

Über Ferrocenderivate. VIII¹⁾

Die Darstellung von monomeren und polymeren Ferrocenylenoxadiazolen

Von H.-J. LORKOWSKI, R. PANNIER und A. WENDE

Inhaltsübersicht

Ferrocencarbonylhydrazide wurden durch Umsetzung von Ferrocencarbonsäureestern oder -chloriden mit Hydrazin oder Säurehydraziden hergestellt und durch Cyclodehydratisierung in die entsprechenden 1,3,4-Oxadiazole übergeführt. Ferrocenyl-1,3,4-Oxadiazole konnten auch durch direkte Synthese aus Ferrocencarbonsäurechloriden und substituierten Tetrazolen gewonnen werden. Nach analogen Methoden wurden Poly-ferrocenylen-hydrazide und Poly-ferrocenylen-1,3,4-oxadiazole hergestellt. Die thermische Beständigkeit der Poly-ferrocenylen-1,3,4-oxadiazole wurde untersucht.

Einleitung

In letzter Zeit haben sich mehrere Arbeitsgruppen mit der Herstellung von Polymeren, die 1,3,4-Oxadiazol-Ringe in der Kette enthalten, beschäftigt, weil diese Verbindungen eine außerordentliche thermische und chemische Beständigkeit aufweisen. Andererseits wird auch intensiv in zahlreichen Forschungslaboratorien an der Entwicklung von Ferrocenpolymeren gearbeitet, da man sich vom Einbau des thermostabilen Ferrocens in Makromoleküle ebenfalls eine Erhöhung der Temperaturbeständigkeit verspricht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von Polymeren, die alternierend sowohl Ferrocen- als auch Oxadiazolringsysteme enthalten, um auf diese Weise zu besonders wärmebeständigen Produkten zu gelangen.

Für die Herstellung von Poly-1,3,4-oxadiazolen stehen im wesentlichen folgende Methoden zur Verfügung:

1. Reaktion von Arylditetrazolen mit Dicarbonsäuredichloriden in Pyridin²⁾ bzw. in Hexamethylphosphoramid³⁾.
2. Umsetzung von Bisorthoestern mit Dicarbonsäuredihydraziden³⁾

¹⁾ H.-J. LORKOWSKI, G. ENGELHARDT, P. KIESELACK u. H. JANCKE, Über Ferrocenderivate VII, *J. of Organometallic Chem.*, im Druck.

²⁾ E. J. ABSHIRE, E. S. MARVEL, *Makromolekulare Chem.* **44–46**, 388–397 (1961).

³⁾ A. H. FRAZER u. F. T. WALLENBERGER, *J. Polymer Sci. A* **2**, 1157–1169 (1964).

3. Cyclodehydratisierung von Polyhydraziden

- a) thermisch bei 180–310 °C, unter N₂ oder im Hochvakuum³⁻⁵),
 b) mit Dehydratisierungsmitteln, z. B. P₂O₅, POCl₃⁶).

4. Erhitzen von Dicarbonsäuren, Diamiden oder Dinitrilen mit Hydrazinsulfat in konz. Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure⁷⁾⁸).

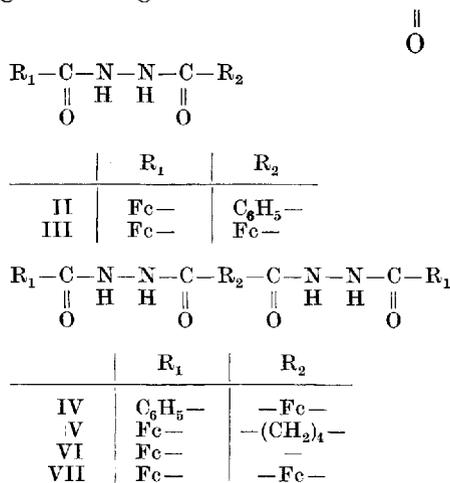
5. Umsetzen von Bisimidoestern oder deren Salze mit Dicarbonsäurehydraziden bei erhöhter Temperatur⁹).

