

KARLCHRISTIAN SCHILFFARTH \*) und HERBERT ZIMMERMANN

## Über arylsubstituierte Bipyrryle-(1.1') und ihre Dissoziation in Radikale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. März 1965)

2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octaaryl-bipyrryle-(1.1') (3) wurden durch Umsetzung der Alkaliverbindungen (1) entsprechender Pyrrole mit Brom dargestellt (Aryl = Phenyl, Biphenyl(4), *p*-Methoxyphenyl). Die arylsubstituierten Bipyrryle dissoziieren in Lösung unter Bildung tieffarbiger Radikale. Die Gleichgewichte zwischen Bipyrrylen-(1.1') und Pyrrylen wurden UV-spektroskopisch gemessen. Die Gleichgewichtskonstanten, Dissoziationsenthalpien und -entropien werden mitgeteilt.

Kuhn und Kainer<sup>1)</sup> erhielten bei der Dehydrierung von 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol in benzolischer Lösung mit Bleidioxid das Radikal 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl. Die Existenz des Radikals wurde von Blinder, Peller, Lord, Aamodt und Ivanchukov<sup>2)</sup> durch Elektronenresonanz-Untersuchungen nachgewiesen.

Die Radikallösungen sind bei Raumtemperatur tiefrot und entfärben sich beim Abkühlen. Bei anschließender Erwärmung kehrt die Farbe zurück. Daraus kann man folgern, daß in Lösung das Radikal in einem reversiblen Gleichgewicht mit seinem Dimerisationsprodukt 2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octaphenyl-bipyrryl-(1.1') (3a) steht. Wegen der Unbeständigkeit des Radikals in Lösung konnte die Lage des Gleichgewichts jedoch bisher nicht ermittelt werden.

Bei der Dehydrierung von 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol mit Bleidioxid wurden Präparate erhalten, in denen das Radikal bzw. sein Dimeres zu maximal 4% angereichert waren<sup>1)</sup>. Das Dimere konnte vom überschüssigen Ausgangsmaterial nicht abgetrennt werden. Wegen der starken Verunreinigung sind diese Präparate für physikalische Untersuchungen jedoch nur wenig geeignet. Mit dem Ziel, hochangereicherte oder reine Präparate zu erhalten, haben wir nun versucht, arylsubstituierte Bipyrryle-(1.1') (3) auf anderem Wege darzustellen.

### DARSTELLUNG UND KONSTITUTION ARYLSUBSTITUIERTER BIPYRRYLE-(1.1')

Bipyrryle-(1.1') können als Derivate des Hydrazins aufgefaßt werden. Nach Jander<sup>3)</sup> bildet sich Hydrazin aus Kaliumamid und Bromamin unter Abspaltung von Kaliumbromid. In Analogie dazu lassen sich Bipyrryle-(1.1') durch Umsetzung von Alkaliverbindungen entsprechender Pyrrole mit *N*-Brom-pyrrolen darstellen. Dieser

\*) Auszug aus der von der Fakultät für allgemeine Wissenschaften der Techn. Hochschule München genehmigten Dissertation „Über die Darstellung von 1.1'-Bis-pyrrylen und ihre Dissoziation in Radikale“ des Dipl.-Chem. Karlchristian Schilffarth (12. 2. 1965).

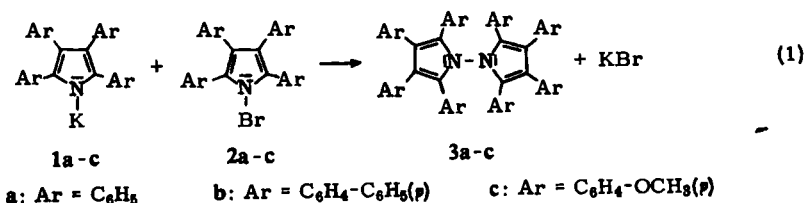
1) R. Kuhn und H. Kainer, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] **12**, 325 (1953).

2) S. M. Blinder, M. L. Peller, N. W. Lord, L. C. Aamodt und N. S. Ivanchukov, *J. chem. Physics* **36**, 540 (1962).

3) J. Jander, *Angew. Chem.* **72**, 919 (1960).

