

Zur Kenntnis der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole. XX¹⁾

Über die Bildung von in 5-Stellung heterocyclisch substituierten 1-Acyl-diaminoguanidinen

Von H. GEHLEN und R. NEUMANN²⁾

Inhaltsübersicht

Heterocyclische Hydrazine reagieren mit 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen in Gegenwart von HCl unter Bildung von 1-Acyl-diaminoguanidinen, die in 5-Stellung heterocyclisch substituiert sind und bei der Oxydation 1-Acyl-C-amino-formazane liefern.

In siedender Alkalilauge cyclisieren die Diaminoguanidine zu den Azobasen der in N^β-Stellung heterocyclisch substituierten 5-Hydrazino-1,2,4-triazole.

Durch mehrstündiges Sieden wäßriger oder wäßrig/alkoholischer Lösungen von 2-Amino-5-aryl(alkyl)-1,3,4-oxdiazolen (**1**) mit äquimolaren Mengen von 3-Phenyl-5-hydrazino-1,2,4-triazol oder heterocyclischen Hydrazinen der allgemeinen Formel $H_2N-NH-R'$ (**2**), wobei $R' = II-VI$ bedeutet (siehe das Reaktionsschema auf S. 185), entstehen in Gegenwart von Salzsäure in befriedigender bis guter Ausbeute in 5-Stellung heterocyclisch substituierte 1-Acyl-diaminoguanidine, die als Hydrochloride (**3**) isoliert werden³⁾. Die Reaktion versagt mit den freien heterocyclischen Hydrazinen und verläuft am günstigsten in einem pH-Bereich zwischen 2 und 4. Bei einem pH-Wert < 2 nehmen die Ausbeuten an Diaminoguanidinderivaten unter sonst gleichen Bedingungen ab, da eine saure Hydrolysereaktion der eingesetzten 2-Amino-1,3,4-oxdiazole zur Diaminoguanidinbildung in Konkurrenz tritt. Als Primärprodukte der Hydrolyse lassen sich 1-Acyl-semicarbazide in Ausbeuten bis zu 50% isolieren.

¹⁾ XIX. Mitteilung: H. GEHLEN u. J. STEIN, J. prakt. Chem. **37**, 168 (1968).

²⁾ Teil der Dissertation R. NEUMANN, Pädagog. Hochschule Potsdam 1964.

³⁾ Diese Art der durch Protonierung bedingten Ringöffnungsreaktion von 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen mit anderen Hydrazinderivaten als bei den genannten ist in der Literatur bereits beschrieben. a) H. GEHLEN u. N. POLLOK, Naturwiss. **10**, 232 (1960); b) H. GEHLEN u. G. RÖBISCH, Liebigs Ann. Chem. **665**, 132 (1963); c) H. GEHLEN u. F. LEMME, Liebigs Ann. Chem. **702**, 101 (1967).

Eine Reaktion der erhaltenen Diaminoguanidinderivate mit Carbonylverbindungen, wie sie bei ähnlichen Verbindungen beschrieben wird⁴⁾⁶⁾, konnte nicht festgestellt werden. Dieses Verhalten entspricht jedoch der allgemeinen Regel, daß beim Diaminoguanidin nur die NH_2 -Gruppen der Hydrazingruppierung, die bei den vorliegenden Verbindungen bereits substituiert sind, mit Carbonylgruppen zu reagieren vermögen⁵⁾.

Die Hydrochloride (**3**) sind beständige, farblose, meist mikrokristalline Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen. Eine Ausnahme bildet das 1-Benzoyl-5-[tetrazolyl-(5)]-diaminoguanidin, dessen Hydrochlorid sich leicht unter Abgabe von Chlorwasserstoff und gleichzeitiger Gelbfärbung zersetzt. Die Elementaranalysenwerte deuten darauf hin, daß es ursprünglich mit mehr als einem Mol HCl pro Mol Diaminoguanidin kristallisiert.

