

RUDOLF HÜTTEL und JAKOB KRATZER<sup>1)</sup>

**Kinetik der Hydrolyse und Aminolyse von  
*N*-Acetyl-pyrazolen und *N*-Acetyl-1.2.3-triazolen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. März 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag*

Die Neutralhydrolyse von *N*-Acetyl-pyrazol und *N*-Acetyl-1.2.3-triazol verläuft langsamer als die der isomeren Verbindungen *N*-Acetyl-imidazol und *N*-Acetyl-1.2.4-triazol. Die RG-Konstanten 4-substituierter *N*-Acetyl-pyrazole liegen auf der Hammett-Geraden für die *p*-Substituenten am Benzolring. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Neutralhydrolyse der *N*-Acetyl-pyrazole, besonders auch Versuche in schwerem Wasser, sprechen nicht für den vorgeschlagenen S<sub>N</sub>1-Mechanismus solcher Reaktionen.

H. A. STAAB<sup>2)</sup> hat in einer Arbeitsreihe über Transacylierungen die Neutralhydrolyse in Leitfähigkeitswasser und die Aminolyse der *N*-Acetyl-derivate des Imidazols, 1.2.4-Triazols und Tetrazols kinetisch untersucht und diese Substanzen in eine Reihe mit steigender Zahl der N-Atome zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit einordnen können. In der vorliegenden Mitteilung sind wir der Frage nachgegangen, wie sich die beiden Heterocyclen Pyrazol und 1.2.3-Triazol, die seit längerer Zeit bei uns bearbeitet werden und die mit zwei der von Staab untersuchten Ringsysteme isomer sind und sich nur durch die Verteilung der N-Atome von ihnen unterscheiden, in diese Reihe einordnen. Weiter sollte die kinetische Untersuchung den Charakter und die Verteilung von Substituenteneinflüssen in ringsubstituierten *N*-Acetyl-pyrazolen und -1.2.3-triazolen näher zu definieren gestatten.

Die Methode, die Abspaltung des Acylrestes der *N*-Acetyl-heterocyclen durch die UV-Spektren kinetisch zu verfolgen<sup>3)</sup>, hat sich auch bei unseren Substanzen bewährt, da die Absorptionsmaxima der NH-Verbindungen gegenüber denjenigen ihrer *N*-Acetyl-derivate mit einer Ausnahme sehr stark nach kürzeren Wellen verschoben sind. Diese Ausnahme bildet das 4-Nitro-pyrazol. Hier wird durch die Abspaltung des Acetylrestes die längstwellige Bande von 260 nach 269 m $\mu$ , also nach längeren Wellen, verschoben. Da beim *N*-Acetyl-4-nitro-pyrazol aber eine zweite Bande bei 210 m $\mu$  auftritt, konnte und mußte diese zur kinetischen Messung herangezogen werden, obwohl in diesem Wellenbereich die Durchlässigkeit des Lösungsmittels bereits verringert ist und auch das 4-Nitro-pyrazol eine, wenn auch kleinere Absorption besitzt.

Die Auswertung als Reaktion 1. Ordnung erfolgte auf graphischem Weg<sup>4)</sup>, wobei die Geschwindigkeitskonstante *k* und in den meisten Fällen nach der Arrhenius-Gleichung auch die Aktivierungsenergie *A* und die Aktionskonstante *H* bestimmt wurden.

<sup>1)</sup> Diplomarb. Univ. München 1958.

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 89, 1927, 2088 [1956].

<sup>3)</sup> Th. WIELAND und G. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953].

<sup>4)</sup> R. HUISGEN in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 3/1, S. 99, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

Da bei der Hydrolyse der *N*-Acetylverbindungen Essigsäure entsteht, kann mit fortschreitender Reaktion ihre Geschwindigkeit unter Umständen autokatalytisch zunehmen. Es hat sich aber als unmöglich erwiesen, die Umsetzung in Pufferlösungen zu messen, weil sie durch alle untersuchten Puffersalze beschleunigt wird.

