

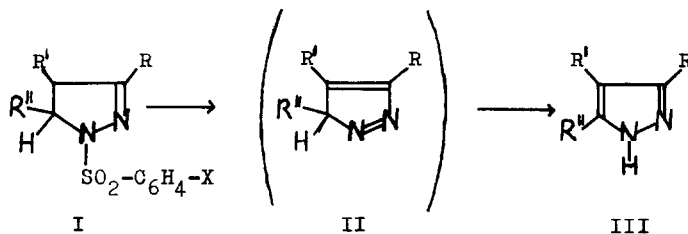
DIE ALKALISCHE SPALTUNG VON N-P-TOLUOLSULFONYLPYRAZOLINEN

Günter Ege

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 10 August 1963)

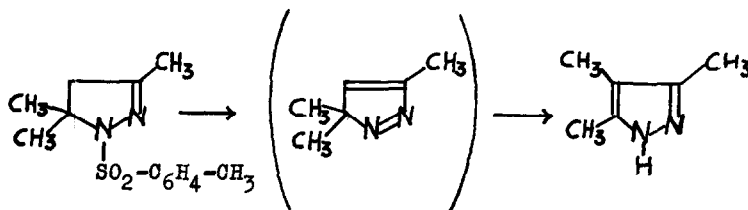
Behandelt man in 5-Stellung un-(z.B. Ia) oder einfach substituierte N-p-Toluolsulfonylpyrazoline Ib,d oder N-Bromsulfonylpyrazoline z.B. Ic mit Basen (Methode A: Kaliumhydroxid in Glykol bei 170°C, Methode B: Natriumalkoholat in Alkohol unter Rückfluss), so wird p-toluolsulfinsaures



a	R = R' = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ,	R'' = H,	X = CH <sub>3</sub>	Methode: B
b	R = R'' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R' = H,	X = CH <sub>3</sub>	A
c	R = R'' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R' = H,	X = Br	A
d	R = X = CH <sub>3</sub> ,	R' = H,	R'' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A

bzw. p-bromsulfin-saures Salz abgespalten, und es entstehen in 80-90 proz. Ausbeute Pyrazole IIIa bis d (identifiziert durch Mischschmelzpunkt und IR-Vergleich mit authentischem

Material)<sup>1</sup>. Die Reaktion verläuft vermutlich über die tautomere Pyrazolenin-Form II. Setzt man das in 5-Stellung disubstituierte 3-Methyl-5,5-dimethyl-N-p-toluolsulfonylpyrazolin IV ein (Methode A), so entsteht in 65-proz. Ausbeute 3,4,5-Tri-methylpyrazol VI (identifiziert durch Mischschmelzpunkt und



IR-Vergleich). Auch hier darf wohl als Zwischenstufe das Pyrazolenin V<sup>2</sup> angenommen werden, das unter den Reaktionsbedingungen eine Isomerisierung zum Pyrazol VI erfährt<sup>3</sup>.

Den Herren Prof. Dr. Dr. h.c. G. Wittig und Prof. Dr. H. Plieninger danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG Ludwigshafen am Rhein für Chemikalien.

<sup>1</sup> vgl. die Bildung von Pyrrolen aus N-p-Toluolsulfonylpyrrolinen: A.V. Robertson, J.E. Francis und B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 84, 1709 (1962); A.H. Jackson, G.W. Kenner und W.G. Terry, Tetrahedron Letters No 20, 921 (1962).

<sup>2</sup> von G.L. Closs und W. Böll kürzlich auf anderem Weg dargestellt Angew. Chemie 75, 640 (1963).

<sup>3</sup> W.E. Parham und W.R. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 76, 799 (1954); R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin und K. Franke, Chem. Ber. 93, 1433 (1960).