

HANS WEIDINGER und JOACHIM KRANZ

Synthesen mit Imidsäureestern, I

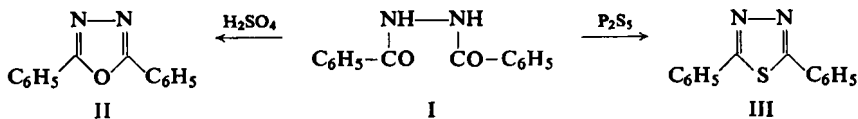
Synthese von 1.3.4-Oxdiazolen und 1.2.4-Oxdiazolen

Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 22. September 1962)

Die Umsetzung von Imidsäureester-Salzen mit Carbonsäurehydraziden bzw. Amidoximen führt in einem Reaktionsschritt zu 1.3.4- bzw. 1.2.4-Oxdiazolen. In 48 Beispielen wird der Anwendungsbereich der neuen Synthese erläutert. Es wird auf den Reaktionsverlauf eingegangen.

Von den bekannten Darstellungsweisen für 1.3.4-Oxdiazole haben die Umsetzungen von Carbonylverbindungen¹⁾, Carbonsäuren²⁾ oder Carbonsäurederivaten³⁾ mit Säurehydraziden die breiteste Anwendung gefunden. Bei den Reaktionen mit Carbonsäurechloriden entstehen zunächst offenkettige Zwischenverbindungen. Das Ringschlußmittel entscheidet schließlich über die Richtung der Reaktion³⁾. So liefert z. B. das aus Benzoylchlorid und Benzhydrazid hergestellte Dibenzoylhydrazin (I) bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (II) und bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol (III).



Diese energisch wirkenden Ringschlußmittel führen bei Ausgangsstoffen mit empfindlichen Substituenten oft zu unerwünschten Nebenreaktionen. Herstellungsverfahren, die unter milden Reaktionsbedingungen direkt zu dem gewünschten Ringsystem führen, sind deshalb von praktischem Interesse. Neuerdings wurden Synthesewege eröffnet, die, ausgehend von Carbonsäurederivaten, 1.3.4-Oxdiazole in einem einzigen Reaktionsschritt zugänglich machen. So erhielten R. HUISGEN und Mitarbb. durch Einwirkung von Säurechloriden auf Tetrazole in glatter Reaktion 1.3.4-Oxdiazole⁴⁾, und C. AINSWORTH stellte 1.3.4-Oxdiazole aus Carbonsäurehydraziden und Orthoestern her⁵⁾.

1) R. STOLLÉ, J. prakt. Chem. [2] 70, 416 [1904]; FARBENFABRIKEN BAYER AG (H. W. SCHWECHTEN und R. NEEF), Dtsch. Bundes-Pat. 1024971; C. A. 54, 9960 [1960].

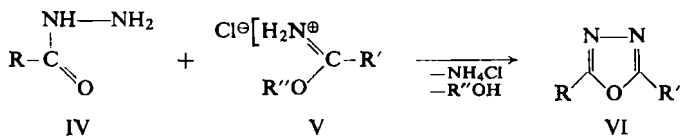
2) CIBA AG (A.-E. SIEGRIST, E. MÖRGELI und K. HÖLZLE), Schweiz. Pat. 320192; C. 1960, 6665.

3) R. STOLLÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 797 [1899]; J. prakt. Chem. [2] 68, 130 [1903]; 69, 145, 366, 486, 497, 503, 506 [1904]; C. AINSWORTH, J. Amer. chem. Soc. 80, 5201 [1908].

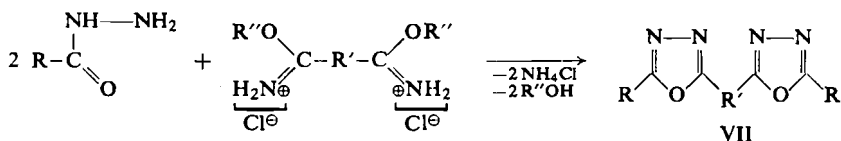
4) R. HUISGEN, J. SAUER und H. J. STURM, Angew. Chem. 70, 272 [1958].

5) J. Amer. chem. Soc. 77, 1148 [1955].

Wir haben zur Darstellung der Verbindungen dieser Stoffklasse Imidsäureesterhydrochloride (V) mit Carbonsäurehydraziden (IV) umgesetzt⁶⁾. Die Reaktion ist meist nach kurzem Erwärmen beendet. Unter Abspaltung von Alkohol und Ammoniumchlorid erhalten wir die 1.3.4-Oxdiazole (VI) in hohen Ausbeuten und in großer Reinheit.

