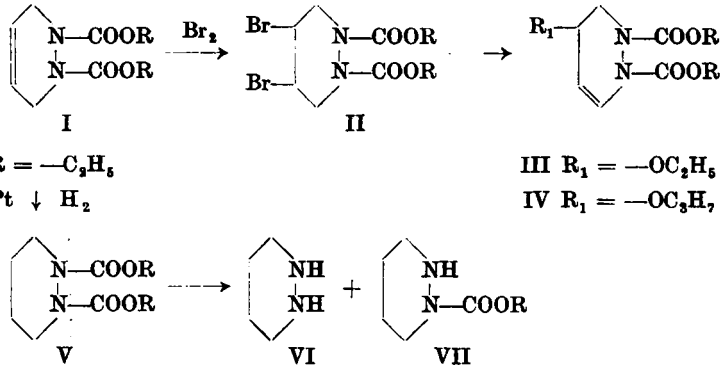
1748. M. Rink, S. Mehta und K. Grabowski

Synthesen von Bicyclen mit zwei Stickstoffatomen als Brückengliedern[1])

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn
Direktor: Prof. Dr. *K. Winterfeld*

(Eingegangen am 30. Juli 1958)

Ausgangsmaterial für die genannten Synthesen war Piperidazin VI, dessen Darstellung nach *K. Adler* und *H. Niklas*[2]) durch Anlagerung von Butadien an Azocarbonsäureäthylester erfolgte. Das Additionsprodukt, das 1,2-Dicarbäthoxytetrahydropyridazin I konnte durch Einwirkung von Brom in das kristalline 1,2-Dicarbäthoxy-4,5-dibrompiperidazin II übergeführt werden. Zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit des Halogens wurde II mit Natrium in absol. Äthanol bzw. Isopropanol erhitzt. In beiden Fällen wurde nur ein Brom gegen die Äthoxy- bzw. Isopropoxygruppe ausgetauscht. Das zweite Halogen spaltete sich als Bromwasserstoff ab, wobei eine Doppelbindung in den Piperidazinring eintrat. 4-Äthoxy-1,2-dicarbäthoxytetrahydropyridazin III und 4-Isopropoxy-1,2-dicarbäthoxytetrahydropyridazin IV bildeten farblose Öle.

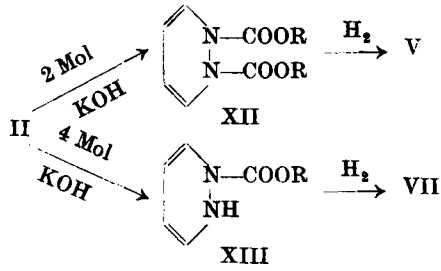


III ließ sich katalytisch zum 4-Äthoxy-1,2-dicarbäthoxypiperidazin reduzieren. Erwärmte man dagegen II mit 2 Mol äthanolischer KOH, so spalteten sich 2 Mol HBr ab unter Bildung von 1,2-Dicarbäthoxydihydropyridazin XII, das sich katalytisch zu 1,2-Dicarbäthoxypiperidazin V reduzieren ließ. Danach ist also bei Verwendung von Natriumalkoholat Olefin- und Ätherbildung gleich begünstigt, bei äthanolischer KOH entsteht nur das Olefin.

Wurden 4 Mol äthanolischer KOH verwandt, so erfolgte neben HBr-Abspaltung Verseifung und Decarboxylierung einer Estergruppe unter Bildung von 1-Carbäthoxydihydropyridazin XIII.

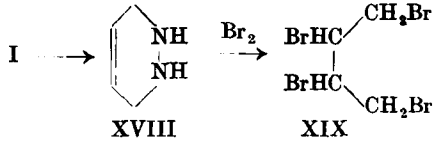
---

[1]) *M. Rink* und *K. Grabowski*, Naturwiss. *43*, 326 (1956).
[2]) *K. Alder* und *H. Niklas*, Liebigs Ann. Chem. *585*, 86 (1954).



XIII ließ sich katalytisch in 1-Carbäthoxypiperidazin VII überführen.