Um die geeigneten Reaktionsbedingungen für die Synthese der Polyferrocenylen-1,3,4-oxadiazole auswählen zu können, wurden die in Frage kommenden Reaktionen zunächst bei der Herstellung von monomeren ferrocensubstituierten Oxadiazolen getestet. Die IR-Spektren der so hergestellten Modellverbindungen sollten außerdem zur Struktursicherung der analogen polymeren Verbindungen dienen.

2. Darstellung von Ferrocenylcarbonylhydraziden und Ferrocenyl-1,3,4-oxadiazolen

2.1. Ferrocenylcarbonylhydrazide

Das als Ausgangsprodukt für die geplanten Polymersynthesen wichtige Ferrocendicarbonsäuredihydrazid (I) konnte durch Reaktion von Ferrocendicarbonsäuredimethylester mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat in Methanol erhalten werden. Weiter wurden folgende Ferrocenverbindungen hergestellt, die das für die Oxadiazolsynthese durch cyclisierende Dehydratisierung notwendige Strukturelement –C–N–N–C– enthalten.



Fc– = Ferrocenyl-

–Fc– = 1,1'-Ferrocenylen-

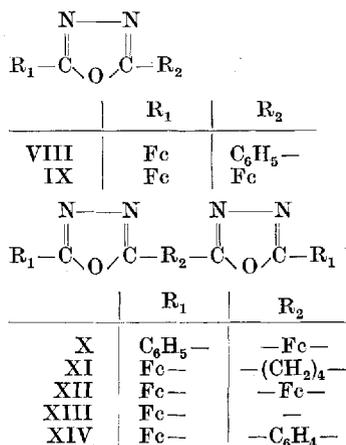
⁴⁻⁹⁾ s. S. 151.

Das zur Synthese der Ferrocenylcarbonylhydrazide notwendige Ferrocencarbonsäurechlorid wurde durch Chlorieren der Carbonsäure mit Oxalylchlorid in Methylenchlorid in 87proz. Ausbeute ohne besondere Reinigung mit einem Schmp. von 49–50° erhalten. (Lit.: 49°C)¹⁰.)

2.2. Ferrocenyl-1,3,4-oxadiazole

2.2.1. Durch cyclisierende Dehydratisierung der entsprechenden Ferrocenylcarbonylhydrazide

Von den bekannten chemischen Dehydratisierungsmitteln wurden Polyphosphorsäure Acetanhydrid und Thionylchlorid mit negativem Ergebnis eingesetzt. Bei Raumtemperatur trat im allgemeinen keine Reaktion ein, während Erhitzen auf Temperaturen von 50–100°C zur Zersetzung der Substanzen führte. Durch kurzzeitiges Behandeln mit POCl₃ konnten schließlich sämtliche Ferrocenylcarbonylhydrazide in die entsprechenden Ferrocenyl-1,3,4-oxadiazole überführt werden.



Es wurde nun auch versucht, die Ferrocenyl-1,3,4-oxadiazole durch thermische Dehydratisierung der entsprechenden Hydrazide herzustellen.

Da sich die durch Cyclisierung mit POCl₃ entstandenen 1,3,4-Oxadiazole im Hochvakuum (0,01 Torr) bei 220–220°C unzersetzt sublimieren lassen, wurde die thermische Behandlung der Hydrazide im Sublimationsapparat durchgeführt. Nach 1/2stündigem Erhitzen auf 200°C bei 0,01 Torr lagen die Ausgangsprodukte unverändert vor. Auch durch

⁴) W. W. KORSHAK, E. S. KRONGAUZ u. A. L. RUSANOW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1965**, 726–728.

⁵) T. UNISHI u. M. HASEGAWA, J. Polymer Sci. A **3**, 3191 (1965).

⁶) M. P. KRASUSKAJA, D. P. DELZOWA u. L. KNUNJANZ, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1965**, 2039–2042.

⁷) Y. IWAKURA, K. UNO u. S. HARA, J. Polymer Sci. A **3**, 45–54 (1965).

⁸) Y. IWAKURA, K. UNO u. S. HARA, Makromolekulare Chem. **94**, 103 (1966).

⁹) DAS 1154 626.

¹⁰) K. SCHLÖGL, Mh. Chemie **88**, 601 (1957).

vorsichtiges Steigern der Temperatur um jeweils 10 °C konnten die Ferrocenyl-1,3,4-oxadiazole nur in Spuren isoliert werden, während sich der Sublimationsrückstand allmählich zersetzte.