Tab. 1. Relative RG-Konstanten der Neutralhydrolyse von *N*-Acetyl-pyrazolen in Pufferlösungen bei  $p_H$  7.0 und 25°, bezogen auf Leitfähigkeitswasser.  
Pufferkonzentration  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, Substanzkonzentration  $\sim 10^{-4}$  Mol/l

1-Acetyl-	Wasser	Propionat	Phosphat	Citrat
-pyrazol	1	1.55	2.50	3.55
-4-brom-pyrazol	1	1.16	1.57	1.87

Aus den Messungen ist zu entnehmen, daß die Beschleunigung der Reaktion in erster Linie abhängig ist von der Zahl der Ionen, die bei der Dissoziation der Puffersalze entstehen. Auch B. ATKINSON und A. L. GREEN<sup>5)</sup> haben inzwischen über ähnliche beschleunigende Effekte von z. B. Phosphat beim *N*-Acetyl-imidazol berichtet. Wir mußten deshalb unsere Absicht aufgeben und die ursprüngliche Arbeitsmethode von STAAB beibehalten, was sich im übrigen auch im Hinblick auf den geplanten Vergleich der Ergebnisse empfahl.

### 1. Tab. 2. $k$ -Werte für die Neutralhydrolyse bei 25° in Leitfähigkeitswasser

<i>N</i> -Acetyl-	-pyrazol	-imidazol <sup>2)</sup>	-1.2.3-triazol	-1.2.4-triazol <sup>2)</sup>	-tetrazol <sup>2)</sup>
$k \cdot 10^3 [\text{min}^{-1}]$	0.761	~14.5	26.1	108	→ ∞

Die in Tab. 2 angeführten, neu bestimmten Werte fügen sich gut in die bisher festgestellte Reihe ein. Beim Vergleich jener isomeren Heterocyclen, bei denen die N-Atome benachbart sind, mit denjenigen, bei welchen ihre Reihe durch C-Atome unterbrochen ist, ergibt sich, daß die RG-Konstante für die Ringe mit benachbarten Heteroatomen jeweils kleiner ist. Es ist dies eine Folge der Tatsache, daß im Übergangszustand der Reaktion der Ring eine negative Teilladung trägt, die sich besser verteilen kann, wenn die N-Atome, die die wesentliche Rolle bei der Übernahme der Ladung spielen, voneinander getrennt sind.

2. Zur kinetischen Analyse der Neutralhydrolyse substituierter *N*-Acetyl-pyrazole und -1.2.3-triazole haben wir diese bei 25 und 40°, zum Teil auch bei 50 und 60° gemessen (Tab. 3).

Die Tabelle belegt das erwartete Ergebnis, daß die Nitro- und Polyhalogen-*N*-acetyl-heterocyclen am reaktionsfähigsten, die Alkylderivate aber am trägesten sind. Am Beispiel der 4-substituierten *N*-Acetyl-pyrazole konnten wir die Frage näher prüfen, ob die von L. P. HAMMETT<sup>6)</sup> angegebene Beziehung

$$\log \frac{k}{k_H} = \rho \cdot \sigma$$

zwischen dem Logarithmus der relativen RG-Konstanten und dem Produkt aus einer Reaktionskonstanten  $\rho$  und einer Substituentenkonstanten  $\sigma$  sich als gültig erweist,

<sup>5)</sup> Trans. Faraday Soc. 10, 1334 [1957].

<sup>6)</sup> Physical Organic Chemistry, New York 1940, S. 184; H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 191 [1953].

