

UV-Messung: Extinktion einer 17,13 mg/l Rohprodukt enthaltenden Lösung in 0,1n NaOH bei  $\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$  betrug 0,445/0,435 ( $d = 1 \text{ cm}$ ); daraus ber. sich ein Gehalt an 4-PAM von 27,7/27,1  $\pm 0,8 \text{ Gew.-%}$  ( $E_{\text{mol}} = 2,48 \cdot 10^4$ ).

Extinktion bei  $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$  (N-Methyl-4-pyridon) = 0,50; das entspricht einem Gehalt an 4-DP-PAM von 70  $\pm 2 \text{ Gew.-%}$  ( $E_{\text{mol}} = 1,83 \cdot 10^4$ ).

Dem Bundesministerium der Verteidigung sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Anschrift: Dr. G. Zimmer, 6 Frankfurt-M.-90, Postfach 900 160

[Ph 940]

H.-H. Otto

## Zur Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-4-arylthiopyrazol-5-onen<sup>1)</sup>

### 2. Mitt.: Über DMSO-Reaktionen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn  
(Eingegangen am 21. September 1970)

Aus Phenylmethylpyrazolon, Thiophenolen und DMSO werden die Titelverbindungen dargestellt, deren Entstehung über das isolierbare Ylid **6** wahrscheinlich gemacht wird.

#### Synthesis of 1-Phenyl-3-methyl-4-arylthiopyrazol-5-ones

Synthesis of 4-arylthiopyrazolones from phenylmethylpyrazolone, thiophenols and DMSO is described. An intermediate product of the reaction seems to be the ylide **6**, which can be isolated.

Durch Zusammenschmelzen von 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on (**1**) mit p-Nitrothiophenol (**2a**), das beim Erhitzen in das Disulfid **3a** übergeht, konnten Angelini und Martini<sup>2)</sup> 1-Phenyl-3-methyl-4-(p-nitrophenylthio)pyrazol-5-on(**4a**) darstellen. Es wurde nun gefunden, daß gerade die Verbindungen **4b–d**, die auf dem oben bezeichneten Wege nicht darstellbar sind, da die Thiophenole **2b–d** beim Zusammenschmelzen nicht zum Disulfid oxidiert werden<sup>3)</sup>, in guten Ausbeuten entstehen, wenn

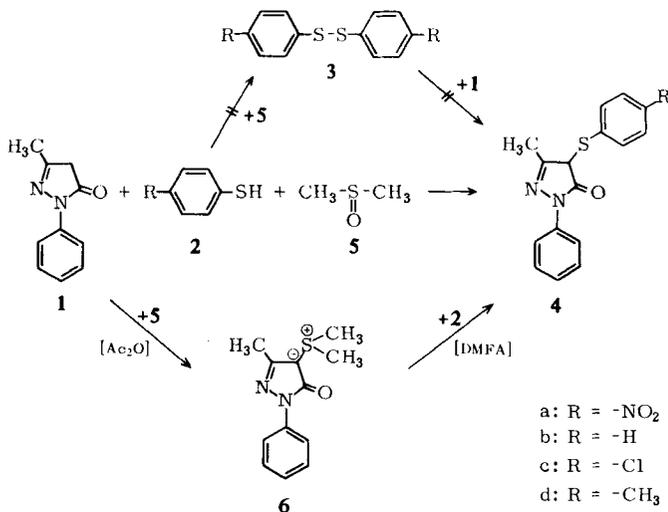
1 Als 1. Mitt. soll gelten: H.-H. Otto, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 107, 444 (1968).

2 C. Angelini u. A. Martini, Ann. chim. (Rom) 45, 64 (1955).

3 C. Angelini u. A. Martini, Ann. chim. (Rom) 45, 156 (1955), erhielten Vbdg. **4c** und **4d** nur durch Zusammenschmelzen von **1** mit den Disulfiden; **4b** wird von ihnen nicht beschrieben.

