

ammoniumsulfid abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit 60ccm Petroläther versetzt, die ausgefallenen Produkte wurden abgesaugt, mit 10ccm Äthanol digeriert, wieder abgesaugt und mit wenig Äthanol nachgewaschen. Ausb. 1.9 g (68 % d. Th.), Schmp. 157–160°. Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 162°.

$C_{15}H_{15}O_3NS$  (289.3) Ber. C 62.28 H 5.23 N 4.48 S 11.06  
Gef. C 62.14 H 5.51 N 4.77 S 10.88

6. *Benzylaminomethyl-cyclohexyl-sulfon*: 3.33 g (0.01 Mol) *Tri-n-butylammonium-cyclohexylsulfinat* und 2.06 g (0.01 Mol) *N-Diäthylaminomethyl-benzamid* wurden in 30ccm Toluol gelöst und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich rotbraun mit grüner Fluoreszenz. Nach 6 Std. waren 82 % d. Th. Amin übergegangen. Nach dem Erkalten wurden 100ccm Petroläther zugegeben, worauf ein braunes Öl ausfiel. Die Mutterlauge schied im Eisschrank nach 3 Tagen Kristalle ab, welche das zuerst ausgefallene Öl beim Animpfen zur Kristallisation brachten. Das Produkt wurde mit wenig Äthanol verrührt und abgesaugt. Ausb. 1.2 g (42 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 135°.

$C_{14}H_{19}O_3NS$  (281.4) Ber. C 59.77 H 6.81 N 4.98 S 11.38  
Gef. C 59.67 H 6.75 N 4.82 S 11.23

HORST BÖHME und DIETER MORF

## ÜBER $\alpha$ -AZIDO-THIOÄTHER UND $\alpha$ -AZIDO-SULFONE

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)  
(Eingegangen am 15. Januar 1957)

Durch Umsetzung  $\alpha$ -halogener Thioäther mit Natriumazid in wäßriger Lösung erhält man  $\alpha$ -Azido-thioäther, die durch Phthalmonopersäure zu  $\alpha$ -Azido-sulfonen oxydiert werden. Die Ultraviolettabsorption dieser Verbindungen wird beschrieben sowie ihr Verhalten beim Erhitzen und bei der katalytischen Hydrierung. Die Umsetzung der Azide mit Phenylacetylen führt zu Gemischen von zwei isomeren 1.2.3-Triazolen.

$\alpha$ -halogenierte Äther reagieren mit Natriumazid in wäßriger Lösung unter Bildung von  $\alpha$ -Azido-äthern<sup>1)</sup>. Die analoge Umsetzung ließ sich mit  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern durchführen. Entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit der Schwefelverbindungen<sup>2)</sup> mußten die aliphatischen Derivate bei dieser Umsetzung längere Zeit bei Zimmertemperatur mit der wäßrigen Azidlösung auf der Maschine geschüttelt werden, bei den noch reaktionsträgeren Verbindungen Chlormethyl-phenyl-sulfid und Chlormethyl-benzyl-sulfid<sup>3)</sup> mußte das heterogene Gemisch sogar mehrere Stunden

1) H. BÖHME, D. MORF und E. MUNDLOS, Chem. Ber. **89**, 2869 [1956].

2) H. BÖHME, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 248 [1941].

3) H. BÖHME, H. FISCHER und R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 [1949].

unter Rühren auf 100–115° erhitzt werden. Wählte man nicht so drastische Reaktionsbedingungen, so wurde das Halogen nicht vollständig gegen den Azidrest ausgetauscht und man erhielt Gemische, deren Trennung durch Destillation Schwierigkeiten machte.

Azidomethyl-thioäther (I) sind recht beständige Verbindungen, sie lassen sich i. Vak. destillieren und hydrolysieren in Berührung mit Wasser nicht; auch nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Wasser ließ sich Stickstoffwasserstoffsäure mit Hilfe der sehr empfindlichen Eisen(III)-Reaktion nicht nachweisen. Die Abspaltung des Azidrestes gelang jedoch durch 5-stdg. Erhitzen mit Natriumäthylat unter Rückfluß<sup>4)</sup>. Bei etwa 190° zerfallen die Azidomethyl-thioäther unter Abspaltung von Stickstoff; arbeitet man in einem inerten Lösungsmittel wie Diphenyläther oder Dekalin, so lassen sich zwei Stickstoffatome des Azidrestes in elementarer Form isolieren.