Tab. 3

*RG-Konstanten, relative RG-Konstanten, Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der Hydrolyse von substituierten N-Acetyl-pyrazolen und -1,2,3-triazolen in Leitfähigkeitswasser*

N-Acetyl-	$k$ [min <sup>-1</sup> ] (25°)	rel. RG-Konst. (25°)	A kcal	$H \cdot 10^5$
-pyrazol	$7.61 \cdot 10^{-4}$	1.00	12.0	4.8
-4-chlor-pyrazol	$2.67 \cdot 10^{-3}$	3.50	11.7	9.9
-4-jod-pyrazol	$2.78 \cdot 10^{-3}$	3.65	11.6	9.5
-4-brom-pyrazol	$2.97 \cdot 10^{-3}$	3.90	11.3	7.3
-4-nitro-pyrazol	$1.29 \cdot 10^{-1}$	169	8.9	4.9
-4-methyl-pyrazol	$2.74 \cdot 10^{-4}$	0.36	12.4	3.5
-4-äthyl-pyrazol	$1.25 \cdot 10^{-4}$	0.16	12.6	2.2
-3,5-dimethyl-pyrazol	$8.70 \cdot 10^{-5}$	0.10	12.8	2.3
-3,5-diäthyl-pyrazol	$6.40 \cdot 10^{-5}$ *)	0.08	13.0	2.4
-3,4,5-tribrom-pyrazol	$10^{-1}$ **)	200 **)	—	—
-1,2,3-triazol	$2.61 \cdot 10^{-2}$	34.3	9.4	2.3
-4-methyl-triazol	$5.59 \cdot 10^{-3}$	7.34	9.8	1.8
-4,5-dimethyl-triazol	$1.35 \cdot 10^{-3}$	1.77	10.7	1.0
-4,5-dibrom-triazol	$2.04 \cdot 10^{-1}$	268	7.7	1.0

\*) berechnet aus den  $k$ -Werten bei 40, 50 und 60°     \*\*) geschätzt, weil in Wasser unlöslich; vgl. Tab. 4!

weil hier eine genügende Anzahl von Substanzen vorlag. Es ergab sich, wie Abbild. 1 zeigt, die auffallende Tatsache, daß (für  $\rho = 2.84$ ) die Beziehung erfüllt ist, wenn man die  $\sigma$ -Werte verwendet, die Hammett für die *p*-Substituenten am Benzolring angegeben hat; d. h., die Substituenten in 4-Stellung des Pyrazolringes üben im Verhältnis zueinander auf die *N*-Acylgruppe denselben reaktionsfördernden oder -hemmenden Einfluß aus wie auf eine *p*-ständige reagierende Gruppe am Benzolring.

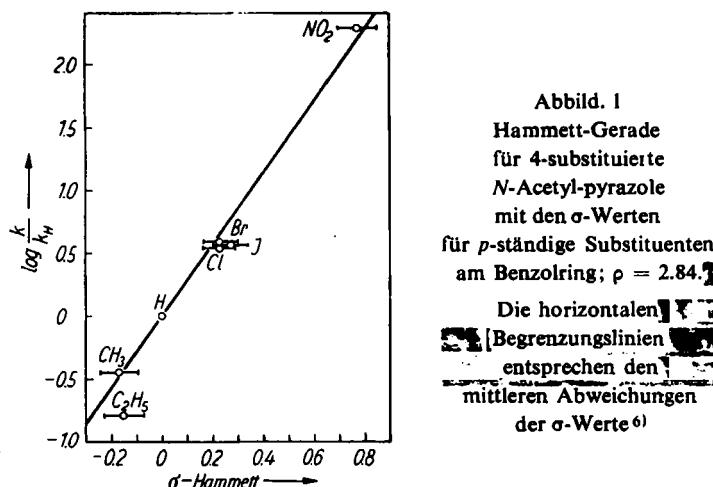


Abbildung 1  
Hammett-Gerade  
für 4-substituierte  
*N*-Acetyl-pyrazole  
mit den  $\sigma$ -Werten  
für *p*-ständige Substituenten  
am Benzolring;  $\rho = 2.84$ .  
Die horizontalen Linien entsprechen den mittleren Abweichungen der  $\sigma$ -Werte<sup>6)</sup>

