

Ein stabiles Aroxyl-Radikal der heteroaromatischen Reihe

Von Hans-Joachim Teuber, Günther Schütz und Hans-Joachim Gross^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Unter den isomeren Hydroxy-pyridinen ist die 3-Hydroxy-Verbindung die phenolähnlichste. Der Phenol-Charakter des 3-Hydroxy-pyridins läßt sich nunmehr auch dadurch beweisen, daß es gelingt, sein 2,4,6-Triphenyl-Derivat (2) zu einem stabilen Radikal (3) zu dehydrieren. Es handelt sich dabei um das erste derartige Radikal der heteroaromatischen Reihe.

Wir haben (2) aus α -Methoxychalkon und Phenacyl-pyridiniumbromid über den Methyläther (1) synthetisiert.

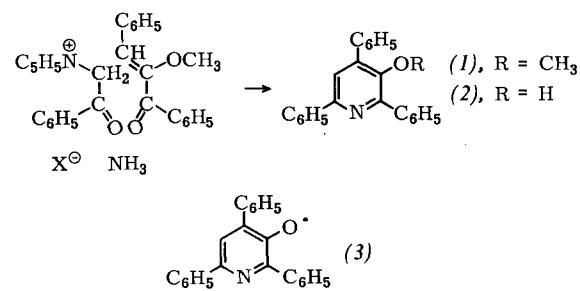
ferrat(III) oder Kalium-nitrosobissulfat, so erhält man eine violettblau-gefärbte Lösung des Radikals 2,4,6-Triphenyl-3-pyridyloxyl (3). Einengen der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung liefert (3) als kristallines, gelbes Dimeres (mit 1 mol CCl_4), das wir als Chinol formulieren.

Das Dimere dissoziert in organischen Lösungsmitteln zum freien Radikal und zeigt hier das erwartete temperaturabhängige Gleichgewicht (Farbvertiefung in der Wärme). Es zeigt im IR-Spektrum die charakteristischen Chinolbanden ($1707, 1623, 1210 \text{ cm}^{-1}$) und als freies Pyridyloxyl (3) ein UV-Spektrum, das bandenreicher als das des Triphenylphenoxyls^[3] ist ($\lambda_{\text{max}} = 665, 550, 415, 358, 318 \text{ nm}$, in Chloroform). Das im Gegensatz zum 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy^[4] gegenüber Sauerstoff völlig beständige Radikal wirkt vorzugsweise dehydrierend und greift Lösungsmittel wie



Abb. Hochaufgelöstes ESR-Spektrum des Radikals 2,4,6-Triphenyl-3-pyridyloxyl (3) in Benzol.

Man kann sich bei dieser Reaktion die Isolierung des Chalkons auch ersparen und unmittelbar von Methoxyacetophenon und Benzaldehyd ausgehen^[1]. Auch nach Weiss/Tschitschibabin^[2] kann das Pyridin (1) bereitet werden.



Der Methyläther (1) (farblose Nadeln aus Ligroin, $\text{Fp} = 131^\circ\text{C}$) wird von Pyridiniumchlorid oder Bromwasserstoff-säure/Eisessig zum 3-Hydroxy-pyridin (2) (gelbe Nadeln, $\text{Fp} = 138-139^\circ\text{C}$) gespalten. Dehydriert man (2) in Natriumhydroxid/Tetrachlorkohlenstoff mit Kalium-hexacyano-

Aceton, Methanol und Chloroform langsam an. Es hat offenbar ein höheres Oxidationspotential als Triphenylphenoxy. Seine geringere Symmetrie kommt im Linienreichtum des hochaufgelösten ESR-Spektrums zum Ausdruck (Abb.)^[5].

Eingegangen am 8. Mai 1970 [Z 222]

[*] Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber, Dipl.-Chem. G. Schütz und Dipl.-Chem. H.-J. Gross
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7-9

[1] F. Kröhnke u. W. Zecher, Angew. Chem. 74, 811 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 626 (1962); Chem. Ber. 94, 690 (1961).

[2] M. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 74, 200 (1952).

[3] K. Dimroth, F. Kalk u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957); K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959); K. Dimroth u. A. Berndt, Angew. Chem. 76, 434 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 385 (1964).

[4] E. Müller, K. Ley, K. Scheffler u. R. Mayer, Chem. Ber. 91, 2682 (1958); vgl. auch A. L. Buchachenko: Stable Radicals. Consultants Bureau, New York 1965, S. 93.

[5] Die Interpretation des ESR-Spektrums wird an anderer Stelle gegeben.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Veränderungen in strahlenkonservierten Lebensmitteln

Von J. F. Diehl^[*]

Da die Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen in der Bundesrepublik Deutschland verboten ist und auch in Zukunft nur Ausnahmegenehmigungen für bestimmte Lebensmittel zu erwarten sind, müssen Nachweismethoden entwickelt werden, die die Feststellung einer vorhergehenden Bestrahlung gestatten. In unserem Arbeitskreis wurde gezeigt, daß in kohlenhydratreichen Lebensmitteln bei der Bestrahlung Desoxyzucker entstehen, die sich nach Oxidation mit Perjodsäure über dem gebildeten Malondialdehyd mit hoher Empfindlichkeit nachweisen lassen^[1]; in proteinreichen Lebensmitteln entstehen Proteinaggregate, die elektrophoretisch und durch Dünnschichtgelchromatographie nachweisbar sind^[2]. In trockenen Lebensmitteln zeigen ESR-Messungen noch Monate nach der Bestrahlung einen Gehalt an freien Radikalen^[3].

Das Ausmaß dieser strahleninduzierten Veränderungen ist abhängig von der angewendeten Strahlendosis. Im Bereich der für die Sterilisierung, also die Abtötung aller Mikroorganismen, erforderlichen Strahlendosen (1–5 Mrad) kann mit den genannten Methoden bei den meisten Lebensmitteln eine Bestrahlung erkannt werden. Im Bereich von 0.1–1 Mrad (Strahlenpasteurisierung) sind die chemischen Veränderungen so gering, daß der Bestrahlungsnachweis noch nicht mit genügender Sicherheit gelingt. Für den Bereich unter 0.1 Mrad (Insektenbekämpfung in Getreide, Verhinderung des Auskeimens von Kartoffeln) gibt es noch keine brauchbaren Nachweismethoden.

Es interessiert ferner, in welchem Umfang durch die Bestrahlung essentielle Nährstoffe zerstört werden. Über die Beeinflussung der Vitamine liegen zahlreiche Untersuchungen vor^[4], bei denen man sich jedoch darauf beschränkte, den Vitamingehalt vor und unmittelbar nach der Bestrahlung zu bestimmen. Wesentlich ist jedoch der Vitamingehalt zum Zeitpunkt des Verzehrs. Die Feststellung, daß die Vitamine E und B₁ noch nach der Bestrahlung — während Lagerung