

REINHARD MOHR und HASSO HERTEL

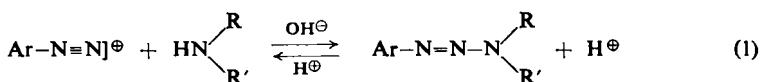
Über eine neue Ringschlußreaktion aromatischer Diazoaminoverbindungen und zur Kenntnis von 1.2.3-Triazolinen

Aus der Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst

(Eingegangen am 13. Juli 1962)

Diazoaminoverbindungen aus aromatischen Diazoniumverbindungen und Diäthanolamin-dischwefelsäureester schließen in natriumcarbonatalkalischer Lösung unter Abspaltung einer Schwefelsäureestergruppe einen 1.3-disubstituierten 1.2.3-Triazolinring. Das neue Ringsystem ist in saurer Lösung beständig, unter Einwirkung von Ätzalkalien wird es zersetzt. Bei der katalytischen Hydrierung entstehen unter Ammoniakabspaltung *N*-Aryl-*N'*-[β-hydroxy-äthyl]-äthylen-diamine.

Die Triazenbildung aus aromatischen Diazoniumverbindungen und sekundären Aminen ist im Gegensatz zur normalen Azokupplung eine pH-abhängige Gleichgewichtsreaktion.



Da die Gleichgewichtslage der Spaltungsreaktion außer von der Wasserstoffionenkonzentration auch von den Substituenten im Arylrest und von R und R' abhängig ist, wird man zur quantitativen Umsetzung zu den Diazoaminoverbindungen vorteilhaft unter alkalischen Bedingungen arbeiten¹⁾. Die bisher bekannt gewordenen Triazene sind bei Raumtemperatur selbst gegen konzentrierte Alkalihydroxyde beständig.

Wir versuchten, Triazene aus Schwefelsäureestern des Diäthanolamins darzustellen. Einige dieser Verbindungen sind schon in einem amerikanischen Patent²⁾ erwähnt, doch werden keine genauen Darstellungs- und Isolierungsbedingungen genannt. Die Diazoniumverbindungen kuppeln mit Diäthanolamin-di-schwefelsäureestern in den meisten Fällen in natriumcarbonatalkalischer Lösung recht glatt. Es ist vorteilhaft, einen mäßigen Überschuß des Schwefelsäureesters anzuwenden. Einige Diazoniumverbindungen, wie die des β-Naphthylamins, sind schwer löslich und fallen schon während der Kupplung oder, wie beim 2.5-Dichlor-anilin, nach Natriumchlorid- oder Äthanolzugabe aus. Bei den meisten Diazoniumverbindungen war es nicht möglich, das Kupplungsprodukt durch einfache Operationen abzuscheiden.

Wenn man die klaren natriumcarbonatalkalischen Lösungen der Diazoaminoverbindungen bei Raumtemperatur einige Zeit stehen läßt, treten allmählich kri-

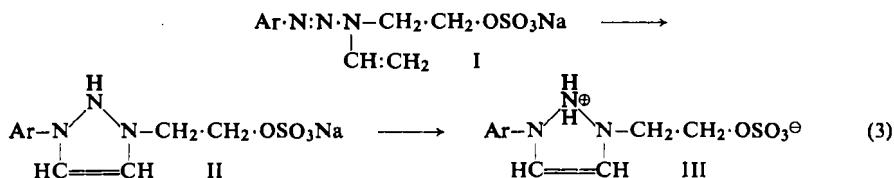
¹⁾ K. HOLZACH, „Die aromatischen Diazoverbindungen“, S. 110ff., Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1947.

²⁾ NATIONAL ANILINE AND CHEMICAL COMPANY (Erf. J. C. KERN), Amer. Pat. 2122424 v. 16. 4. 1934, C. A. 32, 6671^b [1938].

stalline Niederschläge auf. Wir nahmen zuerst an, daß unter den alkalischen Reaktionsbedingungen die Estergruppen verseift worden und die Diazoaminoverbindungen des Diäthanolamins unlöslich ausgefallen wären (Gl. 2).

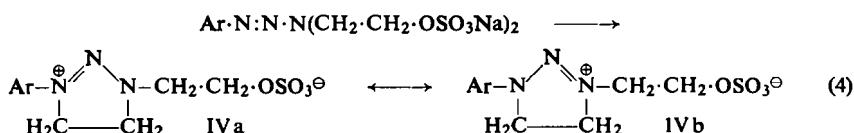


Die ausgefallenen Verbindungen waren jedoch nicht mehr mit Säuren spaltbar. Nach dem Ansäuern war die Kupplungsreaktion negativ; demnach konnte auch keine Diazoaminoverbindung mehr vorliegen. Die Analysen zeigten, daß die drei Stickstoffatome der Triazenkette noch vorhanden waren; dafür fehlte aber eine $-\text{OSO}_3\text{Na}$ -Gruppe. Es handelt sich um Triazoline, die schon in natriumcarbonat-alkalischer Lösung als schwerlösliche Salze vorliegen. Aus schwach saurer wäßriger Lösung scheiden sie sich in schönen Kristallen aus, die oft Kristallwasser enthalten.



