

Alexander Spasov und Georgi Demirov

## Darstellung von $\alpha,\omega$ -Bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]-alkanen

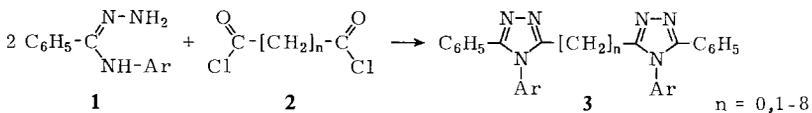
Aus dem Lehrstuhl für Medizinische Chemie des Medizinischen Instituts in Sofia, Bulgarien  
(Eingegangen am 15. Januar 1968)

Aus  $N^3$ -Phenyl-benzamidrazon und Dicarbonsäure-dichloriden entstehen in guter Ausbeute  $\alpha,\omega$ -Bis-[4.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-alkane.

Von der Gruppe der  $\alpha,\omega$ -Bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]-alkane sind bisher nur die Grundverbindung — das Bis-[*s*-triazolyl-(3)] — sowie einige von dessen *N*- und *C*-arylstituierten Derivaten bekannt. Das Bis-[*s*-triazolyl-(3)] läßt sich nach Rinman<sup>1)</sup> aus Oxal-bis-amidrazon und Ameisensäure gewinnen, während die Umsetzung von Säurechloriden mit den Oxal-bis-arylamidrazonen zu den arylierten Bis-[*s*-triazolylen-(3)] führt<sup>2)</sup>.

Nach Sage und Sheno<sup>3)</sup> reagiert das unsubstituierte Oxal-bis-amidrazon mit Benzoylchlorid unter Bildung vom  $N^3,N^{3'}$ -Dibenzoyl-oxal-bis-amidrazon, das statt in Bis-[5-phenyl-*s*-triazolyl-(3)] viel leichter unter Eliminierung von Ammoniak in Bis-[2-phenyl-1.3.4-oxadiazolyl-(5)] übergeht. Oxal-bis-amidrazon kondensiert mit Dicarbonsäure-dichloriden zu Poly-*s*-triazolen und Polyoxazolen. Zu ähnlichen Polykondensaten kamen auch Ried und Giesse<sup>4)</sup> durch Umsetzung von Oxal-bis-amidrazon mit dem bifunktionellen Oxal-bis-imidsäureester.

Es fehlt also eine allgemeine Methode zur Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis-[*s*-triazolyl-(3)]-alkanen. Bei unseren früheren Untersuchungen<sup>5)</sup> über die Umsetzung von  $N^3$ -Arylamidrazonen der aromatischen Säuren mit Chlorameisensäure-äthylester haben wir beobachtet, daß diese Amidrazone (1) glatt auch mit Dicarbonsäure-dichloriden (2) reagieren, wobei die entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Bis-[4.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-alkane (3) entstehen:



Nach dieser Methode konnten wir Vertreter mit 0 bis 8  $\text{CH}_2$ -Gruppen darstellen. In ätherischer Lösung, besonders in Gegenwart von getrocknetem Kaliumcarbonat, erhielt man 42—80% Ausbeute. Die Reaktion läßt sich auch mit anderen aromatischen Amidrazonen ausführen sowie mit manchen ungesättigten und aromatischen Dicarbonsäure-dichloriden, was zu  $\alpha,\omega$ -Bis-[*s*-triazolyl-(3)]-alkanen und -phenylenen führt. Die Arbeit wird in dieser Richtung fortgeführt.

1) E. L. Rinman, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1193 (1897); vgl. auch E. Fischer und F. Müller, ebenda 27, 185 (1894).

2) J. A. Bladin, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 3114 (1889); E. Bamberger und P. de Gruyter, ebenda 26, 2385 (1893).

3) Motoo Sage und Tashiyuki Sheno, J. Polymer Sci. 4, 869 (1966).

