

H. Gehlen und K.-H. Uteg\*)

### Zur Kenntnis der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole

#### 39. Mitt.: Darstellung und Reaktionen von [2-Amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinolen\*\*)

Aus der Sektion Chemie/Biologie der Pädagogischen Hochschule Potsdam (DDR)

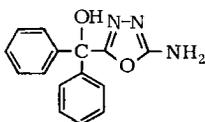
(Eingegangen am 12. März 1970)

[2-Amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinole zeigen die typischen Eigenschaften der Amino-oxdiazole. Sie sind leicht acylierbar und lassen sich in 1,2,4-Triazolyl-(5)-carbinole umwandeln. Das Diphenyl-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinol ist dem Triphenylcarbinol analog. Es läßt sich reduzieren und gibt mit Phenolen, Phenoläthern und aromatischen Aminen Kondensationsprodukte. IR- und UV-Spektren bestätigen die angegebene Struktur der Verbindungen.

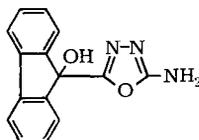
#### 2-Amino-1,3,4-oxdiazoles. Part 39

[2-Amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinols possess the typical properties of amino-oxdiazoles. They can be acylated easily and transformed into the 1,2,4-triazolyl-(5)-carbinols. Diphenyl-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinol is analogous to triphenylcarbinol. It can be reduced and produces together with phenols, phenol ethers and aromatic amines condensation products. IR and UV spectra establish the described structure of the compounds.

In Fortführung unserer Untersuchungen an 2-Amino-5-[hydroxyalkyl]-1,3,4-oxdiazolen<sup>1)</sup> haben wir nun [2-Amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinole (I, II) dargestellt. Über das Dimethyl-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinol haben wir bereits berichtet<sup>1)</sup>.



I



II

\*) Teil der Dissertation K.-H. Uteg, Pädagog. Hochschule Potsdam 1968; vgl. H. Gehlen und K.-H. Uteg, Z. Chem. 8, 109 (1968).

\*\*\*) 38. Mitt.: H. Gehlen und P. Demin, Z. Chem. 10, 189 (1970).

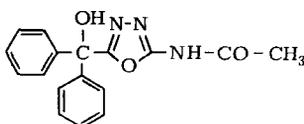
<sup>1)</sup> H. Gehlen, K.-H. Uteg und J. Vieweg, Arch. Pharmaz. 302, 105 (1969).

Die Darstellung von I und II erfolgt aus den entsprechenden Säurehydraziden (Benzilsäurehydrazid, 9-Hydroxyfluorenyl-9-carbonsäurehydrazid) und Bromcyan. Dabei fanden wir, daß sich außer den bisher bei dieser Reaktion verwendeten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole) auch Dimethylformamid eignet. Es wurde vorteilhaft bei der Umsetzung schwerlöslicher Hydrazide mit BrCN angewandt. Außer gutem Lösungsvermögen für Hydrazide und BrCN sind kurze Reaktionszeiten, sehr gute Ausbeuten und Mischbarkeit mit Wasser als Vorteile anzusehen.

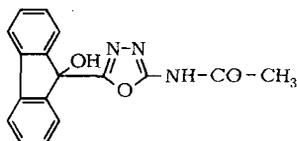
Die IR-Spektren von I und II zeigen außer den Arylschwingungen die für Amino-oxdiazole charakteristischen Absorptionsbanden (Tab. 1).

Die [2-Amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinole zeigen in ihrem reaktiven Verhalten die typischen Eigenschaften der Amino-oxdiazole<sup>2)</sup>, ein weiteres Reaktionszentrum ist durch die OH-Gruppe bedingt.

Bei der Acylierung von I und II mit Acetanhydrid werden Monoacetylverbindungen erhalten, wobei nach IR-spektroskopischen Befunden die Aminogruppe acyliert worden ist. Die Acetylverbindungen III und IV zeigen gegenüber den Ausgangsverbindungen eine zusätzliche Absorptionsbande um  $1700\text{ cm}^{-1}$  (Amid I), die auch bei anderen Acylamino-



III



IV

oxdiazolen in diesem Bereich liegt. Die übrigen Banden stimmen mit denen der Verbindungen I und II gut überein (Tab. 1).

