

Thomas Kauffmann und László Bán

Metallhydrazide, XII¹⁾

Synthese von Diamidrazonen aus aliphatischen Dinitrilen und Natriumhydrazid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

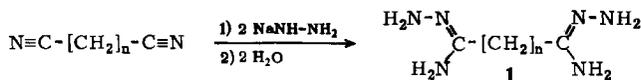
(Eingegangen am 24. Februar 1966)

Aliphatische Diamidrazone des Typs $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=(\text{H}_2\text{N})\text{C}-[\text{CH}_2]_n-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{NH}_2$ (**1**) sind mit Ausnahme des Malonsäure- und Bernsteinsäure-diamidrazons ($n = 1$ bzw. 2) durch Umsetzung entsprechender Dinitrile mit Natriumhydrazid in einem Hydrazin/Diäthyläther-Gemisch bei 35° mit Ausbeuten über 80% bequem zugänglich. Durch Acylieren und anschließendes Erhitzen auf 200° bzw. durch Umsetzen mit salpetriger Säure können die Diamidrazone, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, in präparativ brauchbarer Ausbeute in α,ω -Di-[1.2.4-triazolyl-(3)]- n -alkane bzw. α,ω -Di-[tetrazolyl-(5)]- n -alkane (**4** bzw. **5**) übergeführt werden.

Diamidrazon-Synthese

Von den aliphatischen Diamidrazonen des Typs **1** war bislang nur das aus Dicyan und Hydrazin-hydrat erhältliche²⁾ erste Glied mit $n=0$ bekannt. Die höheren Glieder mit $n > 2$ lassen sich nach unseren Befunden bequem darstellen, wenn man entsprechende Dinitrile in einem Hydrazin/Diäthyläther-Gemisch bei 35° mit Natriumhydrazid umsetzt. Unter Bedingungen — überschüssiges Natriumhydrazid ohne Hydrazin-Zusatz, Äther von 0° —, die bei aliphatischen Mononitrilen praktisch quantitativ zu Amidrazonen führen³⁾, blieben die Dinitrile merkwürdigerweise zum großen Teil ($60-70\%$) unangegriffen⁴⁾.

Die durchweg hohen Ausbeuten der dargestellten Diamidrazone zeigen (Tab. 1), daß Cyclisierungsreaktionen, wie sie von Ziegler und Mitarbb.⁵⁾ sowie von Thorpe⁶⁾ bei der Einwirkung lithiumorganischer Verbindungen bzw. von Natriumäthylat auf Dinitrile beobachtet wurden, unter den angewandten Versuchsbedingungen höchstens in ganz untergeordnetem Maße ablaufen.



¹⁾ XI. Mitteil.: Th. Kauffmann und J. Sobel, Chem. Ber. **99**, 1843 (1966).

²⁾ Th. Curtius und G. M. Dedichen, J. prakt. Chem. [2] **50**, 245 (1894). Im Dicyan und Malonsäure-dinitril (vgl. l. c.⁷⁾) sind die Nitrilgruppen so aktiviert, daß sie bereits mit Hydrazin unter milden Bedingungen reagieren.

³⁾ Th. Kauffmann und D. Wolf, Chem. Ber. **97**, 3436 (1964).

⁴⁾ D. Wolf, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1965.

⁵⁾ Vgl. z. B. K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. **504**, 94 (1933).

⁶⁾ J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] **95**, 1903 (1909).

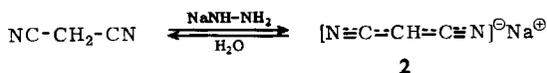
Tab. 1. Dargestellte aliphatische Diamidrazone

Diamidrazon	Formel 1 n =	Schmp.	% Ausb. a)
Dodecandisäure-diamidrazon	10	138°	94 (135°)
Sebacinsäure-diamidrazon	8	136° ^{b)}	94 (136°)
Korksäure-diamidrazon	6	124°	82 (113°)
Pimelinsäure-diamidrazon	5	121°	90 (116°)
Adipinsäure-diamidrazon	4	110° ^{b)}	91 (110°)
Glutarsäure-diamidrazon	3	96° ^{b)}	84 (96°)

a) Ausbeute an annähernd reinem oder reinem Diamidrazon mit dem in Klammern angegebenen Schmp.

b) Beim Umkristallisieren erniedrigte sich der angegebene Schmp.