4) W. Ried und R. Giesse, Naturwissenschaften 53, 381 (1966).

5) Al. Spasov, E. Golovinsky und G. Russev, Chem. Ber. 98, 932 (1965).

Dargestelltes Bis-[4.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)] bzw.  $\alpha,\omega$ -Bis-[4.5-diaryl-1.2.4-triazolyl-(3)]-alkane



Ar	n	Schmp. (umkrist. aus)	% Aush. ohne K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mit K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Get.	Analyse C H N	Bemerkung
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	292–293° (Essigsäure)	31 42	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> (440.5)	76.34 76.01	4.58 4.95	19.08 19.43
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	–	38 49	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> (454.5)	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	324–326° (Essigsäure + wenig Wasser)	53 64	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> (468.5)	76.90 76.81	5.16 5.29	17.94 17.91
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	205–207° (30proz. Essigsäure)	48 52	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> (482.6)	77.15 76.97	5.43 5.73	17.42 17.32
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	284–287° (50proz. Essigsäure)	50 55	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> (496.6)	77.39 77.20	5.68 5.87	16.93 17.10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	188° (50proz. Essigsäure)	58 64	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> (510.6)	77.62 77.58	5.92 6.08	16.46 16.16
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	230–231° (50proz. Essigsäure)	56 74	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> (524.6)	77.83 77.54	6.15 6.50	16.02 16.06
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7	207° (50proz. Essigsäure)	53 65	C <sub>35</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> (538.7)	78.03 77.95	6.36 6.40	15.60 15.50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	190° (50proz. Essigsäure)	52 60	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> (552.7)	78.23 78.03	6.57 6.75	15.21 15.00
p-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	> 350° (Essigsäure mit wenig Wasser)	– 45	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (558.6)	–	–	20.16 19.72

\* Schmp. der erstarrten Schmelze 298–304°.

Nicht kristallin zu erhalten. Schmilzt bei 130–135° unter Zers. und Erstarrung \*  
IR-Spektrum (in Nujol): 700, 720, 775, 790, 1500, 1514, 1597 u. 3058/cm für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe; 1423/cm für CH<sub>2</sub>–CH=–Gruppe

Mol.-Gew. 506 (kryoskop. in Eisessig)

Die  $\alpha,\omega$ -Bis-[*y*-triazolyl-(3)]-alkane **3** sind farblose, gut kristallisierende Substanzen mit schwach basischen Eigenschaften. Die hoch liegenden Schmelzpunkte nehmen mit steigender Entfernung der Triazolringe oszillierend ab. In rohem Zustand schmelzen die meisten Bis-triazolyl-alkane zunächst nur teilweise unter schwacher Zersetzung, erstarren dann und schmelzen erst bei höherer Temperatur völlig. Die umkristallisierten Verbindungen schmelzen scharf und ohne Zersetzung.

### Beschreibung der Versuche

Die Reaktion wird bei Raumtemp. in entwässertem Äther im Molverhältnis Amidrazon/Säurechlorid 2 : 1 mit oder ohne überschüss. getrocknetem Kaliumcarbonat unter Rühren ausgeführt. Im letzteren Fall ist die Ausbeute an Bis-triazolyl-alkan zwar höher, doch ist das Rohprodukt stärker verunreinigt. Meist wird zur Lösung oder Suspension von 4.0 mMol *N*<sup>3</sup>-Aryl-benzamidrazon in 20–25 ccm getrocknetem Äther das entsprechende Vol. einer 10proz. ätherischen Lösung des Säurechlorids getropft. Der farblose Niederschlag wird nach etwa 20 Min. mit Wasser zerlegt und weitere 20 Min. gerührt. Das Ungelöste wird abfiltriert, die wäßr. Schicht mit Kohle gekocht und mit 10proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Der Niederschlag wird mit dem vorigen vereinigt und aus wäßr. Essigsäure umkristallisiert (Tab.).

[12/68]

---