

## THOMAS KAUFFMANN, SIEGFRIED SPAUDE und DIETER WOLF

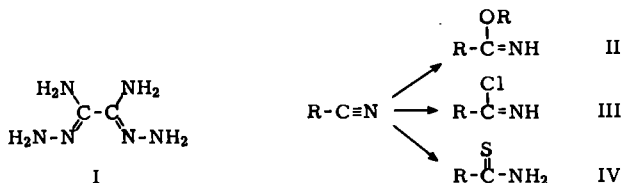
Metallhydrazide, VIII<sup>1)</sup>

## Synthese von Amidrazonen aus Nitrilen und Natriumhydrazid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 19. Juni 1964)

Aromatische und aliphatische Mononitrile werden durch Umsetzen mit Natriumhydrazid in Diäthyl- oder Diisopropyläther bei 0–60° und Hydrolyse der gebildeten Addukte mit Wasser in guter Ausbeute in die Amidrazone übergeführt.

Dicyan lagert Hydrazin bereits bei Raumtemperatur an unter Bildung von Oxal-säure-bis-amidrazon<sup>2)</sup> (I). Im allgemeinen reagieren Nitrile jedoch erst oberhalb von 100° mit Hydrazin oder Hydrazinhydrat. Unter diesen Bedingungen geht die Reaktion über die Stufe des Amidrazons hinaus und führt zu Sekundärprodukten wie 4-Amino-1.2.4-triazolen, Dihydro-*s*-tetrazinen und *s*-Tetrazinen<sup>3)</sup>. Deshalb wurden die Nitrile bisher zur Amidrazon-Synthese in die Imidsäureester<sup>4,5)</sup> (II), Imidchloride<sup>6)</sup> (III) oder Thioamide<sup>7)</sup> (IV) übergeführt und diese „aktivierten Nitrile“ bei Raumtemperatur oder darunter mit Hydrazin oder dessen Hydrat umgesetzt. Auf diese Weise wurden mehrere aromatische Amidrazone gewonnen. Versuche<sup>4,5,8)</sup> in der aliphatischen Reihe führten bisher nur zur Darstellung des Acetamidrazons<sup>5)</sup>.



In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine Amidrazon-Synthese, bei der nicht das Nitril, sondern das Hydrazin aktiviert wird, und zwar durch Metallierung mit Natriumamid zum Natriumhydrazid, das sich in inerten Lösungsmitteln wie Diäthyl- oder Diisopropyläther bereits bei 0° rasch an aromatische und aliphatische Nitrile addiert. Bei der Hydrolyse der Addukte, die in der aromatischen Reihe tief farbig, in der

<sup>1)</sup> Als VII. Mitteil. gilt: TH. KAUFFMANN, *Angew. Chem.* **76**, 206 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 342 [1964]; VI. Mitteil.: TH. KAUFFMANN und H. HENKLER, *Chem. Ber.* **96**, 3159 [1963].

<sup>2)</sup> TH. CURTIUS und G. M. DEDICHEN, *J. prakt. Chem.* [2] **50**, 245 [1894]; Malodinitril reagiert mit Hydrazinhydrat bei Raumtemperatur zu 3.5-Diamino-pyrazol: R. v. ROTHENBURG, *J. prakt. Chem.* [2] **52**, 45 [1895].

<sup>3)</sup> Vgl. E. MÜLLER und L. HERRDEGEN, *J. prakt. Chem.* [2] **102**, 113 [1921].

<sup>4)</sup> A. PINNER, *Liebigs Ann. Chem.* **297**, 221 [1897].

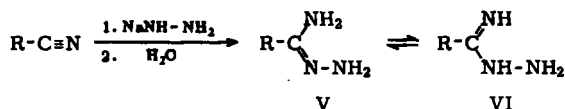
<sup>5)</sup> W. OBERHUMMER, *Mh. Chem.* **63**, 285 [1933].

<sup>6)</sup> H. WIELAND, in „Die Hydrazine“, S. 192, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1913.

<sup>7)</sup> W. J. VAN DER BURG, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas* **74**, 257 [1955].

