

HANS BEYER, EHRENFRIED BULKA und
FRIEDRICH-WILHELM BECKHAUS

Über die Synthese von 2-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazinen und deren Umlagerung in Pyrazolderivate¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 8. Mai 1959)

Die Darstellung von 2-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazinen durch Kondensation von Dithiocarbaminsäure-methylester mit α -Halogenketoverbindungen in alkalischem Medium wird beschrieben. Die entstehenden 1.3.4-Thiodiazinderivate sind relativ instabil und erleiden leicht eine Ringverengung zu den entsprechenden 3-Methylmercapto-pyrazolen. Hierbei scheidet sich der Ringschwefel z. T. in elementarer Form ab. Diese Ergebnisse sind ein weiterer Beweis dafür, daß die Pyrazolbildung aus Thiohydraziden und α -Halogenketoverbindungen über die Stufe der 1.3.4-Thiodiazine verläuft.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Umsetzung von α -Halogenketoverbindungen mit Thiohydraziden hatten wir festgestellt, daß das aus α -Chlor-acetessigester und Thiosemicarbazid zugängliche 2-Amino-5-methyl-6-carbäthoxy-1.3.4-thiodiazin außer einer Ringverengung zum 3-Amino-4-methyl-5-carbäthoxythiazolon-(2)-imid unter bestimmten Bedingungen leicht eine Entschwefelung zum 3-Methyl-4-carbäthoxy-5-amino-pyrazol erleidet²⁾. Noch leichter tritt die Entschwefelung bei der Kondensation von α -Chlor-acetessigester mit Thiocarbohydrazid ein. Hierbei läßt sich das entsprechende 2-Hydrazino-1.3.4-thiodiazin gar nicht erst isolieren, sondern es entsteht sofort das 3-Methyl-4-carbäthoxy-5-hydrazino-pyrazol, wobei sich der Schwefel wiederum in elementarer Form abscheidet³⁾.

Die Tendenz der 1.3.4-Thiodiazine zur Pyrazolbildung scheint einmal von der Natur des Substituenten in 6-Stellung abzuhängen, da wir außer beim 2-Amino-5-methyl-6-carbäthoxy-1.3.4-thiodiazin bei den Umsetzungsprodukten von α -Halogenketonen mit Thiosemicarbazid bisher keine Pyrazolbildung beobachten konnten. Zum anderen geht aus Untersuchungen von J. SANDSTRÖM⁴⁾, der bei der Kondensation von α -Chlor-acetessigester mit Dithiocarbaminsäurederivaten eine Pyrazolbildung unter Entschwefelung feststellte, hervor, daß auch der Substituent in 2-Stellung von Einfluß sein dürfte. SANDSTRÖM nimmt hierbei ebenfalls das intermediäre Auftreten von 1.3.4-Thiodiazinen an. Wir wandten uns daher der Umsetzung von Dithiocarbaminsäure-methylester mit α -Halogenketoverbindungen zu, in der Annahme, daß die Methylmercaptogruppe in 2-Stellung auch bei anderen 1.3.4-Thiodiazinen die Pyrazolbildung begünstigen würde.

1) Vorgetragen von E. BULKA auf dem XXIX. Congrès International de Chimie Industrielle, Paris, vom 18. 11. – 24. 11. 1956 und auf der Chemiedozententagung der Chem. Ges. in der DDR, Freiberg/Sa., vom 12. 6. – 14. 6. 1958.

2) H. BEYER und G. WOLTER, Chem. Ber. **89**, 1652 [1956].

3) H. BEYER, G. WOLTER und H. LEMKE, Chem. Ber. **89**, 2550 [1956].

4) Ark. Kemi **8**, 523 [1955].