Die freien Basen (**4**) sind bis auf die Thiodiazolylverbindung ($\text{R}' = \text{IV}$), die schwach blaugrün gefärbt ist, schwach ocker bis orange gefärbte Verbindungen, die unter Zersetzungen schmelzen. Infolge ihrer geringeren Beständigkeit lassen sie sich nicht in allen Fällen formelrein darstellen. Damit stehen sie in Analogie zu dem unbeständigen Verhalten des Diaminoguanidins⁶⁾ und einer Reihe von Diaminoguanidinderivaten³⁾. Als leicht oxydable Verbindungen reduzieren die freien Basen (**4**) ammoniakalische Silbernitratlösung, wobei bei den Triazol- und Tetrazolderivaten ($\text{R}' = \text{I, II, III}$) ein rotvioletter Niederschlag auftritt, der für diese Verbindungstypen als charakteristisch anzusehen ist. Das in o-Stellung hydrazinsubstituierte Pyridin bzw. Chinolin reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht mit 2-Amino-5-aryl(alkyl)-1,3,4-oxdiazolen. Durch Veränderung des Reaktionsmilieus lassen sich jedoch Umsetzungsprodukte isolieren, die als 3-(N^2 -Acyl-hydrazino)-s-triazolo[4,3-a]pyridine (bzw. chinoline) erkannt wurden und über die gesondert berichtet werden wird.

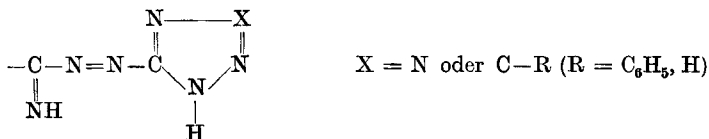
Aus den freien Basen (**4**) erhält man durch Oxydation mittels 30proz. Wasserstoffperoxidlösung in ammoniakalischer Lösung bei Raumtemperatur die korrespondierenden Formazane (**5**) in guten Ausbeuten. Die für die Bildung von 1-Acyl-5-phenyl-C-amino-formazanen aus den korrespondierenden Diaminoguanidinen beschriebene Methode, nach der die Oxydation in siedender methanolischer Lösung unter Durchleiten von Sauerstoff erfolgt^{3b)}, läßt sich auf die vorliegenden Verbindungen nicht übertragen, da unter diesen Bedingungen z. T. Cyclisierungsprodukte (**6**) entstehen. Die Formazane (**5**) stellen gelb bis orange gefärbte, meist mikrokristalline Substanzen dar, die unter Zersetzung schmelzen. Sie lassen sich durch Zinn(II)-chlorid in

⁴⁾ H. GEHLEN, J. DOST u. J. CERMAK, Liebigs Ann. Chem. **638**, 141 (1960); H. GEHLEN u. G. RÖBISCH, Liebigs Ann. Chem. **665**, 132 (1963).

⁵⁾ A. H. GREER, D. L. KERTESZ u. O. B. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3005 (1949).

⁶⁾ G. PELLIZZARI u. C. CANTONI, Gazz. chim. Ital. **35**, I, 294 (1905).

schwach salzsaurem Milieu zu den freien Basen (4) reduzieren. Die Formazane mit den Substituenten $R' = I, II$ ergeben wie die freien Basen (4) mit ammonikalischer Silbernitratlösung einen rotvioletten Niederschlag, dessen charakteristische Bildung somit an folgende strukturelle Beziehung gebunden erscheint:



Die für die neuen Verbindungen angenommene Diaminoguanidinstruktur konnte durch die Ergebnisse der sauren Hydrolyse sowie Cyclisierungsversuche bestätigt werden.

Das hydrolytische Verhalten des Diaminoguanidins und seiner Derivate ist nur unvollkommen in der Literatur erfaßt⁷⁾⁸⁾. Die vorliegenden Diaminoguanidine lassen sich durch mehrstündiges Sieden in Wasser im Gegensatz zu ähnlichen Verbindungen⁹⁾¹⁰⁾ nicht hydrolysieren. Dagegen erfolgt in siedender 20proz. Salzsäure in Übereinstimmung mit Hydrolyseversuchen an 1-Acyl-5-carbamoyl-diaminoguanidinen^{3c)} hydrolytische Spaltung der eingesetzten Hydrochloride [$R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl-C}_6\text{H}_4(p), \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$; $R' = I$]. Die sich dabei bildenden Karbonsäuren (9) lassen sich in 80- bis 100proz. Ausbeute isolieren. Neben Kohlendioxid, Ammoniak und Hydrazin wurde als Endprodukt der Hydrolyse qualitativ das 3-Phenyl-5-hydrazino-1,2,4-triazol in Form der p-Nitrobenzalverbindung und des Pikrats nachgewiesen. Das in der 1. Reaktionsstufe entstehende 5-[(3-Phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin (8) läßt sich nach kurzzeitiger Unterbrechung der Hydrolyse in Form des Pikrats abfangen.

Über die Cyclisierungsversuche mit den freien Basen (4) in alkalischer bzw. alkoholischer Lösung, die unter Bildung von in N^β -Stellung heterocyclisch substituierten 3-Aryl(alkyl)-5-azo(hydrazino)-1,2,4-triazolen (6), (7) verlaufen, soll später ausführlich berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch bestimmt.

