

ADOLF AUTHALER¹⁾, HANS A. HOFFMANN²⁾
und RUDOLF HÜTTEL

Die reversible Umlagerung 4.4'-alkylierter 4.4'-Bispyrazolone-(5)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. November 1964)

Für die thermische Isomerisierung 4.4'-alkylierter 4.4'-Bispyrazolone-(5) wird ein homolytischer Verlauf postuliert: *meso*-Bispyrazolon \rightleftharpoons 2 Pyrazolonyl-Radikale \rightleftharpoons *racem*-Bispyrazolon. Von den durchgeführten Versuchen können die Polymerisationsauslösung an Vinylmonomeren, eine kinetische Studie der reduzierenden Spaltung eines *meso*- und *racem*-Bispyrazolons mit Phenylhydrazin und eine massenspektrometrische Untersuchung eines Bispyrazolons als Beweise mit unterschiedlicher Überzeugungskraft für den radikalischen Mechanismus gelten. Die Ergebnisse von Abfangversuchen mit Chloranil und eine ESR-Messung machen die Annahme einer kurzen Lebensdauer und hohen Energieinhalts für die Pyrazolonyl-Radikale notwendig.

In einer früheren Mitteilung³⁾ wurde dargelegt, daß das „alte Bispyrazolon“ (I) aus 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5) in ein Gemisch zweier *N*-Methylderivate (II) übergeführt werden kann, das auf Grund von Löslichkeitsunterschieden in die beiden Bestandteile zerlegbar ist. Es handelt sich um die beiden diastereomeren Formen des 5.5'-Dioxo-1.3.4.1'.3'.4'-hexamethyl-bipyrazolinyls-(4.4') (II). Auf Grund der Dipolmomente und der IR-Spektren haben wir vorläufig das bei 96° schmelzende Isomere als die *meso*-Form (IIa) bezeichnet und dem Isomeren mit dem Schmelzpunkt 151° die *racem*-Form (IIb) zugeordnet. Die Trennung dieser Substanz in die optischen Antipoden steht noch aus. Auch beim 5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-1.1'-diphenyl-bipyrazolinyl-(4.4') (III) ist die Gewinnung der beiden Diastereomeren a und b durch fraktionierte Kristallisation gelungen³⁾, beim 5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-bipyrazolinyl-(4.4') (I) dagegen haben wir keinen Erfolg gehabt.



Ia: R = H

Ib: R = H

IIa: R = CH₃; Schmp. 96°; μ = 1.95 D

IIb: R = CH₃; Schmp. 151°; μ = 3.94 D

IIIa: R = C₆H₅; Schmp. 164°; μ = 1.63 D⁴⁾

IIIb: R = C₆H₅; Schmp. 140°; μ = 3.11 D⁴⁾

¹⁾ Dissertat., Univ. München 1962.

²⁾ Dissertat., Univ. München 1964.

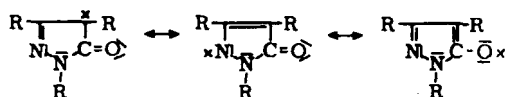
³⁾ R. HÜTTEL und A. AUTHALER, Chem. Ber. 96, 2879 [1963].

⁴⁾ Die in l. c.³⁾ angegebenen Dipolmomente für IIIa und b beruhen auf einem Rechenfehler und müssen durch die oben genannten Werte ersetzt werden.

Durch Anwendung der Dünnschichtchromatographie konnten wir inzwischen nachweisen⁵⁾, daß auch das „alte Bispyrazolon“ (I) aus zwei Substanzen besteht. Bei allen diastereomeren Bispyrazolonen bildet dieses Verfahren die rascheste und sicherste Methode, den Gehalt an den Isomeren a und b auf etwa 5 Prozent genau abzuschätzen.

meso- und *racem*-Formen der Verbindungen II und III können durch Erhitzen auf über 110° ineinander umgewandelt werden, bei 130–160° erfolgt rasche Gleichgewichtseinstellung. Die Umlagerung läßt sich als Folge einer homolytischen Spaltung der Bindung zwischen den beiden Pyrazolonringen und Wiedervereinigung der Bruchstücke deuten, wobei teilweise Konfigurationsumkehr⁶⁾ am C-Atom 4 eintritt. Eine solche Auffassung steht in naher Beziehung z. B. zu der thermischen Zersetzung von *meso*- und *racem*-2,2'-Azo-bis-[2,4-dimethyl-valeronitril], die zur gleichen Mischung von *meso*- und *racem*-Dimethyl-diisobutyl-bernsteinsäure-dinitril führt⁷⁾.

