

ELEKTROCHEMISCHES VERHALTEN VON N-ARYL- Δ^2 -PYRAZOLINEN

VI¹. KINETIK DER ANODISCHEN PYRAZOLBILDUNG UND ¹H-n.m.r.-SPEKTREN EINIGER 1,3,5-TRIARYL- Δ^2 -PYRAZOLINE

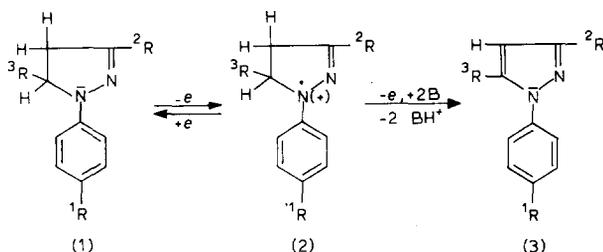
F. PRAGST, H. KÖPPEL, W. JUGELT und F. G. WEBER

Sektion Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Str. 1-2, 104-Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen am 28. August 1974; revidiert am 24. Dezember 1974)

EINFÜHRUNG

In einer früheren Mitteilung wurde gezeigt, dass 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline (1) durch elektrochemische Oxydation in Acetonitril in stabile Radikalkationen (2) überführt werden können, wenn die *para*-Stellung der 1-Arylgruppe durch einen geeigneten Substituenten blockiert ist². Führt man die Elektrolyse hingegen in Anwesenheit von Pyridin durch, so wird in 68 bis 82 proz. Ausbeute unter Umsetzung von 2 Elektronen pro Molekül das entsprechende Pyrazol (3) gebildet¹.



¹R = OCH₃, CH₃, C₆H₅, Cl, NO₂, ²R, ³R = Aryl, B = Pyridin

Diese anodische Dehydrierung des Pyrazolins verläuft nach einem e.c.e.-Mechanismus, d.h., beide einelektronischen Oxydationsschritte sind durch eine Protonenübertragung vom Radikalkation (2) auf das Pyridin getrennt. Um weitere Angaben über den Mechanismus der anodischen Pyrazolbildung und über die Reaktivität der Radikalkationen (2) in Abhängigkeit von Substituenten zu erhalten, wird in der vorliegenden Arbeit die Kinetik dieses e.c.e.-Prozesses mit Hilfe der rotierenden Platin-Scheibenelektrode untersucht. Da die Geschwindigkeit der Deprotonierung von (2) von der Acidität der Wasserstoffatome an den C-Atomen 4 oder 5 des Pyrazolinringes abhängt, sollte ein Zusammenhang zu den aus den ¹H-n.m.r.-Spektren hervorgehenden Werten für die chemische Verschiebung dieser Atome bestehen.

EXPERIMENTELLES

1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline

Sämtliche 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline (1a)–(II) (siehe Tabelle 1) wurden durch Umsetzung der entsprechenden Chalkone mit den *p*-substituierten Phenylhydrazinen in Eisessig dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt. Die Schmelzpunkte stimmten für die bekannten Verbindungen mit Literaturwerten überein (Literaturzusammenstellung siehe ref. 2). Bisher nicht in der Literatur beschrieben sind folgende Verbindungen:

1-*p*-Anisyl-3-phenyl-5-*p*-bromphenyl- Δ^2 -pyrazolin (1c). F. 142–43°C; Ber. C 64.87, H 4.70, N 6.88; Gef. C 64.61, H 4.58, N 6.81.

1-*p*-Tolyl-3-phenyl-5-*p*-anisyl- Δ^2 -pyrazolin (1e). F. 157–58°C; Ber. C 80.67, H 6.48, N 8.18; Gef. C 80.71, H 6.16, N 8.19.

1,5-Di-*p*-tolyl-3-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (1f). F. 118–19°C; Ber. C 84.62, H 6.79, N 8.58; Gef. C 84.06, H 6.54, N 8.75.

1-*p*-Tolyl-3-phenyl-5-*p*-chlorphenyl- Δ^2 -pyrazolin (1h). F. 159–60°C; Ber. C 76.17, H 5.25, N 8.08; Gef. C 76.47, H 5.75, N 8.22.

1-*p*-Tolyl-3-phenyl-5-*p*-bromphenyl- Δ^2 -pyrazolin (1i). F. 168–70°C; Ber. C 67.57, H 4.90, N 7.17; Gef. C 67.65, H 4.54, N 7.13.

Elektrochemische Methoden

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit Hilfe einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode ($d=1.0$ mm), deren Umdrehungsgeschwindigkeit durch einen Sinuswellengenerator mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ regelbar war, in 0.1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril bei $25 \pm 0.1^\circ C$ gegen eine wässrige gesättigte Kalomelektrode durchgeführt. Die hierzu verwendeten Messzellen und Geräte wurden bereits in einer früheren Mitteilung³ beschrieben.