In 5-Stellung heterocyclisch substituierte 1-Acyl-diaminoguanidindihydrochloride (3, Tab. I)

Allgemeine Vorschrift: Die 2-Amino-1,3,4-oxdiazole (1) werden mit den Hydrochloriden der heterocyclischen Hydrazine ($R' = I\text{--}VI$) im Molverhältnis 1:1,2 in einem Wasser/

7) F. LIEBER u. G. SMITH, Chem. Rev. **25**, 213 (1939).

8) E. KURZER u. L. E. GODFREY, Chem. and Ind. **36**, 1584 (1962).

9) G. PELLIZZARI, Gazz. chim. Ital. **37**, I, 611 (1907).

10) A. GAITER, Gazz. chim. Ital. **45**, I, 450 (1915).

Reaktionsübersicht

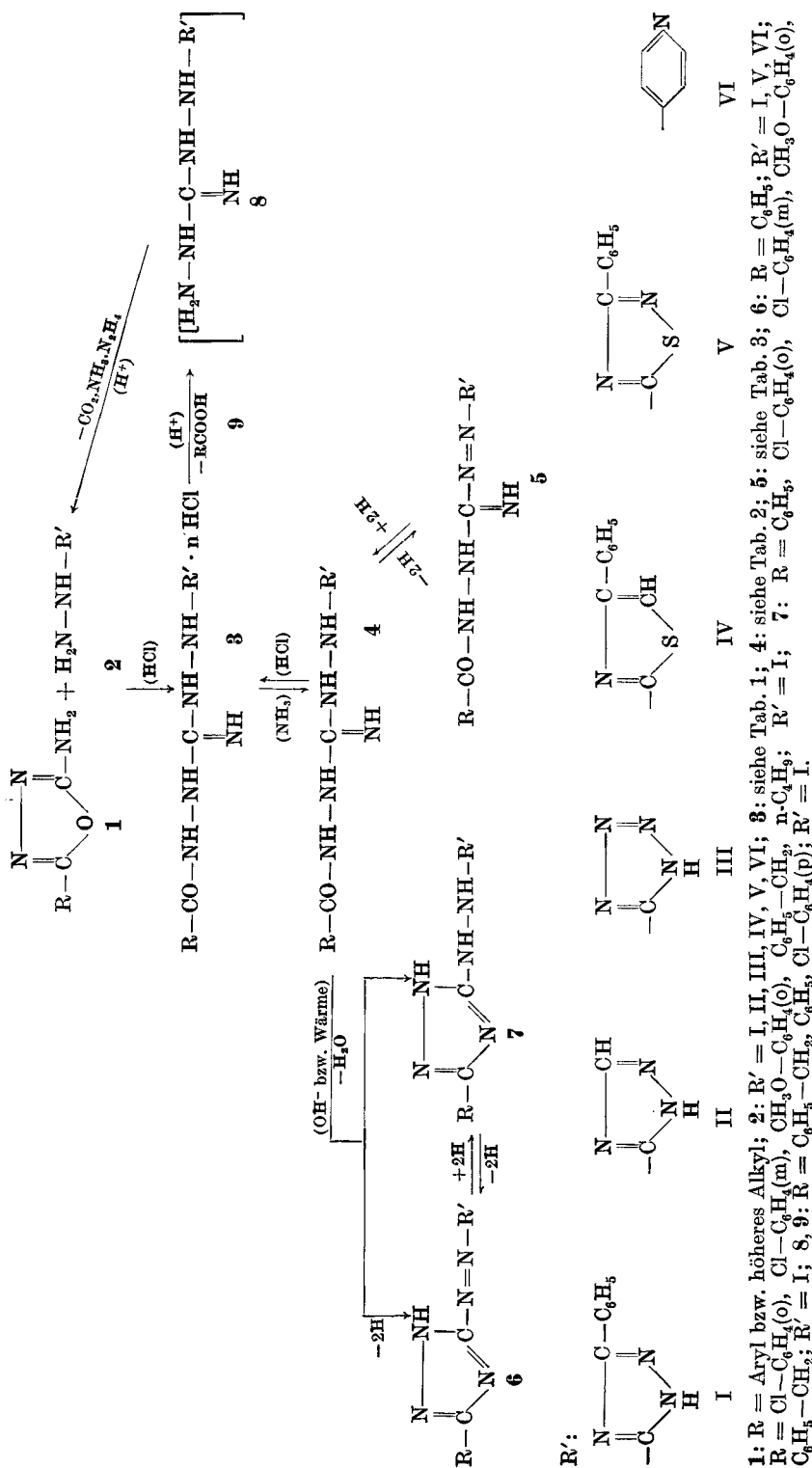
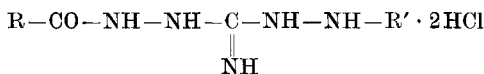