Unseres Wissens sind Pyrazolonyl-Radikale, denen man auf Grund der Mesomeriemöglichkeit



eine gewisse Stabilisierung zubilligen muß, bisher nur von H. HENECKA⁸⁾ bei der Umsetzung des Silbersalzes von 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) mit Jod zum Bis-[3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)] postuliert worden. Diese Reaktion stellt nichts anderes dar als ein Analogon zum zweiten Schritt unserer Umlagerungsreaktion, also der Rekombination der Radikale.

Auch einige weitere, von uns untersuchte Bildungsreaktionen für Bispyrazolone, z. B. die thermische Zersetzung von Silber-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5)²⁾ oder von Nitroso-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5)³⁾, können plausibel als Radikalreaktionen gedeutet werden. Die von S. VEIBEL und G. WESTÖÖ⁹⁾ sowie von S. VEIBEL und S. C. LINHOLT¹⁰⁾ untersuchte Autoxydation von Pyrazolonen (am C-Atom 4) läßt wohl kaum eine andere Erklärung als die intermediäre Bildung von Pyrazolonyl-Radikalen zu.

I. Die erste Stufe der Umlagerungsreaktion besteht nach unserer Ansicht im Zerfall des Bispyrazolons in zwei Pyrazolonyl-Radikale. Die bei 130 und 140° mit guten Ausbeuten verlaufenden reduktiven Spaltungen der Bispyrazolone mit Wasserstoff und Raney-Nickel, schwefliger Säure¹¹⁾ oder Phenylhydrazin³⁾, wobei immer die Pyrazolone entstehen, können als Abfangreaktionen der thermisch gebildeten Radikale durch die Wasserstoffdonatoren interpretiert werden. Wir haben die Reaktion mit Phenylhydrazin im Falle der Bispyrazolone IIa und b genauer untersucht und dabei

⁵⁾ Diplomarbeit I. JUERGENS, Univ. München 1964.

⁶⁾ H. C. BROWN, M. S. KHARASCH und T. H. CHAO, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3435 [1940].

⁷⁾ C. G. OVERBERGER und M. B. BERENBAUM, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4883 [1951].

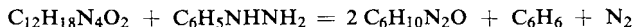
⁸⁾ Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen, S. 346, Springer-Verlag, Berlin 1950.

⁹⁾ Acta chem. scand. **7**, 119 [1953].

¹⁰⁾ Acta chem. scand. **8**, 1007 [1954].

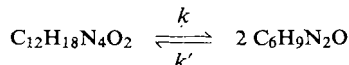
¹¹⁾ R. HÜTTEL, E. WAGNER und B. SICKENBERGER, Liebigs Ann. Chem. **607**, 109 [1957].

festgestellt, daß neben 1.3.4-Trimethyl-pyrazolon-(5) in stöchiometrischer Umsetzung Stickstoff und Benzol gebildet werden:



Radikalischer Verlauf von Oxydationsreaktionen an Hydrazin oder Phenylhydrazin wurde schon mehrfach nachgewiesen. R. L. HARDIE und R. H. THOMSON¹²⁾ erhielten aus Silberoxyd und Phenylhydrazin in Isopropylbenzol 2.3-Dimethyl-2.3-diphenyl-butan, womit das Auftreten von Radikalen sichergestellt ist.

Setzt man voraus, daß die nach dem Schema



mit der Geschwindigkeitskonstanten k gebildeten Radikale sehr rasch mit dem als Lösungsmittel in großer Menge vorhandenen Phenylhydrazin reagieren¹³⁾ und daß auch die einmal eingeleitete Dehydrierung des Phenylhydrazins sehr rasch zum Endprodukt Stickstoff führt, so ist eine wegen der ziemlich extremen Bedingungen zwar nicht sehr genaue, aber immerhin brauchbare kinetische Bestimmung von k möglich, indem man die Entbindung von Stickstoff volumetrisch verfolgt. Man stellt dabei fest, daß die Reaktion nach der ersten Ordnung verläuft (Tab. 1).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten k_1 und Aktivierungsenergien E der Umsetzung von *meso*- und *racem*-5,5'-Dioxo-1.3.4.1'.3'.4'-hexamethyl-bipyrazolinyl-(4,4') (IIa und b) mit Phenylhydrazin

	Temp.	k_1 [min ⁻¹]	E [kcal]
IIa	129.8°	0.033	37 ± 2
	135.0°	0.055	
	140.9°	0.111	
IIb	129.8°	0.029	35 ± 2
	135.0°	0.047	
	140.9°	0.094	

Die gemessenen Aktivierungsenergien stehen mit der früher³⁾ abgeleiteten Tatsache im Einklang, daß die *meso*-Form IIa geringfügig energieärmer sein muß als die *racem*-Form IIb und deshalb im thermodynamischen Gleichgewicht überwiegt.