Tabelle 1

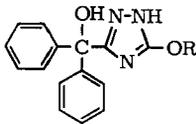
IR-Banden der Carbinole I und II sowie ihrer Acetylverbindungen III und IV ( $\text{cm}^{-1}$ )

I	II	Zuordnung	III	IV	Zuordnung
1662	1655	$\nu\text{C}=\text{N}$	1710	1708	Amid I
1568	1565	$\delta\text{N}-\text{H}$	1560	1570	$\delta\text{N}-\text{H}$
1395	1426	Gerüst	1375	1384	Gerüst
1250	1262	Gerüst	1262	1275	Gerüst
1182	1200	C-OH tert.	1190	1200	C-OH tert.
1068	1070	Gerüst	1090	1081	Gerüst
1048	1045	C-O-C	1040	1052	C-O-C
1000	1000	Gerüst	998	1010	Gerüst
980	950	Gerüst	960	970	Gerüst
760	758	Gerüst	750	752	Gerüst

Mit der Umwandlung von Amino-oxdiazolen in 1,2,4-Triazole nach <sup>3)</sup> ist die Darstellung weiterer heterocyclischer Carbinole möglich geworden. Durch Alkoholyse von I und II erhält man die [3-Alkoxy-1,2,4-triazolyl-(5)]-carbinole V und VI.

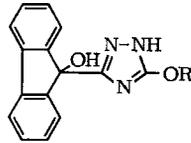
<sup>2)</sup> Übersicht: G. Blankenstein und K. Möckel, Z. Chem. 2, 69 (1962).

<sup>3)</sup> H. Gehlen und G. Blankenstein, Liebigs Ann. Chem. 651, 137 (1962).



V

- a: R = CH<sub>3</sub>                      g: R = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>  
 b: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>                    h: R = iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>  
 c: R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>                i: R = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>  
 d: R = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>              k: R = CH<sub>3</sub>O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>  
 e: R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>                l: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>  
 f: R = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



VI

- a: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 b: R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Die IR-Absorptionsbanden von V und VI stimmen mit denen anderer Alkoxytriazole<sup>2)</sup> gut überein. Tab. 2 enthält die wichtigsten Banden.

Tabelle 2  
 IR-Absorptionsbanden der Carbinole V und VI (cm<sup>-1</sup>)

Va	Vb	Vc	Vl	VIa	VIb	Zuordnung
1570	1548	1550	1535	1530	1540	s-Triazol
1470	1468	1460	1460	1468	1465	s-Triazol
1370	1350	1345	1340	1355	1370	Gerüst
1278	1275	1270	1270	1252	1260	Gerüst
1190	1192	1190	1182	1201	1205	C-OH tert.
1090	1085	1086	1070	1092	1100	Gerüst
1058	1045	1045	1048	1058	1048	C-O-C
1000	1020	1000	970	1015	970	Gerüst
760	758	760	750	752	748	Gerüst
640	640	643	637	635	622	Gerüst

Die UV-Spektren der Carbinole I und V zeigen gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des Triphenylcarbinols. Die Absorptionsmaxima sind in Tab. 3 enthalten.

Tabelle 3  
 UV-Maxima der Carbinole I, II, V und VI (Triphenylcarbinol zum Vergleich)

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)								
I		213		252	258	265	268		
Vb		204		253	259	265			
Triphenylcarbinol <sup>4)</sup>		214	248	252	258	265	268		
II		212		230	237	275	285	296	305
VIa		212	224	230	237	269	276	285	297 309

Der formale Ersatz eines Phenylrestes im Triphenylcarbinol durch den 2-Amino-1,3,4-oxdiazolyl-Rest führt zu Diphenyl-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinol (I). Interessant erscheint deshalb der Vergleich der beiden analogen Verbindungen in Bezug auf die Reaktivität der Carbinolfunktion.

<sup>4)</sup> Werte aus: W. Simon und T. Clerk, Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1967, Übungsbeispiel 42.

### 1. Halochromieerscheinungen

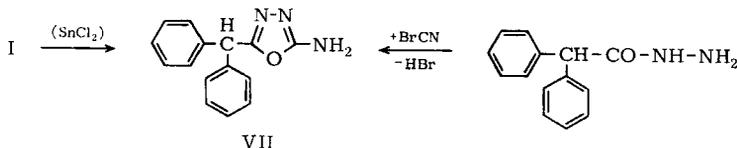
Charakteristisch für das Triphenylcarbinol ist die Bildung des tiefrot gefärbten Carboniumions mit konz.  $H_2SO_4$ .