Tabelle 1

In 5-Stellung heterocyclisch substituierte 1-Acyl-diaminoguanidindihydrochloride (3)



R	R'	Aus- beute %	Schmp. (Zers.) °C	Bruttoformel (Mol-Masse)	oben: berechnet ^{a)} darunter: gefunden			
					C	H	N	Cl
C ₆ H ₅	I	67	228	C ₁₆ H ₁₈ N ₈ Cl ₂ O (409,30)	46,95	4,43	27,38	17,33
					47,09	4,57	27,60	17,03
C ₆ H ₅	II	32	242—243	C ₁₀ H ₁₄ N ₈ Cl ₂ O (330,20)	36,05	4,24	33,63	
					36,04	4,22	33,57	
C ₆ H ₅	IV	30	213—215 ^{b)}	C ₁₀ H ₁₆ N ₇ ClOS (389,89)	49,29	4,14	25,15	
					50,26	3,99	26,03	
C ₆ H ₅	V	10	207—209 ^{c)}	C ₁₇ H ₂₀ N ₆ Cl ₂ O ₂ S (443,38)	46,05	4,55	18,96	
					46,66	4,43	19,09	
C ₆ H ₅	VI	34	252—256	C ₁₃ H ₁₆ N ₆ Cl ₂ O (343,23)	45,49	4,70	24,49	
					45,34	4,63	24,19	
Cl—C ₆ H ₄ (o)	I	49	229	(C ₁₆ H ₁₇ N ₈ Cl ₃ O (443,75)	43,31	3,86	25,25	23,97
					43,20	3,89	26,06	—
Cl—C ₆ H ₄ (m)	I	49	234—235		43,00	3,90	—	24,21
Cl—C ₆ H ₄ (p)	I	69	235		43,41	3,95	—	23,73
CH ₃ O—C ₆ H ₄ (o)	I	46	235	C ₁₇ H ₂₀ N ₈ Cl ₂ O ₂ (439,33)	46,48	4,59	25,51	16,14
					46,00	4,33	25,60	16,49
HO—C ₆ H ₄ (o)	I	64	235	(C ₁₆ H ₁₈ N ₈ Cl ₂ O ₂ (425,30)	45,19	4,27	26,35	
					45,02	4,24	26,90	
C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄ (o) ^{d)}	I	14	221—223	C ₂₂ H ₂₂ N ₈ Cl ₂ O (485,39)	54,44	4,58	23,08	
					54,40	5,16	23,54	
C ₆ H ₅ —CH ₂	I	37	224—225	C ₁₇ H ₂₀ N ₈ Cl ₂ O (423,33)	48,23	4,76	26,47	
					48,20	4,92	26,74	
n-C ₄ H ₉	I	26	229	C ₁₄ H ₂₂ N ₈ Cl ₂ O (389,30)	43,19	5,69	28,79	18,22
					43,26	5,93	28,73	—
i-C ₄ H ₉	I	40	236		42,38	5,84	29,08	18,05

^{a)} Für die Isomeren jeweils nur einmal angegeben.

^{b)} Schmelzpunkt des Monohydrochlorids.

^{c)} Schmelzpunkt des Hydrats.

^{d)} Für die Darstellung dieser Verbindung wurde ein bisher noch nicht beschriebenes Oxidiazol verwendet, über das neben zwei weiteren bisher unbekanntes Oxidiazolen im experimentellen Teil berichtet wird.

Äthanol-Gemisch (R = aromatisch) bzw. in Wasser (R = aliphatisch) 3—6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird gegebenenfalls mit Sodalösung auf einen pH-Wert zwischen 2 und 4 eingestellt. In den meisten Fällen erhält man nach 1 Stunde Reaktionszeit eine klare Lösung. In einigen Fällen kristallisiert das Endprodukt z. T. nach einiger Zeit unter Kühlung zumeist im Gemisch mit Oxidiazol. Durch Einengen im Vakuum und Aufnehmen mit Äther oder Aceton erhält man die Hydrochloride mit Oxidiazol, Acyl-semicarbacid und

heterocyclischem Hydrazinhydrochlorid verunreinigt. Die Isolierung der Endprodukte erfolgt durch Auswaschen der Hydrazine mittels Wasser sowie nachfolgender Extraktion mit Aceton, wobei das Endprodukt ungelöst zurückbleibt. Sehr stark durch Oxidiazol verunreinigte Produkte lassen sich reinigen, indem sie in verdünnter Alkalilauge gelöst werden, wobei das Oxidiazol ungelöst zurückbleibt, und nachfolgend durch Salzsäure als Hydrochloride ausgefällt werden.

