

## Stabile Radikale aus 4,4'-Diaryl-4,4'-bi-5-pyrazolonen

Rudolf Hüttel\*, Manfred Rosner<sup>1)</sup> und Dieter Wagner<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
D-8000 München 2, Karlstraße 23

Eingegangen am 7. Mai 1973

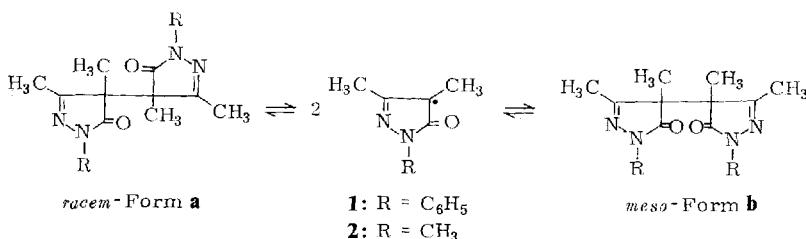
4,4'-Diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolone homolysieren — in Abhängigkeit vor allem von den Substituenten am 4-ständigen Phenyl — mehr oder weniger leicht in langlebige Radikale. Es wurden eine Anzahl solcher Bi-pyrazolone dargestellt und ihre Eigenschaften und die der aus ihnen entstehenden grünen Pyrazolonyl-Radikale beschrieben. An einem Bi-pyrazolon mittlerer Stabilität (**B-5**) wurde die Dissoziationsenergie zu  $12.2 \pm 0.2$  kcal/mol bestimmt.

### Stable Radicals from 4,4'-Diaryl-4,4'-bi-5-pyrazolones

4,4'-Diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolones form long life radicals, the rate of homolysis depending mainly on the nature and number of substituents in the 4-phenyl group. A number of such bi-pyrazolones was synthesized and their properties were described, especially those of the pyrazolonyl radicals rising from them. In one case of a bi-pyrazolone of medium stability (**B-5**) a dissoziation energy of  $12.2 \pm 0.2$  kcal/mol has been determined.

### Darstellung der 4,4'-Diaryl-4,4'-bi-5-pyrazolone

4,4'-Bi-5-pyrazolone können in zwei diastereomeren Formen, einer *meso*- und einer *racem*-Form, vorliegen<sup>3)</sup>. In früheren Mitteilungen<sup>3,4)</sup> wurde über die Trennung der beiden Formen beim 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolone (**1**) und beim 1,1',3,3',4,4'-Hexamethyl-4,4'-bi-5-pyrazolone (**2**) berichtet. Jedes der beiden rein isolierten Isomeren lässt sich bei höherer Temperatur wieder ins Gleichgewicht mit seinem Diastereomeren setzen. Als Erklärung für diese Isomerisierung wurde das Auftreten kurzlebiger Pyrazolonyl-Radikale vermutet:



Versuche zum Nachweis der radikalischen Zwischenstufe verliefen uneinheitlich, wahrscheinlich begründet in ihrem hohen Energieinhalt<sup>4)</sup>. Wir versuchten daher,

1) Dissertation, Univ. München 1971.

2) Dissertation, Univ. München 1969.

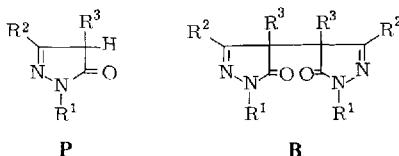
3) R. Hüttel und A. Authaler, Chem. Ber. **96**, 2879 (1963).

4) A. Authaler, H. A. Hoffmann und R. Hüttel, Chem. Ber. **98**, 1795 (1965).

die Radikale durch geeignete Substituenten zu stabilisieren, indem an Stelle der Methyle in 4- und 4'-Stellung Phenylgruppen eingeführt wurden. Durch Einführung von Nitrogruppen an den Phenylresten in 4- und 1-Stellung von 1, sowie durch den Ersatz des 3-ständigen Methyls durch Phenyl konnte ein zwar nur qualitatives, aber doch ziemlich klares Bild über den Einfluß der Substituenten auf die Homolysetendenz der Bi-pyrazolone gewonnen werden.

Folgende Pyrazolone (**P**) und Bi-pyrazolone (**B**) wurden dargestellt:

Tab. 1. Dargestellte Pyrazolone und Bi-pyrazolone



Bezeichnung Pyrazolon	Bezeichnung Bi-pyrazolon	R <sup>1</sup>	Substituenten R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>P-3</b>	<b>B-3</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>P-4</b>	<b>B-4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )-(4)
<b>P-5</b>	<b>B-5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )-(2)
<b>P-6</b>	<b>B-6</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(2,4)
<b>P-7</b>	<b>B-7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(2,6)
<b>P-8</b>	<b>B-8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -(2,4,6)
<b>P-9</b>	<b>B-9</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )-(2)
<b>P-10</b>	<b>B-10</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(2,4)
<b>P-11</b>	<b>B-11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )-(4)
<b>P-12</b>	<b>B-12</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )-(2)
<b>P-13</b>	<b>B-13</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>P-14</b>	<b>B-14</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-(4)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )-(2)
<b>P-15</b>	<b>B-15</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )-(4)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>P-16</b>	<b>B-16</b>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(2,4)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Die Darstellung der Bi-pyrazolone bedarf immer der vorhergehenden Synthese der Pyrazolone. Nur einige dieser Pyrazolone konnten nach der altbekannten Methode von *Knorr* aus  $\alpha$ -Phenylacetessigester und Phenylhydrazin bzw. dessen Derivaten gewonnen werden. Zur Darstellung der in 4-Stellung nitrophenylierten Pyrazolone mußte auf ein Verfahren von *Garg*<sup>5)</sup> zurückgegriffen werden, das in der Umsetzung von in 4-Stellung unsubstituierten Pyrazolonen mit Halogennitrobenzolen besteht. Durch eine Modifizierung dieser Methode ist es gelungen, auch Mononitrophenylgruppen in solche Pyrazolone einzuführen; dies war bisher wegen der zu geringen

<sup>5)</sup> H. G. Garg, J. Indian Chem. Soc. **38**, 343 (1961) [C. A. **56**, 2437 (1962)].

Aktivierung des Halogens durch nur eine Nitrogruppe unmöglich. Eine bei dieser Reaktion an sich mögliche Zweisubstitution an C-4 wurde niemals beobachtet. Erzwingt man den Eintritt einer zweiten Arylgruppe durch schärfere Reaktionsbedingungen, so erfolgt dieser regelmäßig an dem an C-5 gebundenen Sauerstoffatom.

