

## HANS WEIDINGER und JOACHIM KRANZ

Synthesen mit Imidsäureestern, IV<sup>1)</sup>

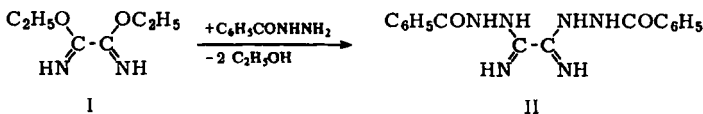
## Synthesen mit Oxaldiimidsäure-dialkylestern

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

(Eingegangen am 18. Dezember 1963)

Freie Oxaldiimidsäureester (z. B. I) reagieren mit *o*-Phenylendiaminen zu 2,3-Diamino-chinoxalinen. Analoge Reaktionen treten mit *o*-Amino-phenolen und -thiophenolen ein. Bei Verwendung der Dihydrochloride reagiert dagegen jede Hälfte des Oxalsäurederivats mit einem Molekül des aromatischen Partners unter Bildung von Azolringen. Auch die Reaktion von I mit aliphatischen Basen und mit Hydrazin wurde untersucht.

Wie bereits berichtet<sup>2)</sup>, entsteht aus Oxaldiimidsäure-diäthylester-dihydrochlorid und Benzhydrazid unter Abspaltung von Äthanol und Ammoniumchlorid in einem Reaktionsschritt Bis-[5-phenyl-1.3.4-oxdiazolyl-(2)], während der freie Ester I mit Benzhydrazid bevorzugt unter Abgabe von Äthanol zum Acylamidrazon II kondensiert.



Die Bereitschaft von I, mit einem nucleophilen Partner unter Äthanolabspaltung zu reagieren, hat uns veranlaßt, Oxaldiimidsäure-dialkylester mit *o*-Phenylendiaminen, *o*-Amino-phenolen, *o*-Amino-thiophenol, aliphatischen Diaminen sowie Hydrazin, 2-Amino-äthanol-(1) und Aminoessigsäure-äthylester umzusetzen. Auf diesem Wege gelang uns die Synthese einiger zum Teil unbekannter heterocyclischer Verbindungen, Oxamide und Oxalamidrazone.

## A. 2,3-DIAMINO-CHINOXALINE

2,3-Diamino-chinoxalin wurde erstmals von J. A. BLADIN<sup>3)</sup> durch Addition von Dicyan an *o*-Phenylendiamin dargestellt. J. R. STEVENS und Mitarbb.<sup>4)</sup> gelangten von *o*-Phenylendiamin und Oxalsäure-diäthylester über 2,3-Dihydroxy-chinoxalin und die Dichlorverbindung zum 2,3-Diamino-chinoxalin.

Die Ester I und IV<sup>5)</sup> reagieren mit *o*-Phenylendiamin und seinen Derivaten (III) bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von 2 Moll. Alkohol zu 2,3-Diamino-chinoxalin und dessen Abkömmlingen (Tab. 1)<sup>6)</sup>. Die Reaktion wird durch Protonen katalysiert.

1) III. Mitteil.: H. WEIDINGER und J. KRANZ, Chem. Ber. 96, 1064 [1963].

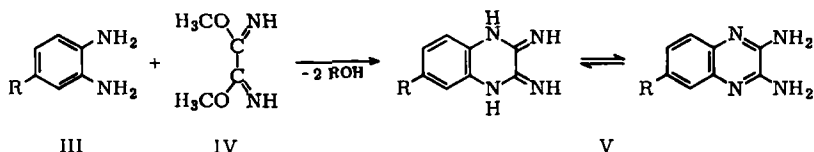
2) H. WEIDINGER und J. KRANZ, Chem. Ber. 96, 1049 [1963].

3) Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 666 [1885].

4) J. R. STEVENS, K. PFISTER und F. J. WOLF, J. Amer. chem. Soc. 68, 1035 [1946].

5) J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. 287, 322 [1895].

6) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf.: H. WEIDINGER, J. KRANZ und G. HAESE), Belg. Pat. 619356; C. A. 59, 8762 [1963].

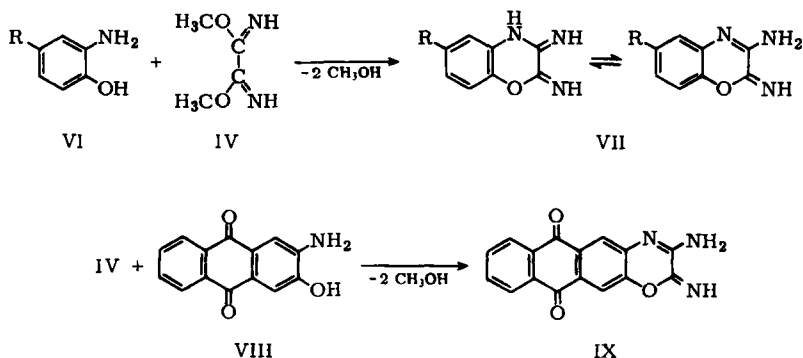


Tab. 1. 2,3-Diamino-chinoxaline (V) aus Oxalddiimidsäure-dialkylestern (I, IV) und *o*-Phenylendiaminen (III)