Zur Darstellung analysenreiner Produkte kristallisiert man aus salzsaurer alkoholischer Lösung um. Bis auf die Thiodiazolverbindung ($R' = V$), die nur als Monohydrochlorid darstellbar ist, bilden alle übrigen Dihydrochloride.

Die Endprodukte sind in Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin und Benzol praktisch unlöslich, in Methanol und Äthanol schwer löslich. Bis auf die Tetrazol- ($R' = III$) und Pyridinverbindung ($R' = VI$) sind sie auch in Wasser schwer löslich. Die Löslichkeit in Alkohol und Wasser verbessert sich bei Zugabe von Salzsäure. Die Verbindungen, deren heterocyclischer Substituent nur Stickstoff als Heteroatom enthält, lösen sich in Ammoniak bzw. Alkalilauge unter Rotorange- bzw. Rotfärbung. Die Löslichkeit der Thiazol- ($R' = IV$) und Thiodiazolverbindungen ($R' = V$) in diesen Medien ist weniger gut. Die Lösungen sind anfangs blaugrün ($R' = IV$) oder violett ($R' = V$) gefärbt, die sich allmählich braun verfärben.

Beispiele:

1-Benzoyl-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin-dihydrochlorid

3,2 g 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-oxidiazol werden mit 5 g 3-Phenyl-5-hydrazino-1,2,4-triazol-dihydrochlorid in einem Gemisch aus 80 ml Wasser und 40 ml Äthanol unter Zusatz von 5 ml 2 m Sodalösung 6 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Kühlung erhält man 4,4 g (Schmp.: 220 °C, Zers.) und aus dem im Vakuum eingeeengten Filtrat weitere 1 g (Schmp.: 216–219 °C, Zers.) auf die angegebene Weise gereinigtes Rohprodukt. Zur analysenreinen Darstellung kristallisiert man 1 g Rohprodukt aus 20 ml Äthanol unter Zusatz von 1 ml konz. Salzsäure um (Schmp.: 228 °C, Zers.).

1-(p-Chlor-benzoyl)-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin-dihydrochlorid

4,8 g 2-Amino-5-(p-chlor-phenyl)-1,3,4-oxidiazol werden mit 10,5 g 3-Phenyl-5-hydrazino-1,2,4-triazol-dihydrochlorid in 380 ml 50proz. Äthanol 6 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung im Vakuum weitgehend eingeeengt, der Rückstand in 200 ml Aceton aufgenommen und das so erhaltene farblose Gemisch im Soxhlet extrahiert. Man erhält 7,5 g Rohprodukt (Schmp.: 220–230 °C, Zers.). Das analysenreine Produkt wird erhalten, indem 1 g Rohprodukt in 20 ml verdünnter Kalilauge gelöst, mittels Salzsäure wieder gefällt und anschließend in siedender verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Zinn(II)-chlorid umkristallisiert wird (Ausbeute: 0,4 g, Schmp.: 235 °C, Zers.).

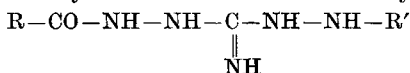
1-n-Valeryl-5-[(3)-phenyl-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin-dihydrochlorid

14 g 2-Amino-5-butyl-1,3,4-oxidiazol und 17,5 g 3-Phenyl-5-hydrazino-1,2,4-triazol-dihydrochlorid werden bei pH 4 3 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird von 0,8 g Nebenprodukt (Schmp. 220–222 °C) abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Beim Versetzen mit einem Äthanol/Äther-Gemisch erhält man 10,1 g Rohprodukt (Schmp.: 218–220 °C, Zers.). Aus äthanolischer Salzsäure wird das Rohprodukt umkristallisiert (Schmp.: 229 °C, Zers.).

