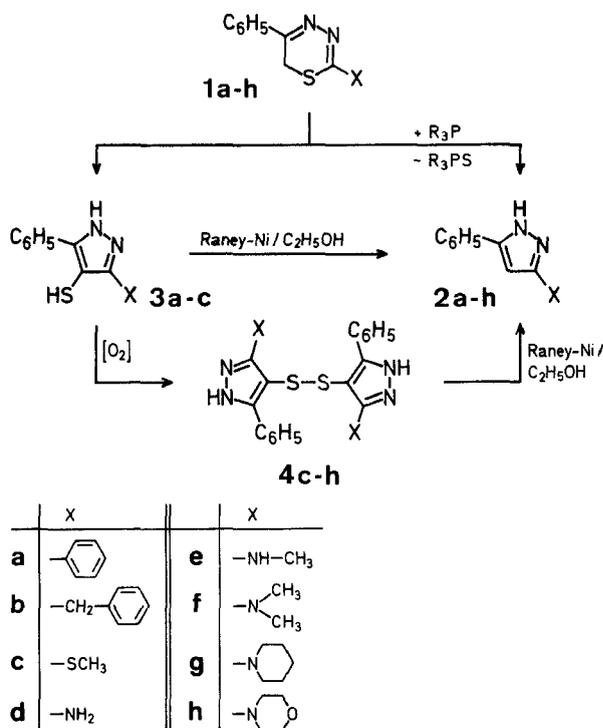


Mit thiophilen Phosphor-Verbindungen, von denen bekannt ist, daß sie mit Thiiränen^{6, 7, 8} unter Bildung von Olefinen reagieren, lassen sich 5-Phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazine ebenfalls in Pyrazole überführen. So konnten beim Erhitzen von 2-Phenyl-² (**1a**) und 2-Benzyl-5-phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazin² (**1b**) mit Triphenylphosphin (Methode A) bzw. Triethyl-phosphit (Methode B) nach einer Reaktionszeit von 1,5–4 h in Ethanol 3-Phenyl- (**2a**) bzw. 3-Benzyl-5-phenylpyrazol (**2b**) isoliert werden. Der Schwefel geht hierbei auf das thiophile Reagenz über, und es entsteht Triphenylphosphin-sulfid bzw. *O,O,O*-Triethyl-thiophosphat. Als Nebenreaktion tritt Ringverengung zu 4-Mercaptopyrazolen (**3a, b**) ein, die durch Extraktion mit 2 normale Natronlauge von den Pyrazolen ohne SH-Gruppe (**2**) abgetrennt werden. In analoger Weise geht 2-Methylthio-5-phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazin⁹ (**1c**) unter Eliminierung des Ring-S-Atoms in die Pyrazole **2c** und **3c** über. Die Mercapto-Verbindung **3c** wird dabei teilweise gleich weiter zum entsprechenden Disulfid **4c** dehydriert. Bei den 4-Mercaptopyrazolen **3a, b** erfolgt erst bei längerem Erhitzen in Ethanol Oxidation durch Luft-Sauerstoff zu den entsprechenden Disulfiden **4⁵**.



Über die Ringverengung von 6*H*-1,3,4-Thiadiazinen zu Pyrazolen bei Einwirkung von Triphenylphosphin bzw. Triethyl-phosphit¹

Wolf-Diethard PFEFFER, Ehrenfried BULKA*

Sektion Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Soldtmannstraße 17, DDR · 22 Greifswald

Bei Untersuchungen über die Entschwefelung von 6*H*-1,3,4-Thiadiazinen zeigte sich, daß in 6-Stellung unsubstituierte 5-Aryl-6*H*-1,3,4-thiadiazine bemerkenswert stabil sind^{2, 3}. So werden beispielsweise 2-Amino- und 2-Methylamino-5-phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazin beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure nicht verändert⁴. Beim Erhitzen von 2-Methylthiol-, 2-Phenyl- und 2-Benzyl-5-phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazin in Eisessig erfolgt zwar eine Ringverengung, der Schwefel tritt aber nicht in elementarer Form aus, sondern wird unter Bildung von 4-Mercaptopyrazolen als SH-Gruppe herausgestellt⁵.