Unter ähnlichen Bedingungen entstehen aus β -Hydroxy-äthylsulfonylschwefelsäureestern Vinylsulfone^{3,4)}.

Zunächst nahmen wir an, daß sich das Vinylamin I zu II cyclisiert, wenngleich die Stabilität des Betains III in alkalischem Medium befremdet. Die IR-Spektren gaben jedoch keinen Hinweis auf die Anwesenheit einer C=C-Doppelbindung in III. Bedingungen, unter denen Pyrrolidin glatt am Stickstoff deuteriert wurde, führten bei unseren Triazolinen nicht zu einem Wasserstoff-Deuterium-Austausch; damit sind alle Formeln mit einer NH-Gruppe auszuschließen. Somit bleibt für unsere Verbindungen nur die Formulierung gemäß IVa \longleftrightarrow IVb. Ihre Entstehung läßt sich in einfacher Weise als innere Alkylierung mit einer Alkylschwefelsäure-Gruppe deuten.

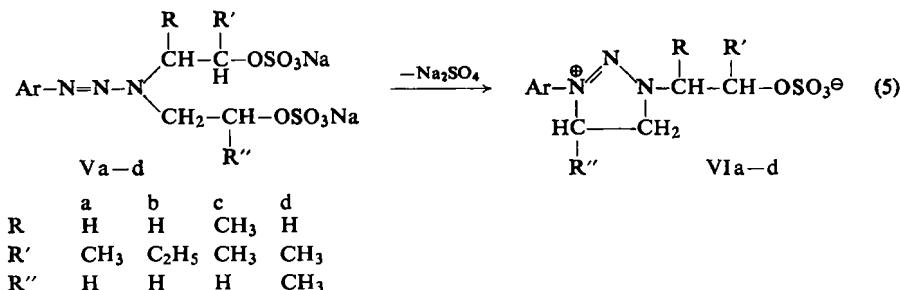


Im Arylrest ein- oder mehrfach substituierte Diazoaminoverbindungen sind der Ringschlußreaktion ebenfalls zugänglich, solange sie keine *o*- oder *p*-ständige Nitrogruppe enthalten. Nitrogruppen in *m*-Stellung sowie alle sonst von uns untersuchten Substituenten hemmen den Ringschluß nicht. Auch den aliphatischen Teil der Diazoaminoverbindung haben wir variiert. Die Grenzen der Cyclisierungsreaktion werden hier durch den zunehmenden Alkylierungsgrad gezogen. So entstehen aus

³⁾ FARBWERKE HOECHST AG (Erf. J. HEYNA, W. SCHUMACHER und G. JACOBSEN) Dtsch. Bundes-Pat. 1012010 v. 14. 5. 1955, C. A. 54, 1872e [1960].

⁴⁾ FARBWERKE HOECHST AG (Erf. J. HEYNA, A. CARL und H. D. WAGNER) Dtsch. Bundes-Pat. 946975 v. 10. 6. 1952, C. A. 52, 14182b [1958].

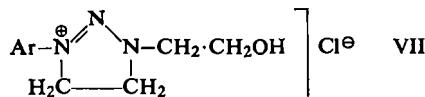
[β -Hydroxy-äthyl]-[β -hydroxy-propyl]-amin- (Va), [β -Hydroxy-äthyl]-[β -hydroxy-n-butyl]-amin- (Vb) und [β -Hydroxy-äthyl]-[β -hydroxy- α -methyl-propyl]-amin-di-schwefelsäureester (Vc) die entsprechenden Triazoline (VI) in guter Ausbeute⁵⁾.



Dagegen war die Ausbeute bei Bis-[β -hydroxy-propyl]-amin-dischwefelsäureester (Vd) wesentlich schlechter, während die Diazoaminoverbindungen aus Bis-[β -hydroxy- β -methyl-propyl]-amin- und Bis-[β -hydroxy- α -methyl-propyl]-amin-dischwefelsäureester überhaupt keine Ringschlüsse ergaben.

Daß bei der Umsetzung von Va—c die Cyclisierung in der angegebenen Richtung erfolgt und keine im Ring alkylierten Triazoline entstehen, folgern wir aus der geringen Ausbeute bei Vd und der Undurchführbarkeit bei den letzterwähnten Estern. Durch Kupplung von Diazoniumverbindungen mit N-Alkyl-äthanolamin-schwefelsäureestern entstehen ebenfalls Diazoaminoverbindungen. Diese lassen sich jedoch nicht in die 1-Aryl-3-alkyl-1.2.3-triazoline umlagern. In diesen Fällen können sich keine inneren Salze bilden, was für die Beständigkeit der Triazoline notwendig zu sein scheint. Darauf deutet auch deren Unbeständigkeit in stark alkalischem Medium hin (s. unten).

Die Schwefelsäureester der 1-Aryl-3-[β -hydroxy-äthyl]-1.2.3-triazoline sind in saurer Lösung beständig. Erst bei längerem Kochen mit starker Salzsäure wird die Estergruppe verseift und man erhält die leichtlöslichen Chloride (VII).



In alkalischer Lösung sind sowohl die Schwefelsäureester als auch die freien Hydroxyäthyl-Verbindungen instabil. Kalte Natriumcarbonatlösung greift die Verbindungen nur sehr langsam an, während verdünntes Alkali schon in der Kälte zersetzt. Dabei werden die Produkte gelbraun, dann braunrot und entwickeln Gas. Bisher gelang es nicht, definierte Abbauprodukte bei der alkalischen Zersetzung zu isolieren.