In 5-Stellung heterocyclisch substituierte 1-Acyl-diaminoguanidine (4, Tab. 2)

Allgemeine Vorschrift: Durch Neutralisation der in Ammoniak oder Alkalilauge gelösten Hydrochloride (3) erhält man die freien Basen, die in Wasser praktisch unlöslich sind. Da eine Reinigung durch Umkristallisieren wegen der Unbeständigkeit meist nicht möglich ist, geht man von analysenreinen Hydrochloriden aus und trocknet die freien Basen nach erfolgter Ausfällung im Vakuum gut über Phosphorpentoxid. In Alkoholen sind sie löslich, in Dimethylformamid sehr gut löslich. Aus diesen Lösungen kristallisieren sie erst nach starkem Einengen und längerer Kühlung wieder aus. In Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin praktisch unlöslich.

Tabelle 2

In 5-Stellung heterocyclisch substituierte 1-Acyl-diaminoguanidine (4)

R	R'	Ausbeute %	Schmp. (Zers.) °C	Bruttoformel (Mol-Masse)	oben: berechnet ^{a)} darunter: gefunden		
					C	H	N
C ₆ H ₅	I	88	190—195	C ₁₆ H ₁₆ N ₈ O	57,13	4,79	33,32
				(336,37)	56,42	4,81	33,58
C ₆ H ₅	IV	—	180—182	C ₁₆ H ₁₅ N ₇ OS	54,38	4,28	27,74
				(353,42)	54,08	4,48	27,49
Cl—C ₄ H ₆ (p)	I	98	184—185	C ₁₆ H ₁₇ N ₈ O ₂ Cl	49,42	4,41	28,82
				(388,84)	49,74	3,95	28,33
C ₆ H ₅ —CH ₂	I	97	178—182	C ₁₇ H ₁₈ N ₈ O	58,27	5,18	31,98
				(350,40)	57,81	5,64	31,71
n-C ₄ H ₉	I	100	158—162	C ₁₄ H ₂₀ N ₈ O	53,15	6,37	35,42
				(316,37)	53,00	6,75	35,26
i-C ₄ H ₉	I	100	164—165		53,16	6,91	35,61

^{a)} Für die Isomeren jeweils nur einmal angegeben.

1-Benzoyl-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin

5,8 g Dihydrochlorid werden in 15 ml konz. Ammoniak suspendiert. Man läßt die Suspension einen Tag stehen und wäscht die freie Base mit Wasser. Zur Reinigung wird die freie Base aus Dimethylformamid/Wasser umgefällt (Schmp.: 185—190 °C, Zers.; Ausbeute: 4,2 g).

Pikrat: Eine alkoholisch gesättigte Lösung der freien Base wird mit der doppelt berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Nach einiger Zeit kristallisiert das gelb gefärbte Pikrat aus, das aus wenig verdünntem Äthanol umkristallisiert wird (Schmp.: 231 °C, Zers.).

C₂₂H₁₉N₁₁O₈ (565,48)

ber.: C 46,90; H 3,90; N 27,02;

gef.: C 46,73; H 3,39; N 27,25.

1-(p-Chlor-benzoyl)-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin

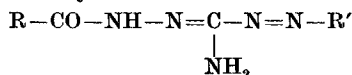
5 g Dihydrochlorid werden in verdünnter Kalilauge gelöst, gegebenenfalls wird von geringen Mengen unlöslicher Substanz filtriert und die freie Base durch Einleiten von CO₂ gefällt. Nach der Isolierung kocht man sie in 100 ml Wasser und erhält 4,3 g Endprodukt (Schmp.: 184—185 °C, Zers.).

In 5-Stellung heterocyclisch substituierte 1-Acyl-C-amino-formazane (5, Tab. 3)

Allgemeine Vorschrift: Die Hydrochloride (3) oder freien Basen (4) werden in einer ammoniakalischen Lösung oder Suspension unter Zusatz von 30proz. Wasserstoffperoxid mehrere Stunden bei Zimmertemperatur und gutem Rühren oxydiert. In ihrem Löslichkeitsverhalten entsprechen die Formazane den korrespondierenden freien Basen. Aus Alkoholen kristallisieren sie sehr schlecht aus, wobei sie das Lösungsmittel nur sehr schwer abgeben¹¹⁾.