Während SANDSTRÖM⁴⁾ bei der Kondensation von Dithiocarbazinsäure-methylester mit α -Chlor-acetessigester in neutralem Medium nur das 3-Methylmercapto-4-carbäthoxy-5-methyl-pyrazol (IIa) und elementaren Schwefel erhalten hatte, gelang es uns unter abgeänderten Versuchsbedingungen, auch das intermediär entstehende 2-Methylmercapto-5-methyl-6-carbäthoxy-1.3.4-thiodiazin (Ia) zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde eine Natriumäthylatlösung mit einer äquivalenten Menge Dithiocarbazinsäure-methylester versetzt und in der Kälte tropfenweise die molare Menge α -Chlor-acetessigester hinzugefügt. Hierbei fiel Ia aus der Reaktionslösung analysenrein in zinnoberroten Kristallen an. Allerdings ist Ia so wenig beständig, daß es bereits beim Lösen in einem beliebigen organischen Lösungsmittel unter Schwefelabscheidung in IIa übergeht. Die Entschwefelung ist von einer charakteristischen Farbaufhellung von Zinnoberrot nach Gelb begleitet.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurden nun auch Desylchlorid und ω -Chlor-acetophenon mit Dithiocarbazinsäure-methylester umgesetzt und in analoger Weise das 2-Methylmercapto-5.6-diphenyl-1.3.4-thiodiazin (Ib) in Form von zitronengelben Nadeln und das 2-Methylmercapto-5-phenyl-1.3.4-thiodiazin (Ic) als blaßgelbe Blättchen erhalten. Ic läßt sich andererseits auch aus dem 2-Mercapto-5-phenyl-1.3.4-thiodiazin⁵⁾ durch Methylierung mit Methyljodid bzw. Dimethylsulfat gewinnen. Ib und Ic sind beständiger als Ia, in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich und können aus Äthanol bzw. Aceton unter relativ geringer Zersetzung umkristallisiert werden.

Erhitzt man Ib dagegen längere Zeit in Äthanol bzw. besser kurz in Eisessig, so findet unter Farbänderung von Gelb nach Farblos und Schwefelabscheidung ebenfalls Pyrazolbildung statt. Man erhält so das 3-Methylmercapto-4.5-diphenyl-pyrazol (IIb) in seidenglänzenden Nadeln. IIb bildet eine Monoacetylverbindung und geht bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung in das Sulfon IIIb über. Der Beweis für die Pyrazolstruktur konnte bei IIb durch Entschwefelung mit Raney-Nickel in siedendem Äthanol nach MOZINGO und Mitarbb.⁶⁾ erbracht werden. Hierbei entsteht eine Verbindung IVb, die sich durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit dem bekannten 3.4(4.5)-Diphenyl-pyrazol⁷⁾ als identisch erweist.

Auch Ic erleidet beim längeren Erhitzen in Äthanol bzw. beim Umkristallisieren aus Eisessig eine Umwandlung. Bemerkenswert ist jedoch, daß sich hierbei *kein Schwefel in elementarer Form* abscheidet. Da die neue Verbindung in verd. Natronlauge löslich ist, lag die Vermutung nahe, daß sich Ic in das 3-Methylmercapto-4-mercapto-5-phenyl-pyrazol (IIc) umgelagert hat. Demnach geht zwar der 1.3.4-Thiodiazinring auf, aber das vorher im Ring verankerte S-Atom bleibt bei der Ringverengung als Mercaptogruppe im Pyrazolderivat erhalten. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß sich IIc mit Acetanhydrid in eine Diacetylverbindung, mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung in eine S-Monobenzylverbindung und durch Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung bzw. bei längerer Einwirkung von Luft-sauerstoff in ein Disulfid überführen läßt.

⁵⁾ R. A. MATHES, J. org. Chemistry 17, 877 [1952]; J. SANDSTRÖM, Ark. Kemi 7, 253 [1954].