2.2.2. Darstellung der Ferrocenyl-1,3,4-oxadiazole durch Umsetzung der Ferrocencarbonsäurechloride mit Aryltetrazolen

Nach einer von HUISGEN¹¹⁾ gefundenen Methode lassen sich 1,3,4-Oxadiazole durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Tetrazolen darstellen. Die Reaktion kann in Pyridin oder Xylol oder nach WALLENBERGER und FRAZER³⁾ in Hexamethylphosphoramid durchgeführt werden, wobei der Reaktionsverlauf an der entwickelten Gasmenge (N₂ in Pyridin und Hexamethylphosphoramid bzw. N₂ und HCl in Xylol) kontrolliert werden kann. Versuche zur Umsetzung von Ferrocencarbonsäurechloriden mit Phenyltetrazol in Pyridin und Hexamethylphosphoramid schlugen fehl; durch Umsetzung von Ferrocendicarbonsäuredichlorid mit Phenyltetrazol in Xylol konnte jedoch in guter Ausbeute XIII gewonnen werden.

Weiterhin gelang die Umsetzung von 1,4-Ditetrazolylnol mit Ferrocencarbonsäurechlorid zum 1,4-[2-Ferrocenyl-1,3,4-oxadiazolyl-(5)]-benzol XIV.

Wegen der Unlöslichkeit des Ditetrazolylnols in Xylol wurde diese Reaktion in Diäthylanilin bei Temp. bis 160 °C durchgeführt.

3. Die Darstellung von polymeren Ferrocenylen-1,3,4-oxadiazolen

Nach Abschluß der Versuche zur Synthese von monomeren Ferrocenyl-oxadiazolen ließ sich die Schlußfolgerung ziehen, daß für die Herstellung von Polyferrocenylen-1,3,4-oxadiazolen die in der Einleitung angegebenen Methoden 1 und 3 am geeignetsten sind.

Methode 4 war wenig erfolgversprechend, da die Beständigkeit der Ferrocenverbindungen in starken Säuren bei höheren Temperaturen zu gering ist, wie die Umsetzungen von Ferrocenylhydraziden in Polyphosphorsäure zeigten. Die Methoden 2 und 5 werden für die Darstellung von Ferrocenpolymeren noch untersucht.

3.1. Darstellung der Polyhydrazide

Versuche zur Herstellung der Polyhydrazide durch Hochtemperaturpolykondensation von Oxalyldiazid nach McFARLAN und MILLER¹²⁾ bei 180 °C in Nitrobenzol verliefen sowohl mit Ferrocendicarbonsäuredichlorid als auch mit Ferrocendicarbonsäuredimethylester und der Ferrocendicarbonsäure selbst erfolglos.

Die freie Säure und der Dimethylester blieben auch nach 5stündigem Erhitzen auf 180 °C unverändert.

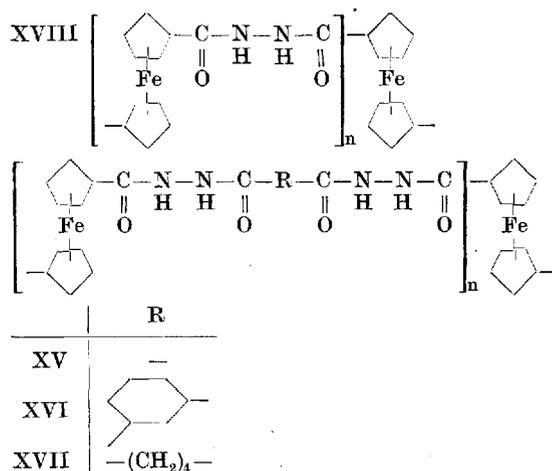
Beim Einsatz des Ferrocendicarbonsäuredichlorids trat wieder wegen der Oxydationsempfindlichkeit von Ferrocenverbindungen im sauren Medium

¹¹⁾ J. SAUER, R. HUISGEN u. H. J. STURM, *Tetrahedron* **11**, 241 (1960).