Tabelle 3

In 5-Stellung heterocyclisch substituierte 1-Acyl-C-amino-formazane (5)



R	R'	Ausbeute %	Schmp. (Zers.) °C	Bruttoformel (Mol-Masse)	oben: berechnet ^{a)} darunter: gefunden		
					C	H	N
C ₆ H ₅	I	89	235—238	C ₁₆ H ₁₄ N ₈ O	57,51	4,22	33,48
				(334,35)	57,48	4,37	33,34
C ₆ H ₅	IV	100	219	C ₁₆ H ₁₃ N ₇ OS	54,69	3,73	27,90
				(351,41)	53,92	3,94	27,49
C ₆ H ₅	VI	40	212—213	C ₁₆ H ₁₂ N ₆ O	58,20	4,51	31,33
				(268,28)	57,63	4,45	31,67
Cl—C ₆ H ₄ (o)	I	34	214—216	C ₁₆ H ₁₃ N ₈ ClO	52,11	3,55	30,39
				(368,81)	—	—	30,40
Cl—C ₆ H ₄ (p)	I	49	248—250		51,68	3,23	30,14
HO—C ₆ H ₄ (o)	I	—	218	C ₁₆ H ₁₆ N ₈ O ₂	54,85	4,03	31,99
				(352,37)	54,85	4,50	31,26
C ₆ H ₅ —CH ₂	I	100	235	C ₁₇ H ₁₆ N ₈ O	58,61	4,63	32,17
				(348,38)	58,02	4,91	32,28
i-C ₄ H ₉	I	94	178—180	C ₁₄ H ₂₂ N ₈ O ₂	48,06	6,33	31,98
				(350,39)	48,48	6,95	31,70

^{a)} Für die Isomeren jeweils nur einmal angegeben.

1-Benzoyl-5-[3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-C-aminoformazan

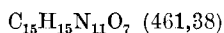
2 g Hydrochlorid werden in 30 ml konz. Ammoniak und 30 ml 30proz. Wasserstoffperoxid suspendiert, und die Suspension wird 5 Stunden intensiv gerührt. Man erhält 1,45 g Rohprodukt (Schmp.: 228 °C, Zers.), die aus äthanolischer Lösung durch Zugabe von Wasser umgefällt werden (Schmp.: 235—238 °C, Zers.). Äthanol-Additionsverbindung: Läßt man das Formazan aus einer äthanolischen Lösung allmählich auskristallisieren, so erhält man eine Formazan-Äthanol-Additionsverbindung im Mol-Verhältnis 1:1, die bereits bei 220 °C zu sintern beginnt und unscharf zwischen 235 und 238 °C unter Zersetzung schmilzt.

C₁₈H₁₆N₈ · C₂H₅OH (349,36) ber.: C 57,86; H 5,62; N 28,42;
gef.: C 57,92; H 5,37; N 29,26.

¹¹⁾ E. BAMBERGER, R. PADOVA u. E. ORMERED, Liebigs Ann. Chem. 446, 260 (1926), beschreiben das 1,5-Diphenyl-C-amino-formazan, das mit Äthanol eine Verbindung im Molverhältnis 1:1 liefert.

Zum Verhalten der 1-Acyl-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidine (3) in siedender Salzsäure

Hydrolytische Spaltung des 1-Phenacetyl-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidins in Phenylessigsäure und [(3-Phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin (8): 3 g 1-Phenacetyl-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin-dihydrochlorid werden in 30 ml 20proz. Salzsäure 30' zum Sieden erhitzt, ohne daß eine klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten saugt man von 0,6 g nicht gelöstem Ausgangsprodukt und 0,05 g Phenylessigsäure ($\pm 5,2\%$ d. Th.) ab. Nach dem Einengen des Filtrats im Vakuum werden weitere 1,5 g Ausgangsprodukt zurückerhalten; insgesamt zurückgewonnenes Ausgangsprodukt: 2,1 g ($\pm 69,8\%$ d. Th.). Aus der Mutterlauge entsteht nach Neutralisation und Versetzen mit Pikrinsäure ein gelber Pikratniederschlag (0,35 g vom Schmp. 217–218°C). Nach dem Umkristallisieren aus 40 ml Wasser schmilzt das Pikrat bei 220°C unter Zersetzung. Die Elementaranalysenwerte lassen den Schluß zu, daß es sich um das Pikrat des [(3-Phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin handelt. Die Ausbeute darauf bezogen beträgt 10,7% d. Th.



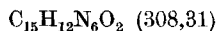
ber.: C 39,05; H 3,28; N 33,40;
gef.: C 38,83; H 2,95; N 33,39.