Vom 2-Amino-5-phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazin¹⁰ (**1d**) waren bisher keine Umlagerungsreaktionen bekannt. Eine Entschwefelung dieses 1,3,4-Thiadiazins zu **2d** gelingt erst bei 24-stündigem Erhitzen mit Triphenylphosphin. Das zunächst als Nebenprodukt gebildete 4-Mercaptopyrazol läßt sich nicht isolieren, sondern wird vollständig zum Disulfid **4d** oxidiert. Eine größere Reaktivität weist das 2-Methylamino-5-phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazin¹⁰ (**1e**) auf, das bei Einwirkung von Triphenylphosphin bereits nach 9-stündigem Erhitzen in Toluol unter Ringverengung in 3-Methylamino-5-phenylpyrazol (**2e**) und das Disulfid **4e** übergeht. Ein Vergleich der Entschwefelungstendenz von **1d** und **1e** mit 2-Dimethylamino-¹¹ (**1f**), 2-Piperidino-¹² (**1g**) und 2-Morpholino-5-phenyl-6*H*-1,3,4-thiadiazin¹² (**1h**) ergibt, daß Dialkylamino-Gruppen in 2-Stellung eine merkliche Stabilitätsminderung bewirken. So werden die Thiadiazine **1f–h** bereits bei 2- bis 4-stündigem Erhitzen mit Triphenylphosphin bzw. Tri-

ethylphosphit unter Eliminierung des Schwefels in die Pyrazole **2f–h** übergeführt. Bei diesen Umsetzungen bilden sich als Nebenprodukte ebenfalls 4-Mercaptopyrazole (**3**), die durch Luft-Sauerstoff zu den Disulfiden **4f–h** oxidiert werden. Analog wie **3c**⁹ wird **2c** durch Raney-Nickel in Äthanol zu 5-Phenylpyrazol (F: 78°; Lit.¹³, F: 78°) entschweifelt. Die Konstitution der 4-Mercaptopyrazole **3a, b** und der Disulfide **4d–h** ließ sich gleichfalls durch Entschweifung mit Raney-Nickel (Methode C) zu den S-freien Pyrazolen **2a, b** und **2d–h** beweisen. Durch massenspektrometrische Untersuchungen konnte die Struktur von **3a–c** und **4c–h** bestätigt werden. Wie weitere Versuche zeigen, werden auch in 6-Stellung substituierte 1,3,4-Thiadiazine mit Triphenylphosphin in Pyrazole übergeführt¹².

Es ist anzunehmen, daß bei diesen Entschweifungen zunächst eine Valenz-Isomerisierung zu einem Thiiran-Derivat erfolgt^{14, 15, 16}. Für den weiteren Reaktionsverlauf sind zwei bereits bei den Thiirane diskutierten Möglichkeiten⁶ in Betracht zu ziehen. Einerseits ist ein direkter Angriff der thiophilen Phosphor-Verbindung auf das Ring-S-Atom denkbar, andererseits könnte bei Einwirkung von Triphenylphosphin bzw. Triethylphosphit Ringöffnung und nucleophile Reaktion am C-Atom eintreten. Die Aromatisierung zu 4-Mercaptopyrazolen dürfte ebenfalls über eine Öffnung des Thiiran-Rings erfolgen.

3,5-Diphenylpyrazol (**2a**):

Methode A: 2,5-Diphenyl-6H-1,3,4-thiadiazin (**1a**: 2,52 g, 10 mmol) und Triphenylphosphin (2,62 g, 10 mmol) werden in