Tetrahydropyridazin XVIII ließ sich aus I durch Verseifung und nachfolgende Decarboxylierung gewinnen. Beim Versuch an die Doppelbindung von XVIII Brom anzulagern entstand aber nicht das erwartete 4,5-Dibrompiperidazin, sondern unter Ringöffnung und Austritt von Stickstoff 1,2,3,4-Tetrabrombutan XIX.



Zur Synthese von VI wurde I katalytisch zu 1,2-Dicarbäthoxypiperidazin V reduziert und dieses mit äthanolischer Kalilauge verseift und decarboxyliert. Dabei konnten wir VI in 67%iger Ausbeute erhalten. *Alder* und *Niklas*[2]) hatten die Verseifung ihres 1,2-Dicarbmethoxypiperidazins (sie waren von Azocarbonsäuremethylester ausgegangen) mit methanolischer Kalilauge vorgenommen und dabei große Schwierigkeiten, VI aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen. Das Abdestillieren der Lösungsmittel mußte mit Kolonnen erfolgen. Eine Ausbeute gaben die genannten Autoren nicht an.

VI konnte als Diacetyl-, Dibenzoyl-, Bisphenylharnstoffderivat, Monoperchlorat und N-Methyl-jodmethylat charakterisiert werden. Als Nebenprodukt wurde 1-Carbäthoxypiperidazin VII gefaßt. Nur eine Carbäthoxygruppe war verseift und decarboxyliert worden.

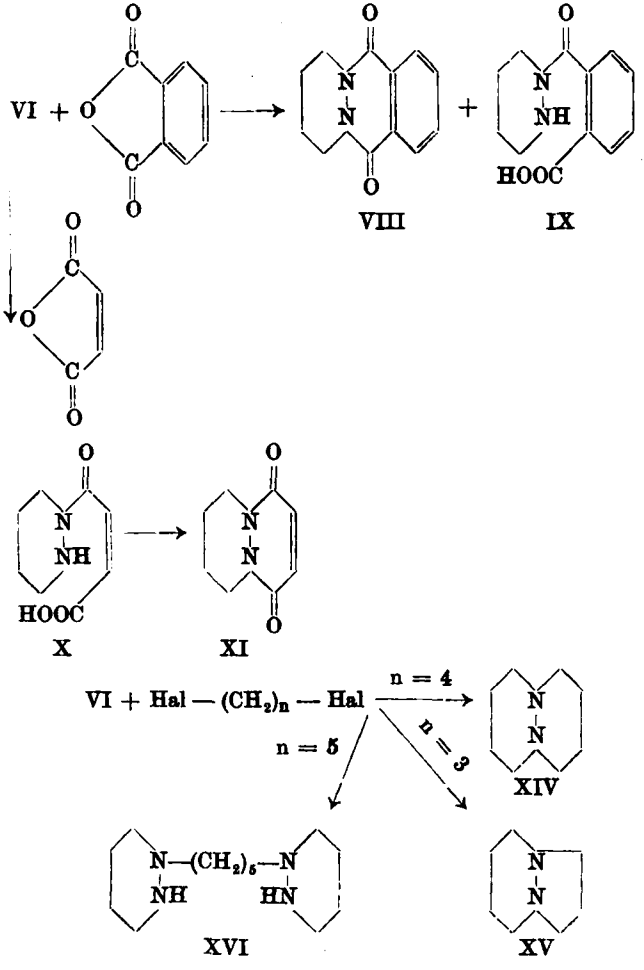
Beim Erhitzen von VI mit Phthalsäureanhydrid entstand in 56%iger Ausbeute 1,4-Dioxo-2,3-cyclotetramethylentetrahydrophthalazin VIII. Aus der Mutterlauge kristallisierte nach längerem Stehen in 15%iger Ausbeute das ringoffene 1-(o-Carboxybenzoyl)-piperidazin IX, das beim Erhitzen in VIII überging.