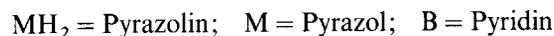
Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 des e.c.e.-Prozesses wurden die polarographischen Grenzströme der Δ^2 -Pyrazoline bei den Konzentrationen 5×10^{-4} , 1×10^{-3} und 1.5×10^{-3} mol l^{-1} und bei jeweils 12 verschiedenen Kreisfrequenzen ω der Elektrode zwischen 31.4 und 329 s^{-1} mit und ohne Zusatz von Pyridin ($c=0.1$ mol l^{-1}) gemessen und bezüglich des Grundstromes korrigiert. Das hierfür benötigte Pyridin wurde durch mehrfache fraktionierte Destillation über KOH gereinigt.

Aufnahme der 1H -n.m.r.-Spektren

Die 1H -n.m.r.-Spektren der Verbindungen (1a) bis (1l) wurden in 0.2 molarer Lösung in $CDCl_3$ mit TMS als innerem Standard bei 60 MHz mit dem Spektrometer ZKR-60 (VEB Zeiss, Jena) aufgenommen. Von den Substanzen (1b), (1g), (1j), (1k) und (1l) wurden ausserdem auch 1H -n.m.r.-Spektren mit dem 80 MHz Spektrometer BS 487 C (Tesla, Brno) aufgenommen. Beide Messreihen brachten innerhalb der Fehlergrenze identische Ergebnisse. Der Spektralbereich der Signale der Protonen des Pyrazolinringes wurde gedehnt (4 Hz cm^{-1} bei einer Aufzeichnungsgeschwindigkeit von 0.8 Hz s^{-1}) und die Peakpositionen ausgemessen bzw. mittels eines Frequenzzählers bestimmt.

DEPROTONIERUNGS-GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER Δ^2 -PYRAZOLIN-RADIKALKATIONEN

Bei der polarographischen Untersuchung der 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode in 0.1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril werden gut ausgebildete Stufen bei $E_{\frac{1}{2}} = +0.58$ bis $+1.19$ V erhalten² (vgl. Tabelle 1). Die Grenzströme dieser Stufen sind in Übereinstimmung mit der Levíč-Gleichung der Konzentration c und der Quadratwurzel aus der Kreisfrequenz $\omega^{\frac{1}{2}}$ proportional. Zusatz von Pyridin bewirkt eine Erhöhung dieser Stufen, die von der Pyridinkonzentration, der Struktur des jeweiligen Pyrazolins sowie der Kreisfrequenz der Elektrode abhängt. Als Ursache hierfür muss die nach folgendem e.c.e.-Mechanismus ablaufende anodische Pyrazolbildung angesehen werden¹ (Gl. 2 bis 6):



Der Beitrag des Elektrodenprozesses (4) sowie der Anteil der über das homogene Redoxgleichgewicht (5) rückgebildeten Ausgangsverbindung MH_2 am polarographischen Grenzstrom i_g wird somit durch die Geschwindigkeit der Deprotonierung (3) von $MH_2^{\cdot+}$ bestimmt, die bei genügend grossem Überschuss an Pyridin einem Gesetz pseudo-1. Ordnung folgen sollte. Quantitative Zusammenhänge zwischen der Kreisfrequenz der Elektrode ω , dem Grenzstrom i_g und der Geschwindigkeitskonstante k_1 wurden für den e.c.e.-Prozess 1. Ordnung bereits mehrfach beschrieben⁴⁻⁶ und für die Bestimmung von k_1 benutzt^{7,8}. Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden die von Feldberg durch Digitalsimulation berechneten Arbeitskurven^{4,9} verwendet, in denen die scheinbare Elektronenzahl n_s als Funktion der Grössen k_1 , ω , D und ν aufgetragen ist (D = Diffusionskoeffizient von MH_2 , ν = kinematische Viskosität, vgl. Abb. 1).

$$n_s = f(\log k_1 D^{-\frac{1}{2}} \omega^{-1} \nu^{\frac{1}{2}}) \quad (7)$$

Die scheinbare Elektronenzahl n_s wurde nach Gl. (8) aus dem Quotienten der Grenzströme bei Pyridinzusatz (k_1) und in Abwesenheit der Base ($k_1 = 0$) berechnet.

$$n_s = i_g \omega^{-\frac{1}{2}} / (i_g \omega^{-\frac{1}{2}})_{k_1=0} \quad (8)$$