Zur Überführung der Pyrazolone in Bi-pyrazolone hat *Westöö*<sup>6)</sup> einen übersichtlichen und fast immer brauchbaren Weg, ausgehend von den 4-substituierten 4-Brompyrazolonen, angegeben. Ältere Arbeiten benützen die verschiedensten Oxidationsmittel zur Verknüpfung der beiden Pyrazolone, z. B. salpetrige Säure, Eisen(III)-chlorid, Sauerstoff oder Kaliumdichromat in Salzsäure; doch waren damit nur Teilerfolge erzielbar. Einen allgemein brauchbaren, direkten Weg fanden wir in der Dehydrierung der Pyrazolone mit Kaliumdichromat in Eisessig, wobei die gewünschten Produkte im allgemeinen quantitativ und sofort rein und kristallisiert anfallen.

### Chemische Eigenschaften der 4,4'-Diaryl-4,4'-bi-5-pyrazolone als Folge ihrer Homolyse

Alle in Tab. 1 aufgeführten Bi-pyrazolone zeigten — natürlich in verschiedenem Ausmaß — die von uns erwartete homolytische Spaltung. Ein Teil der Verbindungen gibt schon bei Raumtemperatur grün gefärbte Lösungen, ein Teil nimmt erst beim Erwärmen in Lösung reversibel die tiefgrüne Färbung der Pyrazolonyl-Radikale an.

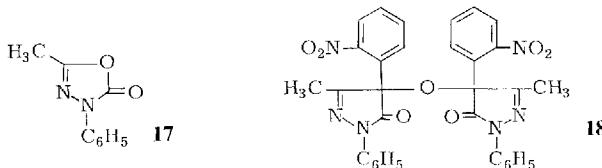
Am eingehendsten haben wir das Verhalten des 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis(2-nitrophenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolons (**B-5**) untersucht. Diese fast farblose, etwas grünstichige, in Nadeln kristallisierende Verbindung löst sich in Benzol mit hellgrüner Farbe. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit tiefgrün, nimmt aber beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe an. Allerdings lässt sich dieser Versuch nicht beliebig oft wiederholen; offenbar steht den langlebigen Pyrazolonyl-Radikalen (im Gegensatz zu den kurzlebigen<sup>3,4)</sup>) neben der Rekombination noch ein zweiter, irreversibler Reaktionsweg offen, bei dem sowohl Licht und Sauerstoff als auch die Temperatur eine Rolle spielen, und der nach einigen Tagen oder auch nur Stunden zu einer Braunfärbung der Lösung führt, während bei Ausschluß von Licht, Sauerstoff und Wärme die Lösungen unbegrenzte Zeit unverändert aufbewahrt werden können.

Läßt man — unter Stickstoff und bei Raumtemperatur — Tageslicht auf die grüne Benzollösung einwirken, so färbt sie sich langsam graubraun und nach einigen Tagen ist **B-5** in der Lösung nicht mehr nachweisbar. Aus dem mit Petroläther gefällten amorphen Gemisch von Reaktionsprodukten lässt sich das Pyrazolon **P-5** — wohl als Ergebnis einer Disproportionierung des Pyrazolonyl-Radikals — in geringer Menge isolieren.

Auch beim Schütteln mit oder Durchleiten von Luft bei 20°C verfärbt sich die Benzollösung von **B-5** allmählich nach Graubraun, und nach einigen Tagen ist das Bi-pyrazolon nicht mehr nachweisbar. Aus den teerigen, amorphen Reaktionsprodukten lässt sich 2-Methyl-4-phenyl-1,3,4-oxadiazol-5(4H)-on (**17**)<sup>7)</sup> in einer Menge von etwa 7% abtrennen.

<sup>6)</sup> G. Westöö, Acta Chem. Scand. 7, 352 (1953).

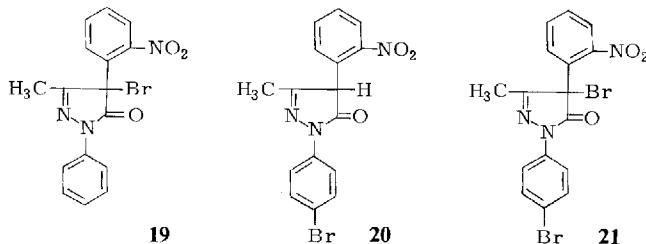
<sup>7)</sup> M. Freund und F. Kuh, Ber. Deut. Chem. Ges. 23, 2821 (1890).



Von den drei genannten Einflußgrößen führt Temperaturerhöhung am schnellsten zur Zerstörung von **B-5**, was sicherlich eine Folge der Erhöhung der Homolyserate ist. Schon nach 24 Stunden hat sich die anfangs grüne Lösung in siedendem Benzol — auch unter Stickstoff — orangebraun verfärbt. Das Reaktionsprodukt erwies sich als ein Gemisch meist undefinierbarer Substanzen, unter denen sich bis zu 30% Pyrazolone **P-5** befinden. In einer Menge von 6–7% erhielt man regelmäßig eine Substanz  $C_{32}H_{24}N_6O_7$ , d.h. eine Verbindung, die 1 Atom Sauerstoff mehr enthält als **B-5**. Die IR-Bande bei  $1210\text{ cm}^{-1}$  und die 2 NMR-Signale im Methylbereich ( $\tau$  7.85 und 8.43) lassen auf einen Äther **18** schließen, der in 2 Diastereomeren vorliegen muß.

Beim Erwärmen in primären und sekundären, nicht aber in tertiären Alkoholen, ebenso in Benzol mit Hydrochinon, verlieren die Lösungen von **B-5** oder **B-6** ihre grüne Farbe sehr rasch, wobei in quantitativer Ausbeute die Pyrazolone **P-5** bzw. **P-6** entstehen. Auch dies hat als Hinweis auf die homolytische Spaltung der Bi-pyrazolone zu gelten<sup>8)</sup>.

Mit Brom reagiert **B-5** in Lösung schon bei Raumtemperatur. Dabei entsteht das 4-Brom-pyrazolon-Derivat **19**. In unpolaren Lösungsmitteln bleibt die Reaktion selbst bei höheren Temperaturen (z. B. in siedendem Benzol) auf dieser Stufe stehen. In Eisessig hingegen lagert sich **19** bei  $100^\circ\text{C}$  in das 1-(4-Bromphenyl)pyrazolon **20** um. Mit überschüssigem Halogen in Eisessig entsteht als Endprodukt durch Kombination der beiden Reaktionen die Dibromverbindung **21**.



### ESR-Spektren und Homolyse der 4,4'-Diaryl-4,4'-bi-5-pyrazolone

Im Gegensatz zum negativen Ergebnis bei den Verbindungen **1** und **2** weisen alle Bi-pyrazolone der Tabelle 1 in Lösung — zum Teil schon bei Raumtemperatur — ein ESR-Signal auf und zwar durchweg in Form eines Triplets (Abb. 1a und b). Die

<sup>8)</sup> Vgl. Ch. T. Walling, Free Radicals in Solution, S. 522, John Wiley & Sons, New York 1957.