Reaktionsweg hatte sich bereits früher bei der Darstellung der Biimidazolyle-(1.1') bewährt<sup>4,5)</sup>.

Tetraarylsubstituierte *N*-Brom-pyrrole **2** bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf die Alkaliverbindungen **1** von Pyrrolen. 1-Brom-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol (**2a**) konnte auf diesem Wege in Substanz gewonnen werden. Im allgemeinen sind jedoch *N*-Brom-pyrrole wenig beständig. Es ist deshalb von Bedeutung, daß zur Darstellung von Bipyrrylen-(1.1') die entsprechenden *N*-Brom-Verbindungen nicht in Substanz vorzuliegen brauchen. Bei der Umsetzung von 2 Mol Alkalisalz **1** mit 1 Mol Br<sub>2</sub> wird intermediär 1 Mol *N*-Brom-Verbindung **2** gebildet, die mit überschüssigem Alkalisalz unmittelbar zum gewünschten Bipyrryl-(1.1') **3** reagiert.



Pyrrole und die damit im Gleichgewicht stehenden Bipyrryle-(1.1') sind in Lösung wenig beständig und zersetzen sich rasch. Es wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, die dargestellten Bipyrryle-(1.1') 7 Min. nach Reaktionsbeginn aus dem Reaktionsmedium zu isolieren. So war es möglich, **3a** und **c** in praktisch reiner Form zu isolieren. **3b** wurde als 80-proz. Präparat erhalten.

Die Konstitution der arylsubstituierten Bipyrryle-(1.1') geht bereits aus der Bildungsweise hervor. Sie kann jedoch noch durch verschiedene andere Versuche belegt werden.

Bipyrryle-(1.1') reagieren mit Wasserstoffdonatoren unter Bildung entsprechender Pyrrole. Dadurch wird angezeigt, daß in den Bipyrrylen das Pyrrolgerüst enthalten ist.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Pyrrole zeigen im IR die NH-Valenzschwingung bei 3450/cm. Erwartungsgemäß fehlt diese Bande wegen der N—N-Verknüpfung der Pyrrole in den Bipyrrylen-(1.1').

Die NH-Gruppe verleiht Pyrrolen schwach saure Eigenschaften; sie geben deshalb eine positive Zerewitinoff-Reaktion mit Methylmagnesiumjodid. Erwartungsgemäß reagieren die Bipyrryle-(1.1') nicht mit Grignard-Reagenz.

Das Molekulargewicht der Bipyrryle-(1.1') konnte wegen der Zersetzlichkeit der Substanzen nicht kryoskopisch bestimmt werden. Es ließ sich jedoch durch Titration mit Hydrochinon ermitteln. Die Bipyrryle-(1.1') reagieren quantitativ mit Hydrochinon unter Bildung von Chinon und Pyrrolen. Das gebildete Chinon wurde zur Kontrolle jodometrisch bestimmt<sup>6)</sup>. Die gefundenen Molekulargewichte stimmen mit den Formelgewichten der Bipyrryle **3** überein. Die Titration mit Hydrochinon kann auch zur Gehaltsbestimmung verunreinigter Präparate herangezogen werden.

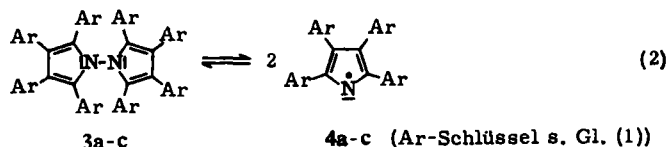
<sup>4)</sup> H. Zimmermann, H. Baumgärtel und F. Bakke, *Angew. Chem.* **73**, 808 (1961).

<sup>5)</sup> H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* **18b**, 406 (1963).

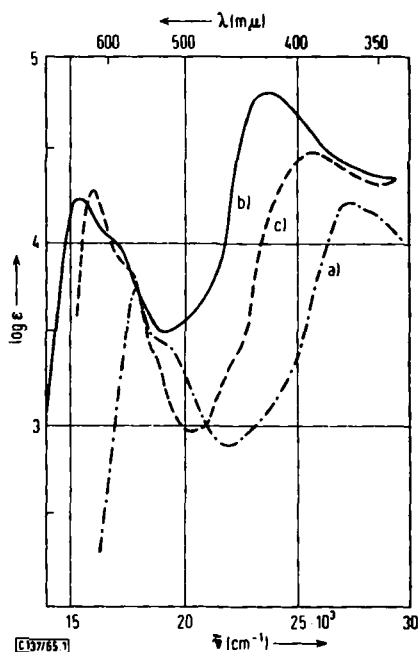
<sup>6)</sup> A. Valer, *C. R. hebd. Séances, Acad. Sci.* **129**, 552 (1899).