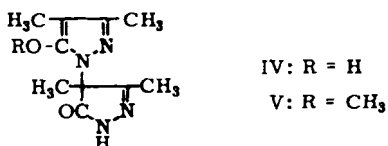
2. Substanzen, die bei höheren Temperaturen in Radikale zerfallen, können unter diesen Bedingungen die Polymerisation von Vinylverbindungen auslösen. Die Tab. 2 zeigt, daß verschiedene Bispyrazolone die Polymerisation von Acrylnitril bei 150° rasch initiieren. Bei 100° wird keine, bei 120° langsame Polymerisationsauslösung beobachtet.

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 2512.

¹³⁾ Durch einen gesonderten Versuch — Erhitzen eines der reinen Diastereomeren (IIb) mit Phenylhydrazin eine Halbwertszeit lang auf 130° — wurde festgestellt, daß das nicht umgesetzte und wiedergewonnene IIb dünn-schichtchromatographisch frei ist von IIa; d. h., die Rückreaktion k' ist praktisch ohne Bedeutung.

Tab. 2. Polymerisationsauslösung bei Acrylnitril (30 Min. bei 150°) durch verschiedene Pyrazolon-Derivate. m = durchschnittliche Zahl der von 1 Molekel Startsubstanz polymerisierten Molekeln Acrylnitril

Substanz	m
„Altes Bispyrazolon“ (Gemisch Ia + Ib)	223
<i>meso</i> -5.5'-Dioxo-1.3.4.1'.3'.4'-hexamethyl-bipyrazoliny-(4.4') (IIa)	298
<i>racem</i> -5.5'-Dioxo-1.3.4.1'.3'.4'-hexamethyl-bipyrazoliny-(4.4') (II b)	358
5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-1.1'-diphenyl-bipyrazoliny-(4.4') (Gemisch IIIa + b)	537
5.5'-Dioxo-3.3'.4.4'-tetramethyl-bipyrazoliny-(1.4') (IV) ³⁾	182
Methyläther von IV (V) ³⁾	0
3.4.4-Trimethyl-pyrazolon-(5)	0
Pyrazol	0



Die Polymerisationsauslösung durch Substanz IV mag darauf zurückzuführen sein, daß sie sich bei den angewendeten Temperaturen in Ia + b umlagert³⁾. V ist zur entsprechenden Umlagerung nicht imstande³⁾.

In zwei weiteren Versuchsreihen haben wir die Polymerisation von Styrol durch II genauer untersucht. Die erste Serie dient der Auslösung der Polymerisation durch verschiedene Mengen Startsubstanz und bei An- oder Abwesenheit eines Schutzgases sowie dem Nachweis des Einbaus der Pyrazolonyl-Radikale in das Polymerisat (Tab. 3).

Tab. 3. Polymerisation von je 10 ccm Styrol durch Verbindung II (Gemisch IIa + b). Reaktionsdauer 20 Min., Temperatur 160°

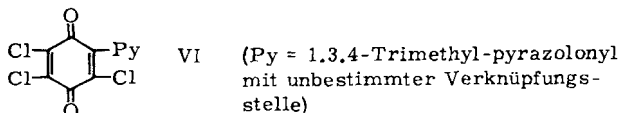
	a	b	c	d
Einwaage IIa + b (g)	—	0.1	0.1	0.5
Gas	N ₂	N ₂	Luft	N ₂
Aussehen des Rohrinhalts nach dem Erhitzen	dünnflüssig	fest	zähflüssig	fest
Menge des mit Äthanol fällbaren Polystyrols (g)	1.85	7.61	4.08	5.70

Der Versuch c läßt eine deutliche Verzögerung der Polymerisation durch den Luftsauerstoff erkennen. Das Polymerisat von Versuch d diente zum Nachweis des Einbaus von Pyrazolon, indem man es in drei Fraktionen steigender Löslichkeit zerlegte und durch Bestimmung des enthaltenen Stickstoffs und die zunehmende Intensität der CO-Bande des IR-Spektrums nachwies, daß in der leichtlöslichen Fraktion relativ am meisten Pyrazolon enthalten ist.