Tabelle 1. 5-Phenylpyrazole **2a–h**

Produkt	Umsetzung in	Ausbeute [%] nach Methode			F	F Lit.	Bruttoformel ^a
		A	B	C			
2a	Ethanol	59	50	82	199 200°	199 200° ¹⁸	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ (220.3)
		(1.5)	(4)	(2)	(Ethanol)		
2b	Ethanol	52	55	75	90 91°	90.5 91° ¹⁹	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ (234.3)
		(1.5)	(4)	(1.5)	(Ethanol)		
2c	Ethanol	32	32	—	78°		C ₁₀ H ₁₀ N ₂ S (190.3)
		(1.5)	(3)		(Wasser)		
2d	Toluol	43	—	55	123°	125° ²⁰	C ₉ H ₉ N ₃ (159.2)
		(24)		(2)	(Benzol)		
2e	Toluol	38	39	41 ¹⁶	122°	121 122° ¹¹	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ (173.2)
		(9)	(9)	(1)	(Wasser)		
2f	Ethanol	61	58	52 ¹⁶	149–150°	146 147° ¹¹	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ (187.1)
		(3)	(3)	(1)	(Ethanol)		
2g	Ethanol	66	59	70	157°		C ₁₄ H ₁₇ N ₃ (227.4)
		(3)	(4)	(4)	(Ethanol)		
2h	Ethanol	69	54	74	152°		C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O (229.3)
		(3)	(3)	(4)	(Ethanol)		

^a Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.29; H ±0.35; N ±0.25.

Tabelle 2. 4-Mercaptopyrazole **3a–e** und Bis[4-pyrazolyl]-disulfide **4c–h**

Produkt	Ausbeute [%] nach Methode		F	F Lit.	Bruttoformel ^a
	A	B			
3a	32	32	205° (Ethanol)		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S (252.3)
3b	35	33	124° (Ethanol)		C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S (266.4)
3c	33	32	131 132° (Ethanol)	132° ⁹	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ S ₂ (222.3)
4c	6	7	178° (Ethanol)	178° ⁹	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ S ₄ (442.6)
4d	7	—	284° ^b		C ₁₈ H ₁₆ N ₆ S ₂ (380.5)
4e	39	38	250° (Dioxan)	250 251° ¹¹	C ₂₀ H ₂₀ N ₆ S ₂ (408.6)
4f	7	8	242 243° (Dioxan)	242 243° ¹¹	C ₂₂ H ₂₄ N ₆ S ₂ (436.6)
4g	7	7	228 229° (Ethanol)		C ₂₈ H ₃₂ N ₆ S ₂ (516.7)
4h	9	8	237° (Ethanol)		C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ S ₂ (520.7)

^a Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.34; H, ±0.29; N, ±0.20.

^b Extrahiert mit Ethanol.

absolutem Äthanol (60 ml) 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Triphenylphosphinsulfid abgesaugt [Ausbeute: 1.8 g (61%); F: 160.5° (Lit.¹⁰, F: 160-160.5°)]. Das Filtrat wird im Vakuum auf 15 ml eingeeengt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Gemisch von **2a** und **3a** ab. Das 4-Mercaptopyrazol **3a** wird durch zweimalige Behandlung mit warmer (50°) 2N Natronlauge (50 ml) abgetrennt. Das Produkt **2a** wird anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen.

3-Methylamino-5-phenylpyrazol (**2e**):

Methode B: 2-Methylamino-5-phenyl-6H-1,3,4-thiadiazin (**1e**: 4.1 g, 20 mmol) und Triethyl-phosphit (6.44 g, 40 mmol) werden in absolutem Toluol (35 ml) 9 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Kühlen mit Eis kristallisiert das Disulfid **4e** aus. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad einer Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei läßt sich *O,O*-Triethyl-thiophosphat isolieren [Ausbeute: 1.7 g (43%); Kp: 95°/12 torr]. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus der wäßrigen Lösung scheiden sich beim Abkühlen farblose Nadeln von **2e** ab.

5-Phenylpyrazole **2a, b, d-h**; allgemeine Herstellungsvorschrift:

Methode C: Die 4-Mercaptopyrazole **3a, b** (10 mmol) bzw. die Disulfide **4d-h** (5 mmol) werden in Raney-Nickel-Suspension (20 ml) in absolutem Ethanol (100 ml) nach den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß und extrahiert den Rückstand im Soxhlet. Die äthanolischen Lösungen werden vereinigt und im Vakuum eingeeengt.

Eingang: 17. Februar 1977