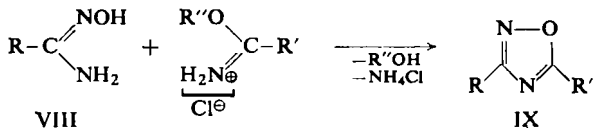


Enthält einer der Partner die in Reaktion tretende Gruppe zweimal, so entstehen Bisoxdiazole (VII).



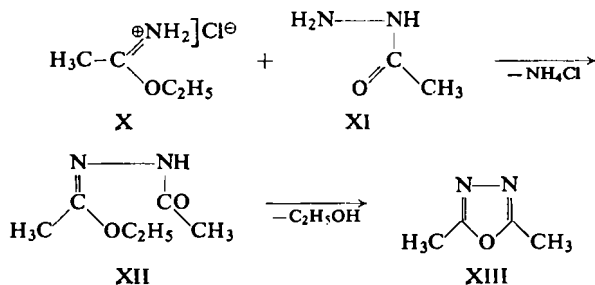
Läßt man auf Dicarbonsäurehydrazide die Salze bifunktioneller Imidsäureester einwirken, so bilden sich makromolekulare 1.3.4-Oxdiazole.

Die den Carbonsäurehydraziden isomeren Amidoxime (VIII) reagieren mit Imidsäureesterhydrochloriden zu den entsprechend substituierten 1.2.4-Oxdiazolen (IX).



1.2.4-Oxdiazole wurden bisher meist durch Acylierung der Amidoxime mit Carbonsäurechloriden und anschließende Cyclisierung der Primärprodukte erhalten.

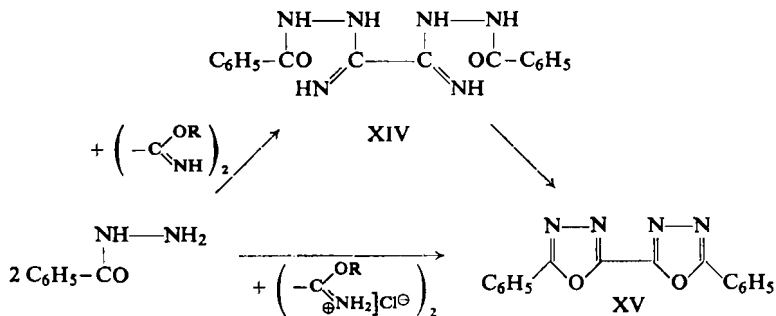
Wie ausgeführt, gelangen wir bei der Umsetzung von Imidsäureester-Salzen mit Säurehydraziden bzw. Amidoximen in der Regel in einer einzigen Stufe zu den entsprechenden Oxdiazolen. Durch geeignete Wahl der Reaktionspartner und des Lösungsmittels war es uns jedoch in einigen Fällen möglich, Zwischenstufen zu fassen



⁶⁾ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (H. WEIDINGER und J. KRANZ), Dtsch. Bundes-Pat. 1067439; C. A. 56, 3485 [1962].

und so einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen. Beispielsweise entsteht aus Acetimidensäure-äthylester-hydrochlorid (X) und Acetylhydrazid (XI) zunächst unter Abspaltung von Ammoniumchlorid das *N*-Acetyl-hydrazon des Essigsäure-äthylesters (XII). Dieses kann durch Erhitzen in 2,5-Dimethyl-1.3.4-oxdiazol (XIII) übergeführt werden, wobei Äthanol abgespalten wird.

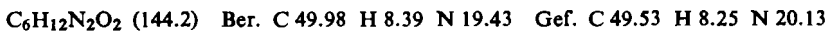
Geht man von freien Imidsäureestern aus, so erfolgt die Verknüpfung mit dem Hydrazid bevorzugt unter Abspaltung von Alkohol. Das aus Benzhydrazid und Oxaldiimidensäure-diäthylester gewonnene Acylamidrazon (XIV) läßt sich in einem zweiten Schritt zum Bis-oxdiazol (XV) cyclisieren, das man durch Verwendung von Oxaldiimidensäureester-Salz in einer einzigen Stufe erhält.



Die Tatsache, daß freie Imidsäureester mit nucleophilen Partnern im Primärschritt bevorzugt unter Abspaltung von Alkohol reagieren, hat einige weitere Synthesemöglichkeiten eröffnet. Wir werden über diese Arbeiten in einer späteren Mitteilung berichten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Essigsäure-äthylester-[N-acetyl-hydrazon] (XII): 41 g (0.55 Mol) *Acetylhydrazid* und 75 g (0.57 Mol) *Acetimidensäure-äthylester-hydrochlorid* (X) werden in 400 ccm Äthanol unter Rückflußkühlung erhitzt. Aus der Reaktionslösung fällt Ammoniumchlorid aus, das nach dem Abkühlen abfiltriert wird. Nach Einengen der äthanol. Lösung kristallisiert *XII* aus. Ausb. 65 g (82% d. Th.). Farbl. Nadeln (Benzol), Schmp. 105–107°.