Die Triazolin-betaine haben ein Absorptionsmaximum im Bereich von 320 m μ . Die Absorption erstreckt sich etwas in den sichtbaren Bereich, weswegen die Verbindungen blaßgelb erscheinen. Veränderungen der aliphatischen Seitenkette sind

⁵⁾ FARBWERKE HOECHST AG (Erf. R. MOHR und H. HERTEL) Dtsch. Bundes-Pat. 1075 623 v. 3. 11. 1958.

ohne größeren Einfluß auf das Spektrum, ebenso *m*- und *p*-ständige Substituenten im Arylrest. Dagegen verschieben *o*-Liganden die Absorptionsmaxima hypsochrom, die Molektinktionen fallen; solche Verbindungen sind deshalb farblos.

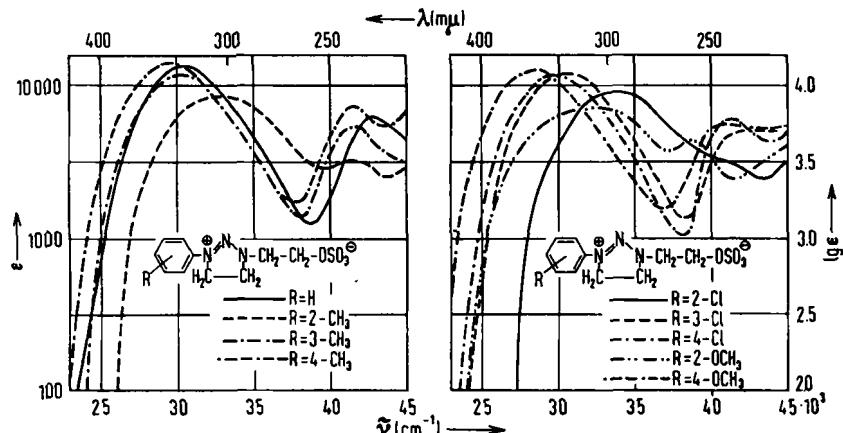
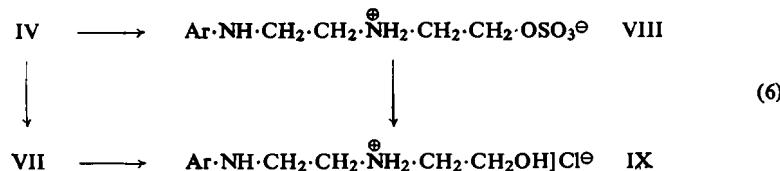


Abbildung 1. UV-Spektren in Äthanol von 1-Phenyl- (—), 1-*o*-Tolyl- (----), 1-*m*-Tolyl- (- - -) und 1-*p*-Tolyl-3-[β-hydroxy-äthyl]-1.2.3-triazolin-schwefelsäureester (- · - · -)

Abbildung 2. UV-Spektren in Äthanol von 1-[2-Chlor-phenyl]- (—), 1-[3-Chlor-phenyl]- (----), 1-[4-Chlor-phenyl]- (-----), 1-[2-Methoxy-phenyl]- (- - -) und 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[β-hydroxy-äthyl]-1.2.3-triazolin-schwefelsäureester (- · - · - · -)

Bei der katalytischen Hydrierung der Triazoline mit Wasserstoff/Raney-Nickel⁶⁾ wird ein Mol NH₃ aus dem Molekül herausgespalten. In guter Ausbeute entstehen die *N*-Aryl-*N'*-[β-hydroxyäthyl]-äthylendiamin-schwefelsäureester (VIII). Sie lassen sich beim Behandeln mit Salzsäure in die Hydrochloride IX der freien Aminoalkohole überführen, die auch direkt durch Hydrierung von VII zugänglich sind.



Die beiden Stickstoffatome in VIII sind nitrosierbar. Während die Mononitrosoverbindung X glatt und schnell in der Kälte entsteht, gelingt die Einführung der zweiten Nitrosogruppe zu XI — in Einklang mit der Bildung von Nitroso-dialkylaminen — erst in der Wärme.



⁶⁾ FARBWERKE HOECHST AG (Erf. R. MOHR und H. HERTEL) Dtsch. Bundes-Pat. 1089392 v. 25. 6. 1958.

Die Natriumsalze der Diäthanolamin-dischwefelsäureester wurden in ähnlicher Weise hergestellt, wie die von W. A. REEVES und J. D. GUTHRIE⁷⁾ erstmalig beschriebenen Kaliumsalze der veresterten Aminoalkohole.