Die für die Berechnung von k_1 ausserdem erforderlichen Diffusionskoeffizienten der Pyrazoline wurden mit Hilfe der Levíč-Beziehung ebenfalls aus $(i_g \omega^{-\frac{1}{2}})_{k_1=0}$ erhalten. Zur Ermittlung von k_1 wurden die nach Gleichung (8) für drei verschiedene Konzentrationen bestimmten n_s -Werte gegen $\log \omega^{-1}$ aufgetragen. Diese Darstellung wurde gegen die darunterliegenden Arbeitskurven in Abzissenrichtung so lange verschoben, bis eine optimale Übereinstimmung erreicht war. Dieses ist in Abb. 1 am Beispiel des 1-*p*-Tolyl-3-phenyl-5-*p*-chlorphenyl- Δ^2 -pyrazolins (1 h) wiedergegeben.

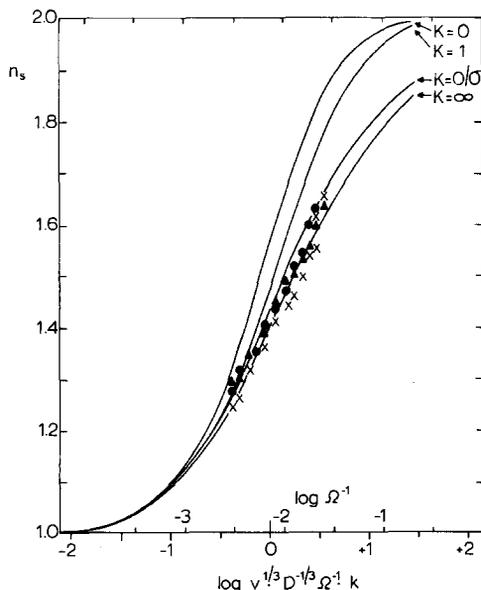


Abb. 1. An der rotierenden Scheibenelektrode erhaltene Messwerte für 1-*p*-Tolyl-3-phenyl-5-*p*-chlorphenyl- Δ^2 -pyrazolin (1 h) ($\bullet = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $\blacktriangle = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; $\times = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) in 0.1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/0.1 \text{ M}$ Pyridin/Acetonitril bei 25°C und Arbeitskurven nach Feldberg⁴ für den e.c.e.-Mechanismus 1. Ordnung.

Aus der Auftragung geht hervor, dass die n_s -Werte in Übereinstimmung mit einem e.c.e.-Mechanismus 1. Ordnung unabhängig von der Konzentration an Pyrazolin sind. Weiterhin wurde für alle Beispiele mit Ausnahme von 1-*p*-Anisyl-3-styryl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (1d) gefunden, dass von den vier möglichen Arbeitskurven, die sich durch die Lage des homogenen Redoxgleichgewichtes (5) unterscheiden, die für $K = \infty$ berechnete Kurve durch die Messwerte am besten erfüllt wird.

$$K = k_h/k_r = [\text{MH}_2][\text{MH}^+]/[\text{MH}_2^+][\text{MH}\cdot] \quad (5a)$$

Eine eindeutige Unterscheidung von der Kurve $K=0/0$ ($k_h=0$ und $k_r=0$) ist jedoch nicht möglich. Die für (1d) erhaltenen Messwerte werden besser durch die Kurve $K=0$ beschrieben. Die Ursache für das abweichende Verhalten dieser Verbindung ist bisher ungeklärt.

Durch Vergleich der Abzisse der Arbeitskurven mit der der Messwertdarstellung erhält man für die Verbindung (1 h) (Abb. 1):

$$\log k_1 D^{-1/2} \omega^{-1} v^{1/2} = 0, \text{ wenn } \log \omega^{-1} = -2.14$$

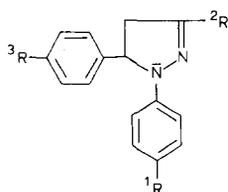
Mit $v = 4.41 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D = 1.74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich:

$$k_1 = 22.3 \text{ s}^{-1}$$

Die nach dieser Methode für die 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline (1a) bis (1l) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sowie die Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

TABELLE 1

HALBSTUFENPOTENTIALE, DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN UND GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDO-1. ORDNUNG DER DEPROTONIERUNG DER RADIKALKATIONEN VON 1,3,5-TRIARYL- Δ^2 -PYRAZOLINEN IN 0.1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /0.1 M PYRIDIN/ACETONITRIL BEI 25°C