Nr.	Ester	V R	Ausb. [% d. Th.]	Schmp. [°C]
1	IV	H	79	} >360 (Lit. <sup>3)</sup> : >280)
2	I	H	80	
3	IV	CH <sub>3</sub>	86	246–248 (Lit. <sup>3)</sup> : 242–244)
4		CH <sub>3</sub> O	76	243–245
5		NO <sub>2</sub>	81	>360
		Cl	76	280–282

### B. 3-AMINO-2-IMINO-BENZOXAZINE

Analog der Umsetzung mit III entstehen aus *o*-Amino-phenolen (VI) und IV die bisher unbekanntenen 3-Amino-2-imino-benzoxazine (VII) (Tab. 2). Aus 2-Amino-3-hydroxy-anthracinon (VIII) und IV stellten wir analog das 3-Amino-2-imino-6.11-dioxo-6.11-dihydro-2*H*-anthra[2.3-*b*]-1.4-oxazin (IX) her.



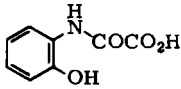
Tab. 2. 3-Amino-2-imino-benzoxazine (VII) aus Oxalddiimidsäure-dimethylester (IV) und *o*-Amino-phenolen (VI)

Nr.	VII R	Ausb. [% d. Th.]	Farbe, Schmp. [°C]
6	H	71	gelb, 162–163
7	CH <sub>3</sub>	90	gelb, 180–181 (Zers.)
8	Cl	77	farblos, 180–181 (Zers.)
9	NO <sub>2</sub>	97	gelb, >320
10	IX	73	braun, >350

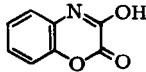
Die IR-Spektren sprechen dafür, daß es sich bei den erhaltenen Verbindungen um VII handelt. Den Beweis liefern folgende Abbaureaktionen:

Beim Kochen mit Wasser oder stark verdünnter Lauge spaltet VII, R = H, Ammoniak ab und bildet unter Ringöffnung Salze einer bisher nicht bekannten Oxamidsäure X, die sich mit Acetanhydrid bzw. Eisessig zum bekannten 3-Hydroxy-2-oxo-benzoxazin (XI) cyclisieren

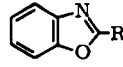
lassen. In heißer, verdünnter Essigsäure erhielten wir aus VII, R = H, das Ammoniumsalz der Benzoxazol-carbonsäure-(2) (XII). Wird VII, R = H, in 5-proz. wäßriger Kalilauge erhitzt, so entsteht neben XI auch 2-Amino-benzoxazol (XIII), wobei Cyanwasserstoff abgespalten wird. Auch VII, R = CH<sub>3</sub>, Cl, und IX wurden auf diese Weise in die entsprechenden 2-Amino-benzoxazole übergeführt.



X

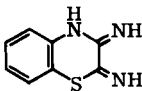


XI

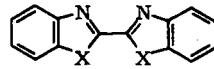
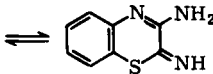
XII: R = CO<sub>2</sub>HXIII: R = NH<sub>2</sub>

### C. 3-AMINO-2-IMINO-BENZTHIAZIN

Wie *o*-Amino-phenol kondensiert auch *o*-Amino-thiophenol mit IV. Als Hauptprodukt entsteht dabei unter Abspaltung von 2 Moll. Methanol 3-Amino-2-imino-benzthiazin (XIV). Daneben bildet sich Bis-[benzthiazolyl-(2)] (XV).



XIV



XV: X = S

XVI: X = O

XVII: X = NH

### D. BIS-AZOLE, OXAMIDINE UND OXALAMIDRAZONE

Eine Verknüpfung von 2 Moll. *o*-substituiertem Anilin mit 1 Mol. Oxaldiimidsäure-dialkylester haben wir oben nur als Nebenreaktion im Falle des *o*-Amino-thiophenols beobachtet. Salze von Oxaldiimidsäure-dialkylestern, z. B. Oxaldiimidsäure-bis-[β-hydroxy-propylester]-dihydrochlorid, reagieren jedoch infolge der Salzbildung an der Imidgruppe anders als die freien Basen und verbinden sich mit den genannten *o*-substituierten Anilinen unter Abgabe von Alkohol und Ammoniumsalz zu den Bis-azolen XV—XVII (Tab. 3). Sie verhalten sich also wie die Salze von monofunktionellen Imidsäure-alkylestern, die sich mit *o*-Phenylendiamin, *o*-Amino-phenol und *o*-Amino-thiophenol, jedoch auch als freie Basen, zu Benzimidazolen, Benzoxazolen und Benzthiazolen umsetzen<sup>7)</sup>.