Aus Bernsteinsäure-dinitril und Malonsäure-dinitril durch Umsetzen mit Natriumhydrazid das entsprechende Diamidrazon darzustellen, gelang nicht. Im ersteren Fall entstand eine zähe braune Schmiere, aus der sich noch keine definierte Verbindung isolieren ließ. Im Falle des Malonsäure-dinitrils⁷⁾ wurden 92% des Ausgangsproduktes bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches zurückgewonnen; sicherlich trat bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid Deprotonierung zum mesomeren Anion **2** ein, das Natriumhydrazid offenbar nur sehr langsam oder gar nicht addiert.



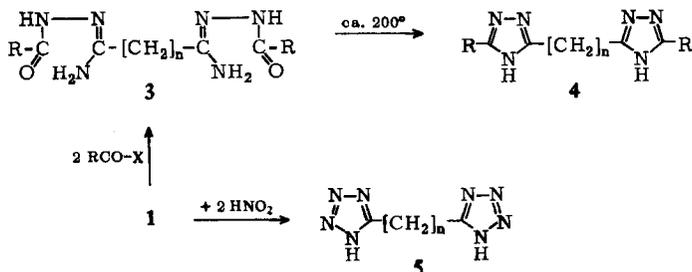
Die dargestellten Diamidrazone (Tab. 1) sind farblose, kristalline, stark basische Substanzen, die instabile Tetrahydrochloride (vgl. Versuchsteil) und stabile Dihydrochloride bilden. In wäßrig-alkalischer Lösung zersetzen sie sich ziemlich rasch zu noch nicht näher untersuchten Produkten. An der Luft färben sie sich — vermutlich infolge der Bildung von *s*-Tetrazinen — langsam rot; unter Luftabschluß sind sie dagegen gut haltbar. Beim Schmelzen zersetzen sie sich ebenfalls unter Rotfärbung. Glutarsäure- und Adipinsäure-diamidrazon sind so unbeständig, daß alle Versuche, sie umzukristallisieren, den Schmelzpunkt erniedrigten.

Umwandlung der Diamidrazone in *s*-Triazole und Tetrazole

Wie im Versuchsteil an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, können die aliphatischen Diamidrazone analog den Fettsäure-amidrazonen³⁾ am β -N-Atom der Hydrazinogruppe benzyliert oder *p*-nitrobenzyliert werden. Wegen der Zersetzlichkeit der Diamidrazone in alkalisch-wäßriger Lösung empfiehlt es sich, dabei in nicht-wäßrigem Medium zu arbeiten (vgl. Versuchsteil). Die Konstitution **3** der Acylierungsprodukte ergibt sich aus dem Befund, daß sie analog den acylierten Fettsäure-amidrazonen³⁾ beim trockenen Erhitzen unter Wasserabspaltung in *Di-s-triazolyl-alkane* des Typs **4** übergehen. Durch Umsetzen von Diamidrazonen mit salpetriger Säure in schwach saurer Lösung gelang es, jeweils beide Amidrazon-

⁷⁾ Mit Hydrazin reagiert Malonsäure-dinitril nach R. v. Rothenburg, J. prakt. Chem. [2] 52, 45 (1895), bei Raumtemperatur zu 3.5-Diamino-pyrazol.

gruppen zum Tetrazol-Ring zu cyclisieren. Wie die Tabelle 2 zeigt, liegen die Ausbeuten an den erhaltenen *Di-tetrazolyl-alkanen* des Typs 5 deutlich höher als die — auf eingesetztes Diamidrazon bezogenen — Ausbeuten an den *Di-triazolyl-alkanen* 4.



Tab. 2. Dargestellte α,ω -Di-*s*-triazolyl- und α,ω -Di-tetrazolyl-alkane

$ \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{X} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{---} [\text{CH}_2]_n \text{---} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} $	Schmp.	% Ausb.*)	
X	n		
C—C ₆ H ₄ —NO ₂ (<i>p</i>)	10	204—205°	47 (200°)
C—C ₆ H ₄ —NO ₂ (<i>p</i>)	8	218°	40 (214°)
C—C ₆ H ₅	4	268—269°	53 (264—265°)
N	8	135°	80 (135°)
N	6	182°	63 (180°)
N	4	202°	65 (200°)

* Ausbeute an annähernd reiner oder reiner Substanz mit dem in Klammern angegebenen Schmp. Im Gegensatz zu den Angaben im Versuchsteil sind die Ausbeuten auch bei den *Di-s*-triazolyl-alkanen auf eingesetztes Diamidrazon bezogen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* und der *Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt* zu Dank verbunden.