Durch Oxydation mit Phthalmonopersäure<sup>5)</sup> in Äther werden  $\alpha$ -Azido-thioäther in die zugehörigen Sulfone (II) übergeführt, die kristallin sind und beim Erhitzen auf 190° gleichfalls unter Abgabe von 1 Mol. Stickstoff auf 1 Mol. Azid zerfallen. Am Beispiel des Azidomethyl-phenyl-sulfons (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) haben wir versucht, ob man durch Hydrierung der Azido- zur Aminogruppe zu Aminomethyl-sulfonen gelangt, die u. W. bisher nicht bekannt sind. Die Umsetzung gelang mit Palladium-Tierkohle in Methanol, und nach Abtrennen von Katalysator und Lösungsmittel wurde ein kristalliner Rückstand erhalten, der beim Behandeln mit Wasser nur teilweise in Lösung ging. Der nicht gelöste Anteil wurde aus Äthanol umkristallisiert und gab Analysen, die auf Bis-[phenylsulfonyl-methyl]-amin (III) hinweisen, eine Substanz, die H. BREDERECK und E. BÄDER<sup>6)</sup> bereits beschrieben haben. Durch Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit einem nach E. Bäder und H. D. HERMANN<sup>7)</sup> hergestellten Vergleichspräparat wurde die Identität sichergestellt. Der in Wasser lösliche Teil des Hydrierungsproduktes erwies sich bei näherer Untersuchung als benzolsulfinsaures Ammonium; zur Identifizierung wurde es mit Benzylchlorid zu Phenyl-benzyl-sulfon umgesetzt, das durch Analyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat<sup>8)</sup> charakterisiert wurde.

Die Entstehung der isolierten Reaktionsprodukte dürfte auf eine Hydrolyse des bei der Hydrierung gebildeten Aminomethyl-phenyl-sulfons zu Benzolsulfinsäure, Formaldehyd und Ammoniak zurückzuführen sein. Es ist damit sowohl die Bildung von benzolsulfinsaurem Ammonium zu verstehen als auch die von III, da diese Verbindung nach E. BÄDER und H. D. HERMANN<sup>7)</sup> aus Benzolsulfinsäure, Formaldehyd und Ammoniak in wäßriger oder methanol. Lösung entsteht. Der nicht umgesetzte Formaldehyd ließ sich im abdest. Lösungsmittel nachweisen.

Die beschriebenen Umsetzungen erlauben mit weitgehender Sicherheit den Schluß, daß die dargestellten Thioäther und Sulfone eine unveränderte Azidgruppe enthalten. Hierfür spricht auch die Ultraviolettabsorption mit der für aliphatische Azide charak-

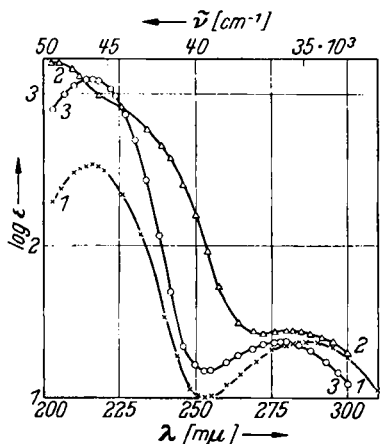
4) R. STOLLÉ und H. STORCH, J. prakt. Chem. [II] 135, 128 [1932].

5) H. BÖHME, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 379 [1937].

6) Chem. Ber. 87, 129 [1954]. 7) Chem. Ber. 88, 41 [1955].

