

## ROLF HUISGEN, CHRISTINA AXEN und HELMUT SEIDL

Ringöffnungen der Azole, IX<sup>1)</sup>Synthese oligomerer 1.3.4-Oxadiazolyl-*m*-phenyle

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. März 1965)

Die Überführung von aromatischen Nitrilen mit Lithiumazid in 5-Aryl-tetrazole und deren Reaktion mit 3-Cyan-benzoylchlorid ermöglichen, in abwechselnder Folge als Kettenverlängerung ausgeführt, eine Synthese definierter Polyaryle mit alternierenden *m*-Phenyl- und 1.3.4-Oxadiazol-Einheiten. Noch rascher schreitet die von 1.3-Dicyan-benzol ausgehende doppelseitige Kettenverlängerung fort. Die in sehr guter Ausbeute zugänglichen Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-*m*-phenyle] enthalten bis zu 21 Arylreste und sind die bisher längstkettigen definierten Polyaryle. Löslichkeiten, UV- und IR-Spektren werden diskutiert.

Lineare Polyaromaten fanden wegen ihrer hohen Schmelzpunkte und großen Temperaturstabilität im vergangenen Jahrzehnt erhöhtes Interesse<sup>2)</sup>. Homologe Oligomeren-Reihen erwiesen sich als besonders günstig, um die Eigenschaftsänderungen beim Übergang zum Makromolekül zu ermitteln und zu verstehen.

Die Reihe der *p*-Oligophenyle und ihrer Substitutionsprodukte wurde bis zum Octiphenyl entwickelt, wobei die systematischen Arbeiten von Kern<sup>3)</sup> besondere Bedeutung beanspruchen. Die Umsetzung des *m*-Dibrom-benzols mit Palladium und Hydrazinhydrat lieferte *m*-Oligophenyle vom 3- bis zum 16-kernigen Vertreter<sup>4)</sup>; allerdings bedurfte es mühsamer Trennung der Oligomeren. Rationelle und kontrollierte Synthesen der *m*-Oligophenyle enden bei niedrigeren Gliedern.

Zur Synthese von Oligophenylen wurden kaum einfache und brauchbare Duplikations- und Kettenverlängerungsverfahren entwickelt, also solche, bei denen das wiederholte Durchlaufen des gleichen Reaktionscyclus eine schrittweise Kernangliederung ermöglicht. Auf die Reaktion von 3-Brom-phenylmagnesiumbromid mit 3-Äthoxy-cyclohexen-(2)-on-(1) wurde eine Synthese von *m,m'*-Dibrom-*m*-polyphenylen aufgebaut, die allerdings wenig ergiebig ist und nur bis zum Dibrom-*m*-sexiphenyl durchgeführt wurde<sup>5)</sup>.

Wir entwickelten vor einigen Jahren ein Duplikationsverfahren zum Aufbau von 1.3.4-Oxadiazolyl-*p*-phenylen<sup>6)</sup>. Der Reaktionscyclus schloß zwei nahezu quantitativ ablaufende Stufen ein und ermöglichte die Angliederung von zwei bzw. bei doppelseitiger Kettenverlängerung von vier aromatischen Kernen. Die beiden Reaktionsstufen gründeten sich auf:

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Liebigs Ann. Chem. **654**, 146 (1962); diese Mitteil. wurde irrtümlich mit VII bezeichnet. VII. Mitteil.: R. Huisgen und M. Seidel, Chem. Ber. **94**, 2509 (1961).

<sup>2)</sup> Übersicht: M. M. Koton, Russ. Chem. Reviews (Engl.) **1962**, 81.

<sup>3)</sup> Zuletzt: H. O. Wirth, R. Müller und W. Kern, Makromolekulare Chem. **77**, 90 (1964).

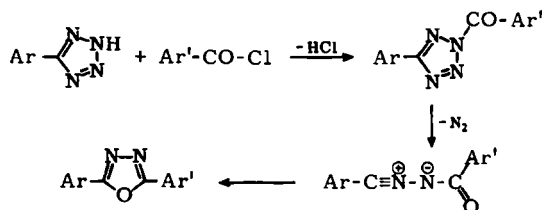
<sup>4)</sup> M. Busch und H. Weber, J. prakt. Chem. (2) **146**, 1 (1936).

<sup>5)</sup> M. Bennett, N. B. Sunshine und G. F. Woods, J. org. Chemistry **28**, 2514 (1963).