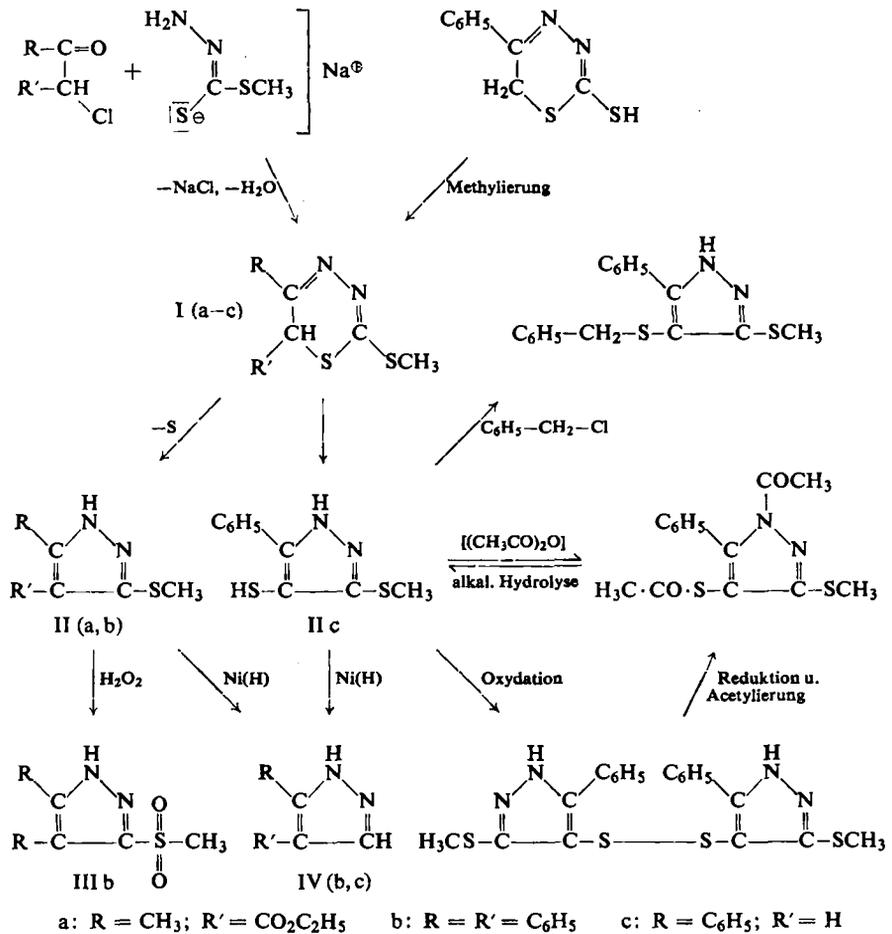
⁶⁾ R. MOZINGO, D. E. WOLF, S. H. HARRIES und K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. 65, 1013 [1943].

⁷⁾ W. WISLICENUS und A. RUTHING, Liebigs Ann. Chem. 379, 256 [1911].

Die gleiche Diacetylverbindung kann auch durch Erhitzen von Ic mit Acetanhydrid bzw. durch Reduktion des Disulfids mit Zinkstaub in Eisessig/Acetanhydrid erhalten werden. Durch alkalische Hydrolyse gewinnt man hieraus wieder das Pyrazol IIc.

Mit Raney-Nickel ließ sich auch bei IIc wiederum eine vollständige Entschwefelung durchführen. Die resultierende Verbindung IVc erwies sich durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen 3(5)-Phenylpyrazol⁸⁾.

Durch die vorliegenden Ergebnisse konnten wir erneut die schon von J. SANDSTRÖM⁴⁾ geäußerte Vermutung, die Pyrazolbildung aus Thiohydraziden und α -Halogenketonen verlaufe intermediär über die entsprechenden 1.3.4-Thiodiazine, bestätigen und zum anderen nachweisen, daß die Umlagerungstendenz außer von dem Substituenten in 6- auch von dem in 2-Stellung des 1.3.4-Thiodiazinringes abhängt.



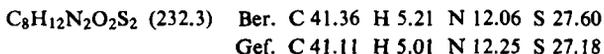
⁸⁾ B. SJOLLEMA, Liebigs Ann. Chem. 279, 248 [1894]; L. KNORR, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 696 [1895].

Bemerkenswert ist, daß selbst bei unsubstituierter 6-Stellung, wie im Fall des 2-Methylmercapto-5-phenyl-1.3.4-thiodiazins (Ic) gezeigt werden konnte, Pyrazolbildung eintritt. Hierbei scheidet sich allerdings nicht, wie in den bisher bekannten Beispielen, der Schwefel in elementarer Form ab, sondern verbleibt als Mercaptogruppe in der Pyrazolmolekel.

Während der Abfassung des Manuskripts wurde uns von J. SANDSTRÖM freundlicherweise der Entwurf einer Veröffentlichung über 5.6-Diphenyl-thiodiazine und 4.5-Diphenyl-pyrazole zugesandt. In dieser Arbeit beschreibt SANDSTRÖM bei der Umsetzung von Dithiocarbazinsäure-methylester mit Desylchlorid die gleichen Ergebnisse, wie wir sie erhalten haben. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn J. SANDSTRÖM nochmals für die Überlassung seines Manuskripts bestens danken. Ferner sagen wir Fräulein GISELA BRANDENBURG für ihre experimentelle Hilfe Dank.

