

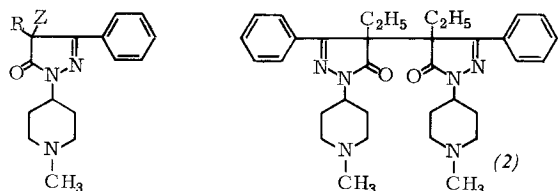
sungsmittelstruktur zu einer anderen springen. Dissoziationsgeschwindigkeit und Dissoziationsgrad sind also nicht nur durch coulombsche Kräfte bestimmt, sondern viel stärker durch permanente und induzierte Dipole der Lösungsmittelmoleküle.

Die Funktion potentielle Energie-Ionenabstand kann nach einem elektrostatischen Modell berechnet werden, wobei alle Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Man findet ein Maximum von ca. 5 kcal/mol, wenn der Abstand zwischen den Elektronenschalen der Ionen 1 Å beträgt. Die Aktivierungsenergie ist mit der einer Drehung der C-C-Bindung gesättigter Kohlenwasserstoffe vergleichbar. Das innige Ionenpaar ist also eine reale Verbindung, geht aber leicht und reversibel in ein durch Lösungsmittelmoleküle getrenntes Ionenpaar über. Zu einer quantitativen Betrachtung siehe *Chimia* 18, 355 (1964); 19, 602 (1965).

Über Umwandlungsprodukte basisch substituierter Pyrazolone

A. Vogel, Basel

Beim Stehen einer wässrigen Lösung des Hydrogenmaleinates von 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthylpyrazolin-5-on (*1a*) an der Luft schied sich nach etwa 170 Std. das 4,4'-Bipyrazolinonyl (*2*) als Bis-hydrogenmaleinat aus. Vermutlich entsteht (*2*) durch Dimerisierung des bei der Autoxidation des protonierten Moleküls (*1a*) primär gebildeten Radikals. Die Struktur von (*2*) wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung und durch den Vergleich des UV-Spektrums (Äthanol: $\lambda_{\max} = 299 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,26$), des IR-Spektrums (Nujol oder CH_2Cl_2 : Carbonylbande bei 1690 cm^{-1}) und des NMR-Spektrums mit den Spektren der Verbindung (*1a*) und der Äthylierungsprodukte 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4,4-diäthylpyrazolin-5-on, 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthyl-5-äthoxy-pyrazol und 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-2,4-diäthyl-3-phenylpyrazolin-5-on bewiesen.



(*1a*), (*1b*), $R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5, Z = \text{H}$

(*3a*), (*3b*), $R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5, Z = \text{HO}_2\text{C-CH-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$

Das Bipyrazolinon (*2*) entstand auch bei der Oxidation von (*1a*) mit Ferrichlorid; auch durch Kondensation von 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthyl-4-brompyrazolin-5-on mit dem Natriumsalz von (*1a*) konnte (*2*) hergestellt werden.

Aus wässrigen Lösungen der Hydrogenmaleinate von (*1a*) und (*1b*), die unter Kohlendioxid in zugeschmolzenen Ampullen stehengelassen wurden, fielen nach mehreren Monaten die Addukte (*3a*) bzw. (*3b*) aus. Für deren Bildung wurde ein ionischer Mechanismus, die Anlagerung der inneren Salze von (*1a*) bzw. (*1b*) an Maleinsäure, angenommen. (*3a*) und (*3b*) wurden mit Diazomethan in die Ester übergeführt, die auch durch Michael-Addition von (*1a*) bzw. (*1b*) an Maleinsäuredimethylester hergestellt werden konnten. Die Hydrolyse der Ester mit Salzsäure lieferte die Hydrochloride von (*3a*) und (*3b*).

Matrixspektroskopie, eine neuere Aufnahmetechnik

R. D. Werder, Zürich

Die erste entscheidende Arbeit über Matrixspektroskopie stammt von 1955. Die Idee besteht darin, eine chemisch aktive Substanz möglichst feinverteilt in eine inerte feste Matrix einzubetten. Die mit einer derartigen Probe aufgenommenen Spektren sind Gasspektren ähnlich, weisen aber gewisse Vor- und Nachteile gegenüber diesen auf. Vorteile: Es können auch Substanzen mit niedrigem Dampfdruck untersucht werden; es gibt keine Verbreiterung der Absorptionsbanden, hervorgerufen durch Anregung höherer Rotationszustände. Nachteile: Die ursprünglichen Absorptionsbanden werden im allgemeinen um einige cm^{-1} langwellig verschoben.

Die Matrix wird durch schnelles Einfrieren einer Gas Mischung hergestellt.

Die Matrixspektroskopie ist nicht nur Gasspektroskopie-„Ersatz“, denn die zu untersuchende Substanz kann auch ein instabiles Radikal oder ein leicht polymerisierendes Monomeres oder eine Gitterkomponente selbst sein. Zunächst konnte man nur Substanzen untersuchen^[1], die sich gasförmig bei Zimmertemperatur mit dem Matrixgas mischen ließen. Linevsky^[2] führte 1961 eine entscheidende Neuerung ein. Durch Verwendung einer Knudsenzelle war es möglich, Substanzen zu untersuchen, die bei Zimmertemperatur sehr kleine Dampfdrucke haben. Der aus der Knudsenzelle austretende Molekularstrahl wird zugleich mit dem Matrixgas auf einem kalten Probenhalter kondensiert. Im allgemeinen werden als Matrixgase Neon, Argon, Krypton oder Stickstoff verwendet. Der Probenhalter ist im Tieftemperatur-Dewargefäß so angeordnet, daß man um 90° schwenken und die Probe dann unmittelbar spektroskopieren kann.

Bedingungen, die das Matrixmaterial erfüllen muß: Die Matrix soll chemisch inert, optisch durchlässig und wenig streuend sein und zudem die Diffusion verhindern. Eine wichtige Angabe bei der Matrixspektroskopie ist das Mengenverhältnis von Matrix-Molekeln M zu Substanz-Molekeln A. Die Tabelle gibt für verschiedene Verhältnisse M:A und für

M:A	einf. kub. Gitter	kub. inntr. Gitter	kub. flztr. Gitter
10000	99,9 %	99,9 %	99,9 %
1000	99,4 %	99,2 %	98,8 %
100	94,1 %	92,3 %	88,6 %
10	53,1 %	43,0 %	28,2 %

verschiedene Kristallgitter den Prozentsatz der vollständig isolierten Molekeln A an. (Die Berechnung beruht auf den Annahmen, daß die Größen der Molekeln A und M gleich sind und keine Wechselwirkungen zwischen den Molekeln existieren.) Nach unseren Erfahrungen genügt M:A = 100 bis 1000, um „gut isolierte“ Spektren zu erhalten.

Die ersten Matrixspektren wurden im infraroten Spektralbereich aufgenommen; die Methode ist jedoch auch für den ultravioletten und sichtbaren Bereich sowie in der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie anwendbar. Mit Hilfe dieser Technik untersuchten wir Metallhalogenide, die meist im Festkörper dimer oder tetramer vorliegen. Für das NbCl_5 konnte gezeigt werden, daß dieses in der Gasphase aus monomeren, in CCl_4 - und Cyclohexan-Lösung sowie im Festkörper aus dimeren Einheiten aufgebaut ist.

[VB 31]

[1] G. C. Pimentel et al., *J. chem. Physics* 25, 224 (1956).

[2] M. J. Linevsky, *J. chem. Physics* 34, 587 (1961).