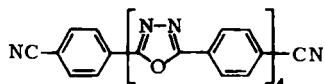
<sup>6)</sup> J. Sauer, R. Huisgen und H. J. Sturm, Tetrahedron [London] **11**, 241 (1960).

1. Die Überführung aromatischer Nitrile in 5-Aryl-tetrazole mit Lithiumazid in Methoxyäthanol oder Dimethylformamid<sup>7)</sup>;

2. Die Umsetzung von 5-Aryl-tetrazolen mit Carbonsäure-chloriden in Pyridin, die bei 60–100° unter Stickstoffabgabe zu 2.5-disubstituierten 1.3.4-Oxadiazolen führt<sup>7)</sup>.



Die Unlöslichkeit des nonacyclischen Vertreters

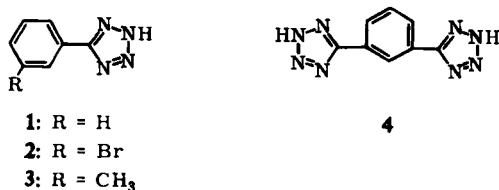


setzte den Bemühungen um weitere Kettenverlängerung ein Ende.

*m*-Oligo-phenylen kommt eine größere Löslichkeit zu als *p*-Oligo-phenylen. Die Hoffnung, durch *m*-Angliederung der Oxadiazolringe an den Phenylen-Baustein Oligoaryle höherer Kernzahl aufzubauen, hat sich erfüllt. Es sei noch erwähnt, daß *Abshire* und *Marvel*<sup>8)</sup>, fußend auf unseren Arbeiten, durch Umsetzung geeigneter Bis-tetrazole mit bifunktionellen Säurechloriden zu Poly-[1.3.4-oxadiazolyl-phenylen] des Molekulargewichtsbereichs 6000 gelangten.

#### A. SYNTHESE DER OLIGO-[1.3.4-OXADIAZOLYL-*m*-PHENYLE]

Ausgehend vom 5-Phenyl-tetrazol (1) verlängerten wir durch abwechselnde Umsetzung mit 3-Cyan-benzoylchlorid (5) und mit Lithiumazid die Kette schrittweise bis zum 13-kernigen Polyaromaten 15; der letztere war allerdings nicht mehr analysenrein erhältlich. Die Nitrile 10–14 und die Tetrazole 16–20 dienten dabei als analytisch charakterisierte Zwischenstufen (Tab. 1).

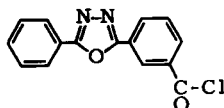
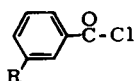


Um zu Oligomeren mit anderen endständigen Substituenten — es interessierte deren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften — zu gelangen, wurde die acylierende Ringöffnung der Tetrazole mit Isophthalsäure-monomethylester-chlorid (6) vorgenommen, wobei die Monocarbonester 21–24 anfielen; dies setzt allerdings der Kettenverlängerung ein Ende. Dagegen ließen sich vom 5-[3-Brom-phenyl]- und 5-[*m*-Tolyl]-tetrazol (2 und 3) aus schrittweise die disubstituierten Oligomeren 25–27 sowie 30–33 aufbauen (Tab. 1). Die funktionellen Gruppen der Polyaromaten zeigten normale

<sup>7)</sup> R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, Chem. Ber. 93, 2106 (1960).

<sup>8)</sup> C. J. Abshire und C. S. Marvel, Makromolekulare Chem. 44–46, 388 (1961).

Reaktivität. So wurde die Methylgruppe des 8-kernigen Tetrazols 36 mit Kaliumpermanganat in Pyridin zur Carbonsäure oxydiert; Versuche, das zugehörige Säurechlorid intramolekular zum polyaromatischen Ringketon zu cyclisieren, waren noch nicht erfolgreich.