Tab. 3. Bis-azole aus *o*-substituierten Anilinen und Oxaldiimidsäure-bis-[β-hydroxy-propylester]-dihydrochlorid

Nr.	Bis-azol	Ausb. [% d. Th.]	Farbe, Schmp. [°C]
11	Bis-[benzthiazolyl-(2)] (XV)	30	blaßgelb, 300—302 (Lit. <sup>8)</sup> : 300)
12	Bis-[benzoxazolyl-(2)] (XVI)	46	gelb, 256—257 (Lit. <sup>9)</sup> : 259—260)
13	Bis-[benzimidazolyl-(2)] (XVII)	35	gelb, >330 (Lit. <sup>10)</sup> : >300)

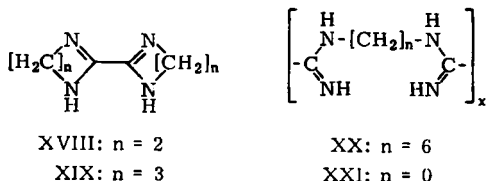
<sup>7)</sup> H. L. WHEELER, Amer. chem. J. 17, 397 [1895]; F. E. KING und R. M. ACHESON, J. chem. Soc. [London] 1949, 1396.

<sup>8)</sup> A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1223 [1886].

<sup>9)</sup> F. KEHRMANN und C. BENER, Helv. chim. Acta 8, 19 [1925], erhielten XVI aus Oxalsäure und *o*-Phenylendiamin, faßten das Produkt aber als Diphen-dioxazin auf.

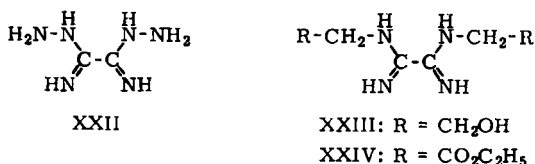
<sup>10)</sup> H. HÜBNER, Liebigs Ann. Chem. 209, 370 [1881].

Anders als *o*-Phenylendiamine reagieren *aliphatische* Diamine mit freiem Oxaldiimidsäure-dimethylester (IV). Äthylendiamin und Trimethylendiamin kondensieren mit IV unter Alkohol- und Ammoniakabspaltung zu Bis-[imidazoliny-(2)] (XVIII) bzw. Bis-[tetrahydropyrimidinyl-(2)] (XIX). Diese Reaktion verläuft demnach analog der Umsetzung monofunktioneller Imidsäure-alkylester oder ihrer Salze mit Äthylendiamin<sup>11)</sup>.



Als höheres Homologes setzten wir Hexamethylendiamin mit IV um. Die Reaktion führt hier lediglich unter Abspaltung von Methanol zu einem Polyamidin der Oxalsäure (XX).

Analog reagiert IV mit Hydrazin zu einem Polyoxalamidrazon (XXI), das man auch durch Kondensation von IV mit Oxalamidrazon (XXII) erhält. IV kondensiert unter

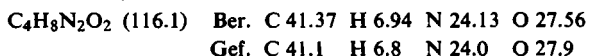


Methanolabspaltung ferner mit 2-Amino-äthanol-(1) oder Aminoessigsäure-äthylester zu den Oxamidinen XXIII und XXIV.

Die Verbindungen XVIII, XIX und XXIII sind auch aus Dicyan durch Addition von Äthylendiamin, Trimethylendiamin bzw. 2-Amino-äthanol-(1) hergestellt worden<sup>12)</sup>. Die Synthese mit Oxaldiimidsäure-dimethylester liefert diese Verbindungen jedoch in größerer Reinheit und besserer Ausbeute.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Oxaldiimidsäure-dimethylester (IV)*: In eine aus 7.0 g Natrium und 500 ccm Methanol hergestellte Natriummethylatlösung werden bei 10–20° 200 g (3.85 Mol) Dicyan eingeleitet. Nach Abdestillieren des überschüss. Lösungsmittels wird fraktioniert. Ausb. 388 g (87% d. Th.). Farbloses, alsbald kristallisierendes Öl, Sdp.<sub>14</sub> 46–48° (Lit.<sup>13)</sup>; Sdp.<sub>22</sub> 54–55°, Schmp. 28–30° (Lit.<sup>13)</sup>; 29.5–30.5°).



### 2.3-Diamino-chinoxalin

#### 1. 2.3-Diamino-chinoxalin (V, R = H)

a) Zu 21.0 g (195 mMol) *o*-Phenylendiamin und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ccm Wasser werden bei Raumtemperatur 24.0 g (207 mMol) Oxaldiimidsäure-dimethylester (IV) in

<sup>11)</sup> R. ROGER und D. G. NEILSON, Chem. Reviews 61, 179 [1961].

<sup>12)</sup> T. K. BROTHERTON und J. W. LYNN, Chem. Reviews 59, 841 [1959].

<sup>13)</sup> H. C. BIDDLE, Amer. chem. J. 35, 346 [1906].

40 ccm Methanol gegeben. Die Temperatur steigt auf etwa 45°. Nach 1 Stde. wird abgesaugt. Ausb. 24.6 g (79% d. Th.). Gelbe Kristalle, Schmp. >360° (Lit.<sup>3)</sup>: > 280°.