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen mit Natriumhydrazid wurden unter Reinstickstoff (0.02% Sauerstoff) in der früher beschriebenen⁸⁾, wegen der Explosionsgefahr durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild abgeschirmten Apparatur durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Dinitrile waren wasserfrei. Nahezu wasserfreies Hydrazin wurde nach der in l. c.⁹⁾ gegebenen Vorschrift bereitet. Um das mit dem Hydrazin eingeschleppte Wasser (ca. 2%) zu binden, wurde zur Bildung des Natriumhydrazids entsprechend mehr Natriumamid eingesetzt.

1. Allgemeines zur Darstellung von Diamidrazonen und deren Salzen

a) *Diamidrazone*: Zu einer Suspension von 0.06 Mol *Natriumamid* in 50 ccm Diäthyläther läßt man bei Raumtemp. unter Rühren und unter Stickstoff 0.24 Mol *wasserfreies Hydrazin* zulaufen. Nachdem die Ammoniak-Entwicklung abgeklungen ist, wird eine Lösung von

⁸⁾ Th. Kauffmann, Ch. Kosel und D. Wolf, Chem. Ber. 95, 1540 (1962).

⁹⁾ Th. Kauffmann, H. Henkler, E. Rauch und K. Löttsch, Chem. Ber. 98, 912 (1965).

0.02 Mol des *Dinitrils* in 100–200 ccm Äther ebenfalls bei Raumtemp. unter Rühren zuge-
tropft¹⁰⁾, wobei sich das Reaktionsgemisch um einige Grade erwärmt. Zur Vervollständigung
der Reaktion wir noch 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

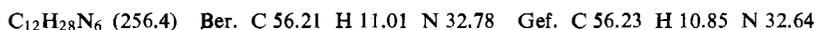
b) *Diamidrazon-tetrahydrochloride*: Eine Lösung des *Diamidrazons* in absol. Äthanol wird
unter Eiskühlung tropfenweise mit überschüss. äther. *Salzsäure* versetzt. Der gebildete farb-
lose, kristalline Niederschlag wird abgesaugt und im nicht-evakuierten Exsikkator über
Calciumchlorid getrocknet. Wird das Hydrochlorid *i. Vak.* über Calciumchlorid getrocknet,
erniedrigen sich Schmp. und HCl-Gehalt.

c) *Diamidrazon-dihydrochloride*: Man löst ca. 1 mMol des *Diamidrazons* in 10 ccm Wasser
und titriert die alkalisch reagierende Lösung mit 0.1 *n HCl* gegen Methylorange. Bis zum
Farbumschlag werden genau 2 mMol HCl verbraucht. Die neutrale wäbr. Lösung wird bei
30–40°/15 Torr im Rotationsverdampfer eingedampft. Der kristalline Rückstand wird aus
absol. Äthanol umkristallisiert, wobei man zum Auskristallisieren mit Eis kühlt und eventuell
etwas Äther zusetzt.

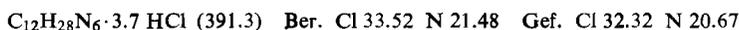
d) *Diamidrazon-dioxalate*: Die gesättigte äthanol. Lösung des *Diamidrazons* wird unter
Rühren tropfenweise mit überschüss. äthanol. *Oxalsäure* versetzt. Wenn keine Fällung
entsteht, setzt man Äther zu. Das ausgefallene kristallisierte *Dioxalat* wird abgesaugt, mit
Äther gewaschen und aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert.