- 5: R = CN  
 6: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 7: R = H  
 8: R = CO-Cl

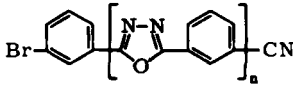
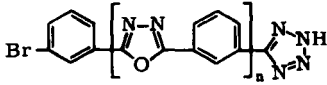
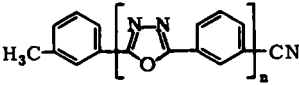
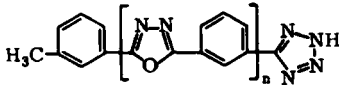
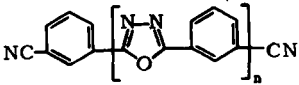
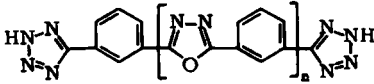
9

Die doppelseitige Verlängerung der Kette ermöglichte ein schnelleres Wachsen des Oligomeren. Dazu wurde das aus Isophthalsäure-dinitril zugängliche 1,3-Bis-[tetrazolyl-(5)]-benzol (4) mit zwei Äquiv. 3-Cyan-benzoylchlorid zu 37 umgesetzt. Die schrittweise Wiederholung der beiden Stufen — jeder Reaktionscyclus ermöglicht die Angliederung von vier neuen Arylresten — erbrachte das 17-kernige Dinitril 40. Die Behandlung der als Zwischenstufen auftretenden Bis-tetrazole mit 2 Äquiv. 6 gab die Dicarbonsäureester 53—55.

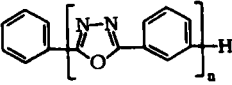
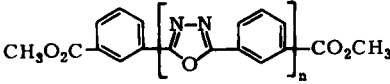
Tab. 1. Darstellung von Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-*m*-phenylen] mit verschiedenen Endgruppen

| Formel<br>Nr. | n | Schmp. bzw.<br>Zers.-P. | % Ausb.   | Synthese<br>aus       |
|---------------|---|-------------------------|-----------|-----------------------|
|               |   |                         |           |                       |
| 10            | 1 | 147—148°                | 97        | 1 + 5                 |
| 11            | 2 | 208—209°                | 91        | 16 + 5                |
| 12            | 3 | 259—260°                | 91        | 17 + 5                |
| 13            | 4 | 289—292°                | 100 (roh) | 18 + 5                |
| 14            | 5 | 278—282°                | 72 (roh)  | 19 + 5                |
| 15            | 6 | 338—342°                | 82 (roh)  | 20 + 5                |
|               |   |                         |           |                       |
| 16            | 1 | 260—262° (Zers.)        | 94        | 10 + LiN <sub>3</sub> |
| 17            | 2 | 268—270° (Zers.)        | 98        | 11 + LiN <sub>3</sub> |
| 18            | 3 | ~220° (Zers.)           | 97 (roh)  | 12 + LiN <sub>3</sub> |
| 19            | 4 | ~296° (Zers.)           | 91 (roh)  | 13 + LiN <sub>3</sub> |
| 20            | 5 | ~170° (Zers.)           | 77 (roh)  | 14 + LiN <sub>3</sub> |
|               |   |                         |           |                       |
| 21            | 1 | 136—137°                | 90        | 1 + 6                 |
| 22            | 2 | 182—184°                | 81        | 16 + 6                |
| 23            | 3 | 130—132°                | 81        | 17 + 6                |
| 24            | 4 | 220—224°                | 83 (roh)  | 18 + 6                |

Tab. 1. (Fortsetzung)

| Formel<br>Nr.   | n | Schmp. bzw.<br>Zers.-P. | % Ausb.     | Synthese<br>aus         |
|---|---|-------------------------|-------------|-------------------------|
|    |   |                         |             |                         |
| 25  | 1 | 168–170°                | 94          | 2 + 5                   |
| 26  | 2 | 233–235°                | 88          | 28 + 5                  |
| 27  | 3 | 274–278°                | 96 (roh)    | 29 + 5                  |
|    |   |                         |             |                         |
| 28  | 1 | 247–249° (Zers.)        | 94          | 25 + LiN <sub>3</sub>   |
| 29  | 2 | 158° (Zers.)            | 81          | 26 + LiN <sub>3</sub>   |
|    |   |                         |             |                         |
| 30  | 1 | 125–126°                | 93          | 3 + 5                   |
| 31  | 2 | 212–213°                | 94          | 34 + 5                  |
| 32  | 3 | 251–253°                | 93          | 35 + 5                  |
| 33  | 4 | 284–287°                | 90 (roh)    | 36 + 5                  |
|    |   |                         |             |                         |
| 34  | 1 | 214–216° (Zers.)        | 97          | 30 + LiN <sub>3</sub>   |
| 35  | 2 | ~200° (Zers.)           | fast quant. | 31 + LiN <sub>3</sub>   |
| 36  | 3 | ~220° (Zers.)           | 82          | 32 + LiN <sub>3</sub>   |
|  |   |                         |             |                         |
| 37  | 2 | 281–283°                | 92          | 4 + 2·5                 |
| 38  | 4 | 320–323°                | 84          | 41 + 2·5                |
| 39  | 6 | 307–311°                | 88          | 42 + 2·5                |
| 40  | 8 | 332–344°                | 80          | 43 + 2·5                |
|  |   |                         |             |                         |
| 41  | 2 | 284–290° (Zers.)        | 96 (roh)    | 37 + 2 LiN <sub>3</sub> |
| 42  | 4 | ~255° (Zers.)           | 97 (roh)    | 38 + 2 LiN <sub>3</sub> |
| 43  | 6 | ~220° (Zers.)           | 64          | 39 + 2 LiN <sub>3</sub> |