Herrn Dr. NAKATEN und Herrn Dr. KELKER danken wir für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diäthanolamin-dischwefelsäureester (Mononatriumsalz): Man läßt 730 ccm Chlorsulfonsäure langsam unter gutem Rühren in eine Lösung von 530 g wasserfreiem Diäthanolamin in 2 l Chloroform tropfen. Die Mischung erwärmt sich und entwickelt nach einiger Zeit heftig Chlorwasserstoff. Man hält bei schwachem Sieden, dabei scheidet sich der Ester erst als helle, zähe Schmiere aus, die nach mehrstdg. Röhren vollständig kristallin wird. Man saugt ab, wäscht den Filterkuchen mit Chloroform und saugt anschließend gut trocken. Die an der Luft zerfließlichen, farblosen Kristalle werden unter Kühlung in 500 ccm Eiswasser gelöst und durch Zugabe von festem Natriumcarbonat (etwa 530 g) neutralisiert. Das farblose, kristalline Na-Salz wird mit 4 l Äthanol ausgefällt, nach dem Absaugen mit Äthanol gewaschen und bei 40° getrocknet. Ausb. fast quantitativ. Der Reingehalt wird durch Kupplung mit einer Diazoniumverbindung bestimmt und liegt gewöhnlich bei etwa 90%. Eine aus wässr. Äthanol umgelöste Probe zeigt folgende Analysenzahlen.

NaC₄H₁₀NO₈S₂ (287.2) Ber. C 16.73 H 3.51 N 4.87 Na 8.00 S 22.32
Gef. C 16.71 H 3.48 N 4.58 Na 8.02 S 22.39

Die Veresterung der C-alkylierten Diäthanolamine kann nach der gleichen Methode erfolgen, doch ist die Kristallisierungsfähigkeit der Ester und der Na-Salze wesentlich geringer. In diesen Fällen verzichteten wir auf eine Isolierung und setzten die Lösungen nach der Gehaltsbestimmung direkt zur Kupplung ein.

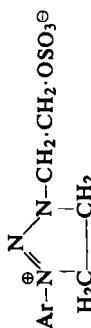
1-Phenyl-3-(β-hydroxy-äthyl)-1.2.3-triazolin-schwefelsäureester: Eine wie üblich hergestellte Diazoniumsalzlösung aus 93 g Anilin läßt man innerhalb von 20 Min. unter gutem Rühren in eine Lösung von 350 g Diäthanolamin-dischwefelsäureester (in Form des Natriumsalzes) und 300 g Natriumcarbonat in 1.8 l Wasser einlaufen. Während der Zugabe der Lösung beginnt bereits die Abscheidung der Triazolinverbindung, die nach etwa 4 Stdn. beendet ist. Der körnige Niederschlag wird abgesaugt, in wenig Wasser suspendiert und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird wieder abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Gelbes Kristallpulver, Schmp. 252–253°. Rohausb. etwa 65% d. Th.

C₁₀H₁₃N₃O₄S (271.3) Ber. C 44.27 H 4.83 N 15.49 Na 0 S 11.82
Gef. C 44.32 H 4.71 N 15.35 Na 0 S 11.68

1-(2.5-Dichlor-phenyl)-3-(β-hydroxy-äthyl)-1.2.3-triazolin-schwefelsäureester: In eine Lösung von 46 g der Diazoaminoverbindung aus diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin und dem Natriumsalz des Diäthanolamin-dischwefelsäureesters in 1 l Wasser werden unter gutem Rühren 12 g Natriumcarbonat eingestreut. Nach etwa 1 Stde. beginnt die Abscheidung der Triazolinverbindung, die nach etwa 5–6 Stdn. beendet ist. Der körnige Niederschlag wird abgesaugt, in wenig Wasser suspendiert und die Suspension mit Salzsäure schwach angesäuert. Der Niederschlag wird wiederum abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 257–258°. Ausb. etwa 70% d. Th.

C₁₀H₁₁Cl₂N₃O₄S (358.2) Ber. Cl 19.80 N 11.73 S 8.95 Gef. Cl 19.76 N 11.72 S 8.92

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 4102 [1953].

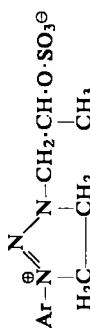
Tab. 1. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy-äthy]-1,2,3-triazolin-schwefelsäureester


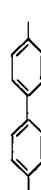
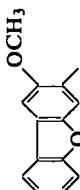
Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	S
1	(o)H ₃ C·C ₆ H ₄	65	185—186	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₄ S·H ₂ O (303.3)	Ber.	—	—	—	13.85 10.55
2	(m)H ₃ C·C ₆ H ₄	65	184—185	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (285.3)	Ber.	—	—	—	13.70 10.70
3	(p)H ₃ C·C ₆ H ₄	65	272—273	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (285.3)	Ber.	—	—	—	14.73 11.24
4	(p)C ₂ H ₅ ·C ₆ H ₄	60	190—191	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₄ S (299.3)	Ber.	—	—	—	14.71 11.31
5	(o)Cl·C ₆ H ₄	70	180—181	C ₁₀ H ₁₂ CIN ₃ O ₄ S·H ₂ O (323.8)	Ber.	—	—	—	14.73 11.24
6	(m)Cl·C ₆ H ₄	70	220—221	C ₁₀ H ₁₂ CIN ₃ O ₄ S·H ₂ O (323.8)	Ber.	—	—	—	14.75 11.21
7	(p)Cl·C ₆ H ₄	70	249—250	C ₁₀ H ₁₂ CIN ₃ O ₄ S·H ₂ O (323.8)	Ber.	—	—	—	10.95 12.98
8	(m)Br·C ₆ H ₄	65	233—234	C ₁₀ H ₁₂ BrN ₃ O ₄ S (330.2)	Ber.	—	—	—	11.20 12.70
9	(n)NO ₂ ·C ₆ H ₄	40	235—238	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₆ S·H ₂ O (344.3)	Ber.	—	—	—	9.91
10	(o)CH ₃ O·C ₆ H ₄	60	202—203	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₅ S·2H ₂ O (337.6)	Ber.	—	—	—	10.95 12.98
11	(p)CH ₃ O·C ₆ H ₄	60	217—218	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₅ S (301.3)	Ber.	—	—	—	13.95 10.64
12	(m)HO ₃ S·C ₆ H ₄	50	283—284	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₇ S ₂ Na·H ₂ O (390.4)	Ber.	—	—	—	13.86 10.60
					Gef.	—	—	—	10.76 16.43
					Gef.	—	—	—	10.20 16.55