<sup>8)</sup> W. OBERHUMMER, *Mh. Chem.* **57**, 106 [1931].

aliphatischen Reihe dagegen farblos sind, erhält man Amidrazone (V) oder deren Tautomere VI. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, sind die Ausbeuten meist gut.



Amidrazone, die sich zum Aufbau verschiedener heterocyclischer Systeme eignen<sup>3,4)</sup>, sind durch diese Synthese mit Natriumhydrazid bequem zugänglich geworden. Für leicht wasserlösliche Amidrazone, deren Isolierung aus dem Reaktionsgemisch Schwierigkeiten bereitet, gilt dies nur beschränkt. Wie im Versuchsteil am Beispiel des Acetamidrazons gezeigt wird, kann es in solchen Fällen zweckmäßig sein, das Natriumhydrazid/Nitril-Addukt statt mit Wasser mit äthanolischer Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen und das Amidrazon-hydrochlorid durch Extraktion mit absolutem Äthanol vom Natriumchlorid und Hydrazin-hydrochlorid abzutrennen.

Tab. 1. Aus Nitrilen mit Natriumhydrazid dargestellte Amidrazone

Amidrazon	Schmp. (°C)	Ausb. (% d. Th.)	Farbe der Zwischenstufe
Benzamidrazon <sup>7)</sup>		99	rotbraun
<i>o</i> -Hydroxy-benzamidrazon	173	100	rot
$\alpha$ -Naphthoesäure-amidrazon	121–123	57	schwarz
$\beta$ -Naphthoesäure-amidrazon <sup>9)</sup>		88	schwarz
Phenylelessigsäure-amidrazon	(ölig)	78	blaßgelb
Acetamidrazon <sup>5, 10)</sup>		63	farblos
Caprinsäure-amidrazon	84	87	farblos
Laurinsäure-amidrazon	87	85	farblos
Myristinsäure-amidrazon	91	99	farblos
Heptadecansäure-amidrazon	95	93	farblos
Stearinsäure-amidrazon	96	74	farblos

Daß die Amidrazon-Synthese mit Natriumhydrazid auch auf Phenylelessigsäure-nitril anwendbar ist, sei hervorgehoben, denn die Einwirkung von Natriumamid auf dieses Nitril führt nicht zur Natriumverbindung des Phenylelessigsäure-amidins, sondern zum Metallierungsprodukt VII, das auf Zusatz von Alkylhalogeniden alkyl-substituierte Phenylelessigsäure-nitrile bildet<sup>11)</sup>. Da das Hydrazid-Ion im Vergleich zum Amid-Ion geringere Protonenaffinität und größeres Additionsvermögen gegenüber Mehrfachbindungen besitzt<sup>12)</sup>, ist der Unterschied in der Reaktion von Natriumhydrazid und Natriumamid verständlich.

Die erstmals dargestellten *höheren Fettsäure-amidrazone* (Tab. 1) sind farblose, kristalline Substanzen. In reinem, festem Zustand zersetzen sie sich an der Luft bei Raumtemperatur nur sehr langsam, dagegen färben sich ihre Lösungen unter diesen Bedingungen infolge Bildung von Dialkyl-*s*-tetrazinen rasch rot. In Wasser sind sie

<sup>9)</sup> A. PINNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1879 [1897]; Liebigs Ann. Chem. **298**, 35 [1897].

<sup>10)</sup> Als Hydrochlorid erhalten.

<sup>11)</sup> F. BODROUX und F. TABOURY, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **150**, 531, 1241 [1910]; vgl. auch K. ZIEGLER und H. OHLINGER, Liebigs Ann. Chem. **495**, 85 [1932].

<sup>12)</sup> Vgl. I. c.<sup>14)</sup> sowie TH. KAUFFMANN und Mitarbb., Chem. Ber. **96**, 3159 [1963]; Angew. Chem. **74**, 502 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 514 [1962].



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## 1. Allgemeines

Die Umsetzungen mit Natriumhydrazid wurden unter Reinstickstoff (0.02% Sauerstoff) in der früher angegebenen<sup>14)</sup>, durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild splittersicher abgeschirmten Apparatur durchgeführt. Es wurden nur wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Wasserfreies Hydrazin wurde nach G. BRAUNITZER<sup>15)</sup> gewonnen. Die Darstellung des Natriumhydrazids erfolgte wie früher beschrieben<sup>14)</sup>. Bei den %-Angaben der Ausbeuten handelt es sich stets um % d. Th.