Tab. 1. (Fortsetzung)

| Formel<br>Nr.   | n  | Schmp. bzw.<br>Zers.-P. | % Ausb.   | Synthese<br>aus |
|---|----|-------------------------|-----------|-----------------|
|  |    |                         |           |                 |
| 44  | 1  | 137–138°                | 97        | 1 + 77)         |
| 45  | 2  | 238–244°                | 98        | 16 + 7          |
|   | 2  | 243–244°                | 93        | 4 + 2·7         |
| 46  | 3  | 252–254°                | 85        | 17 + 7          |
|   | 3  | 253–254°                |           | 16 + 9          |
| 47  | 4  | 284–287°                | 85        | 18 + 7          |
|   | 4  | 285–288°                | 100 (roh) | 41 + 2·7        |
|   | 4  | 283–286°                | 79        | 4 + 2·9         |
| 48  | 5  | 323–326°                | 92 (roh)  | 18 + 9          |
| 49  | 6  | (278–281°) *)           | 88        | 42 + 2·7        |
|   | 6  | 336–338°                | 67        | 41 + 2·9        |
|   | 6  | 327–340°                | 82        | 19 + 9          |
|   | 6  | (278–280°) *)           | 78        | 2·17 + 8        |
| 50  | 7  | 342–345°                | 79        | 20 + 9          |
| 51  | 8  | 310–328°                | 92        | 43 + 2·7        |
|   | 8  | 336–342°                | 98        | 42 + 2·9        |
| 52  | 10 | 382–387°                | 91 (roh)  | 43 + 2·9        |
|  |    |                         |           |                 |
| 53  | 2  | 227–229.5°              | 86        | 4 + 2·6         |
| 54  | 4  | 263–265°                | 78        | 41 + 2·6        |
| 55  | 6  | 323–325°                | 70        | 42 + 2·6        |

Am weitesten stießen wir in der Reihe der Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-*m*-phenyle] mit endständigen Phenylresten vor, nämlich bis zum 21-kernigen Polyaromaten **52** (Mol.-Gew. 1520). Die Umsetzung des 15-kernigen Bis-tetrazols **43** mit 2 Äquiv. 3-[2-Phenyl-1.3.4-oxadiazolyl-(5)]-benzoylchlorid (**9**) ermöglichte dabei die Umwandlung von zwei und die zusätzliche Angliederung von vier Arylresten. In **52** liegt wohl die längste definierte Polyaromatenkette vor, soweit beschrieben.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die mit steigender Zahl aromatischer Kerne abnehmende Löslichkeit nicht nur die Syntheseschritte, sondern auch die Reinigung und Charakterisierung der Oligomeren erschwerte. Daß die beiden Schritte der Kettenverlängerung nicht von Nebenreaktionen in nennenswertem Ausmaß begleitet waren, erleichterte die Arbeit.

Die Azidierung der Nitrile erfolgte mit Lithiumazid in siedendem Methoxyäthanol, bei den höheren Gliedern in Dimethylsulfoxid bei 100–110°. Meist waren die Lithiumsalze der gebildeten Tetrazole löslich, so daß der zeitliche Ablauf anhand des Löse-

\*) Solvat.