**1** mit **2** in Dimethylsulfoxid (**5**) umgesetzt wird. Da Thiophenole durch **5** leicht zu Disulfiden oxidiert werden können<sup>4</sup>), liegt zunächst nahe anzunehmen, daß dieses auch hier der Fall ist und die beiden Reaktionen einander entsprechen. Zur Nachprüfung dieser Vermutung wurden unabhängig dargestellte Disulfide **3** mit **1** in DMSO umgesetzt. Dabei konnten jedoch keine Verbindungen **4** isoliert werden. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit besteht in der Bildung<sup>5</sup>) des Ylids **6** aus **1** und **5** und dessen Reaktion<sup>6</sup>) mit **2** oder **3** zu **4**. Da das Ylid **6** noch nicht bekannt war, wurde versucht, es nach verschiedenen bekannten Methoden darzustellen<sup>5</sup>). Als geeigneteste erwies sich dabei die Umsetzung von **1** mit **5** in Essigsäureanhydrid. Bei **6** handelt es sich um eine auffallend stabile Verbindung, die ohne Zersetzung aus siedendem Benzol umkristallisiert werden kann. Im NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigt die Substanz folgende Signale:  $\delta = 7.2$  ppm (m, 5arom.H),  $\delta = 2.94$  ppm (s, 6H) und  $\delta = 2.05$  ppm (s, 3H), wodurch ihre Struktur bewiesen sein dürfte.

Bei der Umsetzung von **6** mit den Thiophenolen **2b–d** in siedendem Dimethylformamid wurden die Verbindungen **4b–d** erhalten, die mit den aus **1**, **2** und **5** gewonnenen Produkten identisch sind. Damit konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß auch bei der Reaktion von **1** mit **2** in **5** zunächst **6** und nicht **3** gebildet wird, welches dann mit **2** zu **4** weiterreagiert. Eine zusätzliche intermediäre Bildung von **3** dürfte nicht wahrscheinlich sein, da in Dimethylformamid im Gegensatz zu DMSO Thiophenole nicht oxidiert werden sollten.



4 T. J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 86, 2018 (1964).

5 Zur Bildung von S-Yliden z. B. E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 867 (1962), ibid. 84, 3782 (1962), A. F. Cook u. I. G. Moffat, J. Amer. chem. Soc. 90, 740 (1968), R. Gompper u. H. Euchner, Chem. Ber. 99, 527 (1966).

6 H. König, Fortschr. chem. Forsch. 9, 487 (1968).

## Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden im Linström-Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian A60A bzw. T 60 Gerät, TMS als innerer Standard, Temperatur etwa 40°. Die Mikroanalysen wurden durch die analytische Abteilung des Institutes ausgeführt.

### *1-Phenyl-3-methyl-4-phenylthiopyrazol-5-on (4b)*

5.2 g (30mMol) **1** werden mit 3.3 g (30mMol) Thiophenol in 20 ml DMSO etwa 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man auf zerstoßenes Eis und salzt mit NaCl aus. Der entstandene Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 6,8 g, 81 % d. Th. Schmp. 190–192° (Zers.)

$C_{16}H_{14}N_2OS$  (282.4)

Ber.: C 68.06 H 5.00 N 9.92 S 11.35

Gef.: C 67.83 H 5.20 N 9.85 S 11.52

Analog wurden **4c** und **4d** in Ausbeuten von 78 bzw. 77 % d. Th. erhalten, die bereits beschrieben wurden<sup>3)</sup>.

### *1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylsulfuranylidene-pyrazol-5-on (6)*

7.0 g (40mMol) **1** und 4 ml DMSO werden in 25 ml Acetanhydrid 22 Std. auf 80–100° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird unter guter Kühlung, wobei die Temperatur 0° nicht übersteigen soll, schnell mit 15proz. Natronlauge auf pH 10 gebracht. Dann extrahiert man sofort dreimal mit Chloroform, trocknet die Auszüge mit geglühtem  $Na_2SO_4$  und entfernt das Chloroform bei möglichst tiefer Temperatur i. Vak. Der ölige Rückstand wird mit n-Hexan oder Äther versetzt und 24 Std. im Kühlschrank stehengelassen. Der ausgefallene Niederschlag wird aus Benzol unter Zusatz von wenig n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 4,5 g, 48 % d. Th. farblose nadelförmige Kristalle, Schmp. 158–159°

$C_{12}H_{14}N_2OS$  (234,3)

Ber.: C 61.51 H 6.02 N 11.96 S 13.68

Gef.: C 61.76 H 5.93 N 12.11 S 13.38

### *Umsetzung von 6 mit 2*

6 mMol **6** und 5 mMol **2** werden in 10 ml trockenem Dimethylformamid unter Zusatz von 80 mg p-Toluolsulfonsäure 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man unter gutem Rühren in Eiswasser, salzt evtl. mit NaCl aus und kristallisiert den Niederschlag zweimal aus Äthanol unter Zusatz von Kohle um. Man erhält **4** in Ausbeuten von 40–60 %.