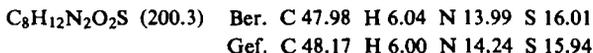
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Methylmercapto-5-methyl-6-carbäthoxy-1.3.4-thiodiazin (Ia): 2.3 g Natrium ($1/10$ Mol) werden in 30 ccm Äthanol gelöst und nach dem Erkalten 12.6 g Dithiocarbazinsäure-methylester ($1/10$ Mol) hinzugefügt. Zu der dunkelgrünen Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen mit Eis 16.4 g α -Chlor-acetessigester ($1/10$ Mol) zutropfen. Hierbei verfärbt sich die Lösung über Gelb nach Rotorange, und es fällt ein roter Niederschlag aus. Man rührt noch 1 Stde. und saugt das Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung wird es mehrmals mit Wasser digeriert, scharf abgesaugt und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 13 g (56% d. Th.). Zinnoberrote, unregelmäßige Kristalle vom Schmp. 84° , die sich bei längerem Aufbewahren unter Farbaufhellung zersetzen.



3-Methylmercapto-4-carbäthoxy-5-methyl-pyrazol (IIa)

a) Beim Versuch, Ia aus einem organischen Lösungsmittel umzukristallisieren, tritt eine charakteristische Farbaufhellung nach Gelb ein. Es fällt eine Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser, wobei elementarer Schwefel zurückbleibt, farblose Blättchen bildet, die bei 129° schmelzen.

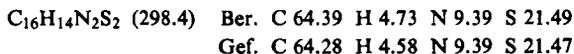


b) Das Filtrat von Ia wird mit Wasser versetzt und der hierbei ausfallende Niederschlag aus viel Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 129° .

Die nach a) und b) erhaltene Verbindung ist identisch mit dem von SANDSTRÖM⁴⁾ beschriebenen 3-Methylmercapto-4-carbäthoxy-5-methyl-pyrazol, Schmp. 129° .

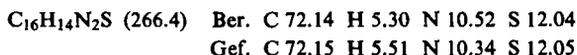
2-Methylmercapto-5.6-diphenyl-1.3.4-thiodiazin (Ib): 2.3 g Natrium ($1/10$ Mol) werden in 60 ccm Äthanol gelöst und in der Kälte 12.6 g Dithiocarbazinsäure-methylester ($1/10$ Mol) eingetragen. Dann läßt man unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser eine Lösung von 23 g Desylchlorid ($1/10$ Mol) in 120 ccm Äthanol zutropfen. Nach der Zugabe erwärmt man ca. 5 Min. auf $50-60^\circ$. Hierbei tritt zunächst Lösung eines evtl. bereits ausgeschiedenen Niederschlages ein, dann erstarrt der Kolbeninhalt spontan zu einem Kristallbrei. Es wird sofort mit Eis gekühlt, abgesaugt, mit viel Wasser und anschließend mit wenig kaltem Äthanol

gewaschen. Ausb. 20 g (67% d. Th.). In kleinen Mengen aus Aceton umkristallisiert, erhält man zitronengelbe, kurze Stäbchen vom Schmp. 153°.



3-Methylmercapto-4.5-diphenyl-pyrazol (IIb)

a) 3.0 g *Ib* ($1/100$ Mol) werden in 50 ccm *Eisessig* ca. 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die zunächst klare Lösung trübt sich bald, und es scheidet sich eine ölige Substanz aus. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt, abgesaugt und getrocknet. Dann digeriert man den Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff, saugt ab und kristallisiert ihn aus *Eisessig* um. Ausb. 2.4 g (94% d. Th.). Farblose, lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 160°.

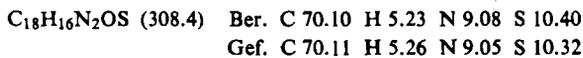


b) Das *Filtrat* von *Ib* wird mit Wasser versetzt, abgesaugt und getrocknet. Nach dem Digerieren mit Schwefelkohlenstoff erhält man durch Umkristallisieren aus *Eisessig* die gleiche Substanz wie bei a) vom Schmp. 160°. Der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

Aus dem Schwefelkohlenstoff verbleibt beim Verdampfen elementarer Schwefel.

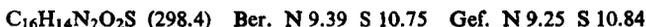
Acetylverbindung

a) *Ib* wird ca. 10 Min. mit *Acetanhydrid* zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus Aceton in Form von farblosen, kurzen Spießen vom Schmp. 171° kristallisiert.