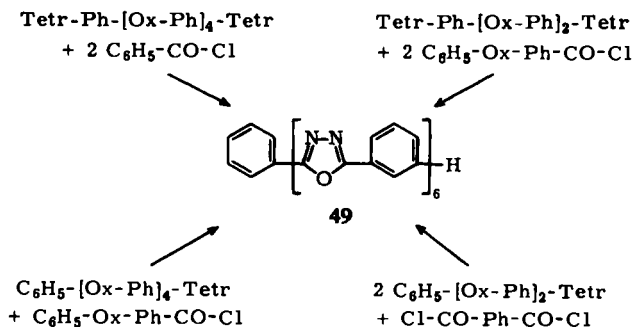
vorgangs des Nitrils zu verfolgen war. Die höheren Tetrazole bzw. Bis-tetrazole schieden sich mit Salzsäure als Gele ab, die schwer filtrierbar waren und erst beim Auskochen mit organischen Solventien kristallin wurden.

Bei der Umsetzung mit den Säurechloriden in siedendem Pyridin hatte man es bei den höheren Gliedern nie mit klaren Lösungen zu tun. Immerhin reichte die geringe Löslichkeit der Tetrazole aus, um die Schließung des Oxadiazolringes zu vermitteln; die Stickstoffentwicklung bot ein Maß für Geschwindigkeitsablauf und Umsatz. Bei den höheren Oligomeren erwies sich Chinolin bei 150° als überlegenes Medium.

Die höheren Polyaryle der Tab. 1 neigen dazu, hartnäckig Lösungsmittel zu binden. Die Analysenpräparate enthielten zuweilen auch nach Trocknen bei 140° i. Hochvak. noch 1 Mol. Kristall-Solvens. Die 17- bzw. 21-kernigen Polyaromaten **51** und **52** gaben nur als scharf getrocknete Rohprodukte leidliche Analysenwerte.

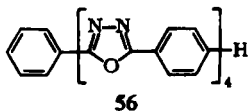
Über die Elementaranalyse hinaus haben wir die Oligomeren so weit wie möglich durch Bestimmung des Molekulargewichts gesichert. Das Dampfdruck-Osmometer (Mechrolab) ermöglichte deren Erfassung bis in die Nähe der 1000er Grenze. Die Konzentration der Pyridinlösung sank bei den Oligomeren mit Molekulargewichten oberhalb von 500 auf 0.05–0.10% ab, wobei Fehler bis zu  $\pm 5\%$  in Kauf genommen werden mußten.

Zur konstitutionellen Sicherung bereiteten wir die höheren Oligomeren häufig auf verschiedenen unabhängigen Reaktionswegen und identifizierten die Produkte bestmöglich mit IR-Spektrum und Zersetzungsverhalten. Aus den Oligomeren mit endständigen Phenylresten (Tab. 1) sei das 13-kernige System **49** als Beispiel herausgegriffen. Die Formulierung der vier Synthesewege bedarf keines Kommentars (Ph = *m*-Phenylen; Ox = 1.3.4-Oxadiazol; Tetr = 5-Tetrazolyl).



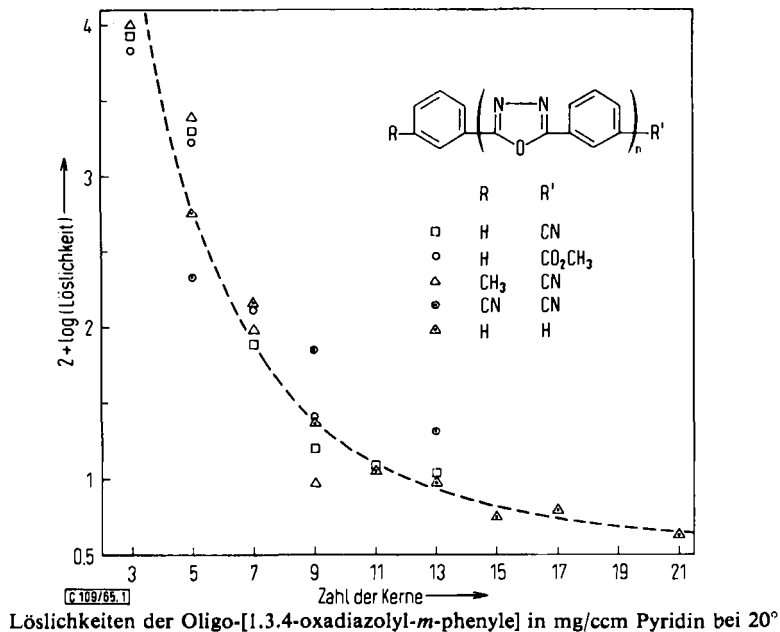
#### B. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Wie zu erwarten, sind die Gitterenergien der kristallinen Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-*m*-phenyle] geringer als die der *p*-Reihe<sup>6)</sup>, was *Schmelzpunkte* und *Löslichkeiten*



beeinflusst. Während die *p*-Verbindung **56** gegen 465° unter Zersetzung schmilzt, zeigt das nonacyclische *m*-Analoge **47** den Schmp. 285°. Erst beim 21-kernigen **52** überschreitet der Schmelzpunkt 380°.