Lediglich die Äthylgruppe fällt nicht mehr in den Bereich der linearen Hammett-Beziehung. Dazu muß festgestellt werden, daß der von Hammett aus der Dissoziation der *p*-Äthyl-benzoësäure<sup>7)</sup> abgeleitete  $\sigma$ -Wert recht unsicher ist. Im Gegensatz

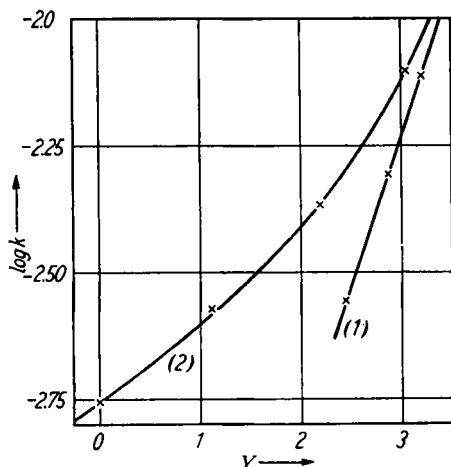
7) J. W. BAKER, J. F. J. DIPPY und J. E. PAGE, J. chem. Soc. [London] 1937, 1774.

zu diesem Wert, nach dem beim Übergang vom Methyl- zum Äthylderivat eine Reaktionsbeschleunigung eintreten müßte, finden wir in allen von uns untersuchten derartigen Fällen eine verzogende Wirkung und befinden uns damit in Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>8,9)</sup>.

3. Da das 1-Acetyl-3,4,5-tribrom-pyrazol in Wasser unlöslich ist, haben wir seine Solvolysegeschwindigkeit in Gemischen Wasser/Dioxan und Wasser/Äthanol gemessen und versuchten nun — unter Zugrundelegung der Annahme eines  $S_N1$ -Mechanismus<sup>2)</sup> —, die RG-Konstante in Wasser nach der Gleichung von WINSTEIN-GRUNWALD<sup>10)</sup>

$$\log \frac{k}{k_0} = m \cdot Y$$

zu bestimmen. Dabei bedeutet  $Y$  die Ionisationskraft eines Lösungsmittels, bezogen auf die willkürliche Festsetzung  $Y_0 = 0$  für 80-proz. Äthanol.  $k_0$  ist die RG-Konstante in diesem Bezugslösungsmittel und  $k$  die RG-Konstante in einem anderen Lösungsmittel von der Ionisationskraft  $Y$ .  $m$  gibt die Änderung der RG in Abhängigkeit von  $Y$  wieder. Für die reine  $S_N1$ -Reaktion ist  $m = 1$  zu setzen.



Abbild. 2  
Versuch zur Ermittlung  
der RG-Konstanten von  
1-Acetyl-3,4,5-tribrom-pyrazol  
nach WINSTEIN-GRUNWALD<sup>10)</sup>  
in Wasser/Dioxan (1)  
und Wasser/Äthanol (2)  
bei 25°

Trägt man die  $\log k$ -Werte in binären Flüssigkeitsgemischen gegen die von diesen Autoren angegebenen  $Y$ -Werte auf, so müssen bei einer reinen  $S_N1$ -Reaktion Geraden entstehen, die sich beim  $Y$ -Wert für reines Wasser treffen<sup>11)</sup> und so den Wert von  $\log k$  für reines Wasser zu bestimmen gestatten. Abbild. 2 zeigt aber, daß mindestens für das Gemisch Wasser/Äthanol keine Gerade resultiert; für Wasser/Dioxan ist das Kurvenstück zu klein, als daß eine Krümmung bemerkbar wäre.

Auch auf andere Weise läßt sich aus der Gleichung von Winstein-Grunwald ableiten, daß die Neutralhydrolyse der *N*-Acetyl-pyrazole keine reine  $S_N1$ -Reaktion ist.