## 2. Aromatische Amidrazone

Tab. 2. Bedingungen der Umsetzungen aromatischer Nitrile mit Natriumhydrazid und Hydrazin (Ausbeuten an Amidrazonen vgl. Tab. 1).

Nitril	Molverhältnis Nitril : Hydrazid : Hydrazin	Lösungsmittel	Reak- tions- zeit (Stdn.)	Reak- tions- temp. (°C)
Benzonitril	1 : 3 : 3	Diisopropyläther	2 1/2	50—55 <sup>16)</sup>
<i>o</i> -Hydroxy-benzonitril	1 : 3 : 3	Diäthyläther	5	35 <sup>16)</sup>
$\alpha$ -Naphthonitril	1 : 2 : 3	Diäthyläther	2 1/2	0
$\beta$ -Naphthonitril	1 : 2 : 3	Diäthyläther	1 1/2	0

a) *Benzamidrazon*: Einer Suspension von 0.2 Mol *Natriumhydrazid* (vgl. 1.) in einem Gemisch von 0.2 Mol *Hydrazin* und 50 ccm Diisopropyläther ließ man bei ca. 0° unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 6.4 g (0.065 Mol) *Benzonitril* in 50 ccm Diisopropyläther zutropfen. Nach der Nitril-Zugabe wurde das tief rotbraune Reaktionsgemisch 2 1/2 Stdn. auf 50—55° erwärmt, wobei sich die Farbe etwas aufhellte. Dann ließ man unter Eiskühlung 20 ccm Wasser so langsam zutropfen, daß die Temp. 10° nicht überstieg. Es schied sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag ab (Schmp. 64—68°), der nach Sättigung der wäbr. Phase mit Kaliumcarbonat abfiltriert wurde. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Petroläther (50—70°) erhielt man 8.3 g (99%) praktisch reines (IR-Spektrum) *Benzamidrazon* vom Schmp. 75—76°. Eine Probe wurde bis zum konst. Schmp. 77—78° (Lit.<sup>7)</sup> Schmp. 78—79° umkristallisiert und durch Analyse sowie Überführung in das Pikrat vom Schmp. 163<sup>4)</sup> identifiziert.

Zur Darstellung der *Acetylverbindung* wurde eine äther. Suspension von 1.35 g des *Amidrazons* mit der äquiv. Menge *Acetanhydrid* versetzt. Nach 24stdg. Rühren — zwischenzeitliche Auflösung des Niederschlags trat dabei nicht ein — wurde der kristalline Niederschlag abgesaugt. Aus Äthanol kamen 1.45 g (82%) farblose Kristalle vom konst. Schmp. 175°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (177.1) Ber. C 61.03 H 6.26 N 23.73 Gef. C 60.97 H 6.16 N 24.25

Beim Erhitzen auf 170° ging die Verbindung in 3-Methyl-5-phenyl-1.2.4-triazol<sup>17)</sup> über.

b) *o*-Hydroxy-benzamidrazon<sup>18)</sup>: 6.0 g (0.05 Mol) *o*-Hydroxy-benzonitril wurden wie unter 2. a) mit *Natriumhydrazid* umgesetzt (Bedingungen s. Tab. 2; Farbe des Reaktionsgemisches zunächst orange, nach dem Erhitzen blutrot). Nach der Hydrolyse wurde die wäbr. Phase mit Kaliumcarbonat gesättigt, wobei sich zwischen wäbr. und ätherischer Phase ein gelbes Öl

<sup>14)</sup> TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und D. WOLF, Chem. Ber. **95**, 1540 [1962].

<sup>15)</sup> Chem. Ber. **88**, 2029 [1955]; vgl. TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und W. SCHONECK, Chem. Ber. **96**, 999 [1963], Anm. <sup>22)</sup> (*Explosionszwischenfall!*).

<sup>16)</sup> Auch Benzonitril und *o*-Hydroxy-benzonitril reagieren bereits bei 0° mit Natriumhydrazid. Die Amidrazon-Ausbeuten sind jedoch bei erhöhter Temperatur etwas besser.