Kopplungskonstanten betragen in Benzol 6–7 Gauß. Die Aufspaltung deutet im wesentlichen auf die Beteiligung der folgenden Resonanzstrukturen im Radikal hin:

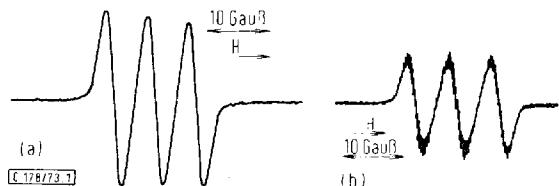
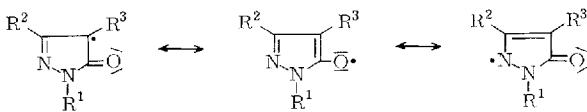


Abb. 1. ESR-Spektrum von B-5 in Benzol bei 25°C<sup>9)</sup>.  
 a) an Luft                    b) unter Luftabschluß

Für die Aufspaltung in das Triplett ist vermutlich der Stickstoff der 2-Stellung verantwortlich, der im Gegensatz zum Kohlenstoff und Sauerstoff einen Kernspin besitzt und deshalb nach  $N = 2n_J + 1$  ein Signal in 3 Linien aufspaltet. Die unter Stickstoff oder im Vakuum beobachtete zusätzliche Hyperfeinstruktur vieler unserer Radikale dürfte dagegen von einer Beteiligung weiterer Resonanzstrukturen, vor allem des 4-ständigen Phenyls. herrühren.

Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie war es möglich, annähernd quantitative Aussagen über den Gehalt der Bi-pyrazolon-Lösungen an Radikalen zu machen. Als Vergleichssubstanz verwendeten wir verkohlte Dextrose, die durch  $Mn^{II}$  als Primärstandard geeicht war<sup>10)</sup>. In Chloroform wurde die folgende Reihe zunehmenden Dissoziationsgrads gefunden; er überstreicht dabei (bei 50°C und in etwa 0.1 M Lösung) Werte von  $<0.5 \cdot 10^{-3}$  bis nahe 1.

Tab. 2: Dissoziationsstabilität der Bi-pyrazolone in Chloroform (in aufsteigender Reihenfolge)

1) bei 25°C

B-4 < B-5 ≈ B-12 < B-6 < B-9 < B-10 < B-7 < B-8

2) bei 50 °C

B-15 ≡ B-16 ≈ B-3 < B-13 < B-4 ≡ B-11 < B-5 ≡ B-12 ≈ B-14

Den größten Einfluß auf die Dissoziation der Bi-pyrazolone haben die Substituenten am 4-Phenyl. Genauere Messungen zeigten, daß durch Einführung von 2 Nitrogruppen in jeden der beiden 4-ständigen Phenylkerne der Dissoziationsgrad um etwa 3 Zehnerpotenzen gesteigert wird. Substituenten am 1-Phenyl haben kaum einen Einfluß. Überraschend stark wirkt sich dagegen der Ersatz des 3-ständigen  $\text{CH}_3$  durch Phenyl aus, doch liegt hierfür nur 1 Beispiel vor.

<sup>9)</sup> Die Anfertigung und Deutung der ESR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *U. Deffner*, Gesellschaft für Strahlenforschung mbH in München-Neuherberg.

10) *J. Klunker*, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1968.

Bei einer Temperatursteigerung von 25 auf 50°C erhöht sich der Dissoziationsgrad etwa um den Faktor 4. Der Einfluß einer *o*-ständigen NO<sub>2</sub>-Gruppe im 4-Phenyl ist etwa zehnmal größer als der einer *p*-ständigen (Tab. 3).

Tab. 3. Dissoziationsgrade  $\alpha$  einiger 4,4'-Bis(2-nitrophenyl)- bzw. 4,4'-Bis(4-nitrophenyl)-4,4'-bi-5-pyrazolone bei 25 bzw. 50°C (0.1 M Lösung in Chloroform)

Substanz	Substituent an C-4	$\alpha_{25} \cdot 10^2$	$\alpha_{50} \cdot 10^2$
<b>B-4</b>	4-Nitrophenyl	0.07	0.25
<b>B-5</b>	2-Nitrophenyl	0.7	3.1
<b>B-6</b>	2,4-Dinitrophenyl	2.8	—
<b>B-7</b>	2,6-Dinitrophenyl	36	—

Neben der Rekombination zeigen, wie schon erwähnt, die Pyrazolonyl-Radikale irreversible Reaktionen, die zum Teil zu unbekannten Produkten führen. Die Durchschnitts-Molekülmasse aller Reaktionsprodukte eines durch Wärme zersetzen Bi-pyrazolons ist etwas größer als die des Ausgangsmaterials. Da nicht unbeträchtliche Mengen des entsprechenden Pyrazolons entstanden sind, müssen die restlichen Reaktionsprodukte oligo- bis polymeren Charakter besitzen.

Diese Reaktion, die wir als „Abreaktion“ der Radikale bezeichnen wollen, gibt sich im ESR-Spektrum durch ein der Temperatur proportionales Absinken der Signalintensität zu erkennen. Abb. 2 gibt den Verlauf für das Radikal aus **B-5** bei 3 verschiedenen Temperaturen wieder. Die Meßdaten sprechen erwartungsgemäß für eine Reaktion 1. Ordnung mit folgenden Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und Halbwertszeiten  $\tau$ :

Temp. (°C)	$k \cdot 10^2$	$\tau$ (min)
120.5	5.96	11.6
135.5	8.83	7.8
150.5	12.63	5.5

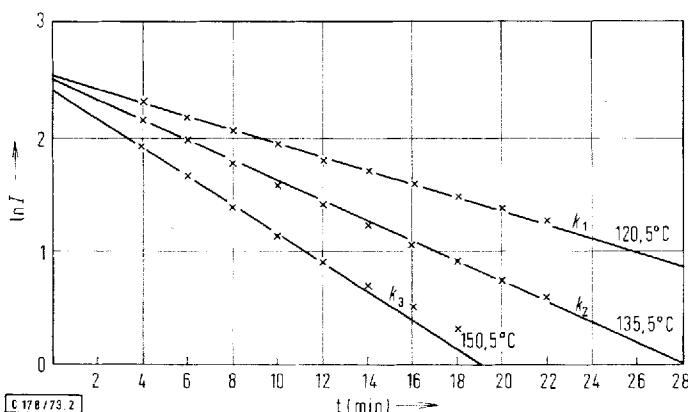


Abb. 2. Intensität des ESR-Signals von **B-5** in Chlorbenzol bei 120.5, 135.5 und 150.5°C. Konzentration 1.134 mg **B-5**/ml

Die Lichtempfindlichkeit der Pyrazolonyl-Radikale lässt sich bei Bestrahlung von Bi-pyrazolon-Lösungen mit einer UV-Lampe leicht messend verfolgen. Man erhält eine Kurve 0. Ordnung, wie sie für eine lichtkatalysierte Reaktion zu erwarten ist.