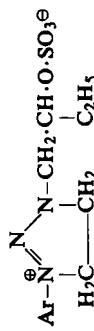
Tab. 1. (Fortsetzung)

Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	S
13	(m)C ₂ H ₅ O ₂ C·C ₆ H ₄	55	214—215	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₆ S·H ₂ O (361.4)	Ber. 43.21 5.30 —	11.63	8.87		
14	(2,4)(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	60	161—162	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₄ S (299.3)	Ber. 48.14 5.72 —	14.04	10.71		
15	(2,4)(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	60	228—229	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₆ S·H ₂ O (349.4)	Ber. — — —	9.18	12.03		
16	(2,4)(C ₂ H ₅ O) ₂ C ₆ H ₃	55	202—203	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₆ S·H ₂ O (377.4)	Ber. 44.55 6.14 —	11.13	—		
17	2-Cl-(5-F ₃ C)C ₆ H ₃	65	245—248	C ₁₁ H ₁₁ ClF ₃ N ₃ O ₄ S·2H ₂ O (371.8)	Ber. — — —	9.54	11.30	8.62	
18	2-C ₆ H ₅ O-(5-Cl)C ₆ H ₃	60	241—243	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₃ O ₅ S (397.8)	Ber. 48.30 4.05 8.91	10.56	8.06		
19	2-H ₃ C-(5-O ₂ N)C ₆ H ₃	40	217—218	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₅ S·H ₂ O (348.3)	Ber. 37.92 4.63 —	18.08	—		
20	2-Cl-(6-H ₃ C)C ₆ H ₃	70	232—233	C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ O ₄ S (319.8)	Ber. 41.31 4.41 11.09	13.14	—		
21	2-H ₃ C-(5-CH ₃ O)C ₆ H ₃	65	282—283	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₅ S (315.3)	Ber. 45.71 5.43 —	13.33	10.17		
22	2-CH ₃ O-(5-C ₂ H ₅ -SO ₂)C ₆ H ₃	60	195—196	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₇ S ₂ ·H ₂ O (411.5)	Ber. — — —	10.21	15.58		
23		65	118—119	C ₁₅ H ₂₄ N ₄ O ₇ S ₂ ·H ₂ O (454.5)	Ber. 39.74 5.76 —	12.33	14.11		
	SO ₂ N·(C ₂ H ₅) ₂				Gef. 39.90 5.79 —	11.62	14.18		

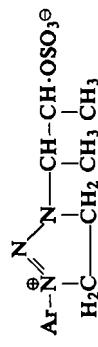
24		55	196—197	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₅ S (344.3)	Ber. 41.86 4.68 — Gef. 42.25 4.73 —	16.27 16.02	9.31 9.10
25		55	287—288	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (313.4)	Ber. 49.83 6.11 — Gef. 49.70 6.08 —	13.41 12.92	— —
26		60	239—241	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₆ S·2H ₂ O (427.4)	Ber. 47.77 4.95 — Gef. 47.73 5.08 —	9.83 9.77	7.50 6.92
27		55	232—233	C ₁₁ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S·H ₂ O (363.7)	Ber. 36.27 3.85 9.75 19.25 Gef. 37.05 3.88 10.21 18.9	8.81 8.85	— —
28		50	249—250	C ₂₀ H ₂₄ N ₆ O ₈ S ₂ ·2H ₂ O (576.6)	Ber. — — — Gef. — — —	14.57 14.10	11.12 11.04
29	(<i>p</i> -AcNH·C ₆ H ₄	65	284—286	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₅ S (328.3)	Ber. — — — Gef. — — —	9.76 9.90	— —
30	α-Naphthyl	60	203—206	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₄ S·H ₂ O (339.4)	Ber. 49.55 5.05 — Gef. 50.42 5.11 —	12.38 12.30	9.45 9.50
31	(<i>p</i> -H ₂ N·C ₆ H ₄	60	252—254	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₄ S·H ₂ O (304.3)	Ber. — — — Gef. — — —	18.41 18.63	— —

Tab. 2. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy-propyl]-1,2,3-triazolin-schwefelsäureester