2. Dargestellte Diamidrazone

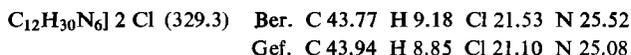
a) *Dodecandisäure-diamidrazon*: 3.84 g (0.02 Mol) *Dodecandisäure-dinitril* wurden nach 1.a)
mit *Natriumhydrazid* umgesetzt. Der Ansatz wurde unter Eiskühlung hydrolysiert, indem
man nacheinander 20 ccm wassergesättigten Äther und dann 15 ccm Wasser zutropfen ließ
(die Temperatur im Reaktionsgemisch soll 10° nicht übersteigen). Zur Vervollständigung der
Hydrolyse rührte man noch 15 Min., saugte den farblosen, kristallinen Niederschlag von
rohem *Dodecandisäure-diamidrazon* ab und wusch mit 5 ccm Eiswasser und 10 ccm Äther.
Die beiden Phasen des Filtrats wurden getrennt. Durch Sättigen der wäbr. Phase mit Kalium-
carbonat und Absaugen des dabei gebildeten Niederschlags bzw. durch Eindampfen der
äther. Phase erhielt man weitere Fraktionen der gleichen Substanz. Die zusammengefaßten
Diamidrazon-Fraktionen (4.82 g; 94%; Schmp. 135°) wurden auf Ton abgepreßt. Nach
zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol war der Schmp. der plättchenförmigen Kristalle
konst. 138° (Zers.). — Gut löslich in heißem Äthanol oder heißem Wasser.



Das „*Tetrahydrochlorid*“¹¹⁾ schmolz bei 136° (Zers.). Bei Versuchen, die Substanz aus
Äthanol umzukristallisieren oder *i. Vak.* zu trocknen, erniedrigten sich Schmp. und HCl-
Gehalt. Im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknete Substanz:



Das *Dihydrochlorid*¹²⁾ schmolz aus Äthanol (Kristallisation auf Zugabe von etwas Äther
bei 0°) konst. bei 137° (Zers.).



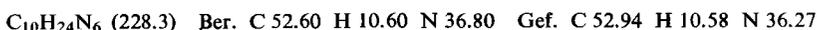
¹⁰⁾ Bei den Dinitrilen mit mehr als 8 C-Atomen kann die Dinitril-Lösung innerhalb von
10–15 Min. zugegeben werden. Dagegen werden bei den Dinitrilen mit kleinerer C-Zahl
die angegebenen Ausbeuten an *Diamidrazonen* nur erreicht, wenn man die Dinitril-
Lösung langsam, im Laufe von 2–3 Stdn., zutropfen läßt.

¹¹⁾ Vgl. 1. b).

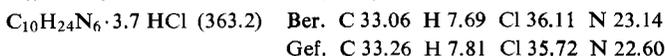
¹²⁾ Vgl. 1. c).

b) *Sebacinsäure-diamidrazon*: 6.56 g (0.04 Mol) *Sebacinsäure-dinitril* wurden nach 1. a) umgesetzt. Statt mit Wasser wurden die Natrium-Stickstoff-Verbindungen durch Zutropfen von 100 ccm Äthanol zersetzt. Da sich das Reaktionsgemisch nur schwach erwärmte, konnte das Äthanol (unter Eiskühlung) relativ rasch zugetropft werden. Der dabei gebildete farblose, krist. Niederschlag wurde abgenutscht, mit 25 ccm Äther + 10 ccm absol. Äthanol und darauf mit 10 ccm Äther gewaschen sowie i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet: 8.8 g (96.5%) Kristalle vom Schmp. 128°. Aus absol. Äthanol Schmp. 130° (Zers.).

Eine entsprechende Umsetzung von 0.02 Mol *Sebacinsäure-dinitril*, bei der — was unbequemer ist — analog 2. a) aufgearbeitet wurde, ergab 94% *Sebacinsäure-diamidrazon* vom Schmp. 136°. Beim Umkristallisieren aus Äthanol erniedrigte sich der Schmp. auf 130°.



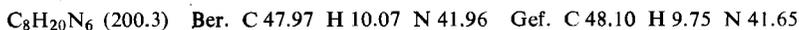
Schmp. des „*Tetrahydrochlorids*“¹¹⁾: 135° (Zers.).



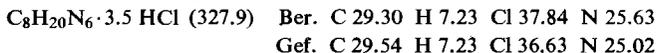
Das saure *Dioxalat*¹³⁾ schmolz aus Methanol konst. bei 183—184° (Zers.).