## GLEICHGEWICHT ZWISCHEN ARYLSUBSTITUIERTEN BIPYRRYLEN-(1,1') UND PYRRYLEN

Arylsubstituierte Bipyrryle-(1,1') (3) stehen in Lösung in einem reversiblen Gleichgewicht mit den durch Dissoziation gebildeten Pyrroylen 4. Die Radikale konnten durch Elektronenresonanz-Untersuchungen nachgewiesen werden.



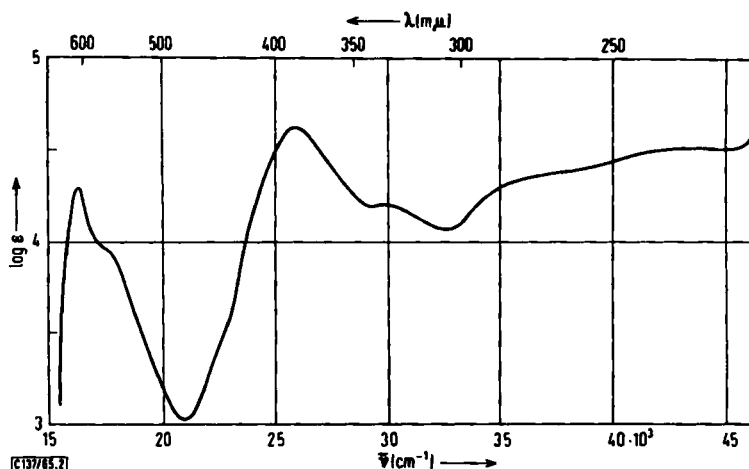
Die Pyrroyle 4 sind tieffarbige Verbindungen und besitzen im Elektronenspektrum langwellige Absorptionsbanden. Demgegenüber sind die Bipyrryle 3 farblos. Die Absorptionsspektren der Lösungen von 3 sind wegen des Gleichgewichts (2) konzentrations- und temperaturabhängig. Erst bei genügend hoher Verdünnung beobachtet man die Spektren der reinen Radikale. Die Absorptionsspektren der arylsubstituierten Pyrroyle in Toluol bietet Abbild. 1. Wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels



Abbild. 1. Absorptionsspektren arylsubstituierter Pyrroyle in Toluol. a) - - - 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrolyl (4a), b) ——— 2.3.4.5-Tetrakis-biphenyl-(4)-pyrrolyl (4b), c) - · - 2.3.4.5-Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pyrrolyl (4c). Die Spektren wurden auf unendliche Verdünnung extrapoliert.  $t = 25^\circ$

konnte der kurzwellige Bereich der Spektren nicht gemessen werden. 3c ist im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Bipyrrylen-(1,1') in absol. Äther hinreichend löslich

und in Radikale **4c** gespalten. Das Absorptionsspektrum des Radikals konnte deshalb in Äther auch im kurzwelligen UV gemessen werden (Abbild. 2).



Abbild. 2. Absorptionsspektrum des 2.3.4.5-Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pyrryls (**4c**) in Äther, extrapoliert auf unendliche Verdünnung.  $t = 25^\circ$

Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Extinktion der langwelligen Radikalbande kann die Lage des Gleichgewichts zwischen Pyrrylen und ihren Dimeren UV-spektroskopisch in üblicher Weise leicht bestimmt werden.