Verbindung	¹ R	² R	³ R	E_4/V (GKE)	$10^5 D$ /cm ² s ⁻¹	k_1 / /s ⁻¹	s^a
1a	CH ₃ O	<i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	+0.59	1.56	1.44	0.14
1b	CH ₃ O	C ₆ H ₅	H	+0.61	1.62	2.45	0.39
1c	CH ₃ O	C ₆ H ₅	Br	+0.62	1.61	3.55	0.07
1d	CH ₃ O	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	+0.58	1.54	4.68	0.12
1e	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ O	+0.74	1.64	14.1	0.07
1f	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	+0.74	1.74	15.8	0.06
1g	CH ₃	C ₆ H ₅	H	+0.75	1.67	17.4	0.12
1h	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	+0.76	1.74	22.0	0.06
1i	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	+0.76	1.64	25.7	0.08
1j	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	+0.78	1.51	17.0	0.08
1k	Cl	C ₆ H ₅	H	+0.88	1.67	124	0.11
1l	O ₂ N	C ₆ H ₅	H	+1.19	1.60	486	0.17

^a Die Standardabweichung s wurde wie folgt berechnet:

$$s^2 = \sum (\Delta z)^2 / (n-1)$$

$\Delta z = \Delta \log k_1 v^{1/3} D^{-2/3} \omega^{-1}$ stellt hierbei die Abweichung der einzelnen Messpunkte von der eingezeichneten Arbeitskurve in Abzissenrichtung dar. n ist die Gesamtzahl der Messwerte.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sollten entsprechend der Gleichung (9) von der Pyridinkonzentration abhängen.

$$k_1 = k_2 [B] \quad (9)$$

Zur Prüfung dieses Zusammenhanges wurde k_1 am Beispiel des 1-*p*-Tolyl-3-phenyl-5-*p*-bromphenyl- Δ^2 -pyrazolins (1i) bei drei verschiedenen Pyridinkonzentrationen gemessen (vgl. Tabelle 2).

Aus den Werten geht hervor, dass die Deprotonierungsgeschwindigkeit zwischen $c_B = 10^{-2}$ und 1.0 mol l^{-1} nicht der Basenkonzentration proportional ist, sondern langsamer ansteigt. Ähnliche Ergebnisse wurden von Svanholm und Parker bei der anodischen Pyridinierung von 9,10-Diphenylanthracen beobachtet⁸. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion k_2 ist bei $c_B = 5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ um annähernd das Zehnfache höher als für $c_B = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Zur Klärung dieses Einflusses der Pyridinkonzentration auf k_2 werden weitere Untersuchungen zur Kinetik der Deprotonierung von (2) unter Verwendung spektroskopischer Methoden in Angriff genommen.

TABELLE 2

ABHÄNGIGKEIT DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE k_1 VON DER PYRIDINKONZENTRATION FÜR 1-*p*-TOLYL-3-PHENYL-5-*p*-BROMPHENYL- Δ^2 -PYRAZOLIN IN 0.1 *M* $N(C_2H_5)_4ClO_4/ACETONITRIL$ BEI 25°C

$[Pyridin]$ /mol l ⁻¹	k_1/s^{-1}	$k_2/l\ mol^{-1}\ s^{-1}$
1.0	69.0	69
0.1	25.7	257
0.01	7.8	780

Die sowohl anhand der Abb. 1 als auch aus den relativ niedrigen Werten für die Standardabweichung s (vgl. Tabelle 1) ersichtliche gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und Arbeitskurve zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Diskussion von Substituenteneffekten geeignet sind. Abweichungen einzelner Messpunkte sind vor allem durch den nach Pyridinzugabe etwas erhöhten Grundstrom sowie durch eine in einigen Fällen beobachtete langsame Elektrodenbedeckung, die eine häufige mechanische Reinigung der Elektrode erforderte, bedingt. Der Vergleich der Standardabweichungen zeigt (vgl. Tab. 1), dass sich solche Messfehler besonders stark bei hohem oder niedrigem k_1 bemerkbar machen (Verbindung 1a oder 1l), während die Konstanten, die sich aus Messwerten im stark ansteigenden Teil der Arbeitskurve ergeben ($n_s = 1.25$ bis 1.65), wesentlich weniger beeinflusst werden.

ERGEBNISSE DER ¹H-n.m.r.-MESSUNGEN

¹H-n.m.r.-Messungen an Δ^2 -Pyrazolinen wurden vor allem zur Klärung stereochemischer Fragestellungen schon mehrfach durchgeführt¹¹⁻¹⁶. Die in