8) E. BERLINER, M. C. BECKETT, E. A. BLOMMERS und B. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 4940 [1952].

9) H. C. BROWN, J. D. BRADY, M. GRAYSON und W. H. BONNER, J. Amer. chem. Soc. 79, 1897 [1957].

10) E. GRUNWALD und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 70, 846 [1948].

11) A. H. FAINBERG und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 79, 1597, 1602, 1608 [1957].

Bestimmt man nämlich den  $k$ -Wert einmal in 80-proz. Alkohol, das andere mal in einem anderen Lösungsmittel, für welches  $Y$  bekannt ist, so sollten die nach

$$m = \frac{\log \frac{k}{k_0}}{Y}$$

berechneten  $m$ -Werte nahe bei 1 liegen, wenn es sich um eine  $S_N1$ -Reaktion handelt. Die Ergebnisse solcher Versuche am *N*-Acetyl-4-chlor-pyrazol und *N*-Acetyl-4-brom-pyrazol in Wasser und 80-proz. Äthanol, bzw. am *N*-Acetyl-3.4.5-tribrom-pyrazol in 20-, 40-, 60- und 80-proz. Äthanol zeigt Tab. 4. Sie bestätigen, daß kein  $S_N1$ -Mechanismus vorliegt, sondern daß der pseudomonomolekulare Verlauf einer bimolekularen Reaktion gemessen wurde.

Tab. 4. RG-Konstante  $k$  von *N*-Acetyl-pyrazolen in verschiedenen Lösungsmitteln (bei 25°) und die hieraus nach der Gleichung von WINSTEIN-GRUNWALD<sup>10)</sup> berechneten  $m$ -Werte

<i>N</i> -Acetyl-	$k_0$ (80-proz. Alkohol)		$k$		$Y$	$m_{ber.}$
		Wasser	20-proz. Alkohol	40-proz. Alkohol	60-proz. Alkohol	
-4-chlor- pyrazol	$3.00 \cdot 10^{-4}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$				3.49 0.271
-4-brom- pyrazol	$8.20 \cdot 10^{-4}$	$2.97 \cdot 10^{-3}$				3.49 0.160
-3.4.5-tribrom- pyrazol	$1.76 \cdot 10^{-3}$		$7.78 \cdot 10^{-3}$			3.05 0.211
				$4.30 \cdot 10^{-3}$		2.19 0.172
					$2.68 \cdot 10^{-3}$	1.12 0.163

Um diese Ansicht weiter und unabhängig von der Winstein-Grunwald-Gleichung zu stützen, haben wir die Neutralhydrolyse von *N*-Acetyl-pyrazol in schwerem Wasser gemessen. Liegt eine bimolekulare Reaktion vor, beteiligt sich also das Wasser unmittelbar am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, so sollte sich dies in einer deutlichen Verlangsamung bemerkbar machen, während eine Umsetzung nach  $S_N1$  nur wenig beeinflußt werden sollte. Z. B. ermittelte man für die Hydrolyse von tert. Butylchlorid einen Quotienten  $\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}}$  = 1.4 und führte diese vergleichsweise große Verzögerung auf die starke Abhängigkeit von der Solvatation zurück<sup>12)</sup>. Für eine typische  $S_N2$ -Reaktion, die Neutralhydrolyse von Benzoësäure-äthylester, läßt sich nach Angaben von A. KAILAN und F. EBENEDER<sup>13)</sup> der Wert des Quotienten zu etwa 2.5 abschätzen.