Bei der Umsetzung von VI mit Maleinsäureanhydrid war es nur notwendig, die beiden Komponenten unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen zu lassen. Es entstand die kristalline schwach gelbgefärbte 4(1′-Piperidazyl)-4-oxo-Δ^2-buttersäure X in quantitativer Ausbeute. Sie konnte aber nicht durch Erhitzen in die ringgeschlossene Verbindung, das 1,4-Dioxo-2,3-dehydro-10-azachinolizidin (Piperidazo- (1,2-a)2,3-dehydropiperidazin-1,4-dion) XI übergeführt werden. Erst bei Einwirkung von Polyphosphorsäure war dies möglich. Vermutlich ist die Car-

boxylgruppe von X transständig angeordnet und kann daher mit der NH-Gruppe nicht zum Ringschluß gelangen. Erst wenn durch Polyphosporsäure eine Umwandlung in die cis-Form erfolgt ist, kann X cyclisieren.

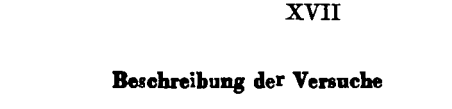
Zur Synthese des 10-Azachinolizidins XIV (Piperidazo-(1,2-a)piperidazin) wurde VI in alkalischem Medium mit 1,4-Dichlorbutan versetzt. XIV konnte in 23%iger Ausbeute gewonnen werden. Eine Änderung der Reaktionsbedingungen ergab keine weitere Steigerung der Ausbeute. XIV konnte als Gold-Platinsalz, Diperchlorat und Monojodmethylat charakterisiert werden. Die Bildung eines Monojodmethylates ist nach den Atommodellen nach *Stuart* und *Brigleb* verständlich. Infolge der Nachbarschaft der beiden N-Atome ist durch sterische Hinderung nur der Eintritt einer CH_3-Gruppe möglich.

Mit 1,3-Dibrompropan entstand aus VI 9-Azaindolizidin (Pyrazolido-(1,2-a) piperidazin) XV, das ebenfalls nur ein Monojodmethylat bildete.



Nicht dagegen gelang es aus VI und 1,5-Dibrompentan das 1,5-Diaza-[0,4,5]-hendecan zu fassen. Trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen wurde immer 1,5-Bis-(1-piperidazyl)-pentan XVI erhalten.

Aus der Literatur[3]) ist bekannt, daß Säurehydrazide, bei denen zwei —CO—NH—NH_2-Gruppen orthoständig an zwei Kohlenstoffatomen stehen, beim Erhitzen unter Abspaltung von Hydrazin in ringgeschlossene o-Diazinderivate übergehen. Bei längerem Erhitzen von I mit Hydrazinhydrat entstanden wohl Kristalle, die aber als Hydrazindicarbonsäuredihydrazid XVII analysiert werden konnten. Danach waren bei der Umsetzung die H_2C—N-Bindungen von VI gelöst worden. Der gesamte Stickstoff wurde als Hydrazin herausgespalten.



Beschreibung der Versuche

1,2-Dicarbäthoxy-tetrahydropyridazin I

Darstellung nach *K. Alder* und *H. Niklas*[2]) aus Azocarbonsäurediäthylester und Butadien. Wasserhelles dickflüssiges Öl, $Sdp._{0,02-0,03}$ = 95—97°. (Lit.[4]) $Sdp._{0,5}$ = 115°.) Ausbeute fast quantitativ.

1,2-Dicarbäthoxy-4,5-dibrompiperidazin II

Darstellung analog[2]).

Kristalle Schmp. 61—62°, Ausbeute fast quantitativ aus 50%igem Äthanol.

$C_{10}H_{16}N_2O_4Br_2$ (388,07)	Ber.:	C 30,98	H 4,16	N 7,22	Br 41,19
	Gef.:	„ 31,28	„ 4,29	„ 7,13	„ 40,73

4-Äthoxy-1,2-dicarbäthoxy-tetrahydropyridazin III

4 g II, in 50 ml abs. Äthanol gelöst, werden zu einer Lösung von 1 g metallischem Natrium in 30 ml abs. Äthanol hinzugefügt. Die Lösung wird 7 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht, vorsichtig mit 200 ml Wasser versetzt und anschließend viermal mit 50 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. III geht als farbloses dickflüssiges Öl über.

$Sdp._{0,01-0,02}$ = 92°, Ausbeute 2,5 g = 89% d. Th.