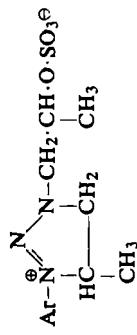
Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	
1	C ₆ H ₅	65	214—215	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₄ S · H ₂ O (303.3)	Ber. 43.55	5.65	—	13.85	10.57
2	(2,4)(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	60	237—238	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄ S (313.4)	Gef. 43.30	5.53	—	14.3	10.50
3	(o)Cl · C ₆ H ₄	65	203—204	C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ O ₄ S (319.8)	Ber. 41.32	4.41	11.08	13.14	13.03
4	(p)CH ₃ O · C ₆ H ₄	60	223—224	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₅ S (315.4)	Gef. 40.93	4.86	10.14	13.10	9.46
5	(2,5)Cl ₂ C ₆ H ₃	65	242—243	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₄ S (353.8)	Ber. 45.70	5.43	—	13.33	10.17
6		45	249—250	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ O ₈ S ₂ · 2H ₂ O (604.7)	Gef. 37.37	3.78	20.30	11.90	9.10
7		50	288—289	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₆ S (405.4)	Ber. 53.32	4.72	—	10.36	—
					Gef. 53.20	5.21	—	9.90	—

Tab. 3. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy-butyl]-1,2,3-triazolin-schwefelsäureester

Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	S
1	(2.5)Cl ₂ C ₆ H ₃	65	223–224	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₄ S (368.2)	Ber. 39.14 4.10 19.25 11.41 8.70 Gef. 38.80 4.10 19.40 11.34 8.78				
2	C ₆ H ₅	65	187–188	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₄ S · 3 H ₂ O (353.4)	Ber. 40.78 6.56 – 11.89 9.07 Gef. 41.51 6.94 – 11.80 9.20				
3	(2.5)(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	60	239–240	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₄ S (327.4)	Ber. 51.36 6.46 – 12.83 9.79 Gef. 51.40 6.51 – 12.83 9.74				
4	(o)Cl-C ₆ H ₄	60	216–217	C ₁₂ H ₁₆ ClN ₃ O ₄ S (333.8)	Ber. – – 10.62 12.58 9.60 Gef. – – 10.43 12.53 9.41				

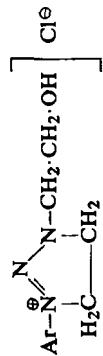
Tab. 4. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy- α -methyl-propyl]-1,2,3-triazolin-schwefelsäureester

Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	S
1	(2.5)Cl ₂ C ₆ H ₃	65	248–249	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₄ S (368.2)	Ber. 39.14 4.10 19.26 11.41 8.70 Gef. 39.33 4.21 19.30 11.41 8.79				
2		45	271–272	C ₂₁ H ₃₂ N ₆ O ₈ S ₂ · 2 H ₂ O (632.7)	Ber. 45.56 5.73 – 13.28 – Gef. 45.70 5.72 – 13.26 –				
3		50	284–285	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ O ₆ S (419.5)	Ber. 54.40 5.05 – 10.02 – Gef. 53.70 4.96 – 10.30 –				



Tab. 5. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy-propyl]-5-methyl-1,2,3-triazolin-schwefelsäureester

Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten					
					C	H	Cl	N		
1	$(2.4)(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	20	241–242	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (327.4)	Ber. Gef.	— —	— —	12.83 12.90	9.79 9.85	
2	$(2.5)\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	30	246–247	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (368.2)	Ber. Gef.	39.14 39.25	4.10 4.16	19.26 19.30	11.41 11.40	8.70 8.73



Tab. 6. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy-äthyl]-1,2,3-triazoliniumchloride

Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	S
1	α -Naphthyl	65	157–158	$C_{14}H_{16}N_3OCl$ (277.3)	Ber. 60.54	5.80	12.76	15.13	—
					Gef. 60.10	5.83	12.83	14.80	—
2	$(2.5)Cl_2C_6H_3$	70	153–154	$C_{10}H_{12}Cl_2N_3OCl$ (296.6)	Ber. 40.49	4.08	35.86	14.17	—
					Gef. 40.41	4.30	35.60	13.67	—
3	$(p)CH_3O \cdot C_6H_4$	60	141–142	$C_{11}H_{16}N_3O_2Cl$ (257.7)	Ber. 51.26	6.26	13.75	16.30	—
					Gef. 51.65	6.32	13.95	16.15	—
4	$(p)Cl \cdot C_6H_4$	60	167–168	$C_{10}H_{13}ClN_3OCl$ (262.1)	Ber. 45.82	4.99	27.05	16.03	—
					Gef. 45.50	5.17	26.85	16.08	—

Tab. 7. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy-propyl]-1,2,3-triazoliniumchloride

Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	S
1		60	152—153	$C_{22}H_{30}N_6O_2[2]Cl$ (481.4)	Ber.	—	—	14.73	17.46
					Gef.	—	—	14.90	17.52
2		65	244—245	$C_{18}H_{20}N_3O_3[Cl]$ (361.8)	Ber.	—	—	9.80	11.61
					Gef.	—	—	9.72	11.45

Tab. 8. Dargestellte 1-Aryl-3-[β -hydroxy- α -methyl-propyl]-1,2,3-triazoliniumchloride

Nr.	Ar	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten				
					C	H	Cl	N	S
1		65	218—219	$C_{19}H_{22}N_3O_3[Cl]$ (375.9)	Ber.	—	—	9.43	11.18
					Gef.	—	—	9.30	11.25