Die zweite Serie von Versuchen mit Styrol geht von dem Gedanken aus, die Bispyrazolone IIa und IIb nur jeweils eine Halbwertszeit lang in Styrol zu erhitzen, das nicht umgesetzte Material zurückzugewinnen und dünnschichtchromatographisch auf

eine eventuell eingetretene Isomerisierung zum anderen Diastereomeren zu untersuchen. Im Idealfall, wenn nämlich jedes gebildete Pyrazolonyl-Radikal mit Styrol reagiert und zur Rekombination keine Gelegenheit findet, muß das übriggebliebene Bispyrazolon frei vom Isomeren sein. In diesem Fall wäre kein Zweifel möglich, daß Isomerisierung und Polymerisation auf der gleichen Reaktion, nämlich der homolytischen Spaltung des Bispyrazolons, beruhen. Erwartungsgemäß entspricht jedoch das Ergebnis nicht ganz diesem Idealfall. Bei 130° enthält das wiedergewonnene IIa nach dünnsschichtchromatographischer Analyse weniger als 5% IIb, bei Einsatz von IIb als Polymerisationsstarter sind im wiedergewonnenen Material 5–10% IIa enthalten. Nimmt man überschlägig an, daß die nicht durch Styrol abgesättigten Radikale bei der Rekombination je zur Hälfte IIa und IIb ergeben, so zeigt sich, daß bei diesen Versuchen die Rekombinationsquote maximal 9 bzw. 17% der Spaltvorgänge betragen hat. Wiederum stimmt es mit dem geringeren Energieinhalt von IIa überein, daß dieses Isomere bei der Rekombination offenbar bevorzugt wird.

3. Ein bekannter Nachweis für freie Radikale ist ihre Reaktion mit Chinonen¹⁴⁾, wobei Hydrochinonäther entstehen. Besonders gut geeignet ist Chloranil. Alle unsere Versuche, ein Additionsprodukt des Pyrazolonyl-Radikals aus IIa oder IIb an Chloranil durch gemeinsames Erhitzen der Komponenten in einem Lösungsmittel auf Temperaturen von 110–165° zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Es tritt keine Entfärbung des Chinons ein, starke Schmierbildung weist auf eine Zersetzung der Bispyrazolone hin. Nur bei zehnstündigem Kochen äquimolarer Mengen der Substanzen in Xylol (135°) haben wir in 1.5-proz. Ausbeute ein gelbes Substitutionsprodukt $C_{12}H_9Cl_3N_2O_3$ fassen können, dem nach dem IR-Spektrum die Konstitution VI zukommt.



Bei vierfachem Überschuß an Chloranil steigt die Ausbeute auf 7%.

Ein derartiges Substitutionsprodukt des Chloranils als Ergebnis einer radikalischen Reaktion ist unseres Wissens bis jetzt nicht bekannt geworden. Wir können diesen Versuch daher nicht als Beweis für die Radikalnatur des Vorgangs betrachten, sondern nur für das Auftreten einkerniger Bispyrazolon-Bruchstücke unbekannten Charakters.

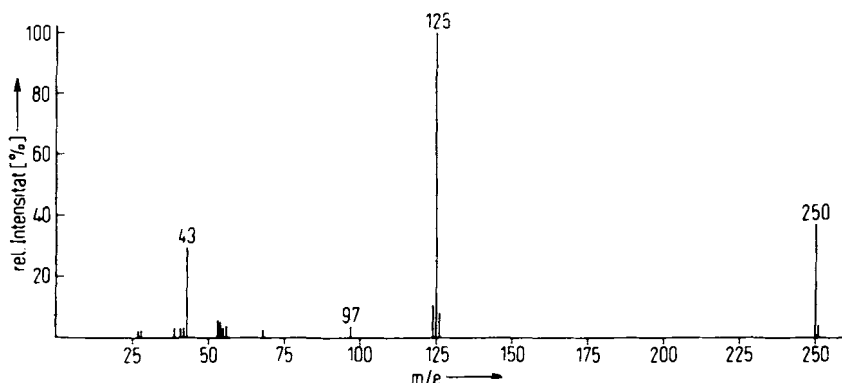
Den negativen Verlauf dieser (und anderer) Abfangversuche führen wir auf die sehr geringe Lebensdauer der gebildeten Radikale zurück, die im „Käfig“ der Lösungsmittelmoleküle¹⁵⁾ keine Gelegenheit zur Reaktion mit den Acceptoren finden, sondern entweder rekombinieren oder sich anderweitig zersetzen müssen. Bei den Umsetzungen mit Phenylhydrazin oder den Vinylmonomeren tritt dieser Käfigeffekt nicht oder kaum auf, weil diese Reaktionspartner als Lösungsmittel dienen und in sehr hoher Konzentration zur Verfügung stehen.