$C_{12}H_{20}N_2O_5$ (272,3)	Ber.:	C 52,91	H 7,40	O 29,38	N 10,29
	Gef.:	„ 52,20	„ 7,36	„ 29,00	„ 10,14

Katalytische Reduktion von III zu 4-Äthoxy-1,2-dicarbäthoxypiperidazin

11 g III werden mit 0,2 g PtO_2 und 50 ml Äthanol mit Wasserstoff geschüttelt. Angelagerte Menge H_2 nach 10 Stunden 0,91 Liter. (Berechnet 0,91 Liter.) Nach dem Aufarbeiten wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Dickflüssiges Öl.

$Sdp._{0,01-0,02}$ = 115—116°, Ausbeute fast quantitativ.

---

[3]) *Reuben, G. Jones*, J. Amer. chem. Soc. *78*, 159 (1956).

[4]) *P. Baranger, J. Levisalles* und *M. Vuidart*, C. R. Séances hebd. Séances Acad. Sci. *236*, 1365 (1953).

4-Isopropoxy-1,2-dicarbäthoxytetrahydropyridazin IV

4 g II, in 20 ml abs. Isopropanol gelöst, werden zu 1 g metallischem Natrium, in 20 ml abs. Isopropanol gelöst, langsam hinzugefügt und analog III aufgearbeitet.

$Sdp._{0,01-0,02}$ = 92°. Ausbeute 2,4 g = 81,3% d. Th.

$C_{13}H_{22}N_2O_5$ (286,3) Ber.: N 9,78 Gef.: N 10,04

Katalytische Reduktion von I zu 1,2-Dicarbäthoxypiperidazin V

120 g I werden mit 0,8 g PtO_2 und 20 ml Methanol versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Angelagerte Menge H_2 nach 48 Stunden 11,8 l. (Ber.: 11,8 l.) Nach dem Aufarbeiten geht V als dickflüssiges farbloses Öl über.

$Sdp._{0,01}$ = 97—99°. Ausbeute fast quantitativ.

Piperidazin VI

120 g V und 124 g Kaliumhydroxyd (etwas mehr als 4 Mol) in 750 ml Äthanol werden in einem 2-l-Dreihalskolben 5 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Äthanol bis auf 200 ml abdestilliert und mit 200 ml Äther versetzt. Nach dem Trocknen wird das Äthanol-Äther-Gemisch abdestilliert und der Rückstand destilliert.

Farblose Flüssigkeit $Sdp._{15}$ = 57—58°, Ausbeute 30 g = 67%. (Lit. $Sdp._{12}$ = 54°.)

IR Spektrum

Bei 3,41 μ (λ = 2933 cm^{-1}) und 6,91 μ (λ = 1447 cm^{-1}) —CH_2-Gruppe.

Bei 3,48 μ (λ = 2874) —N—N-Gruppierung.

Monoperchlorat

Etwa 0,5 g VI werden mit 70%iger Perchlorsäure und 1 ml Methanol bis zum p_H = 8 versetzt. Nach 3—4 Wochen bilden sich farblose verfilzte Nädelchen.

Schmp. 185° (aus Methanol).

$C_4H_{11}N_2ClO_4$ (186,6)	Ber.: C 25,74	H 5,94	N 15,01	Cl 19,00
	Gef.: „ 25,50	„ 5,77	„ 14,91	„ 19,50

Benzoylderivat von VI

1 g VI werden mit 3,5 g Benzoylchlorid gut geschüttelt, mit Wasser bis unter 25° gekühlt, und dann mit 10%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht und nochmals gut geschüttelt, bis kein Geruch nach Benzoylchlorid mehr zu erkennen ist. Mit kaltem Wasser wird bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

Farblose Nadeln, Schmp. 131° (aus Äthanol).

Ausbeute 2,4 g = 72,16%.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$ (294,3) Ber.: N 9,52 Gef.: N 9,62

IR Spektrum

Bei 5,97 μ (λ = 1615 cm^{-1}) N—CO-Gruppierung;

von 6,25 μ (λ = 1600 cm^{-1}) bis 6,92 μ (λ = 1445) Phenylgruppe;

bei 3,46 μ (λ = 2890 cm^{-1}) und 6,92 μ (λ = 1445) CH_2-Gruppe;

bei 13,86 μ (λ = 721 cm^{-1}) bis 14,28 μ (λ = 708) monosubstituiertes Phenyl.