Die Extinktion  $E_A$  der Radikalbande unendlich verdünnter Lösungen ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gegeben zu:

$$E_A = \epsilon_0 c_A d = \epsilon_0 2c_0 d \quad (3)$$

$\epsilon_0$  = Extinktionskoeffizient der Radikalbande

$c_A$  = Radikalkonzentration der Lösung

$c_0$  = Konzentration bezogen auf Einwaage an kristallinem Dimeren

$d$  = Schichtdicke der Lösung

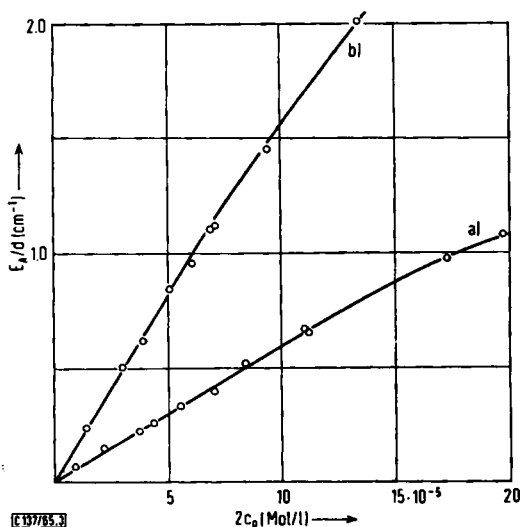
Die Radikalkonzentration bei Lösungen beliebiger Konzentration läßt sich schließlich aus der gemessenen Extinktion  $E_A$  und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_0$  ermitteln:

$$E_A = \epsilon_0 c_A d = \epsilon_0 2(c_0 - c_{A_2}) d \quad (4)$$

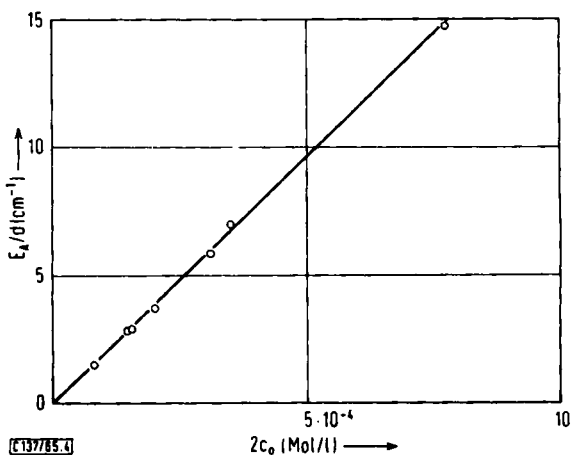
$c_{A_2}$  = Konzentration der Dimeren in Lösung

Damit sind alle Bestimmungsstücke für die Gleichgewichtskonstante  $K$  experimentell zugänglich.

Um zu prüfen, bis zu welchen Konzentrationen arylsubstituierte Bipyrryle-(1.1') **3** vollständig in Radikale gespalten sind, wurde  $E_A/d$  gegen  $2c_0$  aufgetragen. Für den Fall vollständiger Dissoziation sollten sich entsprechend Gl. (3) Gerade mit dem Anstieg  $\epsilon_0$  ergeben. Wie man aus den Abbild. 3 und 4 entnehmen kann, sind **3a** und **3b** bei  $25^\circ$  in Toluol bis zu Einwaagen von etwa  $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l praktisch vollständig dissoziiert. **3c** ist unter den gleichen Versuchsbedingungen noch bei



Abbild. 3. Abhängigkeit der Extinktion der längstwelligen Radikalbande von der Einwaage-Konzentration an Dimeren bei a) 3a und b) 3b



Abbild. 4. Abhängigkeit der Extinktion der längstwelligen Radikalbande von der Einwaage-Konzentration bei 3c

Konzentrationen  $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l vollständig in Radikale gespalten. Assoziation der Radikale zu Dimeren erfolgt erst bei höherer Konzentration bzw. bei Temperaturerniedrigung.

Für 3a und 3b wurde die Existenz des Gleichgewichts (2) zwischen Radikalen und ihren Dimeren nachgewiesen. Die Gleichgewichtskonstante