### 1H-NMR- und 13C-NMR-Spektren der Bi-pyrazolone

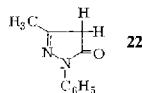
Die Bi-pyrazolone der Tab. 1 zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Methyldsignale etwa gleicher Intensität, die wir der *meso*- bzw. *racem*-Form zuordnen. Natürlich ist bei diesen Verbindungen eine präparative Trennung der beiden Diastereomeren wegen der verhältnismäßig raschen Gleichgewichtseinstellung nicht möglich. Dagegen haben wir früher<sup>3)</sup> die Diastereomerenpaare **1a** und **1b** bzw. **2a** und **2b** rein darstellen können, weil diese Bi-pyrazolone erst bei höherer Temperatur in (kurzlebige) Radikale aufspalten. Die Richtigkeit der damals hauptsächlich auf Grund der Dipolmomente getroffenen Zuordnungen ließ sich jetzt mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestätigen<sup>11)</sup>.

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Methyldsignale von **2a** und **2b** in DMSO-D<sub>6</sub>. TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte

	N—CH <sub>3</sub>	C(3)—CH <sub>3</sub>	C(4)—CH <sub>3</sub>
<b>2a</b>	6.88	8.00	8.64
<b>2b</b>	6.84	8.27	8.60

Erwartungsgemäß zeigt die *racem*-Form **a** das C(3)—CH<sub>3</sub>-Signal bei tieferem Feld als die *meso*-Form.

Tab. 5. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ( $\delta$ -Werte)<sup>\*)</sup> von **2a** und **2b** sowie von 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (22)



	N—CH <sub>3</sub>	C(4)—CH <sub>3</sub>	C(3)—CH <sub>3</sub>	C(4)	C(3)	C(5)
<b>2a</b>	—13.0 (196)	9.3 (—140)	25.0 (—378)	25.6 (—388)	—	—
<b>2b</b>	—11.8 (178)	9.3 (—140)	26.0 (—393)	26.3 (—398)	—	—
<b>22</b>	—	—	27.0	—49.0	—109	—116

<sup>\*)</sup> Die  $\delta$ -Werte beziehen sich auf  $\delta_{\text{DMSO}} = 0$ , wobei sie durch die Beziehung  $\delta_{\text{CS}_6} = \delta_{\text{DMSO}} + 151$  auf  $\delta_{\text{DMSO}}$  umgerechnet wurden. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind Frequenzen in Hz, wiederum bezogen auf DMSO = 0.

Die in Tab. 5 wiedergegebenen Messungen erlauben folgende Schlüsse: Die ungefähre Gleichheit der  $\delta$ -Werte der C(4)-Signale in **2a** und **2b** beweist die 4,4'-Verknüpfung der beiden Pyrazolone und schließt eine C—N- bzw. C—O-Verknüpfung mit großer Wahrscheinlichkeit aus. Die Übereinstimmung der C(3)—CH<sub>3</sub>-Resonanzen von **2a**, **2b** und **22** mit dem entsprechenden Signal der bereits von anderer Seite<sup>12)</sup> vermessenen Verbindung **22** dient der Bestätigung der richtigen Zuordnung unserer Signale.

<sup>11)</sup> Für die Aufnahme und Diskussion der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind wir Herrn Dr. R. Knorr zu großem Dank verpflichtet.

<sup>12)</sup> J. Feeney, G. A. Newman und P. J. S. Pauwels, J. Chem. Soc. C 1970, 1842.

In dem in Abb. 3 aufgezeichneten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **B-5** ordnen wir die Resonanz bei  $\tau$  8.33 der *racem*-Form, diejenige bei  $\tau$  8.62 der *meso*-Form zu. Leider ließen sich diese Zuordnungen wegen der geringen Löslichkeit von **B-5** nicht mit einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrogramm beweisen.

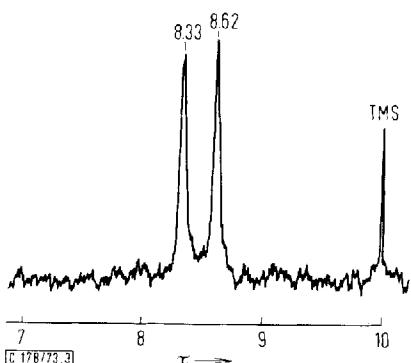


Abb. 3  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **B-5** (in  $\text{DCCl}_3$ ) vor dem Erwärmen

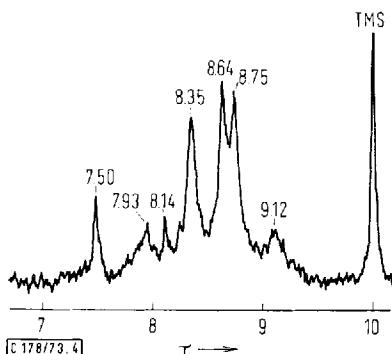


Abb. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **B-5**, 12 h in  $\text{DCCl}_3$  auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt

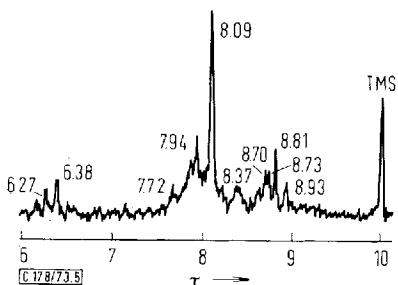


Abb. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **B-5**, 5 d in  $\text{DCCl}_3$  auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt

Beim gelinden Erwärmen von **B-5** in den verschiedensten Lösungsmitteln ist eine allmähliche Intensitätsabnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu beobachten, bis sie bei etwa 70°C völlig verschwunden sind. Läßt man sofort wieder abkühlen, so treten die alten Signale wieder unverändert auf. Bei längerem Erwärmen ist die „Abreaktion“ der Radikale am Auftreten einer Vielzahl neuer Signale beim Abkühlen erkennbar. Hat man 12 h auf 60°C in Chloroform erwärmt, so ist noch eine erhebliche Menge von **B-5** vorhanden (Abb. 4), nach 5 Tagen bei 60°C ist das Bi-pyrazolon vollständig verschwunden. Als neues Hauptsignal (Abb. 5) tritt bei  $\tau$  8.09 die Methylenresonanz des Pyrazolons **P-5** auf; die vielen schwachen Signale röhren von den unbekannten Produkten der „Abreaktion“ her. Charakteristisch ist, daß die Zwischenstufen dieser Reaktion sich offenbar laufend verändern; so verschwindet z.B. das starke Signal bei  $\tau$  8.75 in Abb. 4 im Spektrum der Abb. 5 nahezu völlig. Auch haben wir festgestellt, daß in anderen Lösungsmitteln außer **P-5** offenbar andere Produkte entstehen, so daß man auf eine Beteiligung des Lösungsmittels an der „Abreaktion“ schließen muß.