Wir haben die Hydrolyse von *N*-Acetyl-pyrazol, da uns 100-proz. schweres Wasser nicht zur Verfügung stand, in solchem mit 93.71% D<sub>2</sub>O-Gehalt gemessen und den  $k$ -Wert auf reines D<sub>2</sub>O umgerechnet. Es ergab sich (bei 25°)

$$\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} = \frac{7.61 \cdot 10^{-4}}{2.20 \cdot 10^{-4}} = 3.4 .$$

<sup>12)</sup> C. G. SWAIN, R. CARDINAUD und A. D. KETLEY, J. Amer. chem. Soc. 77, 934 [1955].

<sup>13)</sup> Z. physik. Chem., Abt. A 180, 157 [1937].

Auch dieses Ergebnis spricht also für eine stärkere Beteiligung des Wassers an der Neutralhydrolyse, als sie durch Solvatation der Ionen üblicherweise in Erscheinung tritt, und damit für einen überwiegenden S<sub>N</sub>2-Charakter der Reaktion.

4. Wir haben auch die Aminolyse unserer *N*-Acetylheterocyclen kinetisch untersucht und dabei Ergebnisse erhalten, die eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von Substituenteneinflüssen als bei der Neutralhydrolyse erkennen lassen.

Tab. 5. Aminolyse von *N*-Acetylheterocyclen in Dioxan mit 2 % Diäthylamin bei 25°

<i>N</i> -Acetyl-	<i>k</i> [min <sup>-1</sup> ]	rel. RG	$\frac{k_{\text{Aminolyse}}}{k_{\text{Hydrolyse}}}$
-pyrazol	$1.13 \cdot 10^{-3}$	1.00	1.48
-4-chlor-pyrazol	$7.85 \cdot 10^{-3}$	6.94	2.94
-4-jod-pyrazol	$7.93 \cdot 10^{-3}$	7.01	2.86
-4-brom-pyrazol	$8.48 \cdot 10^{-3}$	7.50	2.90
-4-nitro-pyrazol	unmeßbar rasch		$\gg 1$
-4-methyl-pyrazol	$2.39 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.87
-4-äthyl-pyrazol	$7.90 \cdot 10^{-5}$	0.070	0.63
-3,5-dimethyl-pyrazol	$3.06 \cdot 10^{-5}$	0.027	0.35
-3,5-diäthyl-pyrazol	unmeßbar langsam		—
-3,4,5-tribrom-pyrazol	unmeßbar rasch		$\gg 1$
-1,2,3-triazol	$2.13 \cdot 10^{-1}$	188	8.18
-4-methyl-triazol	$7.10 \cdot 10^{-2}$	62.8	12.7
-4,5-dimethyl-triazol	$1.53 \cdot 10^{-2}$	13.5	11.4
-4,5-dibrom-triazol	unmeßbar rasch		$\gg 1$

Die *k*-Werte der in 4-Stellung substituierten *N*-Acetyl-pyrazole erfüllen wiederum die Bedingungen einer Hammett-Geraden mit Ausnahme des Äthylderivats. Wir verzichten jedoch auf eine Wiedergabe, weil wegen des Fehlens des *k*-Wertes für das Nitroderivat der Bereich der erfaßten Substituenten zu wenig umfangreich ist.

Wir danken dem Leiter des Physikalischen Laboratoriums unseres Instituts, Herrn Dr. IVAR UGI, für vielfältige Unterstützung dieser Arbeit, besonders auch für zahlreiche wertvolle Hinweise und Ratschläge. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE verdanken wir eine Sachbeihilfe.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Darstellung der *N*-Acetylheterocyclen

Die Acetylierung der Pyrazole und 1,2,3-Triazole geschah entweder durch 24 stdg. Schütteln mit Acetylchlorid (Verfahren a) oder Acetanhydrid (b) in Benzol bei Raumtemperatur und anschließendes Abdestillieren, oder durch 3 stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 110° und Eingießen in Eiswasser (c) bzw. Abdestillieren der Essigsäure und des überschüss. Anhydrids i. Vak. (d). Alle Substanzen wurden analysiert. Auf die Wiedergabe der Analysergebnisse wird aus Platzgründen verzichtet.