$$K = c_A^2 / c_{A_2}$$

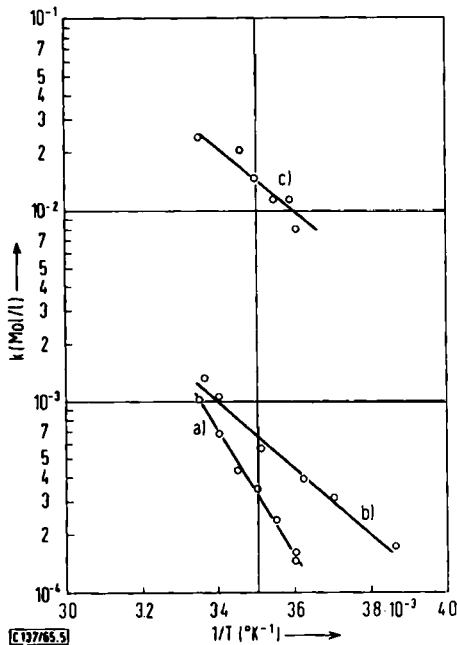
wurde bei verschiedenen Einwaagen  $c_0$  innerhalb eines größeren Konzentrationsintervalls ermittelt.  $K$  erwies sich innerhalb der Fehlergrenzen als unabhängig von der Konzentration. Als Beispiel seien entsprechende Daten für die phenylsubstituierte Verbindung in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1. Gleichgewichtskonstanten  $K$  und Radikalkonzentration  $c_A$  für das Gleichgewicht  $3a \rightleftharpoons 4a$  bei verschiedenen Einwaage-Konzentrationen  $c_0$ . Lösungsmittel Toluol,  $t = 25^\circ$

$10^4 \cdot c_0$ [Mol/l]	$10^4 \cdot c_A$ [Mol/l]	$10^3 \cdot K$ [Mol/l]
3.81	4.17	1.01
8.65	7.20	1.03
11.8	8.70	1.01
18.5	11.4	1.02
29.4	15.0	1.03

Bei **3 c** war es nicht möglich, die Gleichgewichtskonstante innerhalb eines größeren Konzentrationsintervalls zu bestimmen. Die Substanz ist im experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich zu stark dissoziiert. Aus Analogiegründen kann man jedoch annehmen, daß auch hier entsprechendes gilt.

Das Gleichgewicht ist temperaturabhängig und wird mit steigender Temperatur in Richtung der Radikale verschoben. Die Temperaturabhängigkeit von  $K$  ist in Abbild. 5



Abbild. 5. Temperaturabhängigkeit von  $K$  für das Gleichgewicht zwischen arylsubstituierten Bipyrrylen-(1.1') **3** und Pyrroylen **4**. a)  $3a \rightleftharpoons 4a$ , b)  $3b \rightleftharpoons 4b$  und c)  $3c \rightleftharpoons 4c$

wiedergegeben. Die Dissoziationsenthalpien  $\Delta H$ , -entropien  $\Delta S$  und die freien Enthalpien  $\Delta G$  wurden mit Hilfe der Beziehungen

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$$

in üblicher Weise ermittelt (Tab. 2).

Tab. 2. Thermodynamische Daten für die Dissoziation arylsubstituierter Bipyrryle-(1.1') (3a–c) in Radikale. Lösungsmittel Toluol,  $t = 25^\circ$

	$-\lg K$	$\Delta H$ [kcal/Mol]	$\Delta G$ [kcal/Mol]	$\Delta S$ [cal/Grad · Mol]
3a $\rightleftharpoons$ 4a	2.99	15	4.1	37
3b $\rightleftharpoons$ 4b	2.87	13	3.9	31
3c $\rightleftharpoons$ 4c	1.6	7	2.2	17

Im Vergleich zu arylsubstituierten Biimidazolylen-(1.1')<sup>4,5)</sup> sind entsprechend substituierte Bipyrryle-(1.1') wesentlich stärker in Radikale gespalten. Übereinstimmend zeigen *p*-Methoxy-phenyl-Derivate gegenüber Phenyl-Derivaten stärkere Dissoziation. Offenbar wird durch den elektronenabgebenden Substituenten die Stabilität der Radikale erhöht, da der Elektronenmangel im heterocyclischen Fünfring verringert wird.

Arylsubstituierte Bipyrryle-(1.1') (3) zeigen nicht nur in Lösung, sondern auch als Festkörper Thermochromie. Darüber hinaus sind die Substanzen photochrom und können durch Bestrahlung in Radikale gespalten werden. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch 1-Brom-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol (2a) photochrome Eigenschaften besitzt.