¹²⁾ S. B. McFARLANE and A. L. MILLER, U. S. Pat. 2615862.

eine Zersetzung ein. Die gleichen negativen Resultate wurden auch bei Einsatz von Terephthalsäurehydrazid erhalten.

Dagegen gelang es durch Tieftemperaturpolykondensation in Hexamethylphosphoramid nach FRAZER und WALLENBERGER¹³⁾¹⁴⁾, sowohl Oxalylhydrazid als auch Hydrazin, Adipinsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid mit Ferrocendicarbonsäuredichlorid zu den entsprechenden Polyhydraziden umzusetzen. Terephthalsäuredihydrazid konnte wegen seiner Unlöslichkeit in Hexamethylphosphoramid nicht eingesetzt werden.



3.1.1. Cyclodehydratisierung der Polyhydrazide

Um die thermische Stabilität der Polyhydrazide festzustellen, wurden sie dem thermogravimetrischen Abbau (etwa 2°C pro Minute) unter Stickstoff unterworfen. Das Polyhydrazid XVIII zeigte bei 220°C den ersten stärkeren Gewichtsverlust, der wahrscheinlich auf die Dehydratisierung zurückzuführen ist, während bei den Polyhydraziden XV und XVI erst bei 240–270°C entsprechende Gewichtsverluste auftraten.

Die Polymeren wurden nun im Hochvakuum auf die Temperaturen erhitzt, bei denen die thermogravimetrischen Abbaukurven die ersten größeren Gewichtsabnahmen anzeigten. Parallel zur Dehydratisierung lief jedoch die Zersetzung der Polyhydrazide so schnell ab, daß auf diese Weise keine Polyferrocenylenoxadiazole erhalten werden konnten.

Die daraufhin versuchte Dehydratisierung mit POCl₃ führte bisher nur beim Polyhydrazid XVI zum Erfolg. Das so gewonnene Polymere XIX ist ein braunes, im Gegensatz zum Ausgangsprodukt in Dimethylsulfoxyd unlösliches Produkt, das sich in Schwefelsäure mit tieferer Farbe löst. Im IR-Spektrum treten an die Stelle der für die Polyhydrazide charakteristischen Banden (C=O 1655 K, NH 3260 K) die für 1,3,4-Oxadiazole typischen Absorptionen (C–O–C 970 K, C=N 1550 K).

¹³⁾ A. H. FRAZER u. F. T. WALLENBERGER, J. Polymer. Sci. A 2, 1137–1145 (1964).

¹⁴⁾ A. H. FRAZER u. F. T. WALLENBERGER, J. Polymer. Sci. A 2, 1147–1156 (1964).

3.2. Reaktion von 1,4-Bis-[tetrazolyl-(5)]-benzol mit Ferrocendicarbonsäuredichlorid

Ferrocendicarbonsäuredichlorid wurde mit 1,4-Bis-[tetrazolyl-(5)]-benzol in Diäthylanilin bei 100–160 °C umgesetzt, wobei in 80proz. Ausbeute das erwartete Poly-ferrocenylen-1,3-oxadiazol XX entstand. Die Stickstoffentwicklung betrug über 95% der theoretisch zu erwartenden Menge. Das Polymere XX ist ein rotbraunes Pulver und im Gegensatz zu den analog aufgebauten Dimeren in Chloroform unlöslich. In konz. Schwefelsäure ist es mit tieferer Farbe löslich und zersetzt sich im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bei Temperaturen über 300 °C unter Schwarzfärbung. Sein IR-Spektrum ist bis auf eine fehlende Bande bei 1100 K mit dem Spektrum des analogen Dimeren XIV identisch. Diese Banden ist jedoch typisch für ein-kernig substituierte Ferrocene und muß daher naturgemäß bei dem Polymeren fehlen.

3.3. Die thermische Beständigkeit der Polyferrocenylen-1,3,4-oxadiazole

Die dargestellten Polyoxadiazole XIX und XX zersetzen sich ohne zu schmelzen unter Dunkelfärbung. Das Kriterium für die Beständigkeit sollte der thermogravimetrische Abbau sein. Er wurde bei einer Temperatursteigerung von 2°/min unter N₂ durchgeführt. Bis 300° wurde nur ein geringer Gewichtsverlust beobachtet (XIX: 4%, XX: 6%). Zwischen 300 und 400 °C wurde eine lineare Gewichtsabnahme von 0,18% (XIX) bzw. 0,22% (XX) je Grad Temperaturerhöhung gemessen. Es zeigte sich also, daß der Einbau von Ferrocenylen-(1,1')-Gruppen die thermische Stabilität der Poly-1,3,4-oxadiazole verringert, da nach Literaturangaben die Polyoxadiazole höhere Wärmebeständigkeiten aufweisen³⁾.