¹⁴⁾ K. ZIEGLER und W. DEPARADE, Liebigs Ann. Chem. **567**, 123 [1950].

¹⁵⁾ J. FRANCK und E. RABINOWITSCH, Trans. Faraday Soc. **30**, 120 [1934]; R. M. NOYES, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2042 [1955].

4. Das ungepaarte Elektron eines Radikals läßt sich im magnetischen Feld durch das Auftreten eines Signals infolge von Elektronenspinresonanz (ESR) erkennen. Herr Dr. TH. SEDGWICK hat im Institut für Physikalische Chemie der Universität München das ESR-Spektrum der Substanz IIb bei 21, 120 und 170–180° aufgenommen¹⁶⁾. Diese Versuche verliefen negativ. Aus der Empfindlichkeit des Meßgeräts und einigen aus unseren kinetischen Versuchen abgeleiteten Überlegungen (auf deren Darlegung verzichtet sei) läßt sich jedoch folgern, daß die Stationärkonzentration der Radikale im dynamischen Gleichgewicht $\text{IIa} \rightleftharpoons 2 \text{Py} \rightleftharpoons \text{IIb}$ selbst bei der höchsten Meßtemperatur sehr wahrscheinlich für einen Nachweis zu gering ist.

5. Als weitere physikalische Methode zum Nachweis der Spaltung von Bispyrazolonen in zwei gleich große Bruchstücke verdanken wir Herrn Prof. F. WEYGAND von der Technischen Hochschule München die Aufnahme eines Massenspektrogramms von Substanz IIb bei 170°¹⁷⁾.



Abbild. 1. Massenspektrogramm von IIb (Mol.-Gew. 250) bei 170°

Das beherrschende Teilchen in diesem Spektrum ist das mit $m/e = 125$. Das stellt keinen Widerspruch zu der in den anderen Versuchen gefundenen geringen Konzentration dieses Bruchstücks dar, weil hier mit hoher Anregungsenergie (durch Elektronenstoß) bei 10^{-4} Torr gearbeitet wird. Die weiteren Teilchen mit $m/e = 28$ bis 124 stellen Sekundärbruchstücke dar. So dürfte z. B. $m/e = 97$ durch Abspaltung von Stickstoff oder Kohlenoxyd ($m/e = 28$) aus $m/e = 125$ entstanden sein. Nicht in die Abbild. 1 aufgenommen sind die beiden „Ionenanzeigen“, die im Originalspektrum bei $m/e = 62.5$ und 75.4 erscheinen und die auf „metastabile Ionen“ zurückzuführen sind, d. h. solche Ionen, die auf dem Wege durch die Spektrometerkammer weiter zerfallen. Nach der Formel

$$m = \frac{m_b^2}{m_a}$$

kann man die erste dieser Ionenanzeigen dem Übergang $m_a = 250 \rightarrow m_b = 125$ zuordnen, die zweite dem Zerfall $m_a = 125 \rightarrow m_b = 97$.

¹⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. TH. SEDGWICK auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen.

¹⁷⁾ Ausgeführt von Herrn H. BILD, dem wir ebenso wie Herrn Prof. F. WEYGAND bestens danken.

Leider gestattet dieser massenspektrographische Versuch keine exakte Aussage über den *homolytischen* Charakter der Bispyrazolon-Spaltung, weil das vorhandene Gerät nicht erlaubte, Spektrogramme bei verschiedenen Temperaturen und bei sehr geringer Beschleunigungsspannung der Elektronen aufzunehmen. Vor allem dieser letzte Versuch hätte eine einwandfreie Unterscheidung ermöglicht, ob es sich um die Ionisierung eines Radikals oder eines Moleküls handelt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung erbringen den Beweis, daß 4,4'-alkylierte 4,4'-Bispyrazolone-(5) bei thermischer oder Elektronenstoßanregung in zwei gleich große Bruchstücke zerfallen können. Mit großer Wahrscheinlichkeit darf angenommen werden, daß die Umlagerung diastereomerer 4,4'-Bispyrazolone-(5) auf der Wiedervereinigung von solchen freien Bruchstücken beruht, nicht etwa auf einer „gleitenden“ Umsetzung im Molekelverband oder auf einer Folge von Ringöffnungs- und Ring-schlußreaktionen. Die Polymerisationsauslösung durch Bispyrazolone bei erhöhter Temperatur und in gewissem Sinne auch die Reaktion mit Phenylhydrazin sprechen für die Radikalnatur der Bruchstücke.