<sup>17)</sup> G. HELLER, J. prakt. Chem. [2] **120**, 62 [1929].

<sup>18)</sup> Versuch von H. HENKLER, Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1962.

abschied. Die drei Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt. Beim Eindampfen der getrockneten Ätherphase hinterblieb kein Rückstand. Die ölige Zwischenphase wurde i. Vak. eingengt und unter Rühren mit 2*n* HCl versetzt, bis die Lösung pH 8 zeigte. Der sich abscheidende Niederschlag (7.7 g farblose Kristalle) schmolz bei 173°. Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte den Schmp. nicht. Nach den Analysenwerten liegt das noch nicht beschriebene *o*-Hydroxy-benzamidrazon vor. Ausb. 100%.

$C_7H_9N_3O$  (151.2) Ber. C 55.62 H 6.00 N 27.80 Gef. C 55.12 H 5.95 N 27.71

Das aus der wäbr. Lösung des Amidrazons mit überschüss. wäbr. Pikrinsäure gefällte *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Wasser konstant bei 182–183°.

$C_7H_{10}N_3O \cdot C_6H_2N_3O_7$  (380.3) Ber. C 41.06 H 3.18 N 22.10 Gef. C 40.84 H 3.04 N 22.02

c) *α*-Naphthoesäure-amidrazon: Nach der Umsetzung von 8.0 g (0.052 Mol) *α*-Naphthonitril mit Natriumhydrazid (Bedingungen s. Tab. 2; bei Zugabe des Nitrils sofort Schwarzfärbung) bildete sich bei der Hydrolyse des schwarzen Reaktionsgemisches ein gelbes Hydrolysat, in dem blaßgelbe Kristalle suspendiert waren. Nach Abnutschen (6.1 g; Schmp. 109 bis 113°) erhielt man aus Diisopropyläther 5.5 g (57%) blaßgelbes *Amidrazon* vom konst. Schmp. 121–123°.

$C_{11}H_{11}N_3$  (185.2) Ber. C 71.32 H 5.99 N 22.69 Gef. C 70.66 H 5.97 N 22.09

*Monopikrat*: Schmp. 211–213° (Zers.), aus Isopropylalkohol.

$C_{11}H_{12}N_3 \cdot C_6H_2N_3O_7$  (414.3) Ber. C 49.28 H 3.41 N 20.29 Gef. C 49.28 H 3.39 N 20.07

d) *β*-Naphthoesäure-amidrazon: Bei der Umsetzung von 8.0 g (0.052 Mol) *β*-Naphthonitril mit Natriumhydrazid (Bedingungen s. Tab. 2) wurde die gleiche Schwarzfärbung wie beim Versuch 2. c) beobachtet. Bei der Hydrolyse entstand eine blaßgelbe Kristallsuspension. Die Kristalle (9.2 g; Schmp. 95–230°) wurden abfiltriert und in heißem Diisopropyläther gelöst. Aus der i. Vak. auf 1/3 eingengten Lösung kristallisierten 8.5 g (88%) blaßgelbes *Amidrazon*. Die Substanz beginnt bei ca. 155° unter Rotfärbung zu schmelzen, wird dann wieder fest, um bei 220–230° unter Zersetzung erneut zu schmelzen (Lit.<sup>9</sup>): bei 160° Schmelzen unter Rotfärbung, erneutes Festwerden, bei 230° völlige Zersetzung.

$C_{11}H_{11}N_3$  (185.2) Ber. C 71.32 H 5.99 N 22.69 Gef. C 71.42 H 6.02 N 22.39

Das aus der Base dargestellte *Pikrat* zeigte wie bei Lit.<sup>9</sup> den Schmp. 202°.