Baeyer und Villinger<sup>5)</sup> prägten den Begriff „Halochromie“ für die Bildung farbiger Salze des Triphenylcarbinols. Die optischen Vorgänge (UV-Spektren) sind an mehreren Beispielen eingehend von Lawruschin<sup>6)</sup> <sup>7)</sup> untersucht worden. Es tritt eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden auf, die auf die Bildung der Carboniumionen zurückzuführen ist. Lawruschin und Mitarb.<sup>8)</sup> haben auch heterocyclisch substituierte Carbinole in ihre Untersuchungen einbezogen und konnten dabei die gleichen Erscheinungen beobachten.

Es zeigte sich nun, daß auch die vorliegenden heterocyclischen Carbinole I, II, V und VI die genannten Halochromieerscheinungen mit konz.  $H_2SO_4$  zeigen. Während bei I und V tiefe Rotfärbung auftritt, zeigt sich bei II und VI erst nach kurzem Erwärmen Blaufärbung. Erwartungsgemäß wurde diese Erscheinung bei der Verbindung VII nicht beobachtet.

### 2. Reduktion des Carbinols I zum Methanderivat VII

Analog der Reduktion des Triphenylcarbinols zum Triphenylmethan läßt sich I mit  $SnCl_2$  in alkoholisch-salzsaurer Lösung zu VII reduzieren (Ausbeute 80%). Der Schmp. von  $226^\circ$  lag jedoch erheblich höher, als ihn Bernstein und Yale<sup>9)</sup> (Schmp.  $211-212^\circ$ ) und später noch einmal Yale und Losee<sup>10)</sup> (Schmp.  $220-221^\circ$ ) für die gleiche Verbindung angegeben hatten, die auf anderem Wege dargestellt worden war\*). Deshalb wurde VII aus Diphenylacethydrazid und  $BrCN$  in bekannter Weise gewonnen. Es zeigte sich, daß dieses Produkt mit dem bei der Reduktion von I erhaltenen identisch ist (IR-Spektrum).



### 3. Kondensation mit Phenolen und Phenoläthern

Analog der Kondensation des Triphenylcarbinols mit Phenolen und Phenoläthern<sup>5)</sup> <sup>11)</sup> <sup>12)</sup> haben wir aus I und Phenolen die bisher nicht bekannten Triaryl-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl(5)]-methane VIII dargestellt.

\*) Oxidation des entsprechenden acylierten Thiosemicarbazids mit  $Pb_3O_4$ .

<sup>5)</sup> A. v. Baeyer und V. Villinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1189 (1902).

<sup>6)</sup> W. F. Lawruschin, Ž. obšč. Chim. 26 (88), 2697 (1956).

<sup>7)</sup> W. F. Lawruschin und N. N. Werchowod, Ž. obšč. Chim. 26 (88), 2704 (1956).

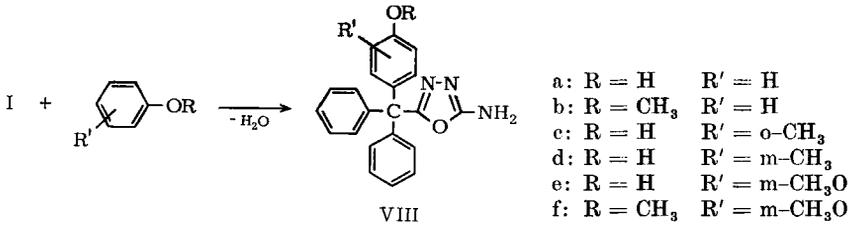
<sup>8)</sup> W. F. Lawruschin, S. W. Zukerman und I. G. Szyrowatka, Ž. obšč. Chim. 31 (93), 1275 (1961).

<sup>9)</sup> J. Bernstein und H. L. Yale, U. S. P. 2832787; C. A. 52, 14703 (1958).

<sup>10)</sup> H. L. Yale und K. Losee, J. med. Chem. 9, 478 (1966).

<sup>11)</sup> D. R. Boyd und D. V. N. Hardy, J. chem. Soc. [London] 1928, 630.

<sup>12)</sup> D. V. N. Hardy, J. chem. Soc. [London] 1929, 1000.