*N*-Acetyl-pyrazol<sup>14)</sup> (hergestellt nach a, Ausb. 80 % d. Th.), Sdp. 151–152°,  $n_D^{25}$  1.4741

*N*-Acetyl-4-brom-pyrazol (a, 87 %), Schmp. 93–94°, derbe Nadeln

*N*-Acetyl-4-chlor-pyrazol (c, 83 %), Schmp. 73°, derbe Prismen

*N*-Acetyl-4-jod-pyrazol (a, 70 %), Schmp. 114°, derbe Spieße

<sup>14)</sup> L. KNORR, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 714 [1895].

- N*-Acetyl-3.4.5-tribrom-pyrazol (c, 81 %), Schmp. 106°, locker verfilzte Nadeln  
*N*-Acetyl-4-nitro-pyrazol (a, 87 %), Schmp. 58°, lange farblose Nadeln  
*N*-Acetyl-4-methyl-pyrazol<sup>15)</sup> (a, 96 %), Sdp.<sub>12</sub> 68°,  $n_D^{25}$  1.4861  
*N*-Acetyl-4-äthyl-pyrazol (d, 88 %), Sdp.<sub>12</sub> 82°,  $n_D^{25}$  1.4892  
*N*-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol<sup>15)</sup> (a, 51 %), Sdp.<sub>12</sub> 70°,  $n_D^{25}$  1.4889  
*N*-Acetyl-3.5-diäthyl-pyrazol (d, 75 %), Sdp.<sub>12</sub> 94°,  $n_D^{25}$  1.4860  
*N*-Acetyl-1.2.3-triazol (a, 72 %), Schmp. 62°, hygroskopische Nadeln  
*N*-Acetyl-4.5-dibrom-1.2.3-triazol (b, 85 %), Schmp. 122°  
*N*-Acetyl-4-methyl-1.2.3-triazol (b, 88 %), Sdp.<sub>12</sub> 91—93°,  $n_D^{25}$  1.4837  
*N*-Acetyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (d, 80 %), Schmp. 36°, Blättchen

### UV-Spektren

Die Spektren der Heterocyclen und ihrer *N*-Acetylderivate wurden in Dioxan unter Verwendung eines PMQ II UV-Gerätes gemessen.

Tab. 6. Absorptionsmaxima der *NH*- und *N*-Acetylheterocyclen (in Dioxan)

	<i>NH</i> -		<i>N</i> -Acetyl-	
	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$
Pyrazol	212	2.81	239	11.54
4-Brom-pyrazol	221	2.47	254	10.48
4-Jod-pyrazol	226	2.50	262	9.00
4-Chlor-pyrazol	220	2.75	252	10.14
4-Methyl-pyrazol	219	3.06	248	10.82
4-Äthyl-pyrazol	218	3.45	251	14.16
4-Nitro-pyrazol	269	8.26	210; 260	11.50; 10.92
3.5-Dimethyl-pyrazol	214	4.08	241	13.10
3.5-Diäthyl-pyrazol	211	5.11	241	15.48
3.4.5-Tribrom-pyrazol	222.5	4.89	259	10.78
1.2.3-Triazol	213	3.45	240	13.65
4-Methyl-1.2.3-triazol	216	4.04	247.5	13.75
4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol	221	4.84	253	16.62
4.5-Dibrom-1.2.3-triazol	231	4.46	265	12.20

Beim *N*-Acetyl-4-nitro-pyrazol wurde nicht an der Stelle der längstwelligen Bande, sondern bei 210 m $\mu$  gemessen. Da auch 4-Nitro-pyrazol bei dieser Wellenlänge eine Absorption aufweist, setzt sich die Gesamtintektion  $\epsilon_{\text{ges}}$  aus 2 Summanden zusammen:

$$\epsilon_{\text{ges}} = x \cdot \epsilon_{\text{AcPy}} + (1-x) \cdot \epsilon_{\text{Py}},$$

wobei  $x$  die molare Konzentration des *N*-Acetyl-4-nitro-pyrazols bedeutet. Die Extinktionen liegen in Wasser etwas niedriger als in Dioxan, nämlich  $\epsilon_{\text{AcPy}}(210) = 10500$  und  $\epsilon_{\text{Py}}(210) = 3000$ .

### Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wurde die Reaktion außer bei 25° auch bei höheren Temperaturen gemessen, vorzugsweise bei 40 und 50°, in einigen besonders langsam verlaufenden Fällen wurde auch bei 60° gearbeitet, beim *N*-Acetyl-4-nitro-pyrazol konnte die Temperatur nur bis 30° gesteigert werden.

<sup>15)</sup> K. v. AUWERS und E. CAUER, J. prakt. Chem. [2] 126, 177 [1930].

Tab. 7. Neutralhydrolyse substituierter *N*-Acetylheterocyclen  
in Leitfähigkeitswasser bei höheren Temperaturen \*)

<i>N</i> -Acetyl-		<i>k</i> [min <sup>-1</sup> ]		
	40°	50°	60°	
-pyrazol	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$3.76 \cdot 10^{-3}$	—	
-4-chlor-pyrazol	$6.90 \cdot 10^{-3}$	—	—	
-4-jod-pyrazol	$7.15 \cdot 10^{-3}$	—	—	
-4-brom-pyrazol	$7.50 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	—	
-4-nitro-pyrazol	$1.66 \cdot 10^{-1} **)$	—	—	
-4-methyl-pyrazol	$7.52 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$	—	
-4-äthyl-pyrazol	$3.50 \cdot 10^{-4}$	$6.60 \cdot 10^{-4}$	—	
-3,5-dimethyl-pyrazol	—	$4.30 \cdot 10^{-4}$	$7.87 \cdot 10^{-4}$	
-3,5-diäthyl-pyrazol	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$3.45 \cdot 10^{-4}$	$6.55 \cdot 10^{-4}$	
-1,2,3-triazol	$5.62 \cdot 10^{-2}$	—	—	
-4-methyl-triazol	$1.24 \cdot 10^{-2}$	—	—	
-4,5-dimethyl-triazol	$3.22 \cdot 10^{-3}$	$5.16 \cdot 10^{-3}$	—	
-4,5-dibrom-triazol	$3.13 \cdot 10^{-1} ***)$	—	—	

\*)  $k_{25^\circ}$  siehe Tab. 3   \*\* 30°   \*\*\* 35°

Die in Tab. 3 aufgeführten Aktivierungsenergien *A* und Aktionskonstanten *H* sind berechnet nach den Formeln

$$A = \frac{4.575 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} (\log k_2 - \log k_1)$$

und

$$\log H = \log k + \frac{A}{4.575 \cdot T}.$$

Zur Kontrolle wurden bei 7 Substanzen durch Auftragen von  $\log k$  gegen  $1/T$  die Aktivierungsgeraden festgelegt.

#### Neutralhydrolyse von *N*-Acetyl-pyrazol in schwerem Wasser

Es stand nur Wasser mit 93.71 % D<sub>2</sub>O zur Verfügung, so daß die ermittelte RG-Konstante auf einen Gehalt von 100 % umgerechnet werden mußte:

$$k_{D_2O} = (k_{\text{gemessen}} - \gamma_{H_2O} \cdot k_{H_2O}) \cdot \frac{1}{\gamma_{D_2O}}$$

$$k_{\text{gemessen}} = 2.58 \cdot 10^{-4}$$

$$k_{H_2O} = 7.61 \cdot 10^{-4}$$

$$\gamma_{H_2O} = 0.0694 \text{ (Molenbruch)}$$

$$\gamma_{D_2O} = 0.9306$$

$$k_{D_2O} = 2.20 \cdot 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$$