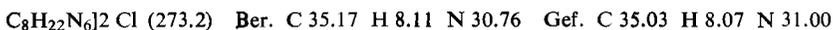
c) *Korksäure-diamidrazon*: 2.72 g (0.02 Mol) *Korksäure-dinitril* wurden nach 1. a) umgesetzt. Die zu 2. a) analoge Aufarbeitung lieferte 3.3 g (82%) rohes *Diamidrazon* vom Schmp. 113°. Aus Äthanol war der Schmp. konstant 124° (Zers.). — Bei der bequemeren Aufarbeitung analog 2. b) (Protonolyse mit 75 ccm Äthanol) betrug die Rohausb. (Schmp. 112°) 74%.



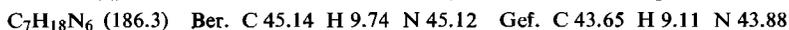
„*Tetrahydrochlorid*“¹¹⁾: Schmp. 143° (Zers.).



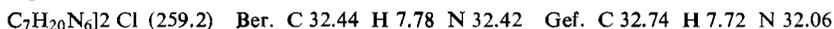
Das *Dihydrochlorid*¹²⁾ schmolz bei 175° (Zers.). Umkristallisieren aus absol. Äthanol erhöhte den Schmp. nicht.



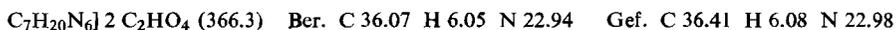
d) *Pimelinsäure-diamidrazon*: 4.88 g (0.04 Mol) *Pimelinsäure-dinitril* wurden nach 1. a) umgesetzt. Bei der zu 2. b) analogen Aufarbeitung (Protonolyse mit 100 ccm Äthanol) erhielt man 6.68 g (90%) Kristalle vom Schmp. 116° (Zers.). Aus Äthanol Schmp. 121° (Zers.).



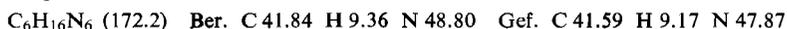
Das *Dihydrochlorid*¹²⁾ schmolz bei 208°. Umkristallisieren aus absol. Äthanol erhöhte den Schmp. nicht.



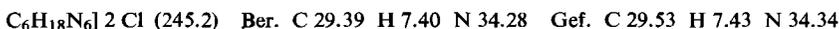
Das saure *Dioxalat*¹³⁾ schmolz aus Äthanol konst. bei 158° (Zers.).



e) *Adipinsäure-diamidrazon*: 4.32 g (0.04 Mol) *Adipinsäure-dinitril* wurden nach 1. a) umgesetzt. Aufarbeitung analog 2. b) (Protonolyse mit 100 ccm Äthanol) ergab 6.3 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 110° (Zers.). Bei Umkristallisationsversuchen erniedrigte sich der Schmp.



Das *Dihydrochlorid*¹²⁾ schmolz aus absol. Äthanol konst. bei 201° (Zers.).



¹³⁾ Vgl. 1. d).

f) *Glutarsäure-diamidrazon*: 3.76 g (0.04 Mol) *Glutarsäure-dinitril* wurden nach 1. a) umgesetzt. Bei der Aufarbeitung analog 2. b) (Protonolyse mit 100 ccm Äthanol) erhielt man 5.33 g (84 %) farblose Kristalle vom Schmp. 96°. Bei Umkristallisationsversuchen erniedrigte sich der Schmp.

$C_5H_{14}N_6$ (158.2) Ber. C 37.96 H 8.92 N 53.12 Gef. C 36.34 H 8.52 N 49.35

Das stark hygroskopische *Dihydrochlorid*¹²⁾ schmolz aus absol. Äthanol bei 144° (Zers.).

$C_5H_{16}N_6 \cdot 2 Cl$ (231.1) Ber. C 25.98 H 6.98 N 36.36 Gef. C 26.16 H 6.96 N 36.84

Schmp. des sauren *Dioxalats*¹³⁾ aus Methanol konst. 129° (Zers.).