Wegen der Instabilität der Amino-oxdiazole gegen Alkalien kamen nur saure Kondensationsmittel in Frage. Eine glatt verlaufende Kondensation wurde mit SnCl<sub>4</sub> als Kondensationsmittel in benzolischer Lösung erreicht. Die Reaktionsdauer beträgt maximal 15 Min., die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 65 %. Auch kurzzeitiges Erhitzen der beiden Komponenten in 73proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt zur Bildung von VIII.

Die Struktur von VIII wird durch folgende Merkmale gestützt: Die Elementaranalysenwerte beweisen eine Reaktion der beiden Komponenten unter Verlust eines Mols H<sub>2</sub>O. Die Reaktionsprodukte schmelzen sehr hoch und sind in fast allen Lösungsmitteln schwerlöslich. In den IR-Spektren von VIII treten die für Amino-oxdiazole charakteristischen Banden auf; die primäre heterocyclische Aminogruppe läßt sich mit Natrium-1,2-naphthochinonsulfonat-(4)<sup>13</sup> nachweisen. Die geringe bathochrome Verschiebung der UV-Absorptionslinien von VIII gegenüber I ist durch den p-OH-substituierten Phenylrest erklärbar.

Eingehende Untersuchungen über die Kondensation von Triphenylcarbinol mit Phenolen und Aminen („Tritylierung“) sind von Chuchani und Mitarb.<sup>14-18</sup> durchgeführt worden. Dabei entstehen stets die p-Tritylderivate.

Auffällig ist die erhebliche Reaktionsträgheit von VIII. Die bisher an Amino-oxdiazolen durchgeführten Reaktionen<sup>2)</sup> lassen sich nicht auf VIII übertragen. Es konnte weder eine Acylierung noch eine Ringöffnungsreaktion erreicht werden. Die besondere Stabilität gegenüber Alkalien steht ebenfalls im Widerspruch zu früheren Erfahrungen<sup>2)</sup>. Nach mehrstdg. Erhitzen mit 20proz. wäßriger oder alkoholischer Kalilauge wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten. Dieses für Amino-oxdiazole abnorme Verhalten ist offenbar auf sterische Hinderung des Moleküls zurückzuführen.

Bei Kondensation von I mit p-substituierten Phenolen erfolgt die H<sub>2</sub>O-Abspaltung zwischen der tert.-OH-Gruppe des Carbinols und H in o-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe.

<sup>13</sup> K. Möckel, *Wiss. Z. Pädagog. Hochschule Potsdam, math.-naturwiss. R.* 8, 51 (1964).

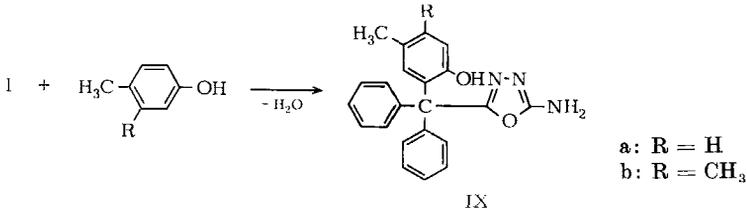
<sup>14</sup> C. A. MacKenzie und G. Chuchani, *J. org. Chemistry* 20, 336 (1955).

<sup>15</sup> G. Chuchani, *J. chem. Soc. (London)* 1959, 1753; 1960, 325; 1961, 575.

<sup>16</sup> M. L. Cortes und G. Chuchani, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 4259.

<sup>17</sup> M. L. Cortes und G. Chuchani, *J. org. Chemistry* 27, 125 (1962).

<sup>18</sup> G. Chuchani und J. Zabicky, *J. chem. Soc. (London)*, 1966 C, 297.



Die Kondensationsprodukte IX haben ähnliche Eigenschaften wie VIII. Auffällig ist die Löslichkeit in Benzol, so daß IX aus der Reaktionslösung erst nach Zugabe von Äther ausfallen.