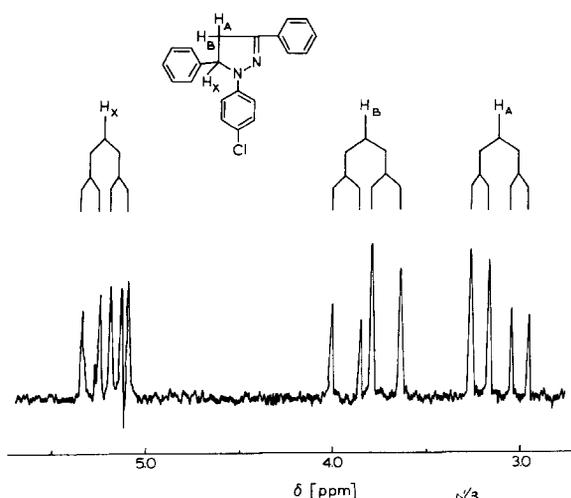


Abb. 2. ABX-n.m.r.-Teilspektrum von 1-*p*-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin in $CDCl_3$.

dieser Arbeit beschriebenen 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline (1a)–(1l) zeigen im Erwartungsbereich aromatischer Protonensignale zumeist Teilspektren höherer Ordnung, die für die vorliegende Fragestellung ebenso wie die Signale weiterer Substituenten ohne Bedeutung sind. Die allein interessierenden Protonen des Pyrazolinringes bilden ein ABX-Spinsystem, dessen zugehörige Quadrupletts sich deutlich aus den Spektren abheben ($\delta_{HA} = 2.94\text{--}3.20$ p.p.m.; $\delta_{HB} = 3.68\text{--}3.94$ p.p.m.; $\delta_{HX} = 5.11\text{--}5.41$ p.p.m.) und durch Spektrenanalyse 1. Ordnung auswerten lassen. Abbildung 2 zeigt die spektralen Verhältnisse für das ABX-Teilspektrum am Beispiel der Verbindung (1k).

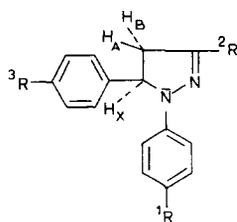
Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Werte für die chemischen Verschiebungen der Protonen H_A , H_B und H_X werden unter der Voraussetzung gleicher Lösungsverhältnisse einerseits durch Ringstrom- bzw. Anisotropie-Effekte der benachbarten aromatischen Gruppen und andererseits durch elektronische Einflüsse der an diesen Gruppen befindlichen Substituenten bestimmt. Mit Ausnahme der Verbindung (1d) sollten sich Einflüsse der ersten Art bei allen untersuchten Verbindungen gleichermaßen auswirken.

Variation der Substituenten 2R verändert vor allem die Lage der Protonen-

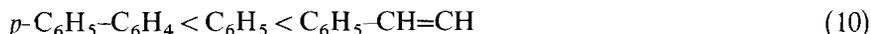
TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (IN p.p.m.) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (IN Hz) VON 1,3,5-TRIARYL- Δ^2 -PYRAZOLINEN



Ver- bin- dung	1R	2R	3R	Chemische Verschiebungen			Kopplungs- konstanten		
				δ_{HA}	δ_{HB}	δ_{HX}	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
1a	CH ₃ O	<i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	3.09	3.82	5.19	16.6	8.4	11.8
1b	CH ₃ O	C ₆ H ₅	H	3.04	3.77	5.14	17.0	8.5	11.8
1c	CH ₃ O	C ₆ H ₅	Br	3.02	3.79	5.11	17.2	8.3	11.8
1d	CH ₃ O	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	2.94	3.68	5.16	16.4	8.0	11.8
1e	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ O	3.03	3.76	5.17	16.9	8.0	11.8
1f	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	3.03	3.77	5.18	16.8	7.9	12.0
1g	CH ₃	C ₆ H ₅	H	3.06	3.80	5.22	17.0	7.9	12.1
1h	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	3.02	3.79	5.19	17.0	7.8	12.0
1i	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	3.01	3.79	5.17	17.0	7.7	12.2
1j	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	3.07	3.81	5.28	17.1	7.3	11.9
1k	Cl	C ₆ H ₅	H	3.09	3.82	5.21	17.2	7.2	11.9
1l	NO ₂	C ₆ H ₅	H	3.20	3.94	5.41	17.3	5.9	11.7

signale am benachbarten C-Atom 4 ($\Delta\delta_{\text{HA}}=0.15$ p.p.m.; $\Delta\delta_{\text{HB}}=0.14$ p.p.m.), während sich δ_{HX} nur wenig ändert ($\Delta\delta_{\text{HX}}=0.05$ p.p.m.). Hierbei wächst δ_{HA} bzw. δ_{HB} in Abhängigkeit von ${}^2\text{R}$ in folgender Reihenfolge (vgl. Verb. 1a, 1b und 1d):



Sehr wenig werden die δ -Werte durch Substituenten ${}^3\text{R}$ an der 5-ständigen Phenylgruppe beeinflusst, wie der Vergleich der Verbindungen (1e)–(1i) zeigt ($\Delta\delta=0.05$ p.p.m.). Eine ähnliche Unempfindlichkeit gegen Veränderungen von ${}^3\text{R}$ wurde auch bei den u.v.-Spektren und den elektrochemischen Eigenschaften gefunden. Offensichtlich wird die Elektronendichte bei H_X nur unwesentlich durch elektronische Effekte der Gruppe ${}^3\text{R}$ beeinflusst.