Die Arbeit an einem Bispyrazolon, das stabilere und daher durch ESR nachweisbare Radikale liefern soll, ist aufgenommen.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Dünnschichtchromatographie der Isomergemische I, II und III

Adsorptionsmittel: Kieselgel nach STAHL. Fließmittel: Essigester/Butanol (80:20) bei I und II, Benzol/Essigester (80:20) bei III¹⁸⁾. Entwicklung mit Joddampf. Empfindlichkeitsgrenze des in geringerer Menge vorhandenen Isomeren ca. 2%.

Bei den Substanzpaaren II und III, von denen die reinen Diastereomeren zur Verfügung stehen, wurde festgestellt, daß die schneller laufende Komponente jeweils die *meso*-Form a ist.

Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten erlaubt auch die Trennung der Diastereomeren durch Säulenchromatographie. Als Beispiel sei die Trennung von IIa + b beschrieben: Die Lösung von 1.0 g Substanz in 20 ccm Chloroform wird durch eine Säule von 100 g Aluminiumoxyd nach BROCKMANN gegeben und diese mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Das Filtrat wird in Portionen von 20 ccm aufgefangen und eingedampft. Die zunächst öligen Rückstände kristallisieren leicht. Zuerst wird nur die *meso*-Form IIa eluiert, dann folgt nach längerer Pause IIb.

2. Kinetische Untersuchung der Reaktion von IIa bzw. IIb mit Phenylhydrazin bei 130, 135 und 141°

Vorversuche: 50 ccm frisch dest. Phenylhydrazin werden in der gleichen Apparatur, die zur kinetischen Messung dient, in einem Thermostaten 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Es wird keine Gasentbindung beobachtet.

250 mg IIb werden mit 50 ccm Phenylhydrazin in einem Thermostaten genau 20 Min. auf 130° erhitzt (Halbwertszeit 22.4 Min.). Nach schnellem Abkühlen wird dreimal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Auszüge, die den größten Teil des nicht umgesetzten IIb enthalten, werden zweimal mit 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Wasserphase wird i. Vak. zur Trockne verdampft. Den öligen Rückstand versetzt man mit 30 ccm Wasser, dann

¹⁸⁾ Versuche von Herrn D. WAGNER.

gibt man langsam unter Schütteln und Kühlen 20 ccm konz. Salzsäure zu, wobei Phenylhydrazin-hydrochlorid ausfällt. Es wird i. Vak. zur Trockne verdampft und der jetzt feste Rückstand über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die trockne Substanz extrahiert man zweimal mit 50 ccm siedendem absol. Äther. Beim Verdunsten der Ätherlösung kristallisieren die typischen Rosetten von II b, durch Verunreinigungen braun gefärbt. Rohausb. 54 mg.

Die Dünnschichtchromatographie dieser rohen Substanz zeigt die Abwesenheit von II a. Empfindlichkeitsgrenze 2%. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Petroläther erhält man die reine Substanz II b vom Schmp. 151°.

Ausführung der kinetischen Messungen: In einem Thermostaten befindet sich ein langhalsiger 100-ccm-Kolben mit schnellaufendem Rührer. Seitlich am Hals ist ein kurzes, geknicktes Rohr mit Schliff angebracht, durch dessen Drehung die Substanztabletten nach der Thermostatisierung des im Kolben befindlichen *Phenylhydrazins* (50 ccm) in dieses befördert werden. Durch ein zweites, am Kolbenhals angesetztes Rohr wird die Verbindung zur mit Wasser auf 20° thermostatisierten Gasbürette hergestellt. Als Sperrflüssigkeit dient 30-proz. Kalilauge. Vor dem Versuch wird die ganze Apparatur mit reinem Stickstoff gefüllt.

