

REFERENCES

- [1] *A. R. Hantzsch & H. Freese*, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 3237 (1895).
- [2] *R. J. Friswell & A. G. Green*, J. chem. Soc. 47, 917 (1885); 49, 746 (1886).
- [3] *E. Rosenhauer & H. Unger*, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 392 (1928).
- [4] *H. Kidd*, J. org. Chemistry 2, 198 (1937).
- [5] *H. Goldschmidt, S. Johnson & E. Overwien*, Z. Phys. Chemistry 110, 251 (1924).
- [6] *S. W. Benson*, 'The Foundations of Chemical Kinetics', Chapter XV, McGraw-Hill, New York, 1960.
- [7] *G. Åkerlöf*, J. Amer. chem. Soc. 54, 4125 (1932).
- [8] *R. J. W. Le Févre, M. F. O'Dwyer & R. L. Werner*, Austr. J. Chemistry 6, 341 (1953).
- [9] *A. I. Vogel*, 'A Text-Book of Practical Organic chemistry', 3rd Ed. Longman Green and Co. Ltd., London 1966.
- [10] *N. D. Cheronis & J. B. Entrikin*, 'Identification of Organic Compounds', Interscience Publishers, USA, 1963.
- [11] *H. H. Hodgson & E. Marsden*, J. chem. Soc. 1943, 470.
- [12] *R. Meldola & F. Hughes*, J. chem. Soc. 59, 374 (1891).
- [13] *J. T. Hewitt & H. V. Mitchell*, J. chem. Soc. 89, 1171 (1906).
- [14] *F. M. Rowe & E. Levin*, J. Soc. Dyers and Colourists 41, 355 (1925).
- [15] *J. T. Hewitt & S. J. M. Auld*, J. chem. Soc. 81, 1205 (1902).
- [16] *K. J. P. Orton & R. W. Everatt*, J. chem. Soc. 93, 1020 (1908).
- [17] *S. Von Niementowski*, Brit. chem. Abstr. 84, i, 133 (1903).
- [18] *G. Charrier & G. Ferreri*, Gazz. chim. ital. 43, II, 242 (1913).

52. 5-(1-Alkenyl)-1, 3, 4-oxadiazol-2(3H)-one

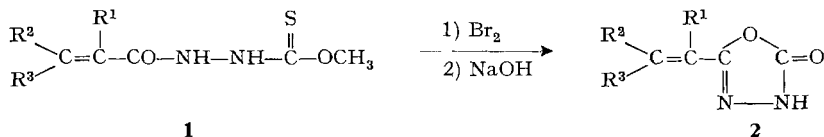
von **Kurt Rüfenacht**

Ciba-Geigy AG, Division Agrarchemie, CH-4002 Basel, Schweiz

(29. I. 74)

Summary. 3-(2-alkenyl)-thiocarbazic acid O-methyl esters **1** are desulfurated by bromine and the unknown intermediates are transformed by alkali to 5-(1-alkenyl)-1, 3, 4-oxadiazol-2(3H)-ones (**2**). This type of oxadiazolone substitution is not realizable by the common ring closure of hydrazides with phosgene due to pyrazolidinone ring closure of unsaturated acids with hydrazine.

Beim kürzlich beschriebenen Versuch [1], Brom an die Doppelbindung von 3-(3,3-Dimethylacryloyl)-thiocarbazinsäure-O-methylester (**1d**) anzulagern und mit Alkali einen schwefelhaltigen Ring zu schliessen, entstand über ein nicht identifiziertes Zwischenprodukt eine brom- und schwefelfreie Verbindung C₆H₈N₂O₂. Diese



1 und 2	R ¹	R ²	R ³
a	H	H	H
b	CH ₃	H	H
c	H	H	CH ₃
d	H	CH ₃	CH ₃

ist jetzt als 5-(Isobuten-1-yl)-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-on (**2d**) erkannt worden (IR-, NMR- und UV.-Spektren).

Oxadiazolone **2** mit ungesättigter Seitenkette sind durch den üblichen Ringschluss von Acylhydraziden mit Phosgen [2] [3] nicht herstellbar, weil 2,3-ungesättigte Carbonsäuren mit Hydrazin meistens keine Hydrazide, sondern unter Ringschluss Pyrazolidinone bilden [4]. Deshalb ist nun die Reaktion von **1** mit Brom und Alkali zur Herstellung einiger Verbindungen vom Typ **2** benutzt worden.

5-(1-Alkenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-one (**2**)

2	Umkrist.	Ausb. %	Smp.	Summenformel	Mol. Gew.	Analysen					
						Ber.			Gef.		
						C	H	N	C	H	N
a	CCl ₄	42 ^{a)}	50–57 ^{a)} 64–65°	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	112,09	42,85	3,60	24,98	42,69	3,68	24,81%
b	CCl ₄ /PÄ	17 ^{b)}	Öl + Krist. ^{b)} 83–85°	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	126,12	47,62	4,79	22,21	46,80	4,80	21,76%
c	MeOH/H ₂ O	32	125–126°	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	126,12	47,62	4,79	22,21	47,64	4,95	22,26%
d	MeOH/H ₂ O	43	120–121°	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	140,14	51,42	5,75	19,99	51,23	5,72	19,91%

a) Rohprodukt, gewonnen durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Essigester.

b) Rohprodukt, gewonnen durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Essigester und Chromatographie an Silicagel; bildet fortlaufend Polymerisate.

Mikroanalysen und Spektren stammen aus unsern Abteilungen für Elementaranalyse (Dr. H. Wagner) und Spektroskopie (Dr. H. Fritz).

Experimenteller Teil

1. Identifizierung von C₆H₈N₂O₂ [1] als **2d**. Mikroanalyse, s. Tab.; Br und S < 0,3%. – IR.-Spektrum (CH₂Cl₂): 3450, 3250 (NH), 1760, 1660 (CO) cm⁻¹. – NMR.-Spektrum (CDCl₃ + CD₃SOCD₃): δ = ca. 11,9 (b, 1H, NH, austauschbar mit D₂O); 5,88 (*m*, 1H, =CH–); 2,12 und 1,95 (je *d*, je 3H, CH₃). – UV.-Spektrum (Äthanol): λ_{max} = mμ (log ε = 3,08).

2. 3-(2-Alkenoyl)-thiocarbazinsäure-O-methylester (**1**). **1a**, **1c** und **1d** [1]; **1b** analog, Smp. 115–116°, Ausbeute 36%.

C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	Ber. C 41,36	H 5,78	N 16,08	S 18,40%
(126,12)	Gef. „ 41,36	„ 5,73	„ 16,10	„ 18,31%

3. 5-(1-Alkenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-one (**2**). Zur Lösung von 0,2 mol **1** in 200 ml Methanol tropfte man bei 0–5° 32 g (0,2 mol) Brom, dekantierte von knollig abgeschiedenem Schwefel und dampfte zur Trockne ein. Den Rückstand kochte man mit 200 ml 2*N* NaOH (0,4 mol) kurz auf, filtrierte klar und säuerte kalt mit konz. HCl an. Extraktion oder Filtration (s. Tab.).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Rüfenacht, *Helv.* **56**, 2186 (1973).
- [2] A. Dornow & K. Bruncken, *Chem. Ber.* **82**, 121 (1949).
- [3] K. Rüfenacht, *Helv.* **55**, 1174 (1972).
- [4] R. H. Wiley & P. Wiley, «3-Pyrazolidinones», Kap. V (p. 115) in «The Chemistry of Heterocyclic Compounds», Vol. 20 (Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives), Interscience Publ. 1964.