### Dissoziationskonstante und -energie von 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis(2-nitrophenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (**B-5**)

An einem Bi-pyrazolon mittlerer Homolysetendenz, nämlich **B-5**, haben wir die Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Temperaturen und daraus die Dissoziationsenergie, bestimmt. Wir bedienten uns dabei der von *Ziegler* und *Ewald*<sup>13)</sup> beschriebenen Methode der colorimetrischen Messung der Radikalkonzentration. In Chlorbenzol zeigt das aus **B-5** gebildete Radikal ein für den in Frage kommenden Temperaturbereich konstantes Absorptionsmaximum bei 850 nm, das für die Messung verwendet wurde. Bei verschiedenen Konzentrationen von **B-5** wurde der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  bestimmt und daraus auf die Extinktion  $\epsilon_\infty$  bei unendlicher Verdünnung extrapoliert. Der Dissoziationsgrad bei einer bestimmten Konzentration

$$\text{ergibt sich dann aus der Beziehung } \alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} .$$

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungssatzes gilt für die Dissoziationskonstante

$$k = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)v} ,$$

wenn  $v$  das Volumen (in Litern) bedeutet, in dem 1 mol **B-5** gelöst ist.

Aus den Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Temperaturen läßt sich auf die Dissoziationsenergie

$$D = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \cdot \frac{k_2}{k_1} \text{ kcal/mol}$$

schließen.

*Ergebnisse:* Konzentrationsbereich der Messungen 1.28 bis 25.67 mg **B-5**/Liter Chlorbenzol;  $\epsilon_\infty = 3300$ .

<sup>13)</sup> *K. Ziegler* und *L. Ewald*, Liebigs Ann. Chem. **473**, 163 (1929).

Tab. 6. Dissoziationskonstanten  $k \cdot 10^4$ 

bei 25°C	0.09
30°C	0.13
40°C	0.23
50°C	0.45
60°C	0.80
70°C	1.35
80°C	2.23

Dissoziationsenergie  $D = 12.2 \pm 0.2$  kcal/molDem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für eine Sachbeihilfe bestens.

## Experimenteller Teil

### 1) Darstellung der 5-Pyrazolone

#### 4-(Nitrophenyl)-5-pyrazolone

a) *Allgemeine Vorschrift:* Das in 4-Stellung unsubstituierte Pyrazolon wird in etwa 80% der zur völligen Lösung benötigten Menge Lösungsmittel (DMSO, HMPT oder DMF) suspendiert. Der Kolbeninhalt wird mit N<sub>2</sub> gespült und dann langsam mit Natriumhydrid versetzt. Nach beendet Reaktion wird auf die vorgeschriebene Temp. (70–100°C) gebracht und die berechnete Menge Halogennitrobenzol, gelöst im restlichen Lösungsmittel, langsam zugetropft. Die Flüssigkeit wird blaurot bis violett. Nach 20–30 h wird ein Teil des Lösungsmittels i. Vak. verdampft und der Rückstand mit verd. Schwefelsäure versetzt. Die ausfallende, oftmals teerige Substanz wird aus Äthanol oder Benzol kristallisiert.

b) *Beispiel: 3-Methyl-4-(2-nitrophenyl)-1-phenyl-5-pyrazolon (P-5):* 52.2 g (0.3 mol) 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon wurden mit 7.2 g (0.3 mol) NaH und 47.2 g (0.3 mol) 1-Chlor-2-nitrobenzol in 250 ml DMSO bei 80–100°C 20 h umgesetzt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene schwarze Öl wurde mit Benzol zum Sieden erhitzt, wobei nach einiger Zeit ein dicker Brei von orangefarbenen Kristallen entstand. Ausb. 35.6 g (40%). Schmp. 198–199°C (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (295.3) Ber. C 65.08 H 4.44 N 14.23  
 Gef. C 64.89 H 4.33 N 14.38  
 Mol.-Masse 302 (Mechrolab, in CHCl<sub>3</sub>)

Aus wässr. Äthanol erhielt man im Gegensatz zu dem gelben Produkt, das auch aus wasserfreiem Äthanol anfällt, eine tief orangefarbene Substanz, die bereits bei etwa 115°C schmilzt, dann wieder fest wird und bei weiterem Erhitzen bei 199°C (Zers.) schmilzt. Nach der Analyse könnte es sich um das Halbhydrat handeln.

Auf diese Weise wurden dargestellt:

Substanz	Lösungs-mittel	Reakt.-Zeit (h)	Ausb. (%)	(Zers.) (°C)	Farbe
P-4	DMF	30	40	227–228	gelborange
P-5	DMSO	20	40	199–200	gelborange
P-9	HMPT	20	46	210	gelbgrün
P-11	HMPT	24	28	275	graugrün
P-12	HMPT	24	42	199–200	orangebraun
P-14	DMSO	24	46	242–243	gelbgrün

**3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-5-pyrazolon (P-4).** $C_{16}H_{13}N_3O_3$  (295.3) Ber. C 65.08 H 4.44 N 14.23 Gef. C 64.85 H 4.36 N 14.17**4-(2-Nitrophenyl)-1,3-diphenyl-5-pyrazolon (P-9).** $C_{21}H_{15}N_3O_3$  (357.4) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.41 H 4.20 N 11.63**1-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-4-(4-nitrophenyl)-5-pyrazolon (P-11).** $C_{17}H_{15}N_3O_4$  (325.3) Ber. C 62.76 H 4.65 N 12.92 Gef. C 62.88 H 4.86 N 12.61**1-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-4-(2-nitrophenyl)-5-pyrazolon (P-12).** $C_{17}H_{15}N_3O_4$  (325.3) Gef. C 62.60 H 4.79 N 12.56**1-(4-Bromophenyl)-3-methyl-4-(2-nitrophenyl)-5-pyrazolon (P-14).** $C_{16}H_{12}BrN_3O_3$  (374.0) Ber. C 51.38 H 3.21 N 11.23 Gef. C 51.47 H 3.32 N 11.09**4-(Polynitrophenyl)-5-pyrazolone (vgl. Lit.<sup>5)</sup>)**

*Allgemeine Vorschrift:* Das zu arylierende Pyrazolon wird mit der äquiv. Menge des Halogenpolynitroaromaten in Äthanol und überschüss. trockenem Natriumacetat versetzt. Nachdem 3–5 h zum Sieden erhitzt wurde, destilliert man die Hauptmenge des Lösungsmittels ab. Der Rückstand wird angesäuert, und das Rohprodukt aus Äthanol umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

Substanz	Reakt.-Zeit (h)	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.) (°C)	Farbe
P-6*)	4	55	216	hellgelb/orange/rot **)
P-7	4	44	198	gelb
P-8*)	2	75	215	rotbraun
P-10	4	80	242	tieffrot

\*) Bereits bekannt.