Tab. 9. Dargestellte Schwefelsäureester N -[β -hydroxy-äthyl]-substituierter Äthylen diamine

Nr.	Formel	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Mol.-Gew.	Analysendaten			
					C	H	Cl	N
1	<chem>O=C(C2=CC=C(N[C+]([CH3])C(=O)O)C2)S(=O)(=O)[O-]</chem>	75	166—167	332.4	Ber. 46.98 6.07 Gef. 47.02 6.14	— —	8.43 8.23	9.65 9.65
2	<chem>O=C(C2=CC=C(N[C+]([CH3])S(=O)(=O)c3ccccc3)C2)S(=O)(=O)[O-]</chem>	85	171—172	425.5	Ber. 42.34 6.39 Gef. 41.99 6.45	— —	9.88 9.70	15.07 15.17
3	<chem>O=C(C2=CC=C(N[C+]([CH3])S(=O)(=O)c3ccccc3)C2)S(=O)(=O)[O-]</chem>	75	204—205	288.3	Ber. 49.99 6.99 Gef. 50.00 6.98	— —	9.72 9.62	11.12 11.12
4	<chem>O=C(C2=CC=C(N[C+]([CH3])S(=O)(=O)c3cc(Cl)ccccc3)C2)S(=O)(=O)[O-]</chem>	80	207—208	382.5	Ber. 40.83 5.80 Gef. 41.59 6.20	— —	7.33 6.50	16.77 16.82
5		80	212—213	294.8	Ber. 40.75 5.13 12.03 Gef. 41.14 5.10 12.04	9.50 9.40	10.88 10.91	

6		75	179—180	290.3 Ber. 45.50 6.25 Gef. 45.00 6.18	— — —	9.65 11.04 9.30 11.00
7		70	214—215	310.4 Ber. 54.18 5.85 Gef. 54.03 5.89	— —	9.03 10.33 9.05 10.33
8		70	207—208	288.4 Ber. 49.98 6.99 Gef. 50.02 6.95	— —	9.72 11.12 9.81 11.15
9		80	250—251	329.2 Ber. 36.48 4.29 21.54 Gef. 36.74 4.26 21.61	8.51 9.71 8.30 9.71	
10		70	257—259	518.6 Ber. 46.32 5.83 Gef. 46.28 5.92	— —	10.80 12.36 10.73 12.44

1-Phenyl-3-[β -hydroxy- α -methyl-propyl]-1.2.3-triazolin-schwefelsäureester: In eine Lösung von 42 g Diazoominoverbindung aus diazotiertem Anilin und dem Natriumsalz des [β -Hydroxy-äthyl]-[β -hydroxy- α -methyl-propyl]-amin-dischwefelsäureesters in 1 l Wasser streut man unter gutem Rühren 12 g Natriumcarbonat ein. Nach etwa 3 Stdn. beginnt die Abscheidung der Triazolinverbindung, die nach 10 Stdn. beendet ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, in einer kleinen Menge verd. Salzsäure 15 Min. gerührt und nach dem Absaugen aus heißem Wasser umkristallisiert: farbloses kristallines Pulver, das bei 218–219° schmilzt. Rohausb. etwa 65%.

$C_{12}H_{17}N_3O_4S$ (299.3) Ber. N 14.04 S 10.71 Gef. N 13.75 S 10.50

1-Phenyl-3-[β -hydroxy-propyl]-5-methyl-1.2.3-triazolin-schwefelsäureester: In eine Lösung von 385 g Bis-[β -hydroxy-propyl]-amin-dischwefelsäureester (in Form des Natriumsalzes) und 300 g Natriumcarbonat in 1.8 l Wasser läßt man eine in üblicher Weise hergestellte Diazoniumsalzlösung aus 93 g Anilin eintropfen. Die Abscheidung der Triazolinverbindung beginnt nach etwa 1 Stde. und ist nach 10 Stdn. beendet. Der körnige Niederschlag wird abgesaugt, in 200 ccm salzsäurehaltigem Wasser 15 Min. gerührt und erneut abgesaugt. Aus heißem Wasser umgelöst, erhält man gelbe Kristalle, die bei 241–242° schmelzen. Rohausb. etwa 30% d. Th.

$C_{12}H_{17}N_3O_4S$ (299.3) Ber. C 48.15 H 5.72 N 14.04 S 10.71
Gef. C 48.30 H 5.78 N 14.10 S 10.73

1-Phenyl-3-[β -hydroxy-äthyl]-1.2.3-triazolinium-chlorid: 289 g Schwefelsäureester des 1-Phenyl-3-[β -hydroxy-äthyl]-1.2.3-triazolins werden mit 1 l Salzsäure (d 1.08) 3 Stdn. bei 95–100° gerührt. Die klare Lösung wird nach dem Abkühlen mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und vom abgeschiedenen Natriumchlorid und Natriumsulfat abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf –10° fällt das Chlorid aus, das abgesaugt und aus Äthanol/Essigester (1 : 2) umkristallisiert wird. Gelbes Kristallpulver, Schmp. 159–160°.