8) E. KNOEVENAGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1349 [1888].

teristischen Bande zwischen 275–290  $\mu$ . Die Abbild. zeigt am Beispiel der Äthylverbindung, daß besonders das Sulfon in seinem optischen Verhalten dem schwefelfreien 2-Azido-butan sehr ähnlich ist. Sehr beweiskräftig scheint uns in diesem Zusammenhang auch die Umsetzung mit Acetylenverbindungen, die mit Aziden bekannterweise 1.2.3-Triazole bilden<sup>9)</sup>. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Azidomethyl-phenylsulfon (II;  $R = C_6H_5$ ) und Phenylacetylen beobachteten wir bei 90° das Eintreten einer exothermen Reaktion, nach deren Beendigung das Gemisch erstarrte. Durch fraktionierte Kristallisation gelang es, zwei isomere Triazole (IV bzw. V;  $R = C_6H_5$ ) zu isolieren, die sich in Schmelzpunkt und Löslichkeit deutlich unterschieden; eine eindeutige Zuordnung der Verbindungen war bisher allerdings noch nicht möglich.



Ultraviolettabsorption methanol.  
Lösungen von 2-Azido-butan (1),  
Azidomethyl-äthyl-sulfid (2) und  
Azidomethyl-äthyl-sulfon (3)

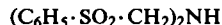
Phenylacetylen konnten zwei isomere Triazole (IV bzw. V;  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ) isoliert werden. Ähnlich wie die Sulfone reagierten auch die Azidomethyl-thioäther (I), doch



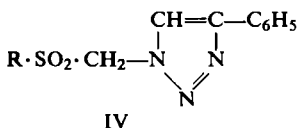
I



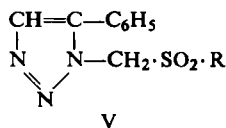
II



III



IV



V

war hier nur jeweils das höher schmelzende Isomere in reinem Zustand zu isolieren. Der früher beschriebene<sup>1)</sup> Azidomethyl-äthyl-äther lieferte schließlich ein nicht kristallisierendes Reaktionsprodukt.

Den FARBENFABRIKEN BAYER AG. und den FARBWERKEN HOECHST AG. sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Azidomethyl-methyl-sulfid*: 30 g *Chlormethyl-methyl-sulfid*<sup>10)</sup> wurden mit einer Lösung von 60 g *Natriumazid* in 140 ccm Wasser 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Abtrennen wurde über Calciumchlorid getrocknet und über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Sdp.<sub>17</sub> 31–33°, Ausb. 16.5 g (52% d.Th.).

$C_2H_5N_3S$  (103.1) Ber. C 23.29 H 4.89 N 40.74 S 31.08

Gef. C 23.62 H 5.10 N 40.50 S 31.30

<sup>9)</sup> A. MICHAEL, F. LUEHN und H. HIGBEE, Amer. chem. J. 20, 377 [1898]; O. DIMROTH und G. FESTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2219 [1910].

**Sulfon:** Zu 6.3 g *Sulfid* in 10ccm Äther wurde bei  $-12^\circ$  eine äther. Lösg. von 22.4 g *Phthalmonopersäure*<sup>5)</sup> gegeben. Nach 5-täg. Stehenlassen wurde von ausgeschiedener Phthalsäure abfiltriert, der Äther abgedampft und der Rückstand durch Erhitzen mit Chloroform extrahiert. Farblose Nadeln, Schmp.  $88-89^\circ$ , Ausb. 4.4 g (54% d.Th.).

$C_2H_5O_2N_3S$  (135.1) Ber. C 17.77 H 3.73 N 31.10 Gef. C 17.55 H 3.83 N 31.42

**Azidomethyl-äthyl-sulfid:** Aus 19.3 g *Chlormethyl-äthyl-sulfid*<sup>3)</sup> und 34.2 g *Natriumazid* in 80ccm Wasser wie vorstehend beschrieben. Ausb. 14.2 g (70% d.Th.); Sdp.<sub>10</sub>  $42-44^\circ$ .

$C_3H_7N_3S$  (117.2) Ber. C 30.75 H 6.02 N 35.87 S 27.36  
Gef. C 30.83 H 6.03 N 35.10 S 26.98

**Spaltung mit Natriumäthylat:** 341.9 mg bzw. 174.1 mg Subst. wurden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 30ccm absol. Äthanol 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, danach auf dem Wasserbad eingedunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nach Zugabe überschüssiger verd. Schwefelsäure wurde Stickstoffwasserstoffsäure mit Wasserdampf in vorgelegte 0.1 n KOH übergetrieben und gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Ber. 29.2ccm bzw. 14.9ccm 0.1 n KOH, gef. 19.5ccm bzw. 10.4ccm. In der austitrierten Lösung gab Eisen(III)-chlorid eine tiefrote Färbung.