Hydrolytische Spaltung des 1-Benzoyl-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidins in Benzoesäure, Kohlendioxid, Ammoniak, Hydrazin und 3-Phenyl-5-hydrazino-triazol: 2 g 1-Benzoyl-5-[(3-phenyl)-1,2,4-triazolyl-(5)]-diaminoguanidin werden in 40 ml 20proz. Salzsäure 3 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei allmählich unter CO_2 -Entwicklung eine klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten lassen sich 0,6 g ($\pm 83\%$ d. Th.) ausgefallene Benzoesäure isolieren. Das Filtrat wird im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, wobei Ammoniakgeruch auftritt. Eine Hälfte der Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und in der Siedehitze mit 1 g p-Nitrobenzaldehyd versetzt. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man als erstes Produkt zum Nachweis des Hydrazins p-Nitrobenzalazin (Schmp.: 307–309°C), das aus Äthanol umkristallisiert als gelbe mikrokristalline Verbindung anfällt, die bei 200°C in quadratischen Blättchen sublimiert und bei 310°C unter Zersetzung schmilzt.



ber.: C 56,38; H 3,38; N 18,79;
gef.: C 55,86; H 3,65; N 18,63.

Als zweites Produkt erhält man durch starkes Einengen zum Nachweis des Hydrazino-triazols 3-Phenyl-5-hydrazino-1,2,4-triazol-p-nitrobenzyliden. Durch Umkristallisation aus 60proz. Äthanol erhält man gelbe Nadeln, die bei 280°C unter Zersetzung schmelzen.



ber.: C 58,44; H 3,92; N 27,26;
gef.: C 58,81; H 3,89; N 26,92.

Zur Identifizierung wurden beide Produkte in ihrem Schmelzverhalten mit authentischen Proben verglichen. Die Schmelzerscheinungen und die Mischschmelzproben stellten die Identität sicher. Ferner konnte in der zweiten Hälfte der von Ammoniak befreiten Lösung das 3-Phenyl-5-hydrazino-1,2,4-triazol als Pikrat (Schmp.: 282–283,5°C, Zers.) nachgewiesen werden.

In 5-Stellung substituierte 2-Amino-1,3,4-oxdiazole

Allgemeine Vorschrift: Die Darstellung erfolgte nach H. GEHLEN¹²⁾ durch die Umsetzung von Bromcyan mit Carbonsäurehydraziden. Die hier neu beschriebenen Oxdiazole

¹²⁾ H. GEHLEN, Liebigs Ann. Chem. 563, 185 (1949).

geben die für diese Verbindungsklasse typische Rotfärbung mit Na-1,2-naphthiochinon-4-sulfonat in alkoholischer Natronlauge.

2-Amino-5-[diphenyl-(2)]-1,3,4-oxdiazol

10 g o-Phenylbenzoesäurehydrazid geben mit 5 g KHCO_3 und 5 g BrCN in 200 ml Wasser suspendiert nach 5 Stunden unter intensivem Rühren 9,05 g ($\cong 80,5\%$ d. Th.) Rohprodukt (Schmp. 223°C). Zur Reinigung kristallisiert man aus 200 ml Äthanol in der Siedehitze um und erhält 4,2 g analysenreines Oxdiazol in Form farbloser Nadeln (Schmp. $234,5^\circ\text{C}$). In Wasser unlöslich, in Äthanol schwer löslich, praktisch unlöslich in Aceton.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (237,26) ber.: C 70,87; H 4,67; N 17,71;
gef.: C 71,14; H 5,06; N 18,01.

2-Amino-5-[diphenyl-2'-carbonsäure-yl(2)]-1,3,4-oxdiazol

11,7 g Diphensäuremonohydrazid werden in 100 ml Wasser gelöst und ergeben mit 8,8 g KHCO_3 und 4,8 g Bromcyan nach mehreren Stunden Reaktionszeit 9,9 g ($\cong 77\%$ d. Th.) Rohprodukt (Schmp.: 210°C). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol wird das analysenreine Oxdiazol in Form hexagonaler farbloser Blättchen gewonnen (Schmp.: $218-219^\circ\text{C}$, Zers.). In Äthanol, Benzylalkohol und Dioxan in der Wärme löslich, in Wasser schwer löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (281,27) ber.: C 64,05; H 3,94; N 14,94;
gef.: C 63,76; H 4,08; N 14,44.

2,2'-Di-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-diphenyl

2 g Diphensäurehydrazid ergeben mit 2 g KHCO_3 und 2 g Bromcyan in 50 ml wäßriger Lösung nach mehreren Stunden 2 g ($\cong 80\%$ d. Th.) Rohprodukt (Schmp.: 248°C). Aus 200 ml Äthanol erhält man nach dem Umkristallisieren das analysenreine Oxdiazol in Form farbloser Kristalle (Schmp.: 251°C). Sehr schwer löslich in Wasser und Äthanol.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$ (320,32) ber.: C 60,00; H 3,78; N 26,34;
gef.: C 60,20; H 4,18; N 26,30.

Potsdam-Sanssouci, Chemisches Institut der Pädagogischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. August 1967.