüning u. J. Cramer, Angew. Chem. 80, 1000 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[2] J. Karle u. J. L. Karle, Acta crystallogr. 21, 849 (1966).

Eine einfache, gezielte Synthese substituierter 1,2,3-Triphenylpyrrole

Von H. J. Roth, H. George, F. Assadi und H. J. Rimek [*]

Zur näheren Charakterisierung photochemisch erhaltener, substituierter 1,2,3-Triphenylpyrrole^[1] war es erforderlich, diese nach einem möglichst einfachen Verfahren präparativ darzustellen. Dazu wurde Benzoin mit Anilin unter dem Einfluß katalytischer Mengen Ameisensäure in nahezu quantitativer Ausbeute zum 2-Anilino-2-phenyl-acetophenon (1) (Desylanilin) kondensiert, das sich mit CH-aciden Carbonylverbindungen (2) in annehmbarer bis guter Ausbeute in die Pyrrolderivate (3) überführen läßt.



Verb.	(2)	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)	(3)
(a)	Acetophenon	C ₆ H ₅	H	70	196	
(b)	Phenylacetaldehyd	H	C ₆ H ₅	75	175	
(c)	Propiophenon	C ₆ H ₅	CH ₃	25	181	
(d)	Phenylaceteton	CH ₃	C ₆ H ₅	45	195–197	
(e)	ω-Phenylacetophenon	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	20	277	
(f)	Cyclopentanon	—(CH ₂) ₃ —		30	188	
(g)	Cyclohexanon	—(CH ₂) ₄ —		53	174	
(h)	Cycloheptanon	—(CH ₂) ₅ —		35	158–160	
(i)	Cyclooctanon	—(CH ₂) ₆ —		24	144–148	
(j)	α-Tetralon	—o-C ₆ H ₄ —(CH ₂) ₂ —		35	208–210	
(k)	β-Tetralon	—o-(CH ₂) ₂ —C ₆ H ₄ —		28	209–210	
(l)	1-Indanon	—o-C ₆ H ₄ —CH ₂ —		31	193–195	

Die Pyrrole (3a)^[2], (3b)^[3] und (3c)^[4] haben die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

1,2,3-Triphenyl-4,5,6,7-tetrahydroindol (3 g)

4 g 2-Anilino-2-phenyl-acetophenon (Desylanilin) (1) werden mit 4 g Cyclohexanon und 200 g 85-proz. Ameisensäure 3 Std. im Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt (Sperrflüssigkeit: Cyclohexanon/Ameisensäure = 30:1). Nach dem Abkühlen fügt man die 3- bis 5-fache Menge Methanol zu, worauf nach wenigen Minuten weißes (3g) auskristallisiert, das aus n-Butanol umkristallisiert werden kann.

Eingegangen am 30. September 1968 [Z 881]

[*] Prof. Dr. H. J. Roth, Lebensmittelchemiker H. George, Apothekerin F. Assadi und Dr. H. J. Rimek Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn 53 Bonn, Kreuzbergweg 26

[1] H. J. Roth, E. Schumann, H. George u. F. Assadi, Tetrahedron Letters 1968, 3433.

[2] R. W. L. Clarke u. A. Lapworth, J. chem. Soc. (London) 91, 704 (1907).

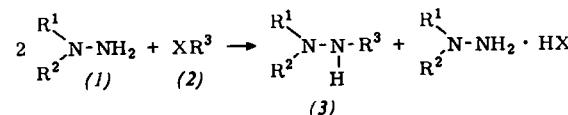
[3] A. Treibs u. R. Derra, Liebigs Ann. Chem. 589, 176 (1954).

[4] N. Dilthey, G. Hurting u. H. Passing, J. prakt. Chem. 156, 36 (1940); R. Kuhn u. H. Raiser, Chem. Ber. 85, 498 (1952).

Neue niedermolekulare und polymere Hydrazyle [**]

Von D. Braun und G. Peschke [*]

Fast alle bisher bekannten stabilen Hydrazyle enthalten Nitrogruppen^[1]; die Verwendung der Hydrazyle als Radikal-fänger bei polymerisationskinetischen Untersuchungen führt deswegen zu unkontrollierbaren Nebenreaktionen. Als nitrogruppenfreies Hydrazyl war bisher nur α,α-Diphenyl-β-[2,4,6-tris(methoxycarbonyl)phenyl]hydrazyl^[2] bekannt^[***]. Wir konnten jetzt die nitrogruppenfreien Hydrazine (3a)–(3e) durch Umsetzung eines Hydrazinderivats (1) mit einer Halogenverbindung (2) im Molverhältnis 2:1 in Äther oder Tetrahydrofuran darstellen. Die Hydrazine (3a)–(3d) lassen sich mit aktivem PbO₂ zu den Hydrazylen oxidieren, die aber wegen ihrer zum Teil stark dehydrierenden Wirkung auf Lösungsmittel noch nicht in fester Form isoliert werden konnten.



(2) X	Verb.	(3), Name	(3), Fp (°C)	τ _{1/2} [a] (Std.)	ESR- Linien
Cl	(a)	α,α-Diphenyl-β-[<i>p</i> -biphenylyl]-diphenylmethyl-hydrazin	85–86	3,5	7
Cl	(b)	α,α-Diphenyl-β-[bis(<i>p</i> -biphenylyl)-phenylmethyl]-hydrazin	124–126	3,5	7
Cl	(c)	N-Triphenylmethyl-aminocarbazol	239–241	2,5	3
Br	(d)	N-Pentaphenylcyclopentadienylaminocarbazol	218–219	0,75	3
F	(e)	N-(2,4,6-Tricyanophenyl)aminocarbazol	157–159	—	—
Cl	(f)	N-Pikrylaminododekahydrocarbazol	161–162	3,5	8

[a] Halbwertszeit, ESR-spektroskopisch in Benzol bestimmt.

Als Modellsubstanz wurde ferner N-Pikrylaminododekahydrocarbazol (3f) dargestellt. Mit aktivem PbO₂ läßt es sich zu einem relativ instabilen Radikal oxidieren.