Tabelle 4  
IR-Banden von VIII und IX (cm<sup>-1</sup>)

VIIIa	VIIIb	VIIIc	VIII d	VIIIe	VIII f	IX a	IX b	Zuordnung
3470	3410	3485	3400	3462		3470	3475	} ν N-H
3375		3390		3350	3370	3400		
1658	1672	1658	1658	1650	1670-50	1700	1700	} ν C = N
1618	1608	1620					1622	
1600	1590	1590	1600	1590	1605	1590	1590	} δ N-H und Aryl
1560	1560	1560	1555	1558	1560			
1497	1500	1480	1492	1495	1500	1490	1488	} Aryl
1452	1451	1458	1448	1450	1450	1450	1450	
1425	1427	1424	1415	1403	1410	1423	1405	} Gerüst
1293	1305	1310	1293		1330	1310	1310	
1280	1254	1260	1270	1283	1270	1283	1265	} Gerüst
1238	1235	1230	1230	1240	1250	1240	1235	
1190	1190	1198	1190	1190	1188	1190	1180	Ar-O
1040	1037	1030	1046	1038	1040	1075	1058	C-O-C
993	995	995	990	980	988	965	1000	} Gerüst
977	979	970					970	
898	898	900	884	860	892	820	910	} δ ArH
838	835	875	830	822	860	778	870	
700	700	830	700	710	818	740	810	
		710			710	700	732	
765	750	770	760	768	760	760	762	Gerüst

In den IR-Spektren von VIII und IX findet man wiederum die für Amino-oxidiazole charakteristischen Banden. Auffällig gegenüber früheren Beobachtungen<sup>19)</sup> ist die scharfe Ausprägung der Banden zwischen 3300 und 3500 cm<sup>-1</sup>. Die Lage der Banden läßt vermuten, daß hier keine Assoziation auftritt. Tabelle 4 enthält Übersicht und mögliche Zuordnung der Banden.

<sup>19)</sup> H. Gehlen und K.-H. Uteg, Arch. Pharmaz. 301, 911 (1968).

Auffällig ist die Lage der  $\nu\text{C} = \text{N}$ -Bande in IX. Eine Verschiebung bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  und darüber hinaus ist bisher bei 2-Imino-1,3,4-oxdiazolinen<sup>20-24</sup>) bzw. den Hydrochloriden der Amino-oxdiazole gefunden worden<sup>10</sup>). Da nur bei IX die  $\nu\text{C} = \text{N}$ -Schwingung um  $1700\text{ cm}^{-1}$  liegt und auch nur diese Verbindungen eine o-OH-Gruppe enthalten, kann eine Wechselwirkung der OH-Gruppe mit dem Oxdiazolring angenommen werden. Die zwischen OH-Gruppe und Ringstickstoff auftretende Wasserstoffbrückenbindung führt zu einer Protonierung des Oxdiazolringes, deren Folge eine Verschiebung der  $\nu\text{C} = \text{N}$ -Schwingung bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  ist.

Untersuchungen der UV-Spektren in der Reihe Toluol — Diphenylmethan — Triphenylmethan — Tetraphenylmethan führten zu der Feststellung, daß keine nennenswerte Verschiebung nach langen Wellen auftritt, sondern lediglich eine additive Zunahme der Extinktion<sup>25</sup>)<sup>26</sup>).

Tabelle 5  
UV-Maxima von VIII und IX

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)		
VIIIa	209		280
VIIIb	209		278
VIIIc	209		280
VIII d	210	230*)	281
VIIIe	215		285
VIII f	211		282
IXa	211	253	284
IXb	211	255	285
			292
			294

\*) Schulter.

Die UV-Spektren von VIII und IX (Tab. 5) bestätigen diesen Sachverhalt. Einer starken Hauptbande um 210 nm folgen zwei eng beieinander liegende Nebenbanden mit geringerer Extinktion, die gegenüber  $\lambda_{\text{max}}$  des Triphenylmethans (262 nm) eine bathochrome Verschiebung aufweisen (OH- bzw. OCH<sub>3</sub>-Substitution).

Die schon in den IR-Spektren von IX nachgewiesene Wasserstoffbrückenbindung kann durch die UV-Spektren bestätigt werden. IX zeigen die langwelligste Absorption bei 292 bis 294 nm, während alle übrigen Kondensationsprodukte bis maximal 286 nm absorbieren.

#### 4. Kondensation mit aromatischen Aminen

Die Tritylierung des Anilins ist bereits beschrieben worden<sup>5</sup>). Nach anderen Untersuchungen<sup>16</sup>)<sup>17</sup>) reagieren aromatische Amine gegenüber Phenolen bevorzugt mit Triphenylmethylkationen. Auch N-Alkyl- bzw. N,N-Dialkyl-substituierte Aniline werden in p-Stellung trityliert<sup>27</sup>).