2.5-Dimethyl-1.3.4-oxdiazol (XIII): 14.4 g (0.1 Mol) *XII* werden bei Normaldruck destilliert, wobei sich unter Abspaltung von Äthanol *XIII* bildet. Ausb. 8.7 g (88% d. Th.). Farbl. Öl, Sdp.₇₄₅ 172–176° (Lit.⁷⁾; Sdp. 178–179°. HgCl₂-Addukt, Schmp. 161–163° (Lit.⁷⁾; 161°).

2-Phenyl-5-cyclohexyl-1.3.4-oxdiazol

a) Ein Gemisch aus 14.2 g (0.1 Mol) *Hexahydrobenzhydrazid* und 20 g (0.11 Mol) *Benzimidensäure-äthylester-hydrochlorid* wird in 120 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon 1 Stde. bei 160° gerührt. Durch Zusatz von Wasser fällt man das *Oxdiazol* aus. Ausb. 14 g (61% d. Th.). Farbl. Kristalle, Schmp. 96–99°.

⁷⁾ R. STOLLÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 797 [1899]; J. prakt. Chem. [2] **69**, 152 [1904].

b) 7 g (0.5 Mol) *Benzhydrazid*, 12 g (0.6 Mol) *Hexahydrobenzimidazole-äthylester-hydrochlorid* und 70 ccm Pyridin werden 2 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man 9.5 g (81% d. Th.) des *Oxdiazols*. Farblose Kristalle, Schmp. 98–100°.

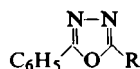
$C_{14}H_{16}N_2O$ (228.3) Ber. C 73.65 H 7.06 N 12.27 Gef. a) C 73.58 H 7.70 N 12.81
b) C 74.26 H 6.99 N 12.15

5-Methyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol: Man erhitzt 13.6 g (0.1 Mol) *Benzhydrazid* und 14 g (0.11 Mol) *Acetimidazole-äthylester-hydrochlorid* in 100 ccm Pyridin 1 Stde. unter Rückflußkühlung, saugt das gebildete Ammoniumchlorid ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl erstarrt alsbald zu farblosen Kristallen. Ausb. 15 g (94% d. Th.), Schmp. 61–64° (Lit.: 65–66°⁸⁾, 67°⁹⁾).

$C_9H_8N_2O$ (160.2) Ber. C 67.48 H 5.03 N 17.49 Gef. C 67.20 H 5.30 N 17.49

Analog wurden die in Tab. 1 aufgeführten 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazole in den dort genannten Lösungsmitteln hergestellt.

Tab. 1. 5-Substituierte 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazole



R	Lösungsmittel	Aussehen Schmp.	Ausb. % d. Th.	Analyse
ClCH ₂	Äthanol	farbl. Kristalle 120–122°	65	$C_9H_7ClN_2O$ (194.6) Ber. C 55.54 H 3.63 Cl 18.22 N 14.40 Gef. C 55.40 H 3.57 Cl 18.0 N 14.25
C ₆ H ₅	<i>N</i> -Methylpyrrolidon	farbl. Kristalle 137–138° (Lit.: 135–136° ¹⁰⁾ 138° ¹¹⁾ 137–138° ⁸⁾)	81	$C_{14}H_{10}N_2O$ (222.2) Ber. C 75.65 H 4.54 N 12.61 Gef. C 75.69 H 4.63 N 12.76
(<i>m</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	<i>N</i> -Methylpyrrolidon	farbl. Kristalle 107–109°	89	$C_{15}H_{12}N_2O$ (236.3) Ber. C 75.25 H 5.12 N 11.86 Gef. C 75.80 H 5.11 N 11.75
C ₆ H ₅ ·CH:CH	Pyridin	farbl. Kristalle 128–130° [*]	54	$C_{16}H_{12}N_2O$ (248.3) Ber. C 77.40 H 4.87 N 11.28 Gef. C 76.95 H 4.98 N 11.56

*5-[*m*-Nitro-phenyl]-2-[γ -pyridyl]-1.3.4-oxdiazol*: Man rührt 13.7 g (0.1 Mol) *Isonicotinsäurehydrazid* und 25 g (0.12 Mol) *m*-Nitro-benzimidazole-methylester-hydrochlorid in 130 ccm *N*-Methylpyrrolidon 1 Stde. bei 160°. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches fällt man das *Oxdiazol* mit Wasser aus. Ausb. 23.5 g (88% d. Th.). Gelbliche Kristalle, Schmp. 193 bis 196°.

