

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

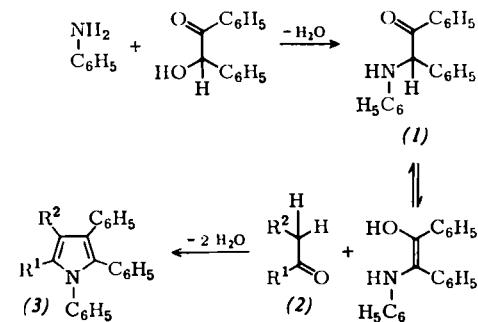
[1] S. Hüning u. J. Cramer, Angew. Chem. 80, 1000 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[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).

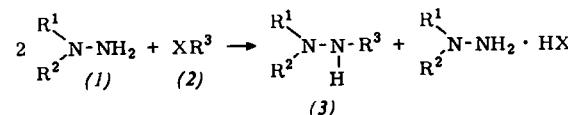
[3] A. Treibs u. R. Derra, Liebigs Ann. Chem. 589, 176 (1954).

[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 [*]

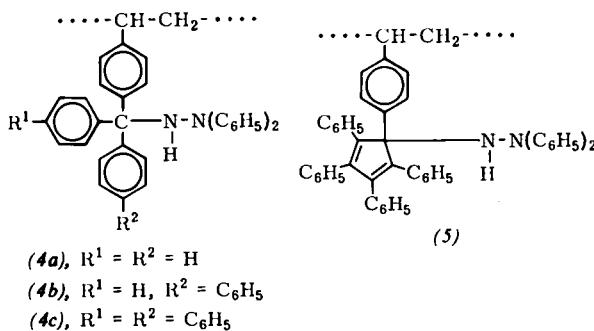
Fast alle bisher bekannten stabilen Hydrazyle enthalten Nitrogruppen^[1]; die Verwendung der Hydrazyle als Radikalfänger bei polymerisationskinetischen Untersuchungen führt deswegen zu unkontrollierbaren Nebenreaktionen. Als nitrogruppenfreies Hydrazyl war bisher nur α,α -Diphenyl- β -[2,4,6-tris(methoxycarbonyl)phenyl]hydrazyl^[2] 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)	$\tau_{1/2}$ [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.



Durch Umsetzung von Polyvinylphenyl-diarylalkylchloriden^[3] oder Polyvinylphenyl-tetraphenylcyclopentadienylchlorid^[4] in Tetrahydrofuran mit α,α -Diphenylhydrazin (Molverhältnis 1:2, bezogen auf den Chlorgehalt im Polymeren) wurden die Polyhydrazine (4a)–(4c) und (5) erhalten. Sie lassen sich in benzolischer Lösung mit aktivem PbO_2 zu Polyhydrazylen oxidieren, die in trockenem Petroläther ausgefällt werden können. Die gelbbraunen polymeren Hydrazyle sind in festem Zustand stabil und paramagnetisch. Sie lösen sich in Benzol und Tetrahydrofuran.

N-Pentaphenyl-cyclopentadienyl-aminocarbazol (3d)

18,4 g (0,1 mol) N-Aminocarbazol und 26 g (0,05 mol) Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid^[5] werden in ca. 150 ml absolutem Tetrahydrofuran 5 Std. unter schwachem Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen Hydro-

bromid abfiltriert. Die Lösung wird eingeeignet und die zurückbleibende Substanz in heißem Benzol gelöst, mit der gleichen Menge heißem Äthanol versetzt, wonach das Hydrazin langsam kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man hellgelbe Kristalle vom $F_p = 218\text{--}219^\circ\text{C}$. Ausbeute 25–27 g (80–85%).

Zur Oxidation zum Radikal wird in Benzol mit dem zehnfachen Überschuß an aktivem PbO_2 10 min geschüttelt. Die rotbraune Lösung liefert bei schnellem Abziehen des Lösungsmittels ein nicht reines, rotbraunes paramagnetisches Produkt.

Eingegangen am 30. September 1968 [Z 880]

[*] Prof. Dr. D. Braun und Dipl.-Ing. G. Peschk
 Deutsches Kunststoff-Institut
 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

[**] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Zusammenfassung der wichtigsten bis 1964 dargestellten Hydrazyle: Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Bd. 1, S. 45.

[2] D. Braun, G. Peschk u. E. Hechler, Chimia 21, 536 (1967).