<sup>20</sup>) J. Giudicelli, J. Menin und H. Najer, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 260, 4538 (1965).

<sup>21</sup>) R. Hwisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidel, Chem. Ber. 97, 1085 (1964).

<sup>22</sup>) H. Najer, J. Menin und R. Giudicelli, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 253, 4579 (1964); 259, 2868 (1964).

<sup>23</sup>) J.-F. Giudicelli, J. Menin und H. Najer, Bull. Soc. chim. France 1968, 4568; 1969, 870, 874.

<sup>24</sup>) H. Gehlen und M. Just, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>25</sup>) A. E. Gillam und D. H. Hey, J. chem. Soc. (London) 1939, 1170.

<sup>26</sup>) G. Kortüm und G. Dreesen, Chem. Ber. 84, 182 (1951).

<sup>27</sup>) V. Kese und G. Chuchani, J. org. Chemistry 27, 2032 (1962).

Die Kondensation von I mit aromatischen Aminen verläuft in der gleichen Weise wie mit Phenolen. Die Komponenten werden in 73proz.  $H_2SO_4$  kurze Zeit erwärmt, wobei die Kondensationsprodukte X entstehen.

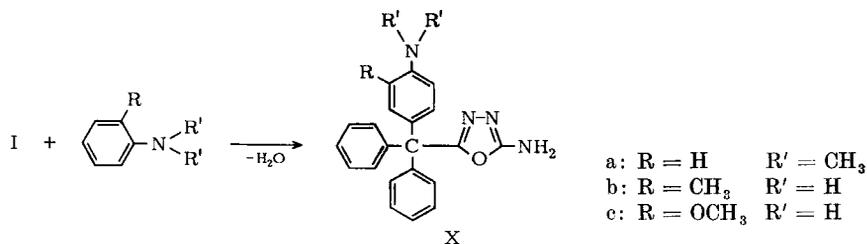


Tabelle 6. UV-Maxima von X

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)	
X a	210	266
X b	211	245
X c	213	246

### Beschreibung der Versuche

Die Bestimmung der Schmp. erfolgte auf dem Mikroheiztisch. IR-Spektren (in KBr) wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen, UV-Spektren (in Äthanol) mit dem „Spektronic 505“ der Fa. *Bausch & Lomb*, Rochester (N. Y.).

#### Diphenyl-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinol (I)

25 g Benzilsäurehydrazid lösen sich in 300 ml Methanol beim Erwärmen. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung gibt man 12,5 g BrCN und 12,5 g  $KHCO_3$ . Man beobachtet mäßige  $CO_2$ -Entwicklung und leichte Gelbfärbung der Lösung. Nach 1stdg. Stehen läßt man 250 ml Wasser in die Lösung einlaufen; nach weiteren 3 Std. wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und gewaschen. Es wird farblos durch Behandeln mit Äther. Ausbeute: 18,2 g (66% d. Th.); Schmp. 189°.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ (267,3)	Ber.: C 67,40	H 4,90	N 15,72
	Gef.: C 67,38	H 5,20	N 15,70

Die Umsetzung kann auch in Wasser bzw. Dimethylformamid erfolgen.

#### 2-Amino-5-[9'-hydroxyfluorenyl-(9')]-1,3,4-oxdiazol (II)

10 g 9-Hydroxyfluoren-9-carbonsäurehydrazid werden in 100 ml Dimethylformamid in der Wärme gelöst. Wenn die Lösung auf 30° abgekühlt ist, gibt man 5 g BrCN und 5 g  $KHCO_3$  hinzu. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 45°. Die anfangs geringe  $CO_2$ -Entwicklung nimmt nach Zugabe von 50 ml Wasser rasch zu. Nach mehrstdg. Stehen wird die Lösung i. Vak. eingedunstet, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und zur Reinigung aus heißem abs. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 9 g (82% d. Th.); Schmp. 251°.

$C_{15}H_{11}N_3O_2$ (265,3)	Ber.: C 67,92	H 4,18	N 15,84
	Gef.: C 68,06	H 4,25	N 15,85

#### Diphenyl-[2-acetylamino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-carbinol (III)

0,6 g I werden mit 10 ml Acetanhydrid bis zur Bildung einer klaren Lösung erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich III kristallin ab, es wird mit Äther gewaschen. Ausbeute: 0,4 g (58% d. Th.); Schmp. 252,5°.