Diacetylderivat von VI

12,5 ml Essigsäureanhydrid werden mit 1 g VI unter Rückfluß 30 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen läßt man an der Luft stehen bis alles überschüssige Essigsäureanhydrid evaporiert ist. Das Diacetylderivat erstarrt nach dem zweimaligen Destillieren.

Schmp. 56—58°, Ausbeute 1,55 g = 78,5%.

N-Methyl-jodmethylat von VI

0,5 g VI werden in 50 ml Aceton gelöst und mit überschüssigem Methyljodid versetzt. Nach zwei Wochen langem Stehen bei —5° kristallisiert das N-Methyl-jodmethylat aus.

Schmp. 204—205° (aus Aceton).

$C_8H_{15}N_2J$ (242,1) Ber.: C 29,77 H 6,24 Gef.: C 29,91 H 6,12

Bis-Phenylharnstoff

1 g VI wird mit 2 g Phenylisocyanat versetzt. Nach 30 Minuten langem Stehen kristallisiert der Bis-Phenylharnstoff aus.

Schmp. 291° (mit Aceton gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert) (Lit. 281°)[2]).

$C_{18}H_{20}O_2N_4$ (324,37) Ber.: C 66,67 H 6,22 Gef.: C 66,34 H 6,15

1-Carbäthoxypiperidazin VII

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von VI entsteht VII als farblose Flüssigkeit $Sdp._{0,05}$ = 50—53°.

Ausbeute 22 g = 26,68%.

Hydrochlorid

0,5 g VII werden in 10 ml absol. Äther gelöst und trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet.

Farblose hygroskopische Nadeln.

Schmp. 143—144°.

$C_7H_{15}O_2N_2Cl$ (194,7)	Ber.:	C 43,18	H 7,77	O 16,44	N 14,39	Cl 18,21
	Gef.:	„ 43,13	„ 7,75	„ 15,56	„ 14,40	„ 19,08

1,4-Dioxo-2,3-cyclotetramethylentetrahydrophthalazin VIII und 1-(o-Carboxybenzoyl)-piperidazin IX

1 g VI wird in 7 ml absol. Äthanol gelöst, mit 2 g Phthalsäureanhydrid versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbad gekocht. Beim Abkühlen kristallisiert VIII in feinen Nadeln aus. VIII ist schwer löslich in Wasser in der Kälte, leicht in der Wärme; schwer löslich in verd. Natronlauge und verd. HCl.

Schmp. 160° (aus Wasser).

Ausbeute 1,4 g = 55,75%.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216,2)	Ber.:	C 66,65	H 5,59	N 12,96
	Gef.:	„ 66,81	„ 5,71	„ 12,84

Aus der Mutterlauge kristallisiert nach 5 Tagen beim Stehen an der Luft IX in groben Kristallen. Beim Erhitzen lagert es sich unter Wasseraustritt in VIII um. IX löst sich in Wasser mit saurer Reaktion, in verd. HCl und Natronlauge.

Ausbeute 0,4 g = 14,7%.

$C_{12}H_{14}N_2O_3$ (234,2)	Ber.:	C 61,52	H 6,02	N 11,96
	Gef.:	„ 61,22	„ 6,33	„ 11,27

4-(1'-Piperidazyl)-4-oxo-Δ^2-buttersäure X

8,6 g VI werden, in 5 ml absol. Äthanol gelöst, mit 9,8 g Maleinsäureanhydrid in kleinen Portionen versetzt. Die Mischung erhitzt sich dabei auf 50° und fäbt sich langsam gelb. Nadeln.

Schmp. 151—152°. (aus Wasser).

$C_8H_{12}N_2O_3$ (184,19) Ber.: O 26,09 Gef.: O 26,59

1,4-Dioxo-2,3-dehydro-10-azachinolizidin XI

5 g X werden mit 50 g Polyphosphorsäure drei Stunden bei 80° gerührt. Die Mischung färbt sich dabei zuerst schwach gelb und dann schwach rot. Das Reaktionsprodukt wird mit 500 g Eis versetzt und mit Natronlauge vorsichtig alkalisch gemacht. Der Rückstand wird abfiltriert und das Filtrat dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Entfernen der Lösungsmittel hinterbleiben gelbe Kristalle.