Die gemessenen Stickstoff-Endvolumina der Reaktion sind um rund 4% größer als den Einwaagen an Substanz entspricht; dies ist wahrscheinlich zum größten Teil auf den Dampfdruck des während der Reaktion entstandenen Benzols zurückzuführen. Eine Berücksichtigung dieses Fehlers, der erst in der Endphase der Reaktion zur vollen Auswirkung kommt, scheint nicht erforderlich. Nach Einwurf der Substanztablette wird 2–4 Min. bis zur ersten Ablesung gewartet, um die durch die Dauer der Auflösung der Substanz usw. hervorgerufenen Fehler zu eliminieren.

Bezeichnet man mit V das gemessene Endvolumen des Stickstoffs, mit x das zu verschiedenen Zeiten t (Min.) bestimmte Gasvolumen, so ist bei einer Reaktion 1. Ordnung

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \cdot \log \frac{V}{V-x} \quad [\text{min}^{-1}].$$

Als Beispiel sei ein Versuch in Abbild. 2 graphisch dargestellt.

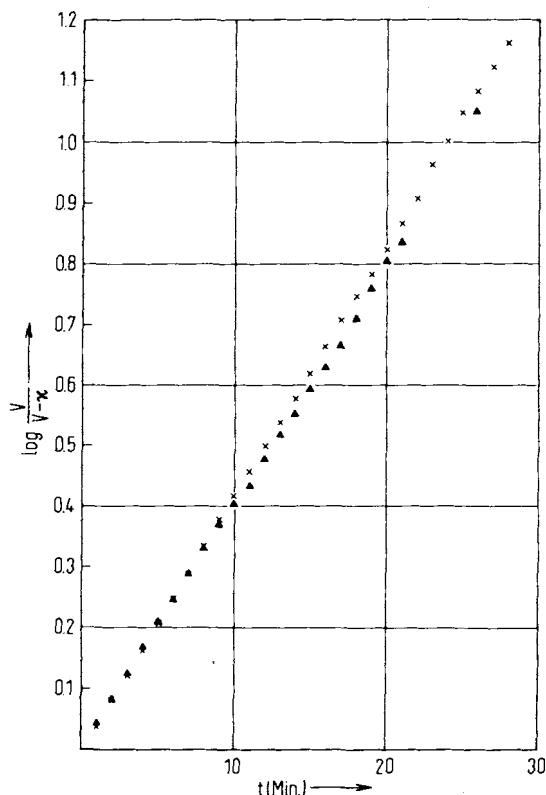
Die Aktivierungsenergien sind mit Hilfe der Gleichung von Arrhenius berechnet.

3. Polymerisationsversuche

a) *Mit Acrylnitril:* Je 2.00 ccm *Acrylnitril* (1.60 g) werden mit den in Tab. 4 angegebenen Mengen Startsubstanz unter Stickstoff in einem kleinen Bombenrohr 30 Min. auf 150° erhitzt. Das entstandene Polymerisat wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

Tab. 4. Polymerisationsversuche mit Acrylnitril (1.60 g, 30 Min., 150°)

Substanz	Einwaage (mg)	Polyacrylnitril (mg)
Gemisch Ia + b	9.2	490
II a	10.9	690
II b	12.1	920
Gemisch III a + b	11.4	870
IV	12.0	520
V	17.1	0
3.4.4-Trimethyl-pyrazolon-(5)	11.5	0
Pyrazol	14.9	0



Abbild. 2. Verlauf der Stickstoffbindung beim Erhitzen von *racem*-5,5'-Dioxo-1,3,4,1',3',4'-hexamethyl-bipyrazoliny-(4,4') (IIb) in Phenylhydrazin auf 140.9° (× × × Versuch 1, ▲ ▲ ▲ Versuch 2)

b) Mit Styrol

α) Je 10.0 ccm gereinigtes Styrol¹⁹⁾ (9.06 g) werden unter Zusatz von IIa + b (Gleichgewichtsgemisch) 20 Min. auf 160° im Einschlußrohr erhitzt. Der Inhalt eines jeden Rohres wird in 100 ccm Toluol heiß gelöst und das Polystyrol mit Äthanol vollständig ausgefällt. Das durch Zentrifugieren abgetrennte Polymerisat wird bei Behandlung mit Äthanol hart. Es wird in feingepulvertem Zustand noch einmal mit Äthanol behandelt und dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Ergebnis der vier Versuche ist in Tab. 3 dargestellt.