\*\*) 3 Modifikationen, deren stabilste die orangefarbene ist.

Pyrazolone, die nach Knorr aus  $\alpha$ -Phenylacetessigester dargestellt wurden:

Substanz	Lösungs- mittel	Reakt.- Zeit (h)	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.) (°C)	Farbe
P-3*)	ohne	2	77	200–201	farblos
P-13	ohne	3	87	162–163	farblos
P-15*)	Äthanol	5	65	246–248	hellgelb
P-16*)	Äthanol/Benzol	1	73	225–226	gelb

\*) Bereits bekannt.

**4-(2,6-Dinitrophenyl)-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (P-7).** $C_{16}H_{12}N_4O_5$  (340.3) Ber. C 56.47 H 3.55 N 16.46 Gef. C 56.77 H 3.50 N 16.39**4-(2,4-Dinitro-1-naphthyl)-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (P-10).** $C_{20}H_{14}N_4O_5$  (390.4) Ber. C 61.54 H 3.61 N 14.35 Gef. C 61.57 H 3.77 N 14.30**1-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-4-phenyl-5-pyrazolon (P-13)** $C_{17}H_{16}N_2O_2$  (280.3) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 Gef. C 72.59 H 5.72 N 9.74

## 2) Darstellung der 4,4'-Bi-5-pyrazolone

a) *Allgemeine Vorschrift:* Das Ausgangsmaterial wird in möglichst wenig Eisessig heiß gelöst, die Lösung rasch auf Raumtemp. gekühlt und sofort mit der ebenfalls kalten Lösung von  $K_2Cr_2O_7$  in Eisessig unter heftigem Rühren versetzt. Da sich die Lösungen der 4-(Nitrophenyl)-5-pyrazolone nicht unterkühlen lassen, werden diese in einer größeren Menge Eisessig heiß gelöst und noch während des Abkühlens mit der Oxidationslösung versetzt. Dann ist jedoch gleichfalls rasches Abkühlen notwendig um die Rekombination der Radikale zu bewirken. In diesen Fällen müssen die Reaktionsprodukte mit Wasser ausgefällt werden.

Reinigung und Trocknung der Bi-pyrazolone müssen durchweg bei Raumtemp. erfolgen, möglichst bei abgeschirmtem Tageslicht.

Als Zersetzungspunkte der Bi-pyrazolone sind jene Temperaturen genannt, bei denen sich die Verbindungen beim langsamen Aufheizen — oft unter Aufschäumen — zersetzen. In vielen Fällen hat dann ein Teil der intermediär gebildeten Radikale bereits „abreaktiert“, und es werden die Zersetzungstemperaturen des Gemisches der „Abreaktionsprodukte“ gemessen.

**B-4** und **B-6** wurden nach der Vorschrift von *Westöö*<sup>6)</sup> dargestellt, die übrigen Bi-pyrazolone entsprechend der vorbeschriebenen Methode.

b) *Beispiel:* *3,3'-Dimethyl-4,4'-bis(2-nitrophenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-5):* 10.0 g (34 mmol) **P-5** wurden, wie vorhin beschrieben, in 100 ml Eisessig mit 5 g  $K_2Cr_2O_7$  in 50 ml Eisessig oxidiert. Aus der tief dunkel gefärbten Lösung schied sich nach einigen Minuten ein dicker Brei von Kristallen ab. Nach dem Abfiltrieren wurden diese erst mit Wasser, dann mit Petroläther gewaschen, in Methylenechlorid gelöst und durch Eingießen in viel Petroläther wiedergewonnen. Ausb. 9.8 g (98%). Zers. bei 165°C.  $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$ .

$C_{32}H_{24}N_6O_6$  (588.6) Ber. C 65.30 H 4.11 N 14.28

Gef. C 65.41 H 4.09 N 14.04

Mol.-Masse 576 (Mechrolab, in  $CHCl_3$ )

Folgende Bi-pyrazolone wurden dargestellt:

Substanz	Ausb. (%)	Zers.-Temp. (°C)	Farbe b. Raumtemp.
<b>B-3</b>	100	145	farblos
<b>B-4</b>	95	178 – 180	farblos (grünlich)
<b>B-5</b>	98	165	farblos bis hellgrün
<b>B-6</b>	100	176 – 177	gelbgrün
<b>B-7</b>	94	141	hellgrün
<b>B-8</b>	98	165 – 180	grün, instabil b. 20°C
<b>B-9</b>	84	171	gelb
<b>B-10</b>	97	165	hellgrün
<b>B-11</b>	88	169	braungelb
<b>B-12</b>	95	173	gelbgrün
<b>B-13</b>	93	140	farblos
<b>B-14</b>	87	145	schwach gelb
<b>B-15</b>	90	ab 135	hellgelb
<b>B-16</b>	74	ab 175	bräunlich gelb

**3,3'-Dimethyl-1,1',4,4'-tetraphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-3)** $C_{32}H_{26}N_4O_2$  (498.6) Ber. C 77.09 H 5.26 N 11.24

Gef. C 77.22 H 5.33 N 11.32

Mol.-Masse 491 (Mechrolab, in  $CHCl_3$ )**3,3'-Dimethyl-4,4'-bis(4-nitrophenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-4).** $C_{32}H_{24}N_6O_6$  (588.6) Ber. C 65.33 H 4.08 N 14.28 Gef. C 65.06 H 4.21 N 14.09**4,4'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-6).** $C_{32}H_{22}N_8O_{10}$  (678.6) Ber. C 56.67 H 3.24 N 16.51 Gef. C 56.76 H 3.37 N 16.59**4,4'-Bis(2,6-dinitrophenyl)-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-7).** $C_{32}H_{22}N_8O_{10}$  (678.6) Gef. C 56.86 H 3.48 N 16.56

**3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-bis(2,4,6-trinitrophenyl)-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-8).** Von diesem empfindlichsten aller dargestellten Bi-pyrazolone konnte keine stimmende Analyse erhalten werden.