Daß die Einführung von Methyl- oder Methoxyl-Gruppen in *p*-Oligophenyle deren Löslichkeit beträchtlich erhöht, ist wohl bekannt<sup>9)</sup>. Wir fanden den Einfluß *m*-ständiger Nitril- oder Methoxycarbonyl-Gruppen, allerdings nur in den endständigen Phenylresten, auf die Löslichkeit unserer Polyaromaten recht mager (Tab. 3, S. 2983). In der Abbild. finden sich die Löslichkeiten in Pyridin in logarithmischem Maßstab gegen die Zahl der Arylreste aufgetragen. Die Löslichkeiten der monosubstituierten Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-*m*-phenyle] gehen mit denjenigen der Vertreter mit endständigen Phenylresten weitgehend symbat. Die Löslichkeiten der Dinitrile 37–40 fallen mit zunehmender Kettenlänge etwas weniger steil ab.



Die Abflachung der Löslichkeitsfunktion im Gebiet hoher Kernzahlen ist mit Vorsicht zu bewerten. Angesichts der Schwierigkeiten der Reinigung sind wir nicht sicher, ob die Löslichkeiten unter 0.2 mg/ccm überhaupt noch signifikant sind. Möglicherweise wird die relativ geringe Abnahme der Löslichkeit beim Übergang vom 9-kernigen 47 (0.23 mg/ccm Pyridin) zum 21-kernigen 52 (0.04 mg/ccm Pyridin) durch Versuchsfehler stark beeinflusst.

Die UV-Absorption der Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-*p*- und -*m*-phenyle] spiegelt die Verhältnisse bei den Polyphenylen wider. In den *p*-Reihen ist mit steigender Kernzahl die zunehmende Extinktion mit bathochromer Verschiebung des Absorptionsmaximums verbunden, nicht dagegen in den *m*-Reihen. Die *m*-Polyphenyle zeigen alle das Maximum bei 247–249 mμ in Äthanol bzw. bei 253 mμ in Chloroform<sup>5,10,11)</sup>; eine exakte Additivität des Extinktionsbeitrages pro Phenylkern wird allerdings auch bei den höheren Vertretern nicht erreicht.

<sup>9)</sup> W. Kern, M. Seibel und H. O. Wirth, Makromolekulare Chem. **29**, 164 (1959); W. Kern, W. Gruber und H. O. Wirth, ebenda **37**, 198 (1960).

<sup>10)</sup> A. E. Gillam und D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1170.

<sup>11)</sup> R. L. Alexander, J. org. Chemistry **21**, 1464 (1956).

Tab. 2. Absorptionsmaxima der Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-*m*-phenyle] mit endständigen Phenylresten in Dimethylformamid (\* $\epsilon$  nicht mehr bestimmbar)

| Formel | Kernzahl | $\lambda$ (m $\mu$ ) | $\epsilon$ |
|--------|----------|----------------------|------------|
| 44     | 3        | 281.4                | 24000      |
| 10     | 3        | 284.2                | 22600      |
| 21     | 3        | 286.0                | 30600      |
| 45     | 5        | 286.0                | 50200      |
| 46     | 7        | 287.2                | 76800      |
| 47     | 9        | 287.6                | 102200     |
| 48     | 11       | 287.6                | 123200     |
| 49     | 13       | 287.6                | •          |
| 50     | 15       | 287.9                | *          |

Da das 1.3.4-Oxadiazol-System sehr kurzwellig absorbiert, darf man die Spektren der Oligomeren 44–50 im wesentlichen aus denjenigen mono- und *m*-disubstituierter Benzolkerne zusammensetzen. Die Verbindungen 45–50 weisen das Absorptionsmaximum bei nahezu übereinstimmender Wellenlänge (286–288 m $\mu$ ) auf (Tab. 2). Die Additivität der Extinktion — leider nur bis zum 11-kernigen 48 meßbar — ist überraschend gut erfüllt. Die Unfähigkeit der *m*-Phenylreste, die Konjugation zu leiten, bietet sich als Erklärung an. Die 2.5-verankerten 1.3.4-Oxadiazol-Ringe sind zur Konjugationsfortleitung befähigt<sup>6,7)</sup>.