Herrn Prof. Dr. G. Scheibe danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Gewährung von Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Darstellung arylsubstituierter Pyrrole

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Pyrrole wurden nach Davidson<sup>7)</sup> aus entsprechenden Benzoinen mit Zink, Ammoniumacetat und Eisessig bereitet.

a) 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol<sup>7)</sup>, Schmp. 214°.

b) 2.3.4.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrrol: 14 g (51 mMol) Anisoin und 30 g (2.2 Mol) Ammoniumacetat in 300 ccm Eisessig werden mit 3.2 g (49 mg-Atom) Zinkstaub versetzt. Es wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend mit 25 ccm heißem Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wird von 8.2 g (16 mMol = 31 %) 2.3.4.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrrol abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 193°.

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub> (491.6) Ber. C 78.21 H 5.92 N 2.85 Gef. C 78.11 H 6.26 N 2.97

c) 2.3.4.5-Tetrakis-biphenyl-(4)-pyrrol: 13 g (35 mMol) 4.4'-Diphenyl-benzoin und 300 g (22 Mol) Ammoniumacetat in 1.2 l Eisessig werden mit 3 g (45 mg-Atom) Zinkpulver versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird in der Hitze vom ausgefallenen

<sup>7)</sup> D. Davidson, J. org. Chemistry 3, 361 (1938).

2.3.4.5-Tetrakis-biphenyl-(4)-pyrrol abfiltriert. Aus Toluol kommen 7.5 g (11 mMol = 31 %) farblose Kristalle vom Schmp. 262°.

$C_{52}H_{37}N$  (675.9) Ber. C 92.40 H 5.53 N 2.07 Gef. C 92.47 H 5.65 N 2.27

## 2. Alkaliverbindungen der Pyrrole

Durch Umsetzung der Pyrrole mit Alkalimetall sind die gegen Feuchtigkeit sehr empfindlichen Alkaliverbindungen leicht zugänglich. Alle Operationen müssen unter gereinigtem Stickstoff vorgenommen werden.

a) 3 mMol 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol bzw. -Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrrol in 100 ccm absol. Dioxan werden mit etwa 70 mg-Atom Kalium in kleinen Stücken 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die gebildete Alkaliverbindung wird von überschüss. Alkalimetall befreit und nach Filtrieren mehrmals mit absol. Äther gewaschen. Ausb. an 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol-kalium (1a) 3 mMol (100 %), an 2.3.4.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrrol-kalium (1c) 1.6 mMol (53 %).

2.3.4.5-Tetrakis-biphenyl-(4)-pyrrol-kalium (1b) kann auf gleichem Wege in absol. Xylol hergestellt werden. Dabei treten jedoch Nebenreaktionen auf, außerdem wird das metallische Kalium in der Lösung fein verteilt und ist nach der Umsetzung nur sehr schwer abtrennbar. Zur Darstellung von 1b wurde deshalb die sehr schonende Umsetzung des Pyrrols mit Benzophenon-kalium gewählt.

b) Eine Lösung von 500 mg (2.75 mMol) Benzophenon in absol. sauerstofffreiem Benzol wird mit 100 g 1-proz. Kaliumamalgam 5 Min. geschüttelt. Nach Abtrennen des Amalgams wird die tiefblaue Lösung des Benzophenon-kaliums unter Rühren mit 1.8 g (2.66 mMol) 2.3.4.5-Tetrakis-biphenyl-(4)-pyrrol versetzt. Das ausgefallene 1b (1.25 g, 1.75 mMol = 66 %) wird abfiltriert und mit absol. Benzol und absol. Äther gewaschen.

## 3. Bipyrryle-(1.1')

Arylsubstituierte Bipyrryle-(1.1') 3 sind durch Umsetzung der Kaliumverbindungen (1) entsprechender Pyrrole mit Brom zugänglich.

Die Suspension von 3 mMol Kaliumsalz in 50 ccm absol. Äther wird in der Kälte (0–5°) mit 2.8 mg-Atom Brom versetzt. Um lokale Überbromierungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Brom mit Hilfe eines Stickstoffstroms als Trägergas dem Reaktionsmedium zuzuführen. Man filtriert vom ausgefallenen Kaliumbromid und vom nicht umgesetzten Pyrrol-kalium rasch ab und engt die tieffarbige Radikallösung i. Vak. auf 10 ccm ein. Die Bipyrryle-(1.1') 3 fallen beim Abkühlen aus der Lösung aus. Die Fällung wird durch Zugabe von 5 ccm absol. Petroläther vervollständigt, der Niederschlag (etwa 0.3 mMol = 10 %) in der Kälte abgesaugt und der Gehalt durch Titration mit Hydrochinon bestimmt.