**4,4'-Bis(2-nitrophenyl)-1,1',3,3'-tetraphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-9).** $C_{42}H_{28}N_6O_6$  (712.7) Ber. C 70.78 H 3.96 N 11.79 Gef. C 70.14 H 3.66 N 11.60**4,4'-Bis(2,4-dinitro-1-naphthyl)-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-10).** $C_{40}H_{26}N_8O_{10}$  (778.7) Ber. C 61.70 H 3.37 N 14.22 Gef. C 61.53 H 3.66 N 14.01**1,1'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,3'-dimethyl-4,4'-bis(4-nitrophenyl)-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-11).** $C_{34}H_{28}N_6O_8$  (648.6) Ber. C 62.96 H 4.35 N 12.96 Gef. C 62.99 H 4.50 N 13.03**1,1'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,3'-dimethyl-4,4'-bis(2-nitrophenyl)-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-12).** $C_{34}H_{28}N_6O_8$  (648.6) Gef. C 62.98 H 4.46 N 12.58Mol.-Masse 673 (Mechrolab, in  $CHCl_3$ )**1,1'-Bis(4-methoxyphenyl)-3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-13).** $C_{34}H_{28}N_4O_4$  (558.6) Ber. C 73.10 H 5.41 N 10.03

Gef. C 72.31 H 5.46 N 9.85

Mol.-Masse 556 (Mechrolab, in Benzol)

**1,1'-Bis(4-bromophenyl)-3,3'-dimethyl-4,4'-bis(2-nitrophenyl)-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-14).** $C_{32}H_{22}Br_2N_6O_6$  (746.2) Ber. C 51.49 H 2.97 N 11.26 Gef. C 51.68 H 2.85 N 10.64**3,3'-Dimethyl-1,1'-bis(4-nitrophenyl)-4,4'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-15).** $C_{32}H_{24}N_6O_6$  (588.6) Gef. C 65.18 H 4.28 N 14.12**1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl-4,4'-bi-5-pyrazolon (B-16).** $C_{32}H_{22}N_8O_{10}$  (678.6) Gef. C 56.72 H 3.35 N 16.63**3) Chemische Eigenschaften des Bi-pyrazolons B-5**

*Einwirkung von Luft:* Die Lösung von 2.0 g **B-5** in 200 ml reinem Benzol wurde in 2 Teile geteilt. Nach gutem Spülen mit  $N_2$  wurde die eine Hälfte im Tageslicht bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach 4 d im diffusen Tageslicht, im direkten Sonnenlicht schon nach wenigen Stunden, hat sich die hellgrüne Lösung graubraun verfärbt. Aus dem ausgefallenen braun-gelben Niederschlag konnten 0.1 g (10%) **P-5** erhalten werden.

Die im Dunkeln aufbewahrte zweite Hälfte der Lösung zeigte noch nach einem Jahr praktisch keine Veränderung.

*Einwirkung von Luftsauerstoff:* 2.36 g (4 mmol) **B-5** in 200 ml Benzol wurden im Dunkeln der Einwirkung von Luft ausgesetzt. Nach 4 Wochen war aus der braun gewordenen Lösung ein Niederschlag ausgefallen. 0.8 g. Zers. ab 170°C.

Die verbliebene rotbraune Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Aus dem rotbraunen, teerigen Rückstand des eingedampften Extraks wurde durch Sublimation i. Vak. bei 100°C eine farblose, in langen Nadeln kristallisierende Verbindung isoliert. 50 mg (7%). Schmp. 91°C. Die Verbindung erwies sich durch Analyse und Vergleich mit einem synthetischen Produkt als 2-Methyl-4-phenyl-1,3,4-oxadiazol-5(4H)-on (**17**).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (176.2) Ber. C 61.36 H 4.58 N 15.90

Gef. C 61.30 H 4.58 N 15.74

Mol.-Masse 182 (Mechrolab, in Aceton)

*Einwirkung von Wärme:* 3.0 g (5.1 mmol) **B-5** wurden in 150 ml Benzol unter  $\text{N}_2$ -Spülung im Dunkeln 20 h unter Rückfluß gekocht. Aus der nun rotbraunen Lösung hatte sich ein orangegelber Niederschlag abgeschieden. Das Filtrat wurde mit 50 ml Chlorbenzol versetzt, zur Hälfte eingedampft und mit Petroläther versetzt. Dabei entstand wieder ein orangegelber Niederschlag. Die vereinigten Substanzen fällte man zweimal aus Chlorbenzol mit Petroläther um: 1.8 g, aus denen man mit Lauge das Pyrazolon **P-5** in einer Ausb. von 0.4 g (13%) isolieren konnte.

Die gesammelten Filtrate brachte man zur Trockene, extrahierte mit heißem Äthanol und erhielt daraus durch Kühlen mit Eis/Kochsalz farblose Nadeln des Äthers **18**, die aus Benzol/Äthanol (1:2) umkristallisiert wurden. Ausb. 0.2 g (7%). Schmp. 172°C (Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_7$  (604.6) Ber. C 63.62 H 4.00 N 13.91 O 18.47

Gef. C 63.57 H 4.00 N 13.99 O 18.48

Mol.-Masse 598 (Mechrolab, in Benzol)

Die Verbindung dissoziiert nicht in Radikale. Im IR-Spektrum sind 2 Carbonylbanden bei 1685 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  und eine starke Absorption im Ätherbereich bei 1210  $\text{cm}^{-1}$  auffallend. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt 2  $\text{CH}_3$ -Signale bei  $\tau$  7.85 und 8.43 im Verhältnis 1:1.

*Umsetzung von B-5 mit siedendem Äthanol:* Nach 1 h war die anfänglich blaugrüne Lösung orangegelb. Mit Petroläther wurden 100% **P-5** erhalten.

#### Umsetzung von B-5 mit Brom

a) *Im Verhältnis 1:1.* In Eisessig bei 20°C entstand beim Zusammengießen der Komponenten eine rotbraune Suspension, die nach 45 min orangegelb und nach weiteren 15 min klar geworden war. Der beim Versetzen mit Wasser entstandene Niederschlag wurde aus Methanol kristallisiert. Ausb. 100%. Schmp. 132°C. Es handelt sich um 4-Brom-3-methyl-4-(2-nitrophenyl)-1-phenyl-5-pyrazolon (**19**), identisch mit der durch Bromieren von **P-5** erhaltenen Substanz.

Die gleiche Reaktion, bei 100°C ausgeführt, liefert das 1-(4-Bromphenyl)-3-methyl-4-(2-nitrophenyl)-5-pyrazolon (**20**) vom Schmp. 238°C. In stärker saurer Lösung verläuft die Umlagerung von **19** in **20** rascher.

b) Im Verhältnis 1:2 bei 100°C in Eisessig 10 min umgesetzt, wurden 30% 4-Brom-1-(4-bromphenyl)-3-methyl-4-(2-nitrophenyl)-5-pyrazolon (**21**) vom Schmp. 166–167°C und 22% **20** vom Schmp. 238°C isoliert.