**Sulfon:** Aus 4.7 g *Sulfid* und 14.5 g *Phthalmonopersäure* in Äther 2.0 g (33% d.Th.) vom Sdp.<sub>13</sub>  $135^\circ$ , Schmp.  $40-42^\circ$  (aus Äthanol).

$C_3H_7O_2N_3S$  (149.2) Ber. C 24.16 H 4.73 N 28.17 Gef. C 23.92 H 4.87 N 28.08

**Azidomethyl-benzyl-sulfid:** 92 g *Chlormethyl-benzyl-sulfid*<sup>3)</sup> wurden mit einer Lösung von 105 g *Natriumazid* in 244ccm Wasser unter lebhaftem Rühren 6 Stdn. lang im Paraffinbad von  $100-115^\circ$  erhitzt. Nach Abtrennung wurde über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert; Sdp.<sub>1.5</sub>  $104-105^\circ$ , Ausb. 60 g (63% d.Th.).

$C_8H_9N_3S$  (179.2) Ber. C 53.60 H 5.06 N 23.44 Gef. C 53.83 H 5.47 N 23.33

**Sulfon:** Aus 4.5 g *Sulfid* und 9.2 g *Phthalmonopersäure* in Ät  $\approx$  3.9 g (74% d.Th.) vom Schmp.  $92-93^\circ$  (aus Methanol).

$C_8H_9O_2N_3S$  (211.2) Ber. C 45.48 H 4.30 N 19.89 Gef. C 45.34 H 4.46 N 19.90

**Azidomethyl-phenyl-sulfid:** Aus 69 g *Chlormethyl-phenyl-sulfid*<sup>3)</sup> und 83 g *Natriumazid* in 192ccm Wasser im Paraffinbad von  $100^\circ$ , wie vorstehend beschrieben. Ausb. 57 g (80% d.Th.) vom Sdp.<sub>4.5</sub>  $104-105^\circ$ .

$C_7H_7N_3S$  (165.2) Ber. C 50.88 H 4.27 N 25.43 Gef. C 50.77 H 4.30 N 25.40

**Sulfon:** Aus 14.5 g *Sulfid* und 38.4 g *Phthalmonopersäure* in Äther 13.5 g (78% d.Th.) vom Schmp.  $57-59^\circ$  (aus n-Propanol).

$C_7H_7O_2N_3S$  (197.2) Ber. C 42.63 H 3.58 N 21.31 Gef. C 42.78 H 3.72 N 21.69

**Hydrierung des Sulfons:** 4.0 g Subst. in 30ccm Methanol wurden zu 4.0 g 5-proz. Palladium-Tierkohle<sup>11)</sup> unter 80ccm Methanol gegeben und 4 Stdn. unter wiederholtem Durchspülen der Apparatur mit frischem *Wasserstoff* geschüttelt. Nach Entfernung von Katalysator und Lösungsmittel hinterblieben 2.3 g eines festen Rückstandes, der sich beim Behandeln mit Eiswasser teilweise löste.

Das Nichtgelöste wurde aus Äthanol umkristallisiert; farblose Kristalle, im Misch-Schmp. mit *Bis-[phenylsulfonyl-methyl]-amin*<sup>7)</sup> keine Depression. Ausb. 0.62 g (19% d.Th.).

$C_{14}H_{15}O_4NS_2$  (325.4) Ber. C 51.67 H 4.65 N 4.31 S 19.71  
Gef. C 51.66 H 4.82 N 4.30 S 19.47

<sup>10)</sup> H. BÖHME und H. J. GRAN, Liebigs Ann. Chem. **581**, 135 [1953].

Die wäßr. Lösung wurde unter Stickstoff zur Trockne verdampft, der Rückstand (1.5 g) in Äthanol aufgenommen und mit 1.7 g *Benzylchlorid* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit Chloroform extrahiert, Schmp. 149–150° (aus Äthanol), im Misch-Schmp. mit *Phenyl-benzyl-sulfon*<sup>8)</sup> keine Depression. Ausbeute 2.0 g (43% d. Th.).