Die verschiedenartige Substitution in der *para*-Stellung der N-Phenylgruppe hat in den Signallagen für H_A , H_B und H_X die auffallendsten chemischen Verschiebungsdifferenzen zur Folge ($\Delta\delta_{\text{HA}}=0.16$ p.p.m., $\Delta\delta_{\text{HB}}=0.17$ p.p.m. und $\Delta\delta_{\text{HX}}=0.27$ p.p.m.). Aus den Werten für δ_{HA} , δ_{HB} und δ_{HX} geht hervor, dass unter dem Einfluss von ${}^1\text{R}$ die Elektronendichte des Pyrazolinringes in folgender Reihenfolge steigt (vgl. Verb. 1b, 1g, 1i, 1k und 1l):



Dieses wirkt sich auf das zum Stickstoffatom 1 benachbarte C-Atom 5 stärker aus als auf das C-Atom 4. Der nach Reihe (11) vermutete geringere Elektronenzug des Chlors gegenüber der Phenylgruppe entspricht jedoch nicht den Hammett-Konstanten und den elektrochemischen Ergebnissen und ist offenbar für das n.m.r.-Spektrum spezifisch.

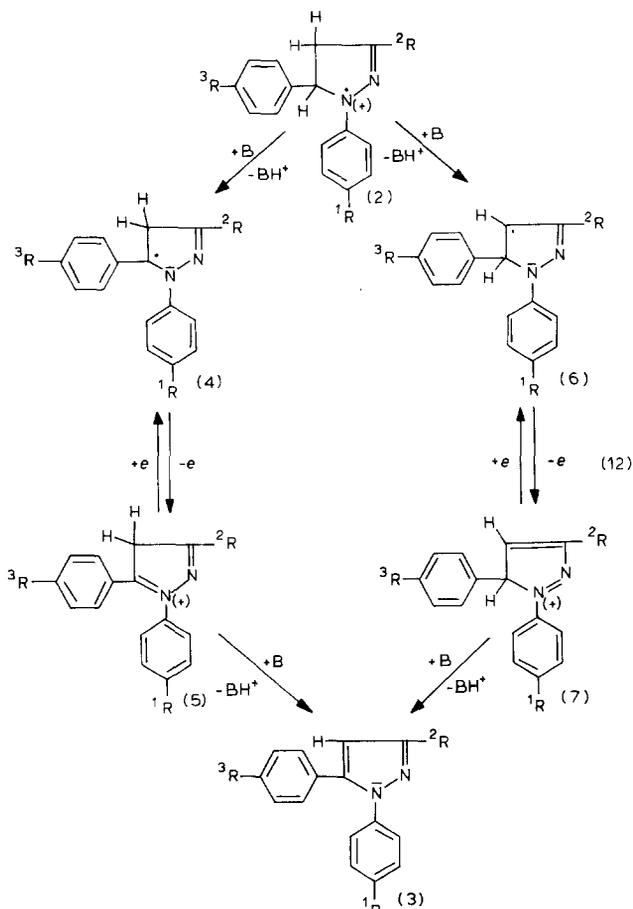
Während die Kopplungskonstanten J_{AB} und J_{AX} nur wenig von der Art der Substituenten ${}^1\text{R}$, ${}^2\text{R}$ und ${}^3\text{R}$ abhängen, wird die Wechselwirkung zwischen den *trans*-ständigen Protonen H_A und H_X mit sinkender Elektronendichte von (1b) ($J_{\text{AX}}=8.5$) bis (1l) ($J_{\text{AX}}=5.9$) erheblich vermindert. Ein ähnlicher Einfluss des Substituenten am Stickstoffatom 1 wurde von Marzin *et al.*^{13,14} auch für eine Reihe von N-Acyl-, N-Aryl- und N-Alkyl- Δ^2 -pyrazolinen gefunden und auf die unterschiedliche Elektronegativität des N-Atoms 1 zurückgeführt. Nach Hassner und Michelson¹¹ sinkt J_{AX} in gleicher Weise mit zunehmender Polarität von Gruppierungen am C-Atom 4.

Für eine Beschreibung des Substituenteneinflusses auf Deprotonierungsvorgänge in 4- bzw. 5-Position des Pyrazolinringes ist somit neben den chemischen Verschiebungen der jeweiligen Protonen auch die Kopplungskonstante der *trans*-ständigen H-Atome J_{AX} geeignet.

