

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 O<sup>2-</sup>...N<sup>2+</sup> = 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(sp<sup>2</sup>)-O). Das „Loch“ im Ring wird durch zwei Wasserstoffatome an C<sup>3</sup> und C<sup>3'</sup> völlig ausgefüllt.

Eingegangen am 18. September 1968 [Z 877b]

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

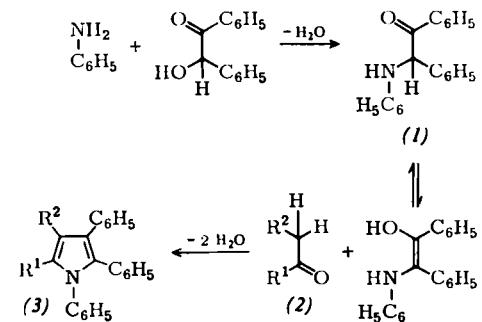
[1] S. Hüning u. J. Cramer, Angew. Chem. 80, 1000 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

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

Die Pyrrole (3a)<sup>[2]</sup>, (3b)<sup>[3]</sup> und (3c)<sup>[4]</sup> 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).

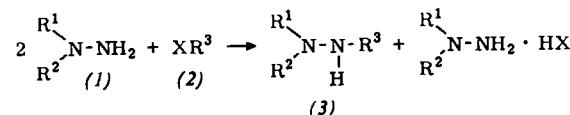
[3] A. Treibs u. R. Derra, Liebigs Ann. Chem. 589, 176 (1954).

[4] N. Dillhey, 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<sup>[1]</sup>; die Verwendung der Hydrazyle als Radikal-fänger bei polymerisationskinetischen Untersuchungen führt deswegen zu unkontrollierbaren Nebenreaktionen. Als nitrogruppenfreies Hydrazyl war bisher nur  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -(2,4,6-tris(methoxycarbonyl)phenyl)hydrazyl<sup>[2]</sup> bekannt<sup>[\*\*\*]</sup>. 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 PbO<sub>2</sub> 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)	$\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -( <i>p</i> -biphenylyl)-diphenylmethyl-hydrazin	85-86	3,5	7
Cl	(b)	$\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -(bis( <i>p</i> -biphenylyl)-phenylmethyl)-hydrazin	124-126	3,5	7
Cl	(c)	<i>N</i> -Triphenylmethyl-aminocarbazol	239-241	2,5	3
Br	(d)	<i>N</i> -Pentaphenylcyclopentadienylaminocarbazol	218-219	0,75	3
F	(e)	<i>N</i> -(2,4,6-Tricyanophenyl)aminocarbazol	157-159	-	-
Cl	(f)	<i>N</i> -Pikrylaminododekahydrocarbazol	161-162	3,5	8

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

Als Modellsubstanz wurde ferner *N*-Pikrylaminododekahydrocarbazol (3f) dargestellt. Mit aktivem PbO<sub>2</sub> läßt es sich zu einem relativ instabilen Radikal oxidieren.