$C_{17}H_{13}N_3O_3$ (309,3)	Ber.: C 66,01	H 4,89	N 13,59
	Gef.: C 65,74	H 4,93	N 13,77

## 2-Acetylamino-5-[9'-hydroxyfluorenyl-(9')]-1,3,4-oxdiazol (IV)

Beim Erhitzen von 1 g II und 10 ml Acetanhydrid bildet sich eine klare Lösung, aus der sich IV beim Erkalten abscheidet. Schmp. 227—228°.

$C_{17}H_{13}N_3O_3$ (307,3)	Ber.: C 66,44	H 4,26	N 13,67
	Gef.: C 66,15	H 3,98	N 13,83

## Diphenyl-[3-alkoxy-1,2,4-triazolyl-(5)]-carbinole (Va-l)

2 g I, 2 g KOH und 40 ml des entsprechenden Alkohols werden 4 Std. unter Rückfluß erhitzt (bei Verwendung von Methanol die doppelte KOH-Menge). Die Lösung färbt sich anfangs rot, wird dann rasch wieder heller. Nach dem Sieden neutralisiert man die Lösung mit Eisessig und destilliert den Alkohol i. Vak. vollständig ab. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt aus Alkohol/Wasser umkristallisiert.

Nach dieser Vorschrift sind auch VIa und b darstellbar. Die erhaltenen Verbindungen V und VI sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Diphenyl-[3-alkoxy-1,2,4-triazolyl-(5)]-carbinole (V) und  
5-[9'-Hydroxyfluorenyl-(9')]-3-alkoxy-1,2,4-triazole (VI)

Nr.	Ausbeute %	Schmp. °	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C (oben: Ber., unten: Gef.)	H	N
Va	36	197,5	$C_{15}H_{15}N_3O_2$ (281,3)	68,31 67,94	5,38 5,64	14,94 15,19
Vb	67	205—206	$C_{17}H_{17}N_3O_2$ (295,4)	69,51 69,01	5,80 5,60	14,23 14,27
Vc	80	201	$C_{18}H_{19}N_3O_2$ (309,4)	69,88 69,75	6,19 6,32	13,58 13,70
Vd	60	195—196	$C_{18}H_{19}N_3O_2$ (309,4)	69,88 69,84	6,19 6,07	13,58 13,68
Ve	74	182	$C_{19}H_{21}N_3O_2$ (323,4)	70,57 70,78	6,55 6,51	12,99 13,11
Vf	78	206	$C_{19}H_{21}N_3O_2$ (323,4)	70,57 70,60	6,55 6,58	12,99 12,87
Vg	59	166—167	$C_{20}H_{23}N_3O_2$ (337,4)	71,19 71,36	6,87 6,60	12,45 12,26
Vh	48	184—185	$C_{20}H_{23}N_3O_2$ (337,4)	71,19 70,90	6,87 6,94	12,45 12,49
Vi	53	162	$C_{21}H_{25}N_3O_2$ (351,5)	71,77 72,03	7,17 7,24	11,96 11,64
Vk	82	154	$C_{18}H_{19}N_3O_3$ (325,4)	66,45 66,04	5,89 5,83	12,92 12,41
Vl	41	180—181	$C_{22}H_{19}N_3O_2$ (357,4)	73,93 73,84	5,36 5,40	11,76 12,05
VIa	50	215—217	$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (293,3)	69,61 69,51	5,15 5,30	14,33 14,34
VIb	56	160—161	$C_{18}H_{17}N_3O_2$ (307,4)	70,34 69,84	5,58 5,90	13,67 14,12

## Reduktion von I zum Diphenyl-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-methan (VII)

2 g I werden in 15 ml Äthanol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 7 g  $\text{SnCl}_2$  in 30 ml konz. HCl und erhitzt 15 Min. unter Rückfluß. Die erkaltete Lösung wird mit 10proz. NaOH bis zur Trübung versetzt. In schwach saurer Lösung fällt VII aus, es wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g (80% d. Th.); Schmp.  $226^\circ$  (keine Depression mit aus Diphenylacetylhydrazid und BrCN hergestelltem Präparat).