$C_{13}H_8N_4O_3$ (268.2) Ber. C 58.21 H 3.01 N 20.89 Gef. C 58.19 H 3.24 N 21.31

Analog wurden die in Tab. 2 aufgeführten 5-substituierten 2-[γ -Pyridyl]-1.3.4-oxdiazole in den dort verzeichneten Lösungsmitteln erhalten.

5-Chlormethyl-2-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: Man erhitzt ein Gemisch aus 10 g (0.05 Mol) *3-Hydroxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-hydrazid* und 8 g (0.055 Mol) *Chloracet-*

⁸⁾ R. HUISGEN, J. SAUER, H. J. STURM und J. H. MARKGRAF, Chem. Ber. **93**, 2106 [1960].

⁹⁾ R. STOLLÉ, Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 282 [1912].

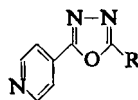
¹⁰⁾ E. GÜNTHER, Liebigs Ann. Chem. **252**, 61 [1889].

¹¹⁾ R. STOLLÉ, J. prakt. Chem. [2] **69**, 157 [1904].

imidsäure-methylester-hydrochlorid (oder 9 g (0.057 Mol) *Chloracetimidsäure-äthylester-hydrochlorid*) in 100 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückflußkühlung und fällt dann das *Oxdiazol* durch Zusatz von Wasser aus. Ausb. 12 g (92% d. Th.). Gelbliche Kristallblättchen, Schmp. 181–183°.

$C_{13}H_9ClN_2O_2$ (260.5) Ber. C 59.85 H 3.45 Cl 13.6 N 10.79
Gef. C 60.10 H 3.59 Cl 13.4 N 10.50

Tab. 2. 5-Substituierte 2-[γ -Pyridyl]-1.3.4-oxdiazole



R	Lösungsmittel (ccm)	Aussehen Schmp.	Ausb. % d. Th.	Analyse
Cyclohexyl	Pyridin (130)	farbl. Kristalle 124–126°	66	$C_{13}H_{15}N_3O$ (229.3) Ber. C 68.10 H 6.59 N 18.33 Gef. C 68.26 H 6.70 N 18.07
CH ₃	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon (130)	farbl. Kristalle 149–151° (Lit.: 150–151° ⁵⁾ 150.5–151° ¹²⁾	72	$C_8H_7N_3O$ (161.2) Ber. C 59.62 H 4.38 N 26.07 Gef. C 59.84 H 4.40 N 26.21
C ₆ H ₅	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon (130)	farbl. Kristalle 145–147°	63	$C_{13}H_9N_3O$ (223.2) Ber. C 69.94 H 4.06 N 18.83 Gef. C 69.52 H 4.15 N 18.49
(<i>m</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon (130)	farbl. Kristalle 127–129°	67	$C_{14}H_{11}N_3O$ (237.2) Ber. C 70.87 H 4.67 N 17.71 Gef. C 71.08 H 4.79 N 17.90
Anthrachinonyl-(2)	Dimethylformamid (200)	gelbe Kristalle 275°	74	$C_{21}H_{11}N_3O_3$ (353.3) Ber. C 71.38 H 3.14 N 11.89 Gef. C 70.90 H 3.20 N 12.20

5-Methyl-2-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: Man geht von 7 g (0.055 Mol) *Acetimid-säure-methylester-hydrochlorid* aus und arbeitet wie im vorstehenden Beispiel beschrieben. Ausb. 7 g (62% d. Th.). Gelbliche Kristallblättchen, Schmp. 145–147°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.2) Ber. C 69.01 H 4.46 N 12.38 Gef. C 69.00 H 4.78 N 11.86

5-Phenyl-2-[anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol

a) 13 g (0.05 Mol) *Anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid* und 11 g (0.06 Mol) *Benzimid-säure-äthylester-hydrochlorid* werden in 100 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon 1 Stde. bei 160° gerührt. Nach dem Abkühlen wird der voluminöse Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 12 g (70% d. Th.). Gelbe Nadeln, Schmp. 277–279° (Lit.¹³⁾: 277–279°).

b) 2 g (0.015 Mol) *Benzhydrazid* und 5 g (0.015 Mol) *Anthrachinon-imidsäure-(2)-butylester-hydrochlorid* werden in 80 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Das ausfallende *Oxdiazol* wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (71% d. Th.). Gelbe Kristalle, Schmp. 284–286°.

$C_{22}H_{12}N_2O_3$ (352.3) Ber. C 74.99 H 3.43 N 7.95 Gef. a) C 73.84 H 3.55 N 8.08

b) C 74.40 H 3.70 N 8.50

2.5-Di-[anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: Man setzt 13 g (0.05 Mol) *Anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid* mit 18 g (0.05 Mol) *Anthrachinon-imidsäure-(2)-butylester-hydrochlorid* wie in Absatz a) des vorstehenden Beispiels um, verwendet jedoch an Stelle von *N*-Methyl-

¹²⁾ F. H. MACMILLAN, F. LEONARD, R. I. MELTZER und J. A. KING, J. Amer. pharmac. Assoc. 42, 457 [1953]; C. A. 48, 11414 [1954].