$C_8H_8N_4$  (160.2) Ber. C 59.98 H 5.03 N 34.98 Gef. C 60.2 H 5.1 N 34.3

b) Zu 22.0 g (204 mMol) *o*-Phenylendiamin und 31.0 g (215 mMol) Oxaldiimidsäure-diäthylester (I) in 20 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon werden bei Raumtemperatur tropfenweise 1.0 g methanol. Salzsäure (bei Raumtemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigtes Methanol) gegeben. Die sich erwärmende Mischung wird 30 Min. gerührt und das abgeschiedene Chinoxalin abgesaugt. Ausb. 26.2 g (80% d. Th.).

2. 2,3-Diamino-6-methyl-chinoxalin (*V*, *R* =  $CH_3$ ): 30.0 g (246 mMol) 1,2-Diamino-4-methyl-benzol und 30.0 g (258 mMol) *IV* in 150–200 ccm Wasser werden bei Raumtemperatur mit 10 ccm 10-proz. Salzsäure versetzt. Die Temperatur steigt auf etwa 50°, und *V*, *R* =  $CH_3$ , scheidet sich ab. Nach 30 Min. wird abgesaugt. Ausb. 37.0 g (86% d. Th.). Sandfarbene Kristalle, Schmp. 233° (Zers.); gelbe Nadelchen aus Äthanol, Schmp. 246–248° (Zers.) (Lit.<sup>3</sup>): 242–244° (Zers.).

$C_9H_{10}N_4$  (174.2) Ber. C 62.05 H 5.79 N 32.17 Gef. C 62.0 H 6.2 N 31.8

3. 2,3-Diamino-6-methoxy-chinoxalin (*V*, *R* =  $OCH_3$ ): 36.0 g (261 mMol) 1,2-Diamino-4-methoxy-benzol und 32.0 g (276 mMol) *IV* in 150 ccm Wasser werden bei Raumtemperatur mit 20–30 ccm Wasser versetzt, das man bei 20° mit Schwefeldioxyd gesättigt hat. Die Temperatur steigt auf etwa 65°, und das Chinoxalin fällt aus. Nach 30 Min. wird abgesaugt. Ausb. 38.0 g (76% d. Th.); aus Pyridin oder Acetonitril gelbe Nadeln, Schmp. 243–245°.

$C_9H_{10}N_4O$  (190.2) Ber. C 56.83 H 5.30 N 29.46 O 8.41  
Gef. C 56.6 H 5.30 N 29.7 O 8.6

4. 6-Nitro-2,3-diamino-chinoxalin (*V*, *R* =  $NO_2$ ): In ein Gemisch von 15.3 g (100 mMol) 4-Nitro-1,2-diamino-benzol, 13.0 g (112 mMol) *IV* und 30 ccm Dimethylformamid leitet man 2 Min. Schwefeldioxyd ein. Das Gemisch erwärmt sich, und das Chinoxalin scheidet sich ab. Ausb. 16.7 g (81% d. Th.). Ockerfarbene Kristalle aus Dimethylformamid, Schmp. >360°.

$C_8H_7N_3O_2$  (205.2) Ber. C 46.83 H 3.44 N 34.12 Gef. C 46.8 H 3.7 N 33.5

5. 6-Chlor-2,3-diamino-chinoxalin (*V*, *R* =  $Cl$ ): Zu 28.0 g (197 mMol) 4-Chlor-1,2-diamino-benzol in 60 ccm 3-proz. Salzsäure gibt man 24.0 g (207 mMol) *IV* in 40 ccm Methanol. Das Gemisch erwärmt sich auf etwa 55°. Das abgeschiedene *V*, *R* =  $Cl$ , wird nach 30 Min. abgesaugt. Ausb. 29.0 g (76% d. Th.). Aus Benzonitril gelbe Blättchen mit Schmp. 280–282°.

$C_8H_7ClN_4$  (194.6) Ber. C 49.37 H 3.62 Cl 18.22 N 28.79  
Gef. C 49.7 H 3.5 Cl 18.5 N 28.5

### 3-Amino-2-imino-benzoxazine

6. 3-Amino-2-imino-benzoxazin (*VII*, *R* =  $H$ ): 11.0 g (101 mMol) *o*-Amino-phenol und 13.0 g (112 mMol) *IV* (oder 15.0 g *I*) werden in 80 ccm Methanol mit 2 ccm methanol. Salzsäure (Konzentration wie bei 1. b) versetzt. Das Gemisch erwärmt sich, und das Benzoxazin scheidet sich ab. Ausb. 11.5 g (71% d. Th.), Schmp. 162–163°; aus Äthanol oder Essigester gelbe Nadeln vom gleichen Schmp.

$C_8H_7N_3O$  (161.2) Ber. C 59.62 H 4.38 N 26.07 Gef. C 59.2 H 4.6 N 25.7

7. 3-Amino-2-imino-6-methyl-benzoxazin (*VII*, *R* =  $CH_3$ ): 25.0 g (203 mMol) 2-Amino-4-methyl-phenol werden mit 24.0 g (207 mMol) *IV* in 150 ccm Methanol nach 6. umgesetzt.