### 3. Aliphatische Amidrazone

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Umsetzungen mit aromatischen Nitrilen blieben bei den Umsetzungen von Natriumhydrazid mit rein aliphatischen Nitrilen Färbungen aus; das aus Natriumhydrazid und Phenyllessigsäure-nitril erhaltene Reaktionsgemisch war blaßgelb. Die Umsetzungen wurden analog 2. a) durchgeführt. In allen Fällen betrug die Reaktionstemperatur 0°, Diäthyläther diente als Lösungsmittel. Abgesehen vom Versuch mit Acetonitril betrug die Reaktionszeit 1 Stde. und das Molverhältnis Nitril : Natriumhydrazid : Hydrazin 1 : 3 : 0.

a) *Acetamidrazon-hydrochlorid*: Nach 4stdg. Umsetzung von 4.1 g (0.1 Mol) *Acetonitril* mit 0.1 Mol *Natriumhydrazid* in Äther (ohne Zusatz von freiem Hydrazin) bei 0° analog 2. a) wurde dem auf –10° abgekühlten Reaktionsgemisch (Eis/Natriumchlorid-Bad) so langsam eine äthanol. *Chlorwasserstoff*-Lösung (0.16 g HCl pro ccm Lösung) zutropft, daß die Temperatur 0° nicht überstieg. Bis zur kongosauren Reaktion wurden insgesamt 50 ccm der Chlorwasserstoff-Lösung verbraucht. Der entstandene, farblose Niederschlag wurde abgesaugt und 3 mal mit je 30 ccm heißem absol. Äthanol ausgelaugt, wobei sich die Auszüge jeweils dunkelrot färbten. Die Extrakte wurden i. Vak. eingedampft. Durch Umkristallisieren des kristallinen Rückstandes aus wenig absol. Äthanol erhielt man 4.9 g (45%) *Acetamidrazon-hydrochlorid* vom Lit.-Schmp. 131–132°<sup>5</sup>).

b) *Phenylelessigsäure-amidrazon*: Das aus 5.85 g (0.05 Mol) *Phenylelessigsäure-nitril* erhaltene, blaßgelbe Gemisch gab bei der Hydrolyse zwei farblose Phasen. Nach deren Trennung wurde die wäßr. Phase mit Kaliumcarbonat gesättigt und ausgeäthert. Die vereinigten, getrockneten Ätherphasen hinterließen beim Eindampfen 5.8 g (78 %) gelbes, zähes Öl, das nicht kristallisierte. An der Luft färbte es sich unter Ammoniak-Entwicklung langsam rot.

Aus der äther. Lösung einer Probe wurde mit überschüss. äther. *Pikrinsäure* ein kristallisiertes Pikrat gefällt, das aus Isopropylalkohol konstant bei 151—153° schmolz. Nach den Analysenwerten und der Darstellungsart liegt das *Phenylelessigsäure-amidrazon-monopikrat* vor. Ausb. 94 %, bez. auf ölige Base.

$C_8H_{12}N_3[C_6H_2N_3O_7]$  (378.3) Ber. C 44.45 H 3.73 N 22.22 Gef. C 44.27 H 3.76 N 22.06

Zur Darstellung der *Benzoylverbindung* wurde eine Lösung von 0.5 g der öligen *Base* in absol. Äthanol unter Eiskühlung mit 0.47 g *Benzoylchlorid* und einigen Tropfen 2*n* NaOH versetzt. Nach 2 Stdn. wurden die abgeschiedenen Kristalle abgenutscht. Aus 70-proz. Äthanol erhielt man 0.8 g (94 %) *Monobenzoyl-phenylelessigsäure-amidrazon* vom konst. Schmp. 165°.

$C_{15}H_{15}N_3O$  (253.3) Ber. C 71.12 H 5.96 N 16.59 O 6.32  
Gef. C 70.73 H 6.01 N 15.99 O 6.87

Zur Überführung in das *3-Phenyl-5-benzyl-1.2.4-triazol* wurden 0.5 g der *Benzoylverbindung* 10 Min. auf 170° erhitzt. Die beim Erkalten entstandene, glasige Schmelze kristallisierte beim Anreiben mit Äthanol. Aus 80-proz. Äthanol kamen 0.43 g (93 %) des *Triazols* vom konst. Schmp. 113°.