4. Beschreibung der Versuche

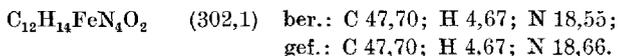
Ferrocencarbonsäurechlorid

Zu einer Lösung von 3,45 g (15 mMol) Ferrocencarbonsäure in 50 ml über CaH₂ getrocknetem Methylenchlorid wurden im Verlaufe von 15 Minuten unter Eiskühlung, Rühren und Stickstoffatmosphäre 5,71 g (45 mMol) Oxalylchlorid in 20 ml Methylenchlorid getropft. Nach 1stündigem Rühren bei Raumtemperatur und 25 Minuten langem Kochen auf dem Ölbad (50 °C) wurde bei gleicher Ölbadtemperatur das Lösungsmittel bei Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß abgedampft. Nach 15stündigem Stehen wurde der feste Rückstand dreimal mit etwa 60 ml siedendem Pentan extrahiert, die Extrakte filtriert und auf 10 ml eingengt. Nach einiger Zeit kristallisierten bei Raumtemperatur 3,23 g (86,8%) rotes Ferrocencarbonsäurechlorid vom Schmp. 49–50 °C.

Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredihydrazid (I)

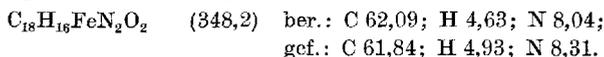
15,11 g (0,05 Mol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredimethylester wurden unter Rühren und Stickstoff 6 Stunden in 40 ml absolutem Methanol mit 27,8 g (0,5 Mol) 90proz. Hydrazinhydrat im Ölbad (85°) gekocht. Nach Kühlen der Reaktionsmischung auf 0 °C wurden 13,9 g

(92,1 %) gelbe Kristalle abgesaugt, die nach Waschen mit Aceton und Umkristallisieren aus etwa 250 ml Wasser 9,3 g (61,5%) feine gelbe Nadeln vom Schmp. 230—232 °C (Zers.; im geschlossenen Röhrchen) gaben.



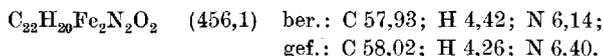
N-Benzoyl-N'-ferrocenylcarbonyl-hydrazin (II)

Zu einer Lösung von 1,36 g (0,01 Mol) Benzhydrazid in 15 ml Hexamethylphosphoramid wurden unter Rühren, Stickstoff und Eiskühlung im Verlaufe von 20 Minuten 2,485 g (0,01 Mol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredichlorid portionsweise gegeben. Nach weiterem 1/2stündigem Rühren unter Eiskühlung und 15stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die orangefarbene Lösung in etwa 250 ml Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 3,1 g (89,1%) Rohprodukt gaben nach Umkristallisieren aus Aceton/Wasser 2,5 g (71,8%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 225—228 °C (im geschlossenen Röhrchen; Sintern ab 215 °C).



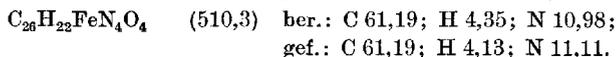
N,N'-Bis-[ferrocenylcarbonyl]-hydrazin (III)

Die Darstellung erfolgte analog II aus 4,97 g (0,02 Mol) Ferrocencarbonsäurechlorid, 0,32 g (0,01 Mol) Hydrazin und 40 ml Hexamethylphosphoramid. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (4,0 g; 87,8%) gab aus Nitrobenzol gelbe Kristalle, die sich ohne zu schmelzen über 245 °C unter Dunkelfärbung zersetzen.



