

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

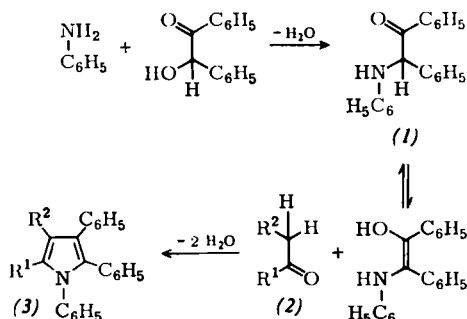
[1] S. Hünig u. J. Cramer, *Angew. Chem.* 80, 1000 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12 (1968).

[2] J. Karle u. I. 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 Pyrroloderivate (3) überführen läßt.



Verb.	(2)	R ¹	R ²	(3)	
				Ausb. (%)	Fp (°C)
(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)	Phenylacetone	CH ₃	C ₆ H ₅	45	195–197
(e)	ω-Phenylacetophenon	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	20	277
(f)	Cyclopentanone	—(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).

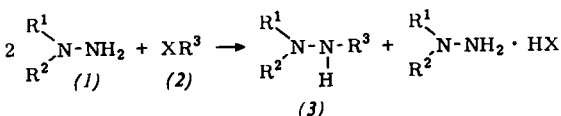
[3] A. Treibs u. R. Derra, *Liebigs Ann. Chem.* 589, 176 (1954).

[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. Peschk^[*]

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

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

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