Bei Anwendung von mehr als 2 Moläquiv. Brom wurden 93 % der Dibromverbindung **21** erhalten.

$C_{16}H_{11}Br_2N_3O_3$  (453.1) Ber. C 42.41 H 2.45 N 9.27  
 Gef. C 42.30 H 2.43 N 9.20  
 Mol.-Masse 435 (Mechrolab, in Aceton)

#### 4) ESR-Spektren (Dr. U. Deffner)

Obwohl die Bi-pyrazolone bereits im festen Zustand ein ESR-Signal geben, wurden sie in Lösung vermessen. Das Lösungsmittel für die quantitativen Messungen bildete  $CHCl_3$ , die kinetischen Messungen wurden in Brombenzol durchgeführt. **B-5** bis **B-12** sowie **B-14** zeigten bereits bei  $20^\circ C$  ein Signal, das aus einem Triplet bestand. Eine zusätzliche Hyperfeinstruktur wurde erhalten, als man die Lösungen mit  $N_2$  spülte oder sie i. Vak. einschmolz.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung der Radikalkonzentration verwendete man verkohlte Dextrose als Standard, die nach *Hoskins* und *Pastor*<sup>14)</sup> hergestellt und i. Vak. eingeschmolzen worden war und die folgenden Eigenschaften besaß<sup>10)</sup>:

$g = 2.0023$ , keine Veränderung des Signals bis  $560^\circ C$ , keine Änderung der Linienbreite und von  $g$  mit der Temperatur, keine Sättigung, Spinkonzentration  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Die Eichung des Standards erfolgte mittels  $Mn^{2+}$  in Wasser. Danach entsprach das ESR-Signal des Standards  $0.85 \cdot 10^{15}$  Spins (mittlerer quadrat. Fehler 8.5%). Die Signallängen des Standards wurden vor und nach der Messung bestimmt und der Mittelwert zur Berechnung der Radikalkonzentration verwendet.

Die Bi-pyrazolone wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.01$  mg eingewogen und im Meßkolben von 10 ml Inhalt kurz vor der Messung in  $CHCl_3$  gelöst. Als effektive Höhe des Meßröhrchens im Mikrowellenresonator wurde nach früheren Erfahrungen mit guter Näherung 1 cm zugrunde gelegt, entsprechend einem Flüssigkeitsvolumen von 0.07 ml. Es wurde mit 2 Meßtemperaturen ( $25$  und  $50^\circ C$ ) gearbeitet, um den weiten Dissoziationsbereich der verschiedenen Bi-pyrazolone erfassen zu können.

*Untersuchung der „Abreaktion“ mittels ESR:* **B-5** wurde in Brombenzol eingewogen; die Probenröhrchen wurden während der Messung beheizt. Alle 2 min wurde ein Signal gemessen und, was in erster Näherung erlaubt ist, die Höhe des Signals der Radikalkonzentration proportional gesetzt. Auf diese Weise wurden die Geraden der Abb. 2 erhalten.

*Einfluß von UV-Licht auf die „Abreaktion“:* Das Probenröhrchen wurde während des Versuches mit einer 500 Watt-UV-Lampe bei Raumtemp. intensiv bestrahlt. Innerhalb weniger min nahm dabei die Intensität des ESR-Signals stark ab. Der Kurvenverlauf des Quotienten Intensität/Zeit entsprach einer Reaktion 0. Ordnung.

#### 5) NMR-Spektren

Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian HA 60 II mit TMS als innerem Standard aufgenommen, die  $^{13}C$ -Absorptionen mit dem gleichen Gerät unter zusätzlicher Verwendung eines Varian Spectrosystems SS 100 (Dr. R. Knorr).

#### 6) Colorimetrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten und der Dissoziationsenergie von **B-5**

Für die Messungen benützte man ein Gerät des Typs RPQ 20 A/C der Firma Carl Zeiss unter Verwendung einer mit einem Thermostaten ( $\pm 0.1^\circ C$ ) beheizbaren 5-cm-Küvette. Lösungsmittel Chlorbenzol. Die Volumina der Lösungen wurden nach *Biron*<sup>15)</sup> korrigiert.

<sup>14)</sup> R. H. Hoskins und R. C. Pastor, J. Appl. Phys. **31**, 1506 (1960).

<sup>15)</sup> E. Biron, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 135 [C. 1910, I/2, 1912].

Mehrere Verdünnungsreihen dienten zur graphischen Ermittlung des Extinktionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung.

Die aus den gemessenen Extinktionen errechneten  $k$ -Werte wurden als  $\lg k_{\text{exp}}$  gegen  $1/T$  aufgetragen und durch sie die bestmögliche Gerade gelegt. Die in Tab. 6 verzeichneten Werte von  $k$  sind also durch Extrapolation aus Abb. 6 gewonnen. Unter Verwendung aller  $k$ -Werte aus Tab. 6, die Temperaturdifferenzen  $\geq 15^\circ\text{C}$  entsprechen, wurde die Dissoziationsenergie  $D$  berechnet; kleinster Wert: 11.6, größter 12.8 kcal/mol. Der Mittelwert 12.2 kcal/mol ist mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0.2$  kcal/mol behaftet.

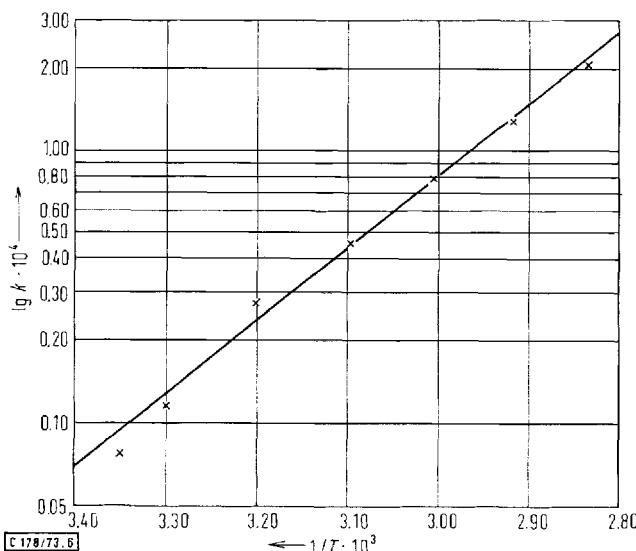


Abb. 6. Extrapolation von  $\lg k$  gegen  $1/T$

[178/73]