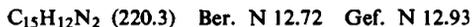


b) *Ib* wird ca. 20 Min. mit *Acetanhydrid* zum Sieden erhitzt. Man fällt mit Wasser, saugt ab und trocknet. Nach dem Digerieren mit Schwefelkohlenstoff und Umkristallisieren aus Aceton erhält man die gleiche Verbindung wie bei a) vom Schmp. 171°. Der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

Sulfon IIIb: 2.7 g *IIb* ($1/100$ Mol) werden in ca. 50 ccm *Eisessig* zum Sieden erhitzt, dann wird die Wärmezufuhr unterbrochen und so lange 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* tropfenweise zugegeben, wie noch Aufsieden eintritt. Nun fügt man heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, filtriert und läßt erkalten. Der abgeschiedene Niederschlag bildet aus verd. Essigsäure farblose, watteähnliche Nadelbüschel vom Schmp. 250°. Ausb. 2.1 g (73% d. Th.).



3.4(4.5)-Diphenyl-pyrazol (IVb): 2.7 g *IIb* ($1/100$ Mol) werden mit 15 ccm *Raney-Nickel-Suspension*⁶⁾ in 200 ccm absol. Äthanol unter Rühren 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und der Rückstand im Soxhlet mit absol. Äthanol extrahiert. Die Filtrate werden vereinigt und i. Vak. eingeengt. Hierbei scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus verd. Äthanol in farblosen Säulen vom Schmp. 156–157° kristallisiert. Ausb. 1.2 g (55% d. Th.).



Der Misch-Schmp. mit dem nach WISLICENUS und RUTHING⁷⁾ dargestellten 3.4(4.5)-Diphenyl-pyrazol, das entgegen der Literaturangabe nicht in gelben Nadeln, sondern beim Umkristallisieren aus verd. Äthanol ebenfalls in farblosen Säulen vom Schmp. 157° erhalten wird, zeigt keine Depression.

2-Methylmercapto-5-phenyl-1.3.4-thiodiazin (Ic)

a) 2.3 g Natrium ($1/10$ Mol) werden in 50 ccm Äthanol gelöst und nach dem Erkalten mit 12.6 g Dithiocarbaminsäure-methylester ($1/10$ Mol) versetzt. Die grüne Lösung versetzt man im Verlauf von ca. 2 Stdn. unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 15.5 g *o*-Chlor-acetophenon ($1/10$ Mol) in 100 ccm Äthanol. Das Reaktionsgemisch färbt sich über Braun nach Rotbraun, und es scheidet sich ein krist. Niederschlag ab, der nach 12 Stdn. abgesaugt und zur Entfernung des Natriumchlorids mit viel Wasser gewaschen wird. Ausb. 18 g (81% d. Th.). In Mengen von maximal 3 g aus Äthanol umkristallisiert und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet, erhält man blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 115°.

$C_{10}H_{10}N_2S_2$ (222.3) Ber. C 54.02 H 4.53 N 12.60 S 28.85

Gef. C 54.15 H 4.53 N 12.74 S 28.66

b) 10.4 g 2-Mercapto-5-phenyl-1.3.4-thiodiazin⁵⁾ ($1/20$ Mol) werden in 100 ccm Äthanol unter Zugabe von 2 g Natriumhydroxyd ($1/20$ Mol) gelöst und mit 10 g Methyljodid ($1/20$ Mol + Überschuß) versetzt. Unter schwacher Selbsterwärmung tritt Reaktion ein, und es scheidet sich ein krist. Niederschlag ab, der nach etwa 1 stdg. Aufbewahren bei 0° abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Durch Zugabe von Wasser zum Filtrat läßt sich eine weitere Fraktion gewinnen. Ausb. 9.1 g (82% d. Th.). Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Äthanol erhält man blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 115°.

c) 2 g Natriumhydroxyd ($1/20$ Mol) werden in 60 ccm Wasser gelöst und 10.4 g 2-Mercapto-5-phenyl-1.3.4-thiodiazin⁵⁾ ($1/20$ Mol) zugegeben. Nachdem Lösung eingetreten ist, versetzt man tropfenweise mit 6.5 g Dimethylsulfat ($1/20$ Mol). Unter anfänglicher Trübung beginnt bald die Ausscheidung eines Niederschlages, der mehrere Stunden stehengelassen, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Ausb. 8.6 g (77% d. Th.). Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Äthanol lassen sich blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 115° isolieren.

Die Misch-Schmpp. der nach a), b) und c) erhaltenen Verbindungen zeigen keine Depression.