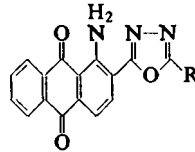
¹³⁾ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (H. WEIDINGER und J. KRANZ), Belg. Pat. 582582.

pyrrolidon die gleiche Menge Dimethylformamid. Ausb. 17.5 g (74% d. Th.). Gelbliche Kristalle, Schmp. 367° (Lit.¹⁴): > 370°).

$C_{30}H_{14}N_2O_5$ (482.4) Ber. C 74.68 H 2.93 N 5.80 Gef. C 74.10 H 3.50 N 6.10

5-*m*-Tolyl-2-[1-amino-anthracinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: Ein Gemisch von 14 g (0.05 Mol) 1-Amino-anthracinon-carbonsäure-(2)-hydrazid, 12 g (0.06 Mol) *m*-Tolimidsäure-äthylesterhydrochlorid und 140 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon wird 1 Stde. bei 160° gerührt. Durch Ver-

Tab. 3. 5-Substituierte
2-[1-Amino-anthracinonyl-(2)]-
1.3.4-oxdiazole



R	Lösungs- mittel (ccm)	Aussehen Schmp.	Ausb. % d. Th.	Analyse
H	<i>N</i> -Methyl- pyrro- lidon (140)	rote Nadeln 294—295° (Lit. ¹³): 294—295°)	74	$C_{16}H_9N_3O_3$ (291.3) Ber. C 65.97 H 3.11 N 14.43 Gef. C 65.77 H 3.38 N 14.18
CH ₃	<i>N</i> -Methyl- pyrro- lidon (140)	rote Nadeln 262—265° (Lit. ¹³): 261—264°)	89	$C_{17}H_{11}N_3O_3$ (305.3) Ber. C 66.88 H 3.63 N 13.77 Gef. C 66.40 H 3.73 N 13.36
ClCH ₂	<i>N</i> -Methyl- pyrro- lidon (140)	rote Nadeln 265—267° (Lit. ¹³): 265—267°)	68	$C_{17}H_{10}ClN_3O_3$ (339.5) Ber. C 60.20 H 2.95 Cl 10.45 N 12.39 Gef. C 60.62 H 3.10 Cl 10.0 N 11.94
C ₂ H ₅ O ₂ C·CH ₂	<i>N</i> -Methyl- pyrro- lidon (140)	rote Kristalle 208—211°	93	$C_{20}H_{15}N_3O_5$ (377.3) Ber. C 63.66 H 4.01 N 11.14 Gef. C 63.30 H 4.70 N 11.80
H ₃ COCH ₂ ·CH ₂	<i>N</i> -Methyl- pyrro- lidon (140)	rote Nadeln 234—236° (Lit. ¹³): 234—236°)	80	$C_{19}H_{15}N_3O_4$ (349.3) Ber. C 65.32 H 4.33 N 12.03 Gef. C 65.20 H 4.48 N 12.18
C ₆ H ₅	<i>N</i> -Methyl- pyrro- lidon (140)	rote Nadeln 309—312° (Lit.: 308—310° ¹³) 312° ¹⁵)	71	$C_{22}H_{13}N_3O_3$ (367.3) Ber. C 71.93 H 3.57 N 11.44 Gef. C 72.06 H 3.75 N 11.33
(<i>m</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄	Nitrobenzol (200)	bronze- farbene Nadeln 324—328°	70	$C_{22}H_{12}N_4O_5$ (412.3) Ber. C 64.08 H 2.93 N 13.59 Gef. C 64.19 H 3.31 N 13.50
Anthrachi- nonyl-(2)	Dimethyl- formamid (200)	ziegelrote Kristalle >360°	52	$C_{30}H_{14}N_3O_5$ (496.4) ^{15,16} Ber. C 72.58 H 2.84 N 8.47 Gef. C 71.80 H 3.00 N 8.90

¹⁴) E. KLINGSBERG, J. org. Chemistry 25, 572 [1960].

¹⁵) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (H. WEIDINGER und H. EILINGSFELD), Dtsch. Bundes-Pat. 1113053; C. A. 56, 7473 [1962].

¹⁶) E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY (F. B. STILMAR), Amer. Pat. 2464831; C. A. 43, 4484 [1949].

dünnen mit Methanol und Wasser scheidet man das *Oxidiazol* ab. Ausb. 15.8 g (83% d. Th.). Rote Kristalle, Schmp. 277–280°.