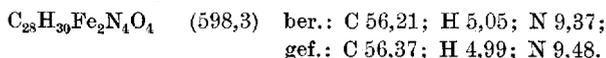
Bis-[N'-benzoyl]-ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredihydrazid (IV)

Diese Verbindung wurde analog II aus 8,17 g (0,06 Mol) Benzhydrazid, 40 ml Hexamethylphosphoramid und 6,20 g (0,02 Mol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredichlorid dargestellt. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (10,0 g; 98,0%) gab aus Nitrobenzol feine gelbe Nadeln vom Schmp. 293—295 °C (Zers.; im geschlossenen Röhrchen).



Bis-[N'-ferrocenylcarbonyl]-adipinsäuredihydrazid (V)

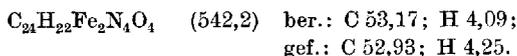
Analog II wurde diese Verbindung aus 3,73 g (0,015 Mol) Ferrocencarbonsäurechlorid, 1,31 g (0,0075 Mol) Adipinsäuredihydrazid und 25 ml Hexamethylphosphoramid erhalten. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde dreimal mit etwa 200 ml siedendem Aceton extrahiert (3,0 g; 67%). Aus Nitrobenzol feine gelbe Kristalle vom Schmp. 237 bis 240 °C (Zers.; im geschlossenen Röhrchen).



Bis-[N'-ferrocenylcarbonyl]-oxalsäuredihydrazid (VI)

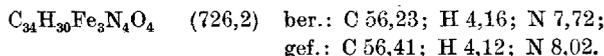
Die Darstellung erfolgte analog II aus 1,18 g (0,01 Mol) Oxalsäuredihydrazid, 40 ml Hexamethylphosphoramid und 4,97 g (0,02 Mol) Ferrocencarbonsäurechlorid. Das nach Aufarbeitung erhaltene, mit siedendem Aceton gewaschene Rohprodukt (3,9 g; 72,0%)

gab aus Nitrobenzol bzw. DMF feine gelbe Nadeln, die sich ohne zu schmelzen über 240 °C unter Dunkelfärbung zersetzen.



Bis-[N'-ferrocenylcarbonyl]-ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredihydrazid (VII)

Zu 5,12 g (0,021 Mol) Ferrocencarbonsäurehydrazid in 50 ml Pyridin wurden unter Rühren und N₂ bei Raumtemperatur im Verlaufe von 15 Minuten 3,10 g (0,01 Mol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredichlorid portionsweise gegeben. Nach 25 Minuten langem Kochen wurde der gelbe kristalline Niederschlag der Reaktionsmischung abgesaugt und gründlich mit Aceton gewaschen. 5,30 g (73,0%) Rohprodukt gaben aus Nitrobenzol feine gelbe Nadeln, die sich ohne zu schmelzen über 255 °C unter Dunkelfärbung zersetzen.

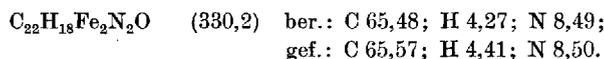


2-Phenyl-5-ferrocenyl-1,3,4-oxadiazol (VIII)

a) 0,5 g N-Benzoyl-N'-ferrocenylcarbonylhydrazin wurden unter Rühren und Stickstoff 10 Minuten in 5 ml POCl₃ auf dem Ölbad (130 °C) gekocht. Nach schnellem Abkühlen wurde die tiefrote Reaktionsmischung in Eiswasser zersetzt, das abgeschiedene feste orange-farbene Produkt abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. 370 mg (78,2%) Rohprodukt gaben nach Umkristallisieren aus Äthanol braunrote Kristalle vom Schmp. 164–165,5 °C.

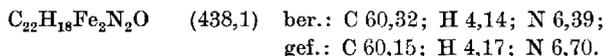
b) 0,748 g (3 mMol) Ferrocencarbonsäurechlorid und 0,365 g (2,5 mMol) 5-Phenyltetrazol wurden in 5 ml Xylol im Ölbad (140–150 °C) erhitzt. Nach 12 Minuten betrug die entwickelte Gasmenge (N₂ und HCl) 95% der theoretisch berechneten Menge. Nach Abdampfen des Xylols wurde der Rückstand mit 2 n NaOH verrieben und mit Wasser gewaschen (0,70 g; 92,2%).