3-Methylmercapto-4-mercapto-5-phenyl-pyrazol (IIc)

a) 11.1 g Ic ($1/20$ Mol) werden ca. 10 Min. in Eisessig zum Sieden erhitzt, mit Wasser gefällt und abgesaugt. Ausb. 10.5 g (95% d. Th.). Zur Reinigung löst man den Niederschlag in verd. Natronlauge, filtriert und fällt mit Eisessig. Aus verd. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, erhält man farblose, glänzende Stäbchen vom Schmp. 132°.

$C_{10}H_{10}N_2S_2$ (222.3) Ber. C 54.02 H 4.53 N 12.60 S 28.85

Gef. C 54.19 H 4.73 N 12.61 S 28.96

b) 6.1 g der Diacetylverbindung von IIc ($1/50$ Mol) werden ca. 5–10 Min. in 50 ccm 2*n* NaOH erhitzt. Nachdem die Verbindung in Lösung gegangen ist, filtriert man von evtl. Verunreinigungen ab und fällt mit Eisessig. Aus verd. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bilden sich farblose, glänzende Stäbchen vom Schmp. 132°.

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.

Diacetylverbindung

a) IIc wird ca. 20 Min. mit Acetanhydrid zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Schuppen vom Schmp. 148°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S_2$ (306.4) Ber. N 9.14 S 20.93 Gef. N 9.16 S 20.52

b) Das Filtrat von Ic wird mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und ca. 30 Min. mit Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man ab und kristallisiert die Substanz aus Eisessig um. Farblose Schuppen vom Schmp. 148°.

c) Das *Disulfid* von *Ic* wird in *Eisessig/Acetanhydrid* (1:1) zum Sieden erhitzt und mit *Zinkstaub* bis zur Entfärbung versetzt. Dann filtriert man die heiße Lösung in Wasser, saugt ab und kristallisiert den Niederschlag aus *Eisessig* um. Farblose Schuppen vom Schmp. 148°.

Die nach a), b) und c) erhaltenen Verbindungen zeigen beim Misch-Schmp. keine Depression.

Disulfid von Ic

a) 0.25 g *Natrium* ($1/100$ Mol) werden in 30 ccm *Äthanol* gelöst und 2.2 g *Ic* ($1/100$ Mol) eingetragen. Zu dieser Lösung gibt man 1.3 g *Jod* ($1/200$ Mol). Nach ca. 30 Min. fügt man tropfenweise verd. Natronlauge bis zur Entfärbung des Jods hinzu, versetzt mit Wasser und saugt den gelben Niederschlag ab. Ausb. 1.8 g (72% d. Th.). Aus *Äthanol* umkristallisiert, erhält man gelbe Rhomben vom Schmp. 178°.

$C_{20}H_{18}N_4S_4$ (442.6) Ber. C 54.26 H 4.10 N 12.66 S 28.98
Gef. C 54.01 H 4.03 N 12.87 S 28.48

b) 2.2 g *Ic* ($1/100$ Mol) werden ca. 10 Stdn. in *Äthanol* unter Rückfluß erhitzt, wobei durch den Luftsauerstoff Oxydation eintritt. Dann engt man die gelbe Lösung ein. Hierbei scheiden sich gelbe Rhomben ab, die nach dem Umkristallisieren aus *Äthanol* bei 178° schmelzen. Ausb. 1.7 g (77% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.

S-Benzylverbindung von Ic: 2.2 g *Ic* ($1/100$ Mol) werden in Methanol mit 0.4 g *Natriumhydroxyd* ($1/100$ Mol) und 1.3 g *Benzylchlorid* ($1/100$ Mol) versetzt und unter Schütteln schwach erwärmt. Nach ca. 15 Min. wird mit Wasser versetzt und der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 2 g (65% d. Th.). Aus Methanol umkristallisiert, erhält man farblose Prismen vom Schmp. 132°.

$C_{17}H_{16}N_2S_2$ (312.5) Ber. N 8.97 S 20.52 Gef. N 8.85 S 20.50

3(5)-Phenyl-pyrazol (IVc): 4.4 g *Ic* ($1/50$ Mol) werden mit 30 ccm *Raney-Nickel-Suspension*⁶⁾ in 200 ccm absol. *Äthanol* 2 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert und der Rückstand im Soxhlet mit absol. *Äthanol* extrahiert. Die *äthanol.* Lösungen werden vereinigt und i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben und kristallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 78°.

$C_9H_8N_2$ (144.2) Ber. N 19.43 Gef. N 19.36

Der Misch-Schmp. mit dem *5-Phenyl-pyrazol*, dargestellt nach L. KNORR⁸⁾, zeigt keine Depression.