DISKUSSION

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der nach einem e.c.e.-Mechanismus ablaufenden anodischen Pyrazolbildung ist die Deprotonierung des Pyrazolin-Radikalkations (2).

Da das N-Atom 1 in (2) das Zentrum der positiven Ladung darstellt, sollte der Angriff der Base hierbei bevorzugt am benachbarten Kohlenstoffatom 5 erfolgen, jedoch ist auch eine Reaktion in der Position 4 nicht ausgeschlossen, wie Untersuchungen an 5,5-disubstituierten Δ^2 -Pyrazolinen beweisen¹⁷. Wie die



Geschwindigkeitskonstanten k_1 zeigen (vgl. Tabelle 1), verläuft dieser Teilschritt um so schneller, je mehr die positive Ladungsdichte im Pyrazolinring und damit die Acidität der H-Atome unter dem Einfluss von Substituenten erhöht wird. Einen besonders grossen Effekt besitzt hierbei die Gruppe 1R , die beim Übergang von OCH_3 (1b, $k_1 = 2.45 \text{ s}^{-1}$) nach NO_2 (1l, $k_1 = 486 \text{ s}^{-1}$) eine Beschleunigung um mehr als zwei Grössenordnungen bewirkt.

In der Reihe der Verbindungen (1e) bis (1i) steigt k_1 hingegen mit zunehmendem Elektronenzug von 3R nur relativ wenig. Hieraus geht hervor, dass die Ladungsdichte am Stickstoffatom 1 des radikalischen π -Elektronensystems wesentlich empfindlicher gegenüber Veränderungen von 1R ist als die des C-Atoms 1 in der ungeladenen 5-Phenylgruppe gegenüber 3R .

In einer früheren Mitteilung wurde für die anodische Dimerisierung einer Reihe von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen gefunden, dass die Oxydationshalbstepotentiale sehr gut als Mass für die Reaktivität der Radikalkationen (2) geeignet sind¹⁰. Abbildung 3 und Gl. (13) zeigen, dass eine analoge lineare Freienthalpie-Beziehung auch für die anodische Pyrazolbildung gilt.

$$\log k_1 = 4.06 E_{\frac{1}{2}} - 1.87 \quad (13)$$

Korrelationskoeffizient $r = 0.95$; Standardabweichung $s = 0.23$.

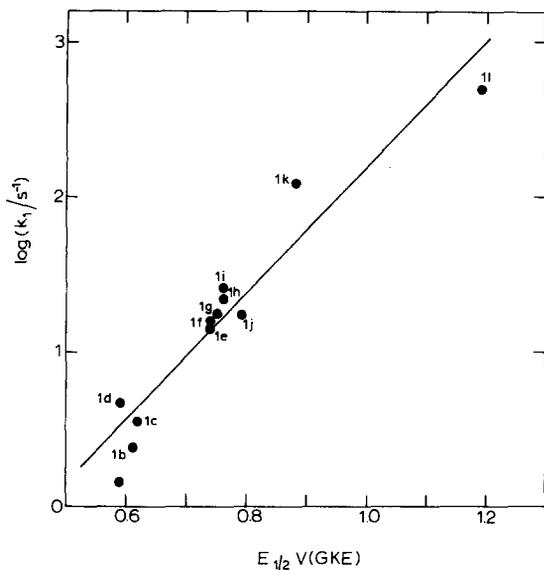


Abb. 3. Abhängigkeit des Logarithmus der Deprotonierungs-Geschwindigkeitskonstante k_1 von den anodischen Halbstufenpotentialen einiger 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline in 0.1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/0.1$ M Pyridin/Acetonitril bei 25°C.

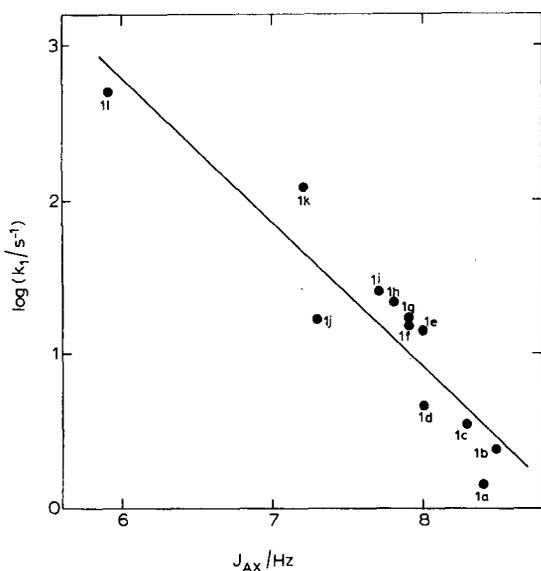


Abb. 4. Korrelation des Logarithmus der Deprotonierungs-Geschwindigkeitskonstante k_1 mit den 1H -n.m.r.-Kopplungskonstanten J_{AX} für einige 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline.