[***] Kürzlich wurde außerdem die Darstellung von α,α -Diphenyl-2,4,6-tricyanphenylhydrazyl beschrieben: J. Bretschneider u. K. Wallenfels, Tetrahedron 24, 1063 (1968).

[3] D. Braun u. R. J. Faust, Angew. Chem. 78, 905 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 838 (1966).

[4] D. Braun, R. J. Faust u. G. Peschk, unveröffentlichte Versuche.

[5] K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 445, 266 (1925).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Lebensmittelanalytik unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätskontrolle

Die Fachgruppe Lebensmittelchemie und Gerichtliche Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Selskabet for Levnedsmiddelteknologi og -hygiejne, anerkendt selskab under Dansk Ingenørforening, veranstalteten vom 17. bis 19. September 1968 eine gemeinsame Tagung in Kiel. Im folgenden werden vier der vierzehn Vorträge referiert.

Neuere Ergebnisse über das Schicksal der schwefeligen Säure im Organismus

Von W. Diemair (Vortr.) und G. Pfleiderer [*]

Um das Schicksal des Sulfits im Organismus zu verfolgen, stellten wir zunächst $^{35}\text{SO}_3^{2-}$ nach Griess aus Kupfersulfat und trägerfreier $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ -Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur völligen Entwässerung dar (87% Ausbeute). Die Impulsausbeute (94%) wurde mit dem Pakkardschen Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometer gemessen. Sulfit im biologischen Material kann nach Anreicherung durch Destillation in einer modifizierten Reith-Willems-Apparatur nach Engelhardt mit Tillmanns-Reagens nachgewiesen werden. Zur Bestimmung von ^{35}S wurden die organischen Gewebe gefriergetrocknet. Durch Verbrennen in reinem Sauerstoff und durch Absorption der radioaktiven, gasförmigen Verbrennungsrückstände konnte die sehr langwierige chemische Oxidation der ^{35}S -Verbindung umgangen werden. Benutzt wurde die Apparatur von Kalberer und Rutschmann. Es wurde beobachtet, daß das peroral aufgenommene Sulfit beim Durchgang durch den Darm rasch, aber nicht vollständig oxidiert wird. Sämtliche im Darm resorbierten Ionen gelangen zuerst in die Leber; die starke Verringerung der Sulfitmenge spricht für die Tätigkeit einer Sulfit-Oxidase im Sinne von Lang. Der im Darm oxidierte Anteil des Sulfits ist umso kleiner, je leerer der Magen und der Darm sind. Nach 40 min

ist der Hauptanteil im Jejunum bereits bis zu 40% oxidiert. Das restliche Sulfit wird nahezu vollständig durch die Nieren ausgeschieden. In der Leber konnte Sulfit nur in Spuren nachgewiesen werden. Zumindest in der Leber wird die Gesamtaktivität durch das Sulfat bestimmt; ein Einbau von ^{35}S aus Sulfit wurde nicht beobachtet.

[*] Prof. Dr. Dr. W. Diemair und Prof. Dr. G. Pfleiderer
 Institut für Lebensmittelchemie der Universität
 6 Frankfurt/Main, Georg-Voigt-Straße 16

Untersuchungen über das Vorkommen von Aflatoxin B₁. Wanderung und Veränderungen des Gehaltes bei der Zubereitung einiger Lebensmittel

Von E. Hanssen [*]

Aflatoxin B₁ kann von *Aspergillus*-^[1–4] und anderen Schimmelarten^[2] gebildet werden, und zwar können sowohl das Mycel als auch die Sporen dieses Mykotoxin enthalten. Das bedeutet, daß mit Sporen befallene Lebensmittel – also auch, wenn ein Schimmelbefall optisch nicht erkennbar ist – toxisch wirken können. — Besonders zur Aflatoxin-Bildung scheint auch *Penicillium species* befähigt zu sein. In einem auf bei 4 °C aufbewahrten eingemachten Gurken wachsenden *Penicillium*-rasen fanden wir 0,150 ppm, in mit *Penicillium* bewachsenen Apfelsinenschalen 0,010 ppm Aflatoxin B₁.

Aspergillus flavus stellt bestimmte Anforderungen an das Milieu^[5]. Wir fanden, daß auch ein Mindestgehalt an Vitamin B zu seinem Wachstum erforderlich sein kann. Auf Weißbrot- und Keksteigen (Gehalt an Vitamin B₁ 0,50 ppm) ließ sich *Aspergillus flavus* nicht züchten, auf Teigen aus