Das im vierten Versuch mit einer größeren Menge Startsubstanz erhaltene Polymerisat wird noch einmal in 100 ccm Toluol gelöst und mit Äthanol fraktioniert gefällt. Die drei erhaltenen Fraktionen unterscheiden sich durch ihren N-Gehalt (Tab. 5) und die Intensität der Carbonylbande bei 1710/cm. Durch Kontrollversuche mit nachträglich zugefügtem Bispyrazolon wurde die Gefahr einer Täuschung durch Adsorption von Bispyrazolon oder Pyrazolon an das gefällte Polystyrol ausgeschlossen.

β) Polymerisation von Styrol mit IIa bzw. IIb je eine Halbwertszeit lang: Je 500 mg IIa oder IIb werden im Parallelversuch in 100 ccm Styrol gelöst und in einem auf 130° gehaltenen

¹⁹⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl. Bd. XIV, 1, S. 757, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961.

Tab. 5. N-Gehalt von drei Fraktionen eines Polystyrols, das mit II als Startsubstanz erzeugt ist

Fraktion	Gewicht (g)	N-Gehalt (%)
1	3.99	0.59
2	0.24	0.84
3	0.40	1.16

Thermostaten 18 bzw. 20 Min. erhitzt. Die Reaktionsgemische werden durch Anlegen von Vak. und Abdestillieren des Styrols rasch abgekühlt. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (ca. 60 ccm) Toluol und fällt das gesamte Polymerisat mit Äthanol: Fällung P. Das Filtrat wird auf 100 ccm eingengt und die Lösung dreimal mit je 100 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die Auszüge werden zur Klärung durch ein extrahartes Filter gegeben und eingedampft: Rückstand F.

Die Substanzen F, die zum größten Teil aus Bispyrazolon II bestehen, werden durch Dünnschichtchromatographie auf ihre Gehalte an II a und II b untersucht, wobei man entsprechende Vergleichslösungen mit von 5 zu 5% abgestuften Gehalten mitlaufen läßt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 6.

Tab. 6

Startsubstanz	II a	II b
Menge des Polymerisats P (g)	9.7	10.7
Zusammensetzung von P (%)	C 91.56 H 7.78 N 0.54	C 91.74 H 7.77 N 0.52
Aus dem N-Gehalt ber. Menge in P gebund. Bispyrazolons (mg)	234	248
Menge von F (mg)	222.5	210
Zusammensetzung von F (%)	>95 II a, <5 II b	90–95 II b, 5–10 II a

4. *Chloranil und Bispyrazolon II: 2.3.5-Trichlor-6-[5-oxo-1.3.4-trimethyl-pyrazolanyl]-benzochinon-(1.4) (VI)*: 1.00 g II a + b (4 mMol) werden mit 4.00 g Chloranil (16 mMol) in 80 ccm Xylol unter gereinigtem Stickstoff 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man verdampft anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und zieht den Rückstand mit 100 ccm Äther aus. Das nicht umgesetzte Chloranil bleibt zum größten Teil ungelöst. Die Ätherlösung enthält neben dem Reaktionsprodukt VI auch das nicht umgesetzte II. Dieses wird durch mehrfaches Ausschütteln mit kleinen Portionen Wasser entfernt. In der Wasserphase kann das entstandene Cl^\ominus als AgCl bestimmt werden: 74.8 mg, entspr. 0.552 mMol Chloranil.

Die Ätherlösung wird getrocknet und abgedampft. Den Rückstand behandelt man mit 50 ccm Äthanol, wobei das restliche Chloranil ungelöst zurückbleibt. Die Lösung dampft man i. Vak. ein und löst den Rückstand heiß in möglichst wenig Äthanol/Petroläther (15:40). Das beim Abkühlen kristallisierende VI bildet aus wenig Äthanol orangefarbene, leicht verfilzte Nadeln vom Schmp. 165°. Ausb. 186 mg (0.557 mMol, 7.0%).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3$ (335.6) Ber. C 42.95 H 2.70 N 8.35 Gef. C 43.04 H 2.76 N 8.35
Mol.-Gew. 332 (Dampfdruck-Osmometer, Chloroform)

Verwendet man äquimolare Mengen von Chloranil und II, so beträgt die Ausb. an VI nur 1.5%.

5. *Massenspektrogramm von II b*: Gerät: CH₄-Massenspektrometer der Atlas-Meß- und Analysen-Technik-GmbH, Bremen. Einlaß: Vakuumschleuse-TH4-Ofen. Ionenquellentemperatur: ca. 170° (40 µA). Elektronenenergie: 45 eV. Beschleunigungsspannung: 3 kV. Elektronenstrom: 35 µA. Registrierbereich: 30 V. [600/64]