Keine Schmp.-Depression mit dem nach a) erhaltenen Produkt.



2,5-Diferrocenyl-1,3,4-oxadiazol (IX)

2 g N,N'-Bis-[ferrocenylcarbonyl]-hydrazin wurden 10 Minuten unter Rühren und Stickstoff in 20 ml POCl₃ auf dem Ölbad (130 °C) gekocht. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (1,67 g; 86,5%) gab aus Äthanol 1,16 g (60,1%) braunrote Kristalle vom Schmp. 222–224 °C.



1,1'-Bis-[2-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl-(5)]-ferrocen (X)

a) 2 g rohes Dibenzoyl-ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredihydrazid und 20 ml POCl₃ wurden unter Rühren und Stickstoff auf dem Ölbad (130 °C) gekocht, bis eine klare dunkelrote Lösung entstanden war (30–50 Min.). Nach weiteren 10 Minuten langem Kochen gab das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (1,62 g; 87,1%) aus Äthanol feine rote Nadeln vom Schmp. 199–200 °C.

b) 0,933 g (3 mMol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredichlorid und 1,752 g (12 mMol) 5-Phenyltetrazol wurden in 15 ml Xylol 30 Minuten auf dem Ölbad (140 °C) gekocht. Die

Gasentwicklung (N_2 und HCl) betrug dann 80% der theoretisch berechneten Menge. Nach Abdampfen des Xylols wurde der Rückstand mit 2 n NaOH verrieben und mit Wasser gewaschen (0,96 g; 67,5%).

Keine Schmp.-Depression mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

$C_{26}H_{18}Fe_2N_4O_2$ (474,3) ber.: C 65,84; H 3,83; N 11,81;
gef.: C 65,72; H 4,06; N 11,64

1,4-Bis-[2-ferrocenyl-1,3,4-oxadiazolyl-(5)]-butan (XI)

2 g rohes Diferrocenylcarbonyl-adipinsäuredihydrazid wurden 8 Minuten unter Rühren und Stickstoff in 20 ml $POCl_3$ auf dem Ölbad (130 °C) gekocht. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (1,72 g; 91,5%) gab aus n-Propanol gelbe Kristalle vom Schmp. 215–216,5 °C.

$C_{28}H_{20}Fe_2N_4O_2$ (562,3) ber.: C 59,81; H 4,66; N 9,97;
gef.: C 59,81; H 4,77; N 9,86.

1,1'-Bis-[2-ferrocenyl-1,3,4-oxadiazolyl-(5)]-ferrocen (XII)

3 g Diferrocenylcarbonyl-ferrocendicarbonsäuredihydrazid wurden 3 Stunden unter N_2 in 30 ml $POCl_3$ auf dem Ölbad gekocht. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und über eine Al_2O_3 -Säule filtriert. 2,30 g (80,7%) Rohprodukt gaben aus $CHCl_3$ /Methanol tiefrote Kristalle vom Schmp. 242–245 °C (Zers.; im geschlossenen Röhrchen).

$C_{34}H_{26}Fe_3N_4O_2$ (690,2) ber.: C 59,17; H 3,80; N 8,12;
gef.: C 59,30; H 3,86; N 8,22.

Bis-[2-ferrocenyl-1,3,4-oxadiazolyl-(5)] (XIII)

2 g rohes Diferrocenylcarbonyl-oxalsäuredihydrazid wurden 10 Minuten in 20 ml $POCl_3$ auf dem Ölbad (130 °C) unter Stickstoff und Rühren gekocht. Die klare tiefrote Lösung wurde abgekühlt und unter Rühren in Eiswasser gegossen. Der feste hellbraune Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, in Benzol gelöst und filtriert. Die benzolische Lösung gab nach Waschen mit halbkonzentrierter NaOH und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum 1,1 g (59%) Rohprodukt. Aus n-Butanol tiefrote Nadeln vom Schmp. 261 °C (im geschlossenen Röhrchen).

$C_{24}H_{18}Fe_2N_4O_2$ (506,1) ber.: C 56,95; H 3,58; N 11,07;
gef.: C 56,82; H 3,73; N 10,90.