$C_5H_{16}N_6 \cdot 2 C_2H_4O_4$ (338.3) Ber. C 31.96 H 5.36 N 24.84 Gef. C 31.80 H 6.01 N 24.84

3. Benzoylierung und *p*-Nitrobenzoylierung von Diamidrazonen

Aromatische und aliphatische monofunktionelle Amidrazone lassen sich glatt mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid acylieren³⁾. Die Übertragung der Acetylierung auf Diamidrazone führte nicht zu definierten Produkten. Die Benzoylierung in 2*n* NaOH erwies sich wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Diamidrazone als ungeeignet. Auch die Benzoylierung in Äther oder Alkohol in Gegenwart von Pyridin oder Triäthylamin lieferte nur geringe Ausbeuten, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die Diamidrazone die zugesetzten Hilfsbasen in der Basizität übertreffen und daher den bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff aufnehmen, wodurch Desaktivierung der Diamidrazone eintritt. Gute Ergebnisse brachte allgemein die Benzoylierung in absol. Äthanol in Gegenwart von feinverteiletem Kaliumcarbonat.

a) *Allgemeine Vorschrift*: Eine Lösung von 0.01 Mol des *Diamidrazons* in ca. 50 ccm Äthanol wird auf 0° gekühlt und mit 4.0 g feingepulvertem Kaliumcarbonat versetzt. Unter starkem Rühren läßt man unter Eiskühlung innerhalb von ca. 20 Min. eine Lösung von 0.02 Mol *Benzoylchlorid* bzw. *p*-Nitrobenzoylchlorid zutropfen und rührt dann noch ca. 20 Min. Dann wird die kristallin ausgefallene *Dibenzoylverbindung* (farblos) oder *Bis-p-nitrobenzoylverbindung* (gelbrot) durch Schütteln aufgeschlämmt und mit dem Lösungsmittel vom Kaliumcarbonat dekantiert. Reste werden mit Äthanol aus dem Reaktionsgefäß herausgeschlämmt. Die Kristalle werden abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen.

b) Dargestellte Diacyl-diamidrazone

*N*¹.*N*^{1'}-*Bis*-[*p*-nitrobenzoyl]-dodecandisäure-diamidrazon¹⁴⁾: Die Rohausb. an Substanz vom Schmp. 162–163° betrug 95%. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid war der Schmp. konst. 186°.

$C_{26}H_{34}N_8O_6$ (554.6) Ber. C 56.30 H 6.18 N 20.21 O 17.31
Gef. C 55.65 H 6.35 N 20.76 O 17.50

*N*¹.*N*^{1'}-*Bis*-[*p*-nitrobenzoyl]-sebacinsäure-diamidrazon: Rohausb. 95% (Schmp. 122 bis 124°). Nach dreimaligem Umlösen in Dimethylformamid und Fällen mit Wasser war der Schmp. konst. 166°.

$C_{24}H_{30}N_8O_6$ (526.6) Ber. C 54.75 H 5.74 N 21.28 Gef. C 54.47 H 5.87 N 20.88

*N*¹.*N*^{1'}-*Bis*-[*p*-nitrobenzoyl]-pimelinsäure-diamidrazon: Rohausb. 81% (Schmp. 171°). Aus Äthanol/Dimethylformamid Schmp. 179°.

$C_{21}H_{24}N_8O_6$ (484.5) Ber. C 52.06 H 4.99 N 23.13 Gef. C 51.51 H 5.38 N 22.25

¹⁴⁾ Die Nomenklatur der substituierten Amidrazone ist nicht einheitlich. Wir schließen uns dem auch von S. Hünig und F. Müller, Liebigs Ann. Chem. 651, 89 (1962), benutzten System von H. Rapoport und R. M. Bonner, J. Amer. chem. Soc. 72, 2783 (1950), an, bei dem das zum zentralen C-Atom β-ständige N-Atom der Hydrazongruppe gemäß $H_2\overset{1}{N}-\overset{2}{N}=\overset{1}{C}-\overset{3}{NH}_2$ mit 1 bezeichnet wird.

*N*¹.*N*^{1'}-Dibenzoyl-adipinsäure-diamidrazon: Rohausb. 55% (Schmp. 173°). Aus Äthanol Schmp. 185°.

$C_{20}H_{24}N_6O_2$ (380.5) Ber. C 63.14 H 6.36 N 22.09 Gef. C 62.94 H 6.31 N 21.48

*N*¹.*N*^{1'}-Dibenzoyl-glutarsäure-diamidrazon: Rohausb. 90% (Schmp. 158–160°). Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Dimethylformamid (4:1) erhöhte den Schmp. auf 162°.