Ausb. 32.0 g (90% d. Th.), Schmp. 180–181° (Zers.); aus Äthylenglykol-monomethyläther gelbe Nadeln vom gleichen Schmp.

$C_9H_9N_3O$  (175.2) Ber. C 61.70 H 5.18 N 23.99 O 9.13  
Gef. C 61.4 H 5.3 N 24.0 O 9.5

8. 6-Chlor-3-amino-2-imino-benzoxazin (VII,  $R = Cl$ ): 30.0 g (209 mMol) 4-Chlor-2-amino-phenol werden mit 24.0 g (207 mMol) IV in 150 ccm Methanol nach 6. umgesetzt. Ausb. 31.5 g (77% d. Th.), Schmp. 180–181° (Zers.); aus Äthylenglykol-monomethyläther gelbliche Nadeln vom gleichen Schmp.

$C_8H_6ClN_3O$  (195.6) Ber. C 49.12 H 3.09 Cl 18.13 N 21.48 O 8.18  
Gef. C 49.7 H 3.2 Cl 17.8 N 21.3 O 8.2

9. 6-Nitro-3-amino-2-imino-benzoxazin (VII,  $R = NO_2$ ): 77.0 g (500 mMol) 4-Nitro-2-amino-phenol werden mit 60.0 g (517 mMol) IV in 200 ccm Methanol 90 Min. bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Temperatur steigt an, und das Benzoxazin scheidet sich ab. Ausb. 100 g (97% d. Th.), Schmp. >320°; aus Äthylenglykol-monomethyläther gelbe Nadeln vom gleichen Schmp.

$C_8H_6N_4O_3$  (206.2) Ber. C 46.60 H 2.93 N 27.18 O 23.28  
Gef. C 46.8 H 3.4 N 25.6 O 24.2

10. 3-Amino-2-imino-6.11-dioxo-6.11-dihydro-2H-anthra[2.3-b]-1.4-oxazin (IX): 16.0 g (67 mMol) 2-Amino-3-hydroxy-anthrachinon und 9.0 g (78 mMol) IV werden in 70 ccm Dimethylformamid 1 Stde. auf 90° erhitzt. Nach Verdünnen mit 100 ccm Methanol wird abgesaugt. Ausb. 14.3 g (73% d. Th.), Schmp. >350°; aus Nitrobenzol ockerfarbene Nadeln.

$C_{16}H_9N_3O_3$  (291.3) Ber. C 65.97 H 3.11 N 14.43 Gef. C 66.5 H 3.3 N 13.9

#### Abbau der 3-Amino-2-imino-benzoxazine

Ammoniumsalz der *N*-[2-Hydroxy-phenyl]-oxamidsäure (X): 16.1 g (100 mMol) VII,  $R = H$ , werden in 150 ccm Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es entwickelt sich Ammoniak. Das Ammoniumsalz der Oxamidsäure scheidet sich beim Erkalten ab. Ausb. 9.5 g (48% d. Th.). Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 205° (Zers.); farblose Blättchen aus Wasser, Schmp. 207–210° (Zers.).

$NH_4[C_8H_6NO_4]$  (198.2) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14 O 32.29  
Gef. C 49.2 H 5.1 N 13.8 O 32.0

*N*-[2-Hydroxy-phenyl]-oxamidsäure (X): 16.1 g (100 mMol) VII,  $R = H$ , werden in 100 ccm 1-proz. Natronlauge 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Es entwickelt sich Ammoniak. Nach Erkalten wird aus der Lösung des Natriumsalzes der Oxamidsäure mit Salzsäure die freie Säure X abgeschieden. Ausb. 8.0 g (44% d. Th.) hellbraune Kristalle mit Schmp. 217–219° (Zers.); farblose Kristalle aus Wasser, Schmp. 226–235° (Zers.)\*.

$C_8H_7NO_4$  (181.1) Ber. C 53.04 H 3.90 N 7.73 O 35.33  
Gef. C 52.5 H 4.0 N 8.8 O 34.7

3-Hydroxy-2-oxo-benzoxazin (XI): a) Das Ammoniumsalz von X wird heiß in Acetanhydrid gelöst. Aus der orangefarbenen Lösung scheiden sich beim Erkalten blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 263–265° (Lit.<sup>14</sup>): 258–259°) ab. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des nach E. PUXEDDU und G. SANNA<sup>14</sup>) hergestellten 3-Hydroxy-2-oxo-benzoxazins (XI) überein.

$C_8H_5NO_3$  (163.1) Ber. C 58.90 H 3.09 N 8.59 O 29.42  
Gef. C 59.0 H 3.0 N 8.7 O 29.2

\*). Beim Umkristallisieren aus Wasser tritt zum Teil Ringschluß zu XI ein.  
14) Gazz. chim. ital. 61, 158 [1931].

b) *X* wird in Eisessig heiß gelöst. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Kristalle ab, Schmp. 258° (Zers.). Das IR-Spektrum entspricht dem von *XI*.