1,4-Bis-[2-ferrocenyl-1,3,4-oxadiazolyl-(5)]-benzol (XIV)

0,321 g (1,5 mMol) 1,4-Bis-[tetrazolyl-(5)]-benzol und 0,994 g (4 mMol) Ferrocen-carbonsäurechlorid wurden in 5 ml Diäthylanilin unter Rühren im Verlaufe von 20 Minuten von 100 °C auf 160 °C erwärmt. Nach weiterer 10 Minuten langer Reaktion war die N_2 -Entwicklung (90% d. Th.) beendet. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in 100 ml Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis alles Diäthylanilin gelöst war. Der Rückstand wurde abgesaugt, mit 2 n NaOH verrieben, mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Chloroform gelöst und über eine kurze Al_2O_3 -Säule filtriert. Einengen der Lösung und Umkristallisieren des Rückstandes aus DMF gab 120 mg (13,8% d. Th.) braungelber Kristalle vom Schmp. 318–320 °C (im geschlossenen Röhrchen).

$C_{30}H_{22}Fe_2N_4O_2$ (582,2) ber.: C 61,89; H 3,81; N 9,62;
gef.: C 61,54; H 3,73; N 9,94.

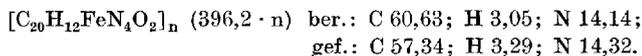
Darstellung der Polyhydrazide

3,1096 g (10 mMol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredichlorid wurden analog FRAZER und WALLENBERGER²⁾ unter Eiskühlung, Rühren und Stickstoff im Verlaufe von 15 Minuten portionsweise zu einer Mischung von 10 mMol Dicarbonsäuredihydrazid oder Hydrazin gegeben. Nach weiterem 15stündigem Rühren unter N₂ bei 0–15°C wurde die orange-farbene viskose Lösung in etwa 300 ml Wasser gegossen, der gelbe flockige Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen, dreimal mit siedendem Äthanol extrahiert und bei 80–100°C im Vakuum über P₂O₅ getrocknet.

Verwendetes Dicarbonsäuredihydrazid	Polyhydrazid	Analyse ber./gef. in %			$\eta_{inh.}$ (DMS) c = 0,5 g/100 ml
		C	H	N	
Oxalylhydrazid	XV	47,05	3,40	15,73	teilweise unlöslich
		46,18	3,76	15,38	
Isophthalsäuredihydrazid	XVI	55,58	3,73	12,96	0,21
		53,39	4,34	12,79	
Adipinsäuredihydrazid	XVII	52,44	4,89	13,59	0,17
		51,59	5,40	12,33	
Hydrazin	XVIII	53,36	3,73	10,37	unlöslich
		52,30	4,30	9,66	

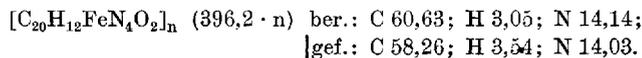
Polyoxadiazol XIX

1,2 g Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure-isophthalsäure-polyhydrazid (XVI) wurden in 24 ml POCl₃ unter Rühren und N₂ 24 Stunden auf dem Ölbad (130°C) gekocht. Nach Abfiltrieren des Reaktionsproduktes, gründlichem Waschen mit Wasser, Extrahieren mit siedendem Äthanol und Trocknen bei 100°C im Vakuum über P₂O₅ wurden 1,0 g (91,0%) hellbraunes Polymeres erhalten; unlöslich in DMF und DMS, mit tieferer Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.



Polyoxadiazol XX

1,071 g (5 mMol) 1,4-Bis-[tetrazolyl-(5)]-benzol und 1,555 g (5 mMol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredichlorid wurden in 10 ml Diäthylanilin im Verlaufe von 25 Minuten unter Rühren von 100 auf 160°C erwärmt. Nach weiterem 10 Minuten langem Rühren bei 160°C betrug die N₂-Entwicklung 95% der theoretisch berechneten Menge. Von der noch heißen Reaktionsmischung wurde dann das braune Polymere abfiltriert, mit Diäthylanilin gewaschen und gründlich mit siedendem Chloroform und Äthanol extrahiert. Ausbeute: 1,60 g (80,4%); in DMF und DMS unlöslich, löslich in konz. Schwefelsäure.



Berlin-Adlershof, Institut für Kunststoffe, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. mediz. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. September 1966.