$C_{10}H_{14}N_3OCl \cdot H_2O$ (245.7) Ber. C 48.98 H 6.56 Cl 14.43 N 17.10
Gef. C 48.98 H 6.57 Cl 14.61 N 17.11

1-Phenyl-3-[β -hydroxy-propyl]-1.2.3-triazolinium-chlorid: 303 g Schwefelsäureester des 1-Phenyl-3-[β -hydroxy-propyl]-1.2.3-triazolins (erhältlich durch Umsetzung von diazotiertem Anilin mit dem Dischwefelsäureester des [β -Hydroxy-äthyl]-[β -hydroxy-propyl]-amins) werden mit 400 ccm Salzsäure (d 1.08) 1 Stde. bei 95–100° gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und vom abgeschiedenen Natriumchlorid und Natriumsulfat abgesaugt. Beim Abkühlen der Lösung auf –10° fällt das Chlorid aus. Aus Äthanol/Essigester (1 : 2) gelbliches, kristallines Pulver vom Schmp. 135–136°.

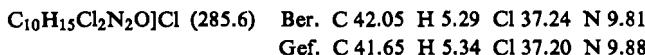
$C_{11}H_{16}N_3OCl$ (241.7) Ber. C 54.66 H 6.67 Cl 14.67 N 17.38
Gef. C 54.63 H 6.65 Cl 14.64 N 17.31

N-Phenyl-N'-[β -hydroxy-äthyl]-äthylendiamin-schwefelsäureester: 271 g Schwefelsäureester des 1-Phenyl-3-[β -hydroxy-äthyl]-1.2.3-triazolins werden in 3 l Wasser suspendiert, in Gegenwart von 30 g Raney-Nickel in einem Röhrautoklaven bei 70° und mit 60 at Wasserstoff behandelt. Nach dem Erkalten wird der Katalysator abgetrennt und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert. Dabei fällt der Schwefelsäureester des N-Phenyl-N'-[β -hydroxy-äthyl]-äthylendiamins in farblosen Kristallen vom Schmp. 181–182° aus. Ausb. etwa 80% d. Th.

$C_{10}H_{16}N_2O_4S$ (260.3) Ber. C 46.14 H 6.19 N 10.76 S 12.32
Gef. C 46.50 H 6.53 N 10.62 S 12.63

N-[2.5-Dichlor-phenyl]-N'-[β -hydroxy-äthyl]-äthylendiamin-hydrochlorid: 296.5 g 1-[2.5-Dichlor-phenyl]-3-[β -hydroxy-äthyl]-1.2.3-triazoliniumchlorid werden in 2 l Methanol gelöst, in Gegenwart von 30 g Raney-Nickel in einem Röhrautoklaven bei 50° mit 50 at Wasserstoff

behandelt. Nach dem Erkalten wird der Katalysator abgetrennt, die Lösung weitgehend eingengt und mit Salzsäure neutralisiert. Dabei fällt das Hydrochlorid in farblosen Kristallen mit Schmp. 144–145° aus. Ausb. etwa 80% d. Th.



329 g *Schwefelsäureester des N-[2.5-Dichlor-phenyl]-N'-(β-hydroxy-äthyl]-äthyleniamins* werden mit 1 l *Salzsäure* (d 1.08) 3 Stdn. auf 95–100° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und vom ausgeschiedenen Natriumchlorid und Natriumsulfat abfiltriert. Beim Abkühlen der Lösung auf –10° fällt das Hydrochlorid in farblosen Kristallen aus. Schmp. 144–145°.

N-Nitroso-N-phenyl-N'-(β-hydroxy-äthyl]-äthyleniamin-schwefelsäureester: In eine Lösung von 26 g *N-Phenyl-N'-(β-hydroxy-äthyl]-äthyleniamin-schwefelsäureester* in 50 ccm 5n HCl und 200 ccm Wasser läßt man bei 0–10° 20 ccm 5n *NaNO*₂ einfließen. Überschüss. salpetrige Säure ist nicht nachzuweisen. Nach einigen Sekunden fallen 26 g (85% d. Th.) blaßgelbe Kristalle aus, die abgesaugt und aus 60–70° warmem Wasser umkristallisiert werden. Schmp. 174–175°.



N,N'-Dinitroso-N-phenyl-N'-(β-hydroxy-äthyl]-äthyleniamin-schwefelsäureester (Natriumsalz): In eine Lösung von 26 g *N-Phenyl-N'-(β-hydroxy-äthyl]-äthyleniamin-schwefelsäureester* in 20 ccm 5n HCl und 50 ccm Wasser läßt man bei 0–10° 40 ccm *NaNO*₂ einfließen, wobei sich die Mononitrosoverbindung abscheidet. Man erwärmt einige Min. auf 80–90°, bis die Reaktion auf salpetrige Säure negativ ist. Der pH-Wert soll dabei zwischen 4 und 6 liegen. Die entstandene klare Lösung wird bei Raumtemperatur mit Natriumchlorid gesättigt, wobei sich die Dinitrosoverbindung ölig abscheidet. Sie kristallisiert beim Abkühlen auf 0° innerhalb von 15–30 Min. durch und wird dann schnell abgesaugt (23 g, 66% d. Th.). Nach kurzem Waschen mit eiskalter gesätt. Natriumchloridlösung wird aus n-Butanol umkristallisiert. Schmp. 107° (Zers.).