Gef. C 59.3 H 3.0 N 8.9 O 29.0

*Ammoniumsalz der Benzoxazol-carbonsäure-(2) (XII)*: 50.0 g (311 mMol) *VII*, *R* = *H*, werden in 150 ccm 10-proz. Essigsäure 1 Stde. auf 90–100° erhitzt. Das *Ammoniumsalz* kristallisiert beim Erkalten aus. Ausb. 54.0 g (96% d. Th.) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 186–188° (Zers.); aus Wasser Schmp. 185–186° (Zers.). Das IR-Spektrum entspricht dem des *Ammoniumsalzes* der nach S. SKRAUP und M. MOSER<sup>15)</sup> dargestellten *Benzoxazol-carbonsäure-(2) (XII)*.

NH<sub>4</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (180.2) Ber. C 53.33 H 4.48 N 15.55 O 26.64  
Gef. C 53.5 H 4.5 N 15.7 O 26.2

*Benzoxazol-carbonsäure-(2) (XIII)*: 40.0 g (222 mMol) vorstehenden *Ammoniumsalzes* werden in 1000 ccm Wasser gelöst. Beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure scheidet sich *XIII* ab. Ausb. 15.0 g (41% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 71–72° (Zers.) (Lit.<sup>15)</sup>: 85°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe<sup>15)</sup> überein.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (163.1) Ber. C 58.90 H 3.09 N 8.59 O 29.42  
Gef. C 58.8 H 3.2 N 8.7 O 29.3

*2-Amino-benzoxazol (XIII)*: 16.0 g (99 mMol) *VII*, *R* = *H*, werden in 150 ccm 5-proz. Kalilauge 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es entweicht Ammoniak. Nach Erkalten wird von 5.0 g (38% d. Th.) farblosen Blättchen mit Schmp. 122–124° abgesaugt; aus Wasser oder Benzol Schmp. 128–129° (Lit.<sup>16)</sup>: 129–130°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des nach S. SKRAUP<sup>16)</sup> hergestellten *XIII* überein.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (134.1) Ber. C 62.68 H 4.51 N 20.89 O 11.93  
Gef. C 62.5 H 4.4 N 21.3 O 12.0

Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure entweicht der beim Entstehen von *XIII* gebildete Cyanwasserstoff, und *3-Hydroxy-2-oxo-benzoxazin (XI)* scheidet sich ab. Ausb. 6.9 g (43% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 268° (Zers.). Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe<sup>14)</sup> überein.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (163.1) Ber. C 58.90 H 3.09 N 8.59 O 29.42  
Gef. C 58.4 H 3.3 N 8.9 O 29.7

*2-Amino-5-methyl-benzoxazol*: 25.0 g (143 mMol) *3-Amino-2-imino-6-methyl-benzoxazin (VII, R = CH<sub>3</sub>)* werden in 200 ccm 4-proz. Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das *Benzoxazol* kristallisiert beim Erkalten aus. Ausb. 7.0 g (33% d. Th.). Farblose Nadeln, Schmp. 135–137°; aus Wasser Schmp. 138–140°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (148.2) Ber. C 64.85 H 5.44 N 18.91 O 10.80  
Gef. C 64.9 H 5.9 N 18.9 O 10.1

*5-Chlor-2-amino-benzoxazol*: 25.0 g (128 mMol) *6-Chlor-3-amino-2-imino-benzoxazin (VII, R = Cl)* werden wie vorstehend mit Natronlauge umgesetzt. Ausb. 5.0 g (23% d. Th.) farblose Kristalle mit Schmp. 182–184°; aus Wasser Nadeln, Schmp. 185–187°.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>2</sub>O (168.6) Ber. C 49.87 H 2.99 Cl 21.03 N 16.62 O 9.49  
Gef. C 50.5 H 3.0 Cl 20.5 N 16.4 O 9.6

*2-Amino-5.10-dioxo-5.10-dihydro-anthra[2.3-d]oxazol*: 5.0 g (172 mMol) *IX* werden in 50 ccm 2-proz. Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird mit verd. Salzsäure

<sup>15)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1080 [1922].

<sup>16)</sup> Liebigs Ann. Chem. 419, 68 [1919].

angesäuert und abgesaugt. Ausb. 3.2 g (71% d. Th.) rotbraunes Kristallpulver; aus Eisessig gelbe Nadeln mit Schmp. 360° (Zers.).

$C_{15}H_8N_2O_3$  (264.2) Ber. C 68.18 H 3.05 N 10.60 O 18.17  
Gef. C 68.1 H 3.2 N 10.5 O 18.4

### 3-Amino-2-imino-benzthiazin

Zu 10.5 g (84 mMol) *o*-Amino-thiophenol in 10 ccm Methanol, das eine geringe Menge *p*-Toluolsulfonsäure enthält, tropft man eine Lösung von 10.0 g (86 mMol) *IV* in 30 ccm Methanol. Die Temperatur steigt auf etwa 40°, und 3.0 g (13%) *Bis*-[benzthiazolyl-(2)] (*XV*) scheiden sich ab. Gelbe Kristalle, Schmp. 289–290°; aus Dioxan Schmp. 300–302° (Lit.<sup>8)</sup>: 300°).