$C_{23}H_{15}N_3O_3$ (381.4) Ber. C 72.43 H 3.96 N 11.02 Gef. C 71.45 H 4.04 N 11.33

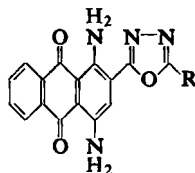
Analog wurden die in Tab. 3 verzeichneten 5-substituierten 2-[1-Amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxidazole in den dort genannten Lösungsmitteln synthetisiert.

5-[3-Chlor-phenyl]-2-[1.4-diamino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxidazol: Man rührt 29.6 g (0.1 Mol) *1.4-Diamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid* und 25 g (0.11 Mol) *3-Chlor-benzimidazole-äthylester-hydrochlorid* in 150 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon 1 Stde. bei 160°. Nach Zusatz von Methanol und Wasser fällt das *Oxidiazol* aus. Ausb. 36 g (87% d. Th.). Blaue Kristallblättchen, Schmp. 293–296°.

$C_{22}H_{13}ClN_4O_3$ (416.5) Ber. C 63.38 H 3.12 Cl 8.52 N 13.44
Gef. C 63.34 H 3.45 Cl 8.40 N 13.05

Analog erhielten wir die in Tab. 4 aufgeführten 5-substituierten 2-[1.4-Diamino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxidazole in den dort genannten Lösungsmitteln.

Tab. 4. 5-Substituierte
2-[1.4-Diamino-anthrachinonyl-(2)]-
1.3.4-oxidazole



R	Lösungs- mittel (ccm)	Aussehen Schmp.	Ausb. % d. Th.	Analyse
CH ₃	<i>N</i> -Methyl-pyrro- lidon (250)	blaue Kristalle 267–269°	74	$C_{17}H_{12}N_4O_3$ (320.3) ¹³⁾ Ber. C 63.74 H 3.78 N 17.49 Gef. C 63.58 H 3.74 N 17.46
H ₃ COCH ₂ ·CH ₂	<i>N</i> -Methyl-pyrro- lidon (250)	blaue Kristalle 210–213° (Lit. ¹³⁾ : 210–213°)	70	$C_{19}H_{16}N_4O_4$ (364.3) Ber. C 62.63 H 4.43 N 15.38 Gef. C 62.19 H 4.47 N 14.88
C ₆ H ₅	<i>N</i> -Methyl-pyrro- lidon (250)	blaue Kristalle 327–329° (Lit. ¹³⁾ : 325–327°)	67	$C_{22}H_{14}N_4O_3$ (382.4) Ber. C 69.10 H 3.69 N 14.65 Gef. C 68.71 H 3.79 N 14.19
(<i>m</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	<i>N</i> -Methyl-pyrro- lidon (250)	blaue Nadeln 298–300°	81	$C_{23}H_{16}N_4O_3$ (396.4) Ber. C 69.69 H 4.07 N 14.14 Gef. C 69.10 H 4.18 N 14.18
(<i>m</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄	Nitrobenzol (350)	blauviolette Nadeln 284–286°	72	$C_{22}H_{13}N_5O_5$ (427.4) Ber. C 61.82 H 3.07 N 16.39 Gef. C 61.87 H 2.98 N 17.02
Anthrachi- nonyl-(2)	Dimethyl- formamid (400)	blaue Kristalle >360°	55	$C_{30}H_{16}N_4O_5$ (512.5) Ber. C 70.31 H 3.15 N 10.93 Gef. C 69.80 H 3.50 N 11.40

5-Phenyl-2-[pyrazolanthronyl-(2)]-1.3.4-oxidazol: 20 g (0.07 Mol) *Pyrazolanthron-carbonsäure-(2)-hydrazid* werden mit 15 g (0.08 Mol) *Benzimidazole-äthylester-hydrochlorid* in

300 ccm Nitrobenzol 1 Stde. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Oxidiazol abgesaugt. Ausb. 17.3 g (66% d. Th.). Braune Kristalle, Schmp. 325–327° (Lit.¹³⁾: 322–324°.

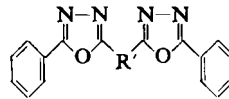
$C_{22}H_{12}N_4O_2$ (364.3) Ber. C 72.52 H 3.32 N 15.38 Gef. C 71.80 H 3.94 N 15.59

1.3-Bis-[5-phenyl-1.3.4-oxidiazolyl-(2)]-benzol (VII, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4$): 10 g (0.07 Mol) Benzhydrazid und 11.3 g (0.04 Mol) Isophthaldiimidssäure-diäthylester-dihydrochlorid werden in 100 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon 1 Stde. auf 160° erhitzt. Das Umsetzungsgemisch wird mit Wasser und Methanol versetzt, wobei die Oxidiazolverbindung ausfällt. Ausb. 9 g (67% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 237–239°.