$C_{13}H_{12}O_2S$  (232.3) Ber. C 67.21 H 5.21 Gef. C 66.93 H 5.25

*Phenyl-phenylsulfonylmethyl-1.2.3-triazol*: 8.0 g *Azidomethyl-phenyl-sulfon* und 4.2 g *Phenylacetylen* wurden im Paraffinbad auf etwa 90° erhitzt. Am Steigen eines in das Gemisch eintauchenden Thermometers war das Eintreten einer exothermen Reaktion zu erkennen. Stieg die Temperatur über 105°, so wurde das Bad entfernt und gegebenenfalls durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt, da sonst weitere Temperatursteigerung unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Folge war. Nach etwa 1 Stde. fiel die Temperatur auf die des Paraffinbades; man beließ dann noch 3 Stdn. bei 90°, wobei das Ganze allmählich erstarrte. Nach dem Erkalten wurde zunächst auf Ton gestrichen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol wurden zwei Isomere erhalten, und zwar 2.3 g (19% d. Th.) vom Schmp. 175–176°:

$C_{15}H_{13}O_2N_3S$  (299.3) Ber. C 60.18 H 4.38 N 14.04 S 10.71  
Gef. C 59.92 H 4.50 N 14.02 S 10.58

sowie 4.1 g (34% d. Th.) vom Schmp. 96–97°:

$C_{15}H_{13}O_2N_3S$  (299.3) Ber. C 60.18 H 4.38 N 14.04 S 10.71  
Gef. C 60.41 H 4.48 N 14.29 S 10.33

*Phenyl-benzylsulfonylmethyl-1.2.3-triazol*: Aus 2.0 g *Azidomethyl-benzyl-sulfon* und 1.0 g *Phenylacetylen* bei 100° und anschließender fraktionierter Kristallisation aus Methanol 0.85 g (29% d. Th.) des einen Isomeren vom Schmp. 177–178°:

$C_{16}H_{15}O_2N_3S$  (313.4) Ber. C 61.32 H 4.83 N 13.41 S 10.23  
Gef. C 61.21 H 5.01 N 13.41 S 10.05

sowie 0.08 g (3% d. Th.) des anderen Isomeren vom Schmp. 135–136°:

$C_{16}H_{15}O_2N_3S$  (313.4) Ber. C 61.32 H 4.83 N 13.41 Gef. C 61.10 H 4.94 N 13.52

*Phenyl-äthylmercaptomethyl-1.2.3-triazol*:<sup>9)</sup> Aus 3.0 g *Azidomethyl-äthyl-sulfid* und 2.6 g *Phenylacetylen* in 25 ccm Dioxan nach 9-stdg. Erhitzen unter Rückfluß 0.4 g (7% d. Th.) vom Schmp. 72–73° (aus Ligroin).

$C_{11}H_{13}N_3S$  (219.3) Ber. C 60.24 H 5.97 N 19.16 Gef. C 59.83 H 6.09 N 18.95

*Phenyl-phenylmercaptomethyl-1.2.3-triazol*: Aus 2.0 g *Azidomethyl-phenyl-sulfid* und 1.2 g *Phenylacetylen* bei 120° 1.0 g (31% d. Th.) vom Schmp. 95–96° (aus Ligroin).

$C_{15}H_{13}N_3S$  (267.3) Ber. C 67.39 H 4.90 N 15.72 Gef. C 67.17 H 4.95 N 15.79

*Phenyl-äthoxymethyl-1.2.3-triazol*: Aus 1.2 g *Azidomethyl-äthyl-äther*<sup>1)</sup> und 1.2 g *Phenylacetylen* bei 110° 1.2 g (50% d. Th.) vom Sdp.<sub>0.2</sub> 138–140°.

$C_{11}H_{13}ON_3$  (203.2) Ber. C 65.00 H 6.45 N 20.68 Gef. C 64.92 H 6.41 N 20.76

<sup>11)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Bd. 2, S. 289, Stuttgart 1953, G. Thieme Verlag.