$C_{14}H_8N_2S_2$  (268.2) Ber. C 62.69 H 3.01 N 10.45 S 23.86  
Gef. C 62.9 H 3.1 N 10.4 S 23.7

Das Filtrat wird mit 5 ccm methanol. Salzsäure 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Das abgeschiedene 3-Amino-2-imino-benzthiazin (*XIV*) wird abgesaugt. Ausb. 6.6 g (44% d. Th.). Blaßgelbe Kristalle, Schmp. >350°; aus Dioxan gelbe Kristalle vom gleichen Schmp.

$C_8H_7N_3S$  (177.2) Ber. C 54.23 H 3.98 N 23.72 S 18.06  
Gef. C 56.9 H 3.7 N 20.2 S 18.4

Das IR-Spektrum von *XIV* (KBr-Preßling) zeigt bei 1124/cm eine starke Bande, die wir der C–S–C-Frequenz zuordnen.

Erhitzt man *XIV* in Eisessig, so kristallisiert alsbald in der Hitze eine Verbindung in goldgelben Nadelchen vom Schmp. >320° aus, deren Elementaranalyse eine kleinste Summenformel  $C_8H_4N_2S$  ergibt.

$(C_8H_4N_2S)_x$  (160.1)<sub>x</sub> Ber. C 60.00 H 2.52 N 17.50 S 19.98  
Gef. C 60.2 H 2.6 N 17.6 S 19.6

Nach dem IR-Spektrum könnte es sich um 2.4.6-Tris-[benzthiazolyl-(2)]-1.3.5-triazin  $C_{24}H_{12}N_6S_3$  handeln ( $x = 3$ ).

### Bis-azole

*Bis*-[benzthiazolyl-(2)] (*XV*): 12.5 g (100 mMol) *o*-Amino-thiophenol und 14.0 g (51 mMol) Oxaldiimidsäure-bis-[β-hydroxy-propylester]-dihydrochlorid werden in 60 ccm *N*-Methylpyrrolidon 30 Min. auf 100° erhitzt, wobei sich Ammoniumchlorid abscheidet. Man verdünnt mit Wasser und saugt ab. Ausb. 4.0 g (30% d. Th.) hellgelbe Kristalle, Schmp. 297–299°; aus Dioxan Schmp. 300–302° (Lit.<sup>8)</sup>: 300°).

$C_{14}H_8N_2S_2$  (268.2) Ber. C 62.69 H 3.01 N 10.45 S 23.86  
Gef. C 62.8 H 3.0 N 10.5 S 23.8

*Bis*-[benzoxazolyl-(2)] (*XVI*): 10.9 g (100 mMol) *o*-Amino-phenol werden mit 14.0 g (51 mMol) Oxaldiimidsäure-bis-[β-hydroxy-propylester]-dihydrochlorid in 60 ccm *N*-Methylpyrrolidon wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 5.4 g (46% d. Th.). Gelbe Kristalle mit Schmp. 253°; aus Äthylenglykol-monomethyläther Schmp. 256–257° (Lit.<sup>9)</sup>: 259–260°).

$C_{14}H_8N_2O_2$  (236.2) Ber. C 71.18 H 3.41 N 11.86 O 13.55  
Gef. C 71.1 H 3.5 N 11.4 O 14.1

Das IR-Spektrum stimmt mit dem der von F. KEHRMANN und C. BENER<sup>9)</sup> erhaltenen Verbindung überein.



*Bis-[benzimidazolyl-(2)] (XVII)*: 10.8 g (100 mMol) *o*-Phenylendiamin werden mit 14.0 g (51 mMol) Oxaldiimidssäure-bis-[ $\beta$ -hydroxy-propylester]-dihydrochlorid wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 4.1 g (35% d. Th.). Gelbe Kristalle, Schmp.  $> 330^\circ$  (Lit.<sup>10</sup>):  $> 300^\circ$ ); gelbe Nadeln aus Äthylenglykol.

$C_{14}H_{10}N_4$  (234.2) Ber. C 71.78 H 4.30 N 23.92 Gef. C 71.7 H 4.5 N 24.0

*Bis-[imidazolyl-(2)] XVIII*: Zu 30.0 g (500 mMol) Äthylendiamin werden 30.0 g (259 mMol) IV gegeben. Die Temperatur steigt auf etwa  $80^\circ$ , wobei man das gebildete Methanol abdestilliert. Nach etwa 20 Min. verreibt man den Kristallbrei mit 100 ccm Acetonitril und saugt ab. Ausb. 25.0 g (72% d. Th.). Blaßgelbes Kristallpulver vom Schmp.  $277-280^\circ$  (Zers.); farblose Nadeln aus Benzonitril, Schmp.  $297-299^\circ$  (Lit.:  $289-291^{17}$ ;  $290-300^{18}$ ).