Arylsubstituierte Pyrrole und Bipyrryle-(1.1') sind empfindliche Substanzen. Alle Operationen wurden deshalb in geschlossenen Apparaturen unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Wegen der Unbeständigkeit der Substanzen in Lösung empfiehlt es sich, in der Kälte und mit größter Geschwindigkeit zu arbeiten. Bei einiger Übung gelingt es, die gewünschten Bipyrryle-(1.1') 7 Min. nach Reaktionsbeginn aus dem Reaktionsmedium zu isolieren. Da die üblichen Reinigungsmethoden wegen der Unbeständigkeit der Substanzen nur wenig erfolgreich sind, muß angestrebt werden, daß die Bipyrryle-(1.1') möglichst rein aus dem Reaktionsmedium ausfallen.

2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octaphenyl-bipyrryl-(1.1') (3a): Gehalt 100%. Schmp. 114° (Zers.).

$C_{56}H_{40}N_2$  (741.0) Ber. C 90.72 H 5.45 N 3.83 Gef. C 89.71 H 5.63 N 3.71

2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octakis-biphenyl-(4)-bipyrryl-(1.1') (3b): Gehalt 80%. Schmp. 180° (Zers.).

$C_{104}H_{72}N_2$  (1349.8) Ber. C 92.68 H 5.41 N 1.91 Gef. C 92.05 H 5.54 N 2.24



2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octakis-[*p*-methoxy-phenyl]-bipyrryl-(1.1') (3c): Gehalt 98%. Schmp. 130° (Zers.).

$C_{64}H_{58}N_2O_8$  (981.2) Ber. C 77.86 H 5.71 N 2.83 Gef. C 77.64 H 5.99 N 2.86

Die Bipyrryle-(1.1') sind schwer analysierbar. Die experimentell bestimmten Kohlenstoffwerte hängen von der Menge des verwendeten Zuschlags ab. Auch bei sehr großem Überschuß an Vanadinpentoxyd war es im allgemeinen nicht möglich, die theoretischen Kohlenstoffwerte zu erreichen.

#### 4. 1-Brom-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol (2a)

Die Suspension von 1.5 g (3.8 mMol) 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol-natrium in 50 ccm absol. Äther wird mit 0.6 g (7.6 mg-Atom) Brom versetzt. Die entstandene Lösung wird vom ausgefallenen Natriumbromid und vom nicht umgesetzten Pyrrol-natrium abfiltriert, das Filtrat i. Vak. auf 10 ccm eingengt. Nach Zugabe von 10 ccm absol. Petroläther fallen 0.32 g (0.72 mMol = 19%) 2a als gelber Niederschlag aus. Aus Äther/Petroläther (1 : 1) Schmp. 70° (Zers.).

$C_{28}H_{20}BrN$  (450.4) Ber. C 74.75 H 4.46 Br 17.68 N 3.11

Gef. C 74.56 H 4.83 Br 17.88 N 3.06

#### 5. Titration der Bipyrryle-(1.1')

Die Titration der Bipyrryle-(1.1') mit Hydrochinon wurde in Benzol in geschlossener Apparatur unter Stickstoff bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Titration verläuft über die durch Dissoziation der Dimeren gebildeten Pyrrole. Die tieffarbigen Radikale können als Indikator für den Endpunkt verwendet werden. Die Titration war innerhalb der Fehlergrenze  $\pm 1\%$  reproduzierbar. Das bei der Titration gebildete Chinon wurde zur Kontrolle jodometrisch zurücktitriert<sup>6)</sup>.

#### 6. Spektroskopische Untersuchungen

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II gemessen. Bei der Messung befanden sich die Küvetten in einer temperierbaren Halterung. Die Zersetzung der Radikale in Lösung während der Messung wurde bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt.

Die Elektronenresonanzspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma AEG gemessen. Über die Elektronenresonanz-Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

[137/65]