 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  (251,3)

Ber.: N 16,72

Gef.: N 16,58

## Kondensation von I mit Phenolen und Phenoläthern

3 g I, 5 g des entsprechenden Phenols und 70 ml über Na getrocknetes Benzol werden in einem Zweihalskolben mit Tropfrichter und Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man läßt 2,5 ml  $\text{SnCl}_4$  zutropfen, wobei eine vorübergehende Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach 15 Min. hat sich das schwerlösliche Kondensationsprodukt als hellbraunes Öl am Boden abgesetzt. Man dekantiert die benzolische Lösung und nimmt das Produkt mit heißem Äthanol auf. Auf Zusatz von wenig Wasser beginnt die Kristallisation. Die Kondensationsprodukte lassen sich aus viel Alkohol bzw. einem Dimethylformamid-Wasser-Gemisch umkristallisieren. Nach dem Umkristallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln erhält man Hydrate. Die wasserfreien Verbindungen sind nach 5stdg. Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $160^\circ$  erhältlich (Tab. 8).

Tabelle 8

## Kondensationsprodukte VIII

Nr.	Ausbeute %	Schmp. °	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C (oben: Ber., unten: Gef.)	H	N
VIIIa	55	279 (Zers.)	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (343,4)	73,45	4,99	12,24
				73,18	5,23	11,85
VIIIb	50	225	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (357,4)	73,93	5,36	11,76
				73,43	5,68	12,05
VIIIc	50	295	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (357,4)	73,93	5,36	11,76
				73,57	5,57	11,58
VIId	62	254—255	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (357,4)	73,93	5,36	11,76
				73,91	5,46	11,63
VIIIe	64	238—240	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (373,4)	70,76	5,13	11,25
				70,36	5,45	11,30
VIIIf	60	250	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (387,5)	71,30	5,46	10,85
				71,14	5,79	10,83

## Diphenyl-[2'-hydroxy-5'-methylphenyl]-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-methan (IXa)

Zu einer siedenden Lösung von 6 g I und 10 g p-Kresol in 140 ml Benzol (über Na getrocknet) läßt man langsam 5 ml  $\text{SnCl}_4$  tropfen. Da sich weder beim Sieden (20 Min.) noch beim Erkalten der Lösung ein Produkt abscheidet, wird der Kolbeninhalt mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, wobei die Zinnsäure ausgefällt wird. Nach dem Filtrieren trennt man die benzolische Lösung ab, engt sie auf die Hälfte des Vol. ein und versetzt mit der fünffachen Menge Äther. Das farblose Kondensationsprodukt kristallisiert nach kurzer Zeit (Prismen). Ausbeute: 4,1 g (51% d. Th.); Schmp.  $262^\circ$  (Zers.) nach Sublimation ab  $110^\circ$ .

 $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  (357,4)

Ber.: C 73,93

H 5,36

N 11,76

Gef.: C 74,06

H 5,48

N 11,92

## Diphenyl-[2'-hydroxy-4',5'-dimethylphenyl]-[2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-methan (IXb)

Analog der Darstellung von IXa erhält man aus 3 g I und 5 g 1,2,4-Xylenol 2 g IXb (48% d. Th.); Schmp. 310—312° nach Umlagerung der Kristalle bei 267°.

$C_{23}H_{21}N_3O_2$ (371,5)	Ber.: C 74,37	H 5,70	N 11,31
	Gef.: C 74,71	H 5,77	N 11,00

## Kondensation von I mit aromatischen Aminen

2 g I und 2,5 ml des aromatischen Amins werden mit 7 ml 73proz.  $H_2SO_4$  verrührt, wobei starke Erwärmung eintritt. Anschließend wird bis zum Entstehen einer klaren Lösung erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 30 ml Wasser und neutralisiert mit 20proz. NaOH. Eine gelbliche schmierige Substanz setzt sich an der Oberfläche ab, die beim Erkalten fest wird. Sie wird abgetrennt und zweimal aus verd. Alkohol umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man X wasserfrei (Tab. 9).

Tabelle 9  
Kondensationsprodukte X

Nr.	Ausbeute %	Schmp. °	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C (oben: Ber., unten: Gef.)	H	N
X a	47	201—202	$C_{23}H_{22}N_4O$ (370,5)	74,57	5,99	15,12
				73,88	5,48	14,39
X b	53	213—215	$C_{22}H_{20}N_4O$ (356,4)	74,14	5,66	15,72
				73,86	5,67	15,41
X c	43	228—229	$C_{22}H_{20}N_4O_2$ (372,4)	70,95	5,41	15,04
				70,88	5,73	15,11