Schmp. 116—117° (aus wasserfreiem Benzol).

Ausbeute 2,4 g = 53,2% d. Th.

$C_8H_{10}N_2O_2$ (166,2) Ber.: C 57,82 H 6,06 Gef.: C 57,51 H 6,10

1,2-Dicarbäthoxydihydropyridazin XII

11,5 g Kaliumhydroxyd werden in 200 ml 95%igem Äthanol gelöst mit 40 g II drei Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Das Äthanol wird auf 50 ml eingeengt. Nach dem Abkühlen wird mit 200 ml Äther versetzt, das Äther-Äthanol-Gemisch getrocknet und die Lösungsmittel entfernt.

Bei $Sdp._{0,02-0,03}$ = 107—109° geht XII als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute 16,5 g = 70,74% d. Th.

Katalytische Reduktion von XII zu V

16,5 g XII werden mit 0,3 g PtO_2 und 50 ml 95%igem Äthanol mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 36 Stunden waren 3,3 l H_2 angelagert, berechnet 3,27 l. Nach dem Aufarbeiten ging V bei $Kp._{0,03-0,04}$ = 99—100° als dickflüssiges farbloses Öl über.

Ausbeute 10 g = 60,6%.

1-Carbäthoydihydropyridazin XIII

8,5 g Kaliumhydroxyd werden in 100 ml absol. Äthanol gelöst mit 13 g II drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Das Äthanol wird auf 20 ml eingeengt, der Rückstand mit 100 ml Äther versetzt und das Äthanol-Äther-Gemisch i. V. entfernt. Der Rückstand ging bei $Kp._{0,02}$ = 68—69° über. Das Destillat kristallisierte in hygroskopischen Nadeln, Schmp. 33—34°, die bei längerem Stehen gelb werden.

Ausbeute 1,5 g = 29,09% d. Th.

$C_7H_{10}N_2O_2$ (154,17) Ber.: C 54,53 H 6,53 N 18,18
Gef.: „ 54,33 „ 7,00 „ 17,71

Katalytische Reduktion von XIII zu VII

0,4312 g XIII werden mit 0,12 g Platinoxyd und 15 ml Äthanol mit Wasserstoff geschüttelt. Angelagert nach 6 Stunden 160 ml H_2, berechnet 140 ml. Nach dem Aufarbeiten VII $Sdp._{0,05}$ = 50—53°.

10-Azachinolizidin XIV

Zu 4,6 g VI in 5%iger wäßriger Natronlauge (1,5 Mol) werden 7 g 1,4-Dichlorbutan langsam zufließen gelassen. Die Mischung wird 24 Stunden bei 80—85° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit verd. HCl angesäuert und dreimal zur Entfernung von Nebenprodukten mit 75 ml Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht und viermal mit je 100 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei $Sdp._{14-15}$ = 76—77° destilliert. Farblose Flüssigkeit von stark basischem Geruch.

Ausbeute 1,75 g = 23,36%.

IR Spektrum

Bei 3,41 μ (λ = 2933 cm^{-1}) und 6,91 μ (λ = 1447 cm^{-1}) —CH_2-Gruppe;
bei 3,56 μ (λ = 2809 cm^{-1}) —N—N-Gruppierung

Diperchlorat

Etwa 1 g XIV werden mit überschüssiger 70%iger Perchlorsäure versetzt. Farblose Kristalle (mit Äther gewaschen).

Schmp. 229° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_8H_{18}N_2Cl_2O_8$ (341,15)

Ber.:	C 28,16	H 5,32	N 8,21	Cl 20,79
Gef.:	„ 27,94	„ 5,71	„ 7,82	„ 20,98

Monojodmethylat

0,5 g XIV werden mit einem Überschuß von Methyljodid und 2 ml Aceton p. a. versetzt. Farblose Nadeln.

Schmp. 251° (aus Aceton).

IR Spektrum

Bei 3,41 μ (λ = 2933 cm^{-1}) und 6,94 μ (λ = 1441 cm^{-1}) —CH_2-Gruppe;
bei 3,53 μ (λ = 2833 cm^{-1}) N—CH_3-Gruppierung.