$C_{15}H_{13}N_3$  (235.3) Ber. C 76.57 H 5.57 N 17.86 Gef. C 76.06 H 5.48 N 17.50

c) *Caprinsäure-amidrazon*: 3.06 g (0.02 Mol) *Caprinsäure-nitril* wurden eingesetzt. Bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches entstand ein in Wasser und in Äther gleichermaßen schwerlös. Niederschlag. Er wurde abgesaugt, mit wenig Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Man erhielt 3.2 g (86 %) farblose Kristalle vom Schmp. 84°. Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte den Schmp. nicht. Nach den Analysenwerten und der Art der Darstellung handelt es sich um *Caprinsäure-amidrazon*.

$C_{10}H_{23}N_3$  (185.3) Ber. C 64.81 H 12.51 N 22.68 Gef. C 64.65 H 12.22 N 21.19

Zur Darstellung des *Monohydrochlorids* wurden 0.5 g der *Base* in 5 ccm 2*n* HCl suspendiert und einige Minuten auf 100° erhitzt. Absaugen der beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle und 2maliges Umkristallisieren aus absol. Äthanol lieferten 0.45 g Kristalle vom konst. Schmp. 151°.

$C_{10}H_{24}N_3Cl$  (221.8) Ber. C 54.15 H 10.91 Cl 15.99 N 18.95  
Gef. C 53.86 H 10.59 Cl 15.67 N 18.84

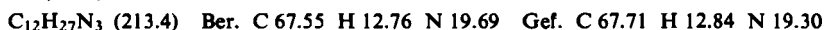
Zur Darstellung der *Acetylverbindung* wurde eine Suspension von 1.8 g des *Amidrazons* in Äther mit der äquiv. Menge *Acetanhydrid* versetzt. Die gebildeten Kristalle wurden bis zum konst. Schmp. aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (86 %).

$C_{12}H_{25}N_3O$  (227.4) Ber. C 63.39 H 11.08 N 18.48 Gef. C 63.24 H 11.30 N 17.97

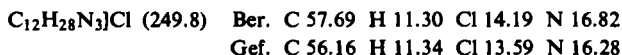
Zur Überführung in *3-Methyl-5-nonyl-1.2.4-triazol* wurde die *Acetylverbindung* bis zum Ende der Gasentwicklung (10 Min.) auf 145—150° erwärmt. Beim Abkühlen entstand eine feste Masse, die aus Essigester bis zum konst. Schmp. von 66° umkristallisiert wurde. Ausb. 92 %.

$C_{12}H_{23}N_3$  (209.3) Ber. C 68.85 H 11.07 N 20.08 Gef. C 68.06 H 10.97 N 20.25

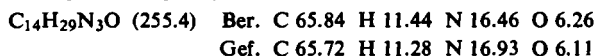
d) *Laurinsäure-amidrazon*: Eingesetzt wurden 1.81 g (0.01 Mol) *Laurinsäure-nitril*; Aufarbeitung des hydrolysierten Reaktionsgemisches wie bei 3.c). Man erhielt 1.8 g (85%) kristallisiertes Rohprodukt vom Schmp. 85°. 2maliges Umkristallisieren erhöhte den Schmp. auf 87° (Zers.).



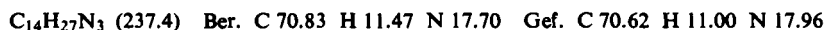
Das *Monohydrochlorid* wurde wie beim Caprinsäure-amidrazon dargestellt. 2mal aus Äthanol umkristallisiert, schmolz die Verbindung konstant bei 168°.



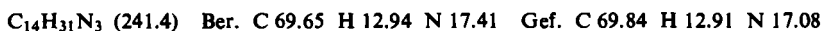
1.5 g des Amidrazons wurden wie beim Caprinsäure-amidrazon in die *Acetylverbindung* übergeführt. Aus Essigester 1.6 g (89%) Kristalle vom konst. Schmp. 136°.



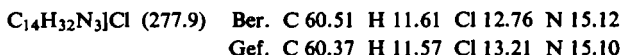
Zur Überführung in *3-Methyl-5-undecyl-1.2.4-triazol* wurden 0.4 g Acetylverbindung 10 Min. auf 150° erhitzt. Die beim Abkühlen erstarrte Schmelze wurde aus Essigester zum konst. Schmp. von 79° umkristallisiert. Ausb. 0.36 g (97%).