$C_{22}H_{14}N_4O_2$ (366.4) Ber. C 72.12 H 3.85 N 15.29 Gef. C 72.18 H 4.07 N 14.98

Analog erfolgte die Synthese der in Tab. 5 verzeichneten Bis-[5-phenyl-1.3.4-oxidiazolyl-(2)]-Verbindungen in den dort genannten Lösungsmitteln.

Tab. 5. Bis-[5-phenyl-1.3.4-oxidiazolyl-(2)]-Verbindungen



R'	Lösungsmittel (ccm)	Aussehen Schmp.	Ausb. % d. Th.	Analyse
– $CH_2 \cdot CH_2$ –	Pyridin oder Äthanol (120)	farbl. Kristalle 200–202° (Lit. ⁸⁾ : 196–196.5°)	64	$C_{18}H_{14}N_4O_2$ (318.3) Ber. C 67.91 H 4.43 N 17.60 Gef. C 68.37 H 4.82 N 17.03
– <i>p</i> - C_6H_4 –	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	farbl. Kristalle 311–313° (Lit.: 308–309° ¹⁷⁾ 322° ⁴⁾)	44	$C_{22}H_{14}N_4O_2$ (366.4) Ber. N 15.29 O 8.73 Gef. N 15.57 O 8.70

1.2-Bis-{5-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxidiazolyl-(2)}-äthan (VII, $R = C_{14}H_7O_2NH_2$, $R' = CH_2 \cdot CH_2$): Man rührt 30 g (0.1 Mol) 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid und 13.8 g (0.055 Mol) Bernsteinidiimidssäure-diäthylester-dihydrochlorid in 270 ccm Nitrobenzol 1 Stde. bei 160°. Nach dem Erkalten wird die ausgefallene Oxidiazolverbindung abgesaugt. Ausb. 29.5 g (91% d. Th.). Rotes Kristallpulver, Schmp. > 340°.

$C_{34}H_{20}N_6O_6$ (608.5) Ber. C 67.10 H 3.32 N 13.81 Gef. C 66.85 H 3.74 N 13.86

Analog wurden die in Tab. 6 aufgeführten Bis-{5-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxidiazolyl-(2)}-benzole hergestellt.

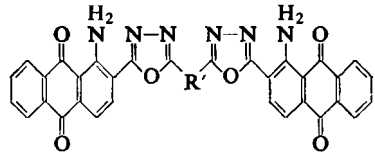
1.2-Bis-{5-[1.4-diamino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxidiazolyl-(2)}-äthan (VII, $R = C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$, $R' = CH_2 \cdot CH_2$): 10 g (0.03 Mol) 1.4-Diamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid werden mit 5 g (0.02 Mol) Bernsteinidiimidssäure-diäthylester-dihydrochlorid in 100 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon 1 Stde. auf 160° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Oxidiazolverbindung ab. Ausb. 7.3 g (67% d. Th.). Blauviolette Kristalle, Schmp. > 350°.

$C_{34}H_{22}N_8O_6$ (638.6) Ber. C 63.95 H 3.47 N 17.55 Gef. C 63.32 H 3.86 N 17.50

¹⁷⁾ F. N. HAYES, B. S. ROGERS und D. G. OTT, J. Amer. chem. Soc. 77, 1851 [1955].

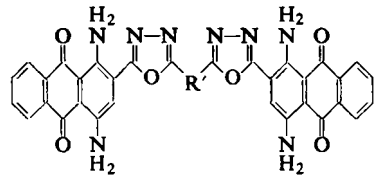
Analog synthetisierte man die in Tab. 7 verzeichneten Bis- {5-[1.4-diamino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazolyl-(2)}-benzole.

Tab. 6. Bis-{5-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazolyl-(2)}-benzole



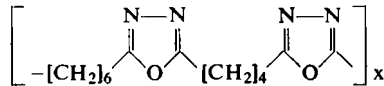
R'	Aussehen Schmp.	Ausb. % d. Th.	Analyse
--m-C ₆ H ₄ --	rote Kristalle >350°	64	C ₃₈ H ₂₀ N ₆ O ₆ (656.6) ^{18, 19} Ber. C 69.50 H 3.07 N 12.80 Gef. C 69.08 H 3.26 N 13.19
--p-C ₆ H ₄ --	rote Kristalle >350°	80	C ₃₈ H ₂₀ N ₆ O ₆ (656.6) ^{15, 18, 20} Ber. C 69.50 H 3.07 N 12.80 Gef. C 69.58 H 3.28 N 13.30

Tab. 7. Bis-{5-[1.4-diamino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazolyl-(2)}-benzole