9-Azaindolizidin XV

Zu 8,6 g VI werden in einem 500-ml-Dreihalskolben in 200 ml 5%iger Natronlauge gelöst, 20,2 g 1,3-Dibrompropan langsam zufließen gelassen. Die Mischung wird dann $6^1/_2$ Stunden gekocht, nach dem Stehenlassen über Nacht wird sie mit verd. HCl angesäuert und dreimal mit je 75 ml Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht und viermal mit je 50 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert. Bei $Sdp._{13}$ = 66° geht XV als farblose, stark basisch reagierende Flüssigkeit über, die beim Stehen dunkelgelb wird.

Ausbeute 4 g = 32%.

IR Spektrum

Bei 3,40 μ (λ = 2941 cm^{-1}) und 6,97 μ (λ = 1435 cm^{-1}) —CH_2-Gruppierung;
bei 3,54 μ (λ = 2825 cm^{-1}) —N—N-Gruppierung.

Monojodmethylat

Etwa 0,5 g XV werden mit Methyljodid im Überschuß und 2 ml Aceton versetzt. Sofort scheiden sich farblose Nadeln ab.

Schmp. 262—263° (aus Aceton).

$C_8H_{17}N_2J$ (268,15)	Ber.: C 35,83	H 6,39	N 10,45	J 47,33
	Gef.: „ 35,22	„ 6,30	„ 10,70	„ 48,33

IR Spektrum

Bei 3,45 μ (λ = 2899 cm^{-1}) und 6,93 μ (λ = 1443 cm^{-1}) —CH_2-Gruppe; bei 3,55 μ (λ = 2817 cm^{-1}) N—CH_3-Gruppierung.

1,5-Bis(1'-piperidazyl)-pentan XVI

Zu 4,3 VI, die in 250 ml 2%iger Natronlauge gelöst wurden, werden 12 g 1,5-Dibrompentan langsam zufließen lassen. Die Mischung wird 8 Stunden bei 80° gerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird mit verd. HCl angesäuert und mit 75 ml Äther dreimal ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht und sechsmal mit 100 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert. Bei $Sdp._{13}$ = 125° geht XVI als schwach gelbes, stark basisch riechendes Öl über.

Ausbeute 1 g = 16,5% d. Th.

Dihydrochlorid

0,5 g XVI werden, in 10 ml absol. Äther gelöst, mit trockenem HCl-Gas bis zur Sättigung versetzt. Farblose, sehr hygroskopische Kristalle.

Schmp. 145—150° u. Zers.

$C_{13}H_{30}N_4Cl_2$ (313,32)	Ber.: C 49,84	H 8,37	Cl 22,63
	Gef.: „ 50,16	„ 8,84	„ 22,00

Hydrazindicarbonsäuredihydrazid XVII

10 g I werden in 10 ml Äthanol mit 100 g Hydrazinhydrat versetzt und 5 Stunden gekocht. Nach einem Monat langem Stehen werden die gebildeten Kristalle abfiltriert.

Schmp. 265—267° u. Zers. (Äthanol).

$C_2H_8N_6O_2$ (148,2)	Ber.: C 16,21	H 5,44	N 56,76	O 21,59
	Gef.: „ 16,24	„ 5,43	„ 57,13	„ 21,70

4,5-Tetrahydropyridazin XVIII

22,5 g I werden in 125 ml Äthanol mit 25 g Kaliumhydroxyd 3 Stunden gekocht. Nach dem Aufarbeiten geht XVIII als farblose Flüssigkeit bei $Sdp._{22}$ = 72—75° (Lit. $Sdp._{20}$ = 68,5°)[4]) über.

Ausbeute 70%.

Versuch zur Darstellung von 4,5-Dibrompiperidazin

2 g XVIII in 40 ml Chloroform wurden auf 5° gekühlt und dann 4 g Brom in 80 ml Chloroform langsam hinzugefügt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels Nadeln.

Schmp. 116,5° (Lit 116—117°).

1,2,3,4-Tetrabrombutan.

$C_4H_6Br_4$ (363,8)	Ber.: C 12,88	H 1,62	Br 85,51
	Gef.: „ 13,60	„ 1,60	„ 85,15

Anschrift: Doz. Dr. Melanie Rink, Pharmaz. Institut der Universität Bonn, Kreuzbergweg 26.