$C_{19}H_{22}N_6O_2$ (366.4) Ber. C 62.28 H 6.05 N 22.94 Gef. C 61.76 H 6.21 N 22.71

4. Synthese von α,ω -Bis-[5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]- und α,ω -Bis-[5-*p*-nitrophenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-*n*-alkanen

a) *Allgemeine Vorschrift*: Man erhitzt die unter 3. beschriebenen *Dibenzoyl*- bzw. *Bis*-[*p*-nitro-benzoyl]-diamidrazone nach einmaligem Umkristallisieren im Ölbad auf ca. 200°, bis nach 15–30 Min. die Wasserabspaltung beendet ist, pulverisiert die in eine Reibschale gegossene Schmelze nach dem Erkalten und verrührt mit 2*n* NaOH. Nach dem Abfiltrieren von einem geringen ungelösten Rückstand wird das farblose (Benzoylverbindungen) bzw. gelbe (*p*-Nitro-benzoylverbindungen) Filtrat mit 2*n* HCl angesäuert. Der entstandene kristalline Niederschlag wird durch Umkristallisieren gereinigt.

b) Dargestellte Verbindungen

α,ω -Bis-[5-(*p*-nitro-phenyl)-1.2.4-triazolyl-(3)]-*n*-decan: Rohausb. 56% (Schmp. 200°). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol war der Schmp. konst. 204–205°.

$C_{26}H_{30}N_8O_4$ (518.6) Ber. C 60.22 H 5.83 N 21.61 Gef. C 60.11 H 6.04 N 21.32

α,ω -Bis-[5-(*p*-nitro-phenyl)-1.2.4-triazolyl-(3)]-*n*-octan: Rohausb. 64% (Schmp. 214°). Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte den Schmp. auf 218°.

$C_{24}H_{26}N_8O_4$ (490.5) Ber. N 22.85 Gef. N 22.10

α,ω -Bis-[5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-*n*-butan: Rohausb. 68% (Schmp. 264–265°). Nach mehrmaligem Umkrist. aus Äthanol war der Schmp. konst. 268–269°. Reinausb. 48%.

$C_{20}H_{20}N_6$ (344.4) Ber. C 69.75 H 5.85 N 24.40 Gef. C 69.35 H 6.09 N 24.53

5. Synthese von α,ω -Di-[tetrazolyl-(5)]-*n*-alkanen

a) *Allgemeine Vorschrift*: 4 mMol Diamidrazon und 8 mMol Natriumnitrit werden mit ca. 15 ccm Wasser versetzt. Zu der gebildeten Diamidrazon-Suspension läßt man unter Rühren langsam 2*n* HCl zutropfen, wobei das Diamidrazon unter Salzbildung in Lösung geht. Sobald das Reaktionsgemisch schwach sauer wird, scheidet sich unter mäßiger Stickstoffentwicklung ein voluminöser farbloser Niederschlag ab. Das Ende der Reaktion ist daran erkennbar, daß das Reaktionsgemisch plötzlich stark sauer wird und keinen weiteren Niederschlag abscheidet. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mit Wasser, trocknet und reinigt durch Umkristallisieren.

b) Dargestellte Verbindungen

α,ω -Di-[tetrazolyl-(5)]-*n*-octan: Ausb. 80%. Der Schmp. (135°) blieb beim Umkristallisieren aus Äthanol konstant.

$C_{10}H_{18}N_8$ (250.3) Ber. C 47.98 H 7.25 N 44.77 Gef. C 48.28 H 7.40 N 44.06

α,ω -Di-[tetrazolyl-(5)]-*n*-hexan: Rohausb. 63% (Schmp. 180°). Aus Äthanol schmolz die Substanz konstant bei 182°.

$C_8H_{14}N_8$ (222.3) Ber. C 43.23 H 6.35 N 50.42 Gef. C 43.42 H 6.70 N 49.68

α,ω -Di-[tetrazolyl-(5)]-*n*-butan: Rohausb. 65% (Schmp. 200°). Aus Äthanol schmolz die Substanz konst. bei 202°.

$C_6H_{10}N_8$ (194.2) Ber. C 37.11 H 5.19 N 57.70 Gef. C 37.10 H 5.98 N 57.34