Entsprechend dieser Beziehung (13) wird die Acidität der reagierenden C-H-Bindung in den Radikalkationen um so mehr erhöht, je mehr Energie für deren Bildung aufgewendet werden muss, d.h., je positiver $E_{1/2}$ ist.

Während die Lage des Halbstufenpotentials wie die Geschwindigkeitskon-

stante k_1 von der Elektronenverteilung im Radikalkation abhängt, sind die im vorigen Abschnitt behandelten n.m.r.-Daten eine Eigenschaft der neutralen Moleküle. Der erwartete Zusammenhang zwischen $\log k_1$ und δ_{HX} ist daher auch nur qualitativ sichtbar (vgl. Tabellen 1 und 3).

Etwas deutlicher ist eine Beziehung zwischen der Kopplungskonstante J_{AX} und $\log k_1$ zu erkennen (Abb. 4 und Gl. 14).

$$\log k_1 = -0.94 J_{\text{AX}} + 8.42 \quad (14)$$

Korrelationskoeffizient $r=0.925$; Standardabweichung $s=0.281$.

Aus beiden Gegenüberstellungen geht jedoch eindeutig hervor, dass die durch Substituenten bedingte Aciditätsabstufung der C-H-Bindungen der Radikationen (2) bereits in den Ausgangsverbindungen (1) vorhanden ist.

DANK

Frau B. Siefke danken wir für gewissenhafte experimentelle Mitarbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der anodischen Pyrazolbildung wurde mit Hilfe der rotierenden Pt-Scheibenelektrode in Acetonitril in Anwesenheit von Pyridin für eine Reihe von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen untersucht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser nach einem e.c.e.-Prozess pseudo-1. Ordnung ablaufenden Reaktion ist die Deprotonierung der Pyrazolin-Radikalkationen. Eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und den anodischen Halbstufenpotentialen zeigt, dass dieser Teilschritt um so schneller abläuft, je mehr die Bildung der Radikalkationen unter dem Einfluss von Substituenten zu positiven Potentialen verschoben wird. Dieser Substituenteneffekt auf die Acidität der reagierenden C-H-Bindungen wird auch anhand der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten im ^1H -n.m.r.-Spektrum der Pyrazoline sichtbar.

SUMMARY

The kinetics of the anodic formation of pyrazoles from a series of 1,3,5-triaryl- Δ^2 -pyrazolines have been investigated using a rotating Pt-disk electrode in acetonitrile/pyridine solutions. The pseudo first order rate determining step of this e.c.e. process is the deprotonation of the pyrazoline cation radical. It can be shown by a linear free energy relationship between the logarithm of the rate constants k_1 and the anodic half-wave potentials, that the rate of deprotonation increases, the more the formation of the cation radicals is shifted to positive potentials by substituent effects. These substituent effects on the acidity of the reacting C-H bonds were also observed at the chemical shifts and the coupling constants in the ^1H -n.m.r.-spectra of the investigated pyrazolines.

LITERATUR

- 1 5. Mitteilung: F. Pragst, *Z. Chem.*, 14 (1974) 236.
- 2 F. Pragst und B. Siefke, *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 267.
- 3 F. Pragst und I. Schwertfeger, *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 795
- 4 L. S. Marcoux, R. N. Adams und S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2611.
- 5 P. A. Malachuk, L. S. Marcoux und R. N. Adams, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 4068.
- 6 S. Karp, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1082.
- 7 G. Manning, V. D. Parker und R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4584.
- 8 U. Svanholm und V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1454.
- 9 S. W. Feldberg in A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York, 1969.
- 10 F. Pragst und W. Jugelt, *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 981.
- 11 A. Hassner und M. J. Michelson, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3974.
- 12 R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1802.
- 13 J. L. Aubagnac, P. Bouchet, J. Elguero, R. Jaquier und C. Marzin, *J. Chim. Phys.*, 64 (1967) 1649; *Chem. Abstr.*, 69 (1967) 35223.
- 14 J. Elguero und C. Marzin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3466.
- 15 H. Ferres und W. J. Jackson, *Chem. Commun.*, (1969) 261.
- 16 L. Scücz, J. Ďurinda, E. Mišíková, A. Brádlarová, M. Kaducova und J. Heger, *Chem. Zvesti*, 26 (1972) 63.
- 17 F. Pragst und Chr. Böck, VII. Mitteilung, *J. Electroanal. Chem.*, 61 (1975) 47.