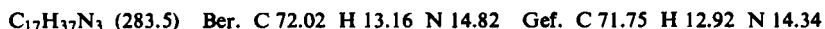
e) *Myristinsäure-amidrazon*: Eingesetzt wurden 2.09 g (0.01 Mol) *Myristinsäure-nitril*. Aufarbeitung des hydrolysierten Reaktionsgemisches wie bei 3.c) lieferte 2.4 g (99%) Kristalle vom Schmp. 90° (Zers.). Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol erhöhte den Schmp. auf 91°.



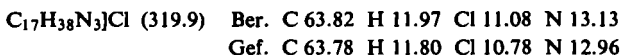
Das *Monohydrochlorid*, dargestellt wie beim Caprinsäure-amidrazon, schmolz aus Äthanol konstant bei 183°.



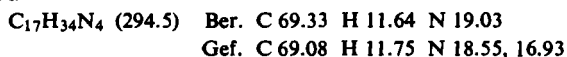
f) *Heptadecansäure-amidrazon*: Eingesetzt wurden 2.51 g (0.01 Mol) *Heptadecansäure-nitril*. Aufarbeitung des hydrolysierten Reaktionsgemisches wie bei 3.c) ergab 2.65 g (93%) Kristalle vom Schmp. 95° (Zers.). Umkristallisieren aus Äthanol veränderte den Schmp. nicht.



Das analog zum Caprinsäure-amidrazon-hydrochlorid dargestellte *Monohydrochlorid* schmolz aus absol. Äthanol konstant bei 187°.



Zur Darstellung von *5-Hexadecyl-1.2.3.4-tetrazol* ließ man eine Lösung von 0.56 g des *Amidrazons* vom Schmp. 95° in 50 ccm Äthanol und 0.6 g 38-proz. Salzsäure eine Lösung von 0.15 g *Natriumnitrit* in 2 ccm Wasser zutropfen. Die klare Lösung wurde 24 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt und dann mit 2n NaOH neutralisiert. Der beim Abdestillieren des Äthanols zurückbleibende, kristalline Rückstand wurde mit einem Benzol/absol. Äthanol-Gemisch (1:1) digeriert. Nach Abfiltrieren des Unlöslichen (Natriumchlorid) wurde die Lösung i. Vak. eingedampft. Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Äthanol (1:1) ergab 0.50 g (86%) des bei 83° konstant schmelzenden *Tetrazols*.



g) *Stearinsäure-amidrazon*: Eingesetzt wurden 2.65 g (0.01 Mol) des entsprechenden Nitrils. Nach Aufarbeitung wie bei 3.c) wurden 2.2 g (74%) einer kristallisierten Substanz vom Schmp. 94° erhalten, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol konstant bei 96° (Zers.) schmolz.

$C_{18}H_{39}N_3$  (297.5) Ber. C 72.67 H 13.22 N 14.13 Gef. C 72.74 H 13.03 N 13.97

Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol schmolz das analog zum Caprinsäure-amidrazon-hydrochlorid dargestellte *Monohydrochlorid* konstant bei 189°.

$C_{18}H_{40}N_3Cl$  (333.9) Ber. C 64.75 H 12.07 Cl 10.62 N 12.58  
Gef. C 63.96 H 11.91 Cl 10.38 N 12.84

1.5 g des Amidrazons wurden wie beim Caprinsäure-amidrazon in die *Acetylverbindung* übergeführt: 1.6 g (94%) Kristalle vom Schmp. 129°. Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte den Schmp. nicht.

$C_{20}H_{41}N_3O$  (339.5) Ber. C 70.74 H 12.17 N 12.38 Gef. C 70.36 H 11.93 N 12.60

Zur Umwandlung in *3-Methyl-5-heptadecyl-1.2.4-triazol* wurden 0.5 g *Acetylverbindung* 10 Min. auf 150° erhitzt. Durch Umkristallisieren der beim Erkalten erstarrten Schmelze aus Äthanol erhielt man 0.45 g (95%) *Triazol* vom konst. Schmp. 91°.

$C_{20}H_{39}N_3$  (321.5) Ber. C 74.71 H 12.23 N 13.07 Gef. C 74.26 H 11.71 N 12.93

---