$C_6H_{10}N_4$  (138.2) Ber. C 52.15 H 7.30 N 40.55 Gef. C 52.3 H 7.1 N 40.4

*Bis-[tetrahydropyrimidinyl-(2)] (XIX)*: 15.0 g (203 mMol) Trimethylendiamin, 13.0 g (112 mMol) IV und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure werden auf  $60^\circ$  erhitzt. Ohne weitere Wärmezufuhr steigt die Temperatur auf etwa  $100^\circ$ . Nach Erkalten werden 11.7 g (69%) Kristalle abgesaugt und aus Essigester oder Benzol zu farblosen Nadeln mit Schmp.  $170-172^\circ$  (Lit.<sup>19</sup>):  $129-132^\circ$ ) umkristallisiert.

$C_8H_{14}N_4$  (166.2) Ber. C 57.80 H 8.49 N 33.71 Gef. C 57.6 H 9.2 N 33.3

### Oxamidine

*N,N'*-Bis-[ $\beta$ -hydroxy-äthyl]-oxamidin (XXIII): 30.5 g (500 mMol) 2-Amino-äthanol-(1), 30.0 g (259 mMol) IV und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure werden bei  $50^\circ$  in 50 ccm Acetonitril gelöst. Die Temperatur steigt ohne weitere Wärmezufuhr auf etwa  $70^\circ$  an. Nach etwa 20 Min. scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Man läßt erkalten und saugt von 36.0 g (83% d. Th.) farblosen Kristallen mit Schmp.  $129-131^\circ$  (Lit.<sup>20</sup>):  $126-127^\circ$ , Zers.) ab.

$C_6H_{14}N_4O_2$  (174.2) Ber. C 41.37 H 8.10 N 32.17 Gef. C 41.7 H 8.0 N 31.9

*N,N'*-Bis-äthoxycarbonylmethyl-oxamidin (XXIV): Zu 10.3 g (99 mMol) Aminoessigsäure-äthylester und 6.0 g (52 mMol) IV in 20 ccm Acetonitril gibt man bei Raumtemperatur 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure. Die Temperatur steigt an, und XXIV scheidet sich ab. Nach 30 Min. wird abgesaugt. Ausb. 10.1 g (79% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp.  $118-120^\circ$  (Zers.).

$C_{10}H_{18}N_4O_4$  (258.3) Ber. C 46.50 H 7.02 N 21.69 O 24.78  
Gef. C 46.7 H 7.1 N 21.9 O 24.3

*Polyoxamidin (XX)*: 20.0 g (173 mMol) Hexamethylendiamin, 20.0 g (173 mMol) IV und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 50 ccm Äthanol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß in 250 ccm Wasser eingerührt, wobei sich das Polyoxamidin abscheidet. Ausb. 25.0 g (86% d. Th.). Gelbliches Pulver, Schmp.  $> 360^\circ$ .

$(C_8H_{16}N_4)_x$  (168.2)<sub>x</sub> Ber. C 57.11 H 9.59 N 33.3 Gef. C 56.7 H 9.6 N 31.9

### Oxalamidrazone

*Oxalamidrazon (XXII)*: Zu 11.6 g (100 mMol) IV in 100 ccm Äthanol werden bei Raumtemperatur 11.0 g (220 mMol) Hydrazinhydrat gegeben. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt. Ausb. 11.5 g (99% d. Th.) hellgelbe Nadeln mit Schmp.  $> 116^\circ$  (Zers.) (Lit.<sup>21</sup>):  $> 125^\circ$  (Zers.).

$C_2H_8N_6$  (116.1) Ber. C 20.68 H 6.94 N 72.37 Gef. C 20.9 H 7.5 N 71.9

<sup>17</sup>) H. M. WOODBURN und R. C. O'GEE, J. org. Chemistry 17, 1235 [1952].

<sup>18</sup>) G. FORSELL, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2133 [1892].

<sup>19</sup>) H. M. WOODBURN und J. R. FISHER, J. org. Chemistry 22, 895 [1957].

<sup>20</sup>) H. M. WOODBURN und E. L. GRAMINSKI, J. org. Chemistry 23, 819 [1958].

<sup>21</sup>) T. CURTIUS und G. M. DEDICHEN, J. prakt. Chem. 50, 254 [1894].

*Polyoxalamidrazon XXI*

a) Zu 11.6 g (100 mMol) *IV* in 150 ccm Methanol gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 5.0 g (100 mMol) *Hydrazinhydrat* in 10 ccm Methanol. Unter Temperaturanstieg fällt ein gelber Kristallbrei aus. Nach 30 Min. wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 7.8 g (93% d. Th.). Gelbe Kristalle, Schmp.  $>360^{\circ}$ .

$(C_2H_4N_4)_x$  (84.1)<sub>x</sub> Ber. C 28.57 H 4.80 N 66.64 Gef. C 27.5 H 4.8 N 62.1

b) 11.6 g (100 mMol) *XXII*, 11.6 g (100 mMol) *IV* und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 150 ccm Äthylenglykol-monomethyläther auf  $100-110^{\circ}$  erhitzt. Die Reaktion setzt plötzlich ein, wobei ein Teil des Methanols abdestilliert. Der orangegelbe Niederschlag wird abgesaugt: 16.0 g (95% d. Th.) mit Schmp.  $>350^{\circ}$ .

Gef. C 29.1 H 5.2 N 64.7

---