

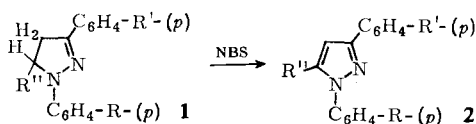
Walter Ried und Reinhard Lantzsch<sup>1)</sup>


## Notiz zur Dehydrierung von $\Delta^2$ -Pyrazolinen mit *N*-Bromsuccinimid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 5. Juli 1968)

Die Dehydrierung von  $\Delta^2$ -Pyrazolinen zu Pyrazolen gelingt in unterschiedlichen Ausbeuten mit Stickstoffoxiden<sup>2)</sup>, Brom<sup>3)</sup>, Kaliumhexacyanoferrat(III)<sup>3)</sup>, Quecksilberoxid<sup>4)</sup>, Quecksilberacetat<sup>4)</sup>, Bleidioxid<sup>4)</sup>, Chromtrioxid<sup>4)</sup>, Schwefel<sup>5)</sup>, Chloranil<sup>6)</sup> und Bleitetraacetat<sup>7)</sup>. Wir fanden in *N*-Bromsuccinimid (NBS) ein Dehydrierungsmittel, das sehr reine Pyrazole in guten Ausbeuten liefert. Die Reaktionszeiten sind umso kürzer, je besser sich das Pyrazolin im Reaktionsmedium Tetrachlorkohlenstoff löst. Die Dehydrierung gelang auch beim 3-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-(2-Hydroxy-äthylsulfon)-phenyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin<sup>8)</sup> (**1b**), bei dem die anderen Dehydrierungsmittel versagten.



	R	R'	R''
<b>1a, 2a</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>1b, 2b</b>	SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Cl	H
<b>1c, 2c</b>	SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-CO-CH <sub>3</sub>	Cl	H
<b>2d</b>	SO <sub>2</sub> Br	Cl	H
<b>2e</b>	SO <sub>2</sub> -N 	Cl	H

Als Nebenreaktion erfolgt in diesem Falle eine Spaltung der 2-Hydroxy-äthylsulfon-Gruppe: zu 20% entsteht das Sulfobromid **2d**, das mit Morpholin das Morpholid **2e** bildet.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Cu-Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer, Modell 337, aufgenommen. Für die Aufnahme der UV-Spektren danken wir Herrn Dr. Mengler und Herrn Dr. Schinzel von den Farbwerken Hoechst AG.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pyrazolen aus  $\Delta^2$ -Pyrazolinen mit NBS.

Die  $\Delta^2$ -Pyrazoline werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst oder suspendiert. Nach Zugabe von NBS (das 1,2fache der berechneten Menge) und etwas trockenem Pyridin zur Aufnahme des abgespaltenen Bromwasserstoffs wird unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Abfiltrieren wird eingedampft und umkristallisiert.

<sup>1)</sup> Teil der Diplomarb. R. Lantzsch, Univ. Frankfurt a. M. 1968.

<sup>2)</sup> L. Knorr und H. Laubmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1211 (1888).

<sup>3)</sup> E. Buchner und H. Dessauer, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 258 (1893).

<sup>4)</sup> K. v. Auwers und P. Heimke, Liebigs Ann. Chem. **458**, 186 (1927).

<sup>5)</sup> I. I. Grandberg und A. N. Kost, J. allg. Chem. (russ.) **28**, 3071 (1958), C. A. **53**, 10188 (1959).

<sup>6)</sup> R. Hüsgen, M. Seidel, G. Wallbillich und A. Knupfer, Tetrahedron **17**, 3 (1962).

<sup>7)</sup> R. Kuhn und K. Henkel, Liebigs Ann. Chem. **549**, 279 (1941).

<sup>8)</sup> Für die Überlassung der Substanz danken wir den Farbwerken Hoechst AG.

Pyrazole **2a** – **d** aus  $\Delta^2$ -Pyrazolinen

Nr.	Bezeichnung	Reaktionszeit	Aussehen (umkryst. aus)	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	Analysen				UV $\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ] (zum Vergl.: $\lambda_{\text{max}}$ von I)	Wichtige IR-Banden (in KBr) [cm $^{-1}$ ]
						C	H	Cl	N	S		
<b>2a</b>	1,3,5-Triphenylpyrazol	15 Min.	farbl. Nadeln (Methanol)	139,5 <sup>9)</sup> (75)								
<b>2b</b>	3-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-(2-hydroxy-äthylsulfon)-phenyl]pyrazol	6 Stdn.	farbl. Nadeln (Äthanol/Wasser)	179 – 180 <sup>o</sup> (53)	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (362,8)	56,27 56,22	4,17 4,13	9,81 9,81	7,72 7,59	8,84 8,97	305 (368)	3520 3155 1580 1500 950 935
<b>2c</b>	3-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-(2-acetoxy-äthylsulfon)-phenyl]pyrazol	4 Stdn.	farbl. Nadeln (Methanol)	150 <sup>o</sup> (76)	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (404,9)	56,36 56,24	4,23 4,19	8,76 9,13	6,92 6,93	7,92 8,11	307 (368)	3160 3155 – 3060 3000 – 2930 1740 1240 955 940
<b>2d</b>	3-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-bromsulfon-phenyl]pyrazol, Nebenprodukt von <b>2b</b> *)		blaßgelbe Blättchen (Benzol)	212 <sup>o</sup> (Zers.) (17,5)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (397,7)	45,30 45,38	2,53 2,57	17,82 17,53	7,04 6,95	8,06 8,09	293	3160 3100 1600 955 940

\*) Abtrennung durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0,05 – 0,2 mm/Benzol).

9) L. Knorr und H. Laubmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1206 (1888).

[280/68]