R'	Aussehen Schmp.	Ausb. % d. Th.	Analyse
--m-C ₆ H ₄ --	blaue Kristalle >350°	64	C ₃₈ H ₂₂ N ₈ O ₆ (686.7) Ber. N 16.34 Gef. N 16.39
--p-C ₆ H ₄ --	blaue Kristalle >350°	66	C ₃₈ H ₂₂ N ₈ O ₆ (686.7) Ber. N 16.34 Gef. N 16.65

Poly-1.3.4-oxdiazol



Eine Mischung aus 5 g (0.025 Mol) *Korksäuredihydrazid*, 6.8 g (0.025 Mol) *Adipindiiimid-säure-diäthylester-dihydrochlorid* und 30 g *N-Methyl-pyrrolidon* erhitzt man langsam auf 190°. Unter Ammoniumsalz- und Äthanolabspaltung fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Erkalten mit Wasser verrieben wird. Die farblose, hochmolekulare Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

¹⁸) E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY (F. B. STILMAR), Amer. Pat. 2511018; C. A. 46. 270 [1952].

¹⁹) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., Franz. Pat. 1045417; C. 1956, 13560.

²⁰) FARBENFABRIKEN BAYER AG (H. W. SCHWECHTEN und J. SINGER), Dtsch. Bundes-Pat. 825111; C. 1955, 7326.

Bis-[5-phenyl-1.3.4-oxdiazolyl-(2)] (XV): 13.6 g (0.1 Mol) *Benzhydrazid* und 8 g (0.055 Mol) *Oxaldiimidsäure-diäthylester* werden in 130 ccm Pyridin (oder Äthanol) 1 Stde. unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser erhält man das *Acylamidrazon XIV*. Ausb. 14–15.8 g (86–97% d. Th.). Farbl. Kristalle, Schmp. 342–345°.

$C_{16}H_{16}N_6O_2$ (324.3) Ber. C 59.25 H 4.97 N 25.91 Gef. C 59.11 H 5.17 N 26.15

5 g (0.015 Mol) *XIV* werden in 50 ccm Dichloressigsäure 2 Stdn. bei 100° gerührt. Man versetzt heiß mit 40 ccm Wasser und erhält das *Bis-oxdiazolyl XV*. Ausb. 2 g (45% d. Th.). Farbl. Kristalle, Schmp. 268–270° (Lit.: 270°²¹⁾, 276°⁸⁾).

$C_{16}H_{10}N_4O_2$ (290.3) Ber. C 66.20 H 3.47 N 19.30 Gef. C 65.7 H 3.8 N 19.7

Das *Bis-oxdiazolyl XV* erhält man in *einer* Stufe, wenn man von *Oxaldiimidsäure-diester-dihydrochlorid* ausgeht:

13.6 g (0.1 Mol) *Benzhydrazid* und 14 g (0.05 Mol) *Oxaldiimidsäure-di-[β-hydroxy-propyl-ester]-dihydrochlorid* werden in 60 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* 1/2 Stde. bei 100° gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser fällt *XV* aus. Ausb. 7.4 g (51% d. Th.). Gelbliche Kristalle, Schmp. 265°.

$C_{16}H_{10}N_4O_2$ (290.3) Ber. C 66.20 H 3.47 N 19.30 O 11.02

Gef. C 66.2 H 3.7 N 18.5 O 11.4

5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol: 13.6 g (0.1 Mol) *Benzamidoxim* und 15 g (0.12 Mol) *Acetimidsäure-äthylester-hydrochlorid* werden in 70 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückflußkühlung erhitzt. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wird abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Zur Reinigung destilliert man die gelblichbraunen Kristalle (14 g, 87% d. Th.) entweder mit Wasserdampf oder sublimiert das Rohprodukt i. Hochvak. Farbl. Nadeln, Schmp. 41–42° (Lit.²²⁾: 41°).

$C_9H_8N_2O$ (160.2) Ber. C 67.48 H 5.03 N 17.49 Gef. C 67.80 H 5.28 N 17.38

3-Methyl-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol: Man erhitzt 11 g (0.1 Mol) *Acetamidoxim-hydrochlorid*, 20 g (0.11 Mol) *Benzimidsäure-äthylester-hydrochlorid* und 6 g Natriumcarbonat in 80 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückflußkühlung, saugt die ausgefallenen Salze ab und engt das Filtrat ein. Das dicke Öl (11 g, 68% d. Th.) wird mit Wasserdampf destilliert. Farbl. Kristalle, Schmp. 55–56° (Lit.²³⁾: 57°).

$C_9H_8N_2O$ (160.2) Ber. C 67.48 H 5.03 N 17.49 Gef. C 67.38 H 5.56 N 17.49

²¹⁾ R. STOLLÉ und E. MÜNCH, J. prakt. Chem. [2] 70, 421 [1904].

²²⁾ F. TIEMANN und P. KRÜGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1697 [1884].

²³⁾ E. NORDMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2754 [1884].