2.5-Diphenyl-1.3.4-oxadiazol (44), das Anfangsglied der Oligomerenreihe, absorbiert um 5 m $\mu$  kürzerwellig, nämlich bei 281 m $\mu$ . Führt man eine Nitrilgruppe oder ein Methoxycarbonyl in die *m*-Position ein (10 und 21), dann steigt das Maximum auf 284 bzw. 286 m $\mu$ ; in den höheren Oligomeren 45–50 spielt der nächste Oxadiazolkern die Rolle des elektronenanziehenden *m*-Substituenten.

Die kräftigen IR-Banden bei 1468–1481/cm und bei 1546–1555/cm sind wohl dem 1.3.4-Oxadiazolring der Oligomeren zuzuschreiben. Bei 44–52 treten die CH-Wagging-schwingungen der monosubstituierten Benzolkerne bei 682–684/cm und bei 718/cm auf (KBr-Preßlinge), also etwas außerhalb der normalen Bereiche<sup>12)</sup>. Die starke Bande bei 804–819/cm ist den 1.3-disubstituierten Benzolkernen zuzuordnen; auch eine in der Intensität schwankende Bande bei 766–785/cm liegt im CH-Waggingbereich für *m*-Disubstitution.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für Förderung gedankt. Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz schulden wir für die Ausführung zahlreicher Mikroanalysen, Herrn H. Huber und Fräulein H. Woletz für die Aufnahme der IR-Spektren Dank.

<sup>12)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 61, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Ausgangsmaterialien*

*5-[3-Brom-phenyl]-tetrazol* (2): 1.82 g *3-Brom-benzonitril* (10.0 mMol) wurden in 50 ccm Methoxyäthanol mit 1.0 g *Natriumazid* (15 mMol) und 0.63 g *Lithiumchlorid* (15 mMol) 120 Stdn. rückfließend gekocht; nach Erkalten wurde mit 150 ccm Wasser eine klare Lösung erzielt. Beim Ansäuern mit 2*n* HCl (Abzug!) schieden sich 2.21 g (98%) mit Schmp. 143–146° (Zers.) ab. Aus Benzol kamen farblose Nadeln, die sich bei 145–146° unter Gasentwicklung zersetzten. IR (KBr): NH nichtassoz. 3400, NH assoz. 2600 (breit), Azol-Doppelbande 1550 und 1565/cm.

$C_7H_5BrN_4$  (225.1) Ber. C 37.35 H 2.24 N 24.89 Gef. C 37.83 H 2.34 N 24.62

*5-[*m*-Tolyl]-tetrazol* (3): 1.76 g *3-Tolunitril* (15.0 mMol) wurden wie oben mit je 30 mMol *Natriumazid* und *Lithiumchlorid* behandelt; 1.96 g (82%) Nadeln mit Zers.-P. 145–146° (Benzol). IR (KBr): Reichgegliederte Bande des assoz. NH von 2300–3100; Azol 1565/cm.

$C_8H_8N_4$  (160.2) Ber. C 59.98 H 5.03 N 34.98 Gef. C 60.06 H 5.11 N 34.93

*1,3-Bis-[tetrazolyl-(5)]-benzol* (4): 3.84 g *Isophthalsäure-dinitril*<sup>13)</sup> (30.0 mMol) wurden mit 6.0 g 80-proz. *Lithiumazid* (98 mMol) in 50 ccm Methoxyäthanol wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt nach Umlösen aus 90-proz. Äthanol glänzende farblose Blättchen, die beim Trocknen verwitterten und sich oberhalb von 260° unter Gasentwicklung zersetzten (Lit.<sup>8)</sup>: Zers.-P. 290°). Ausb. 5.90 g (92%) Reinprodukt. IR (KBr): NH nichtassoz. 3350, NH assoz. 2700 (breit); neben der schwachen Benzolschwingung bei 1605 starke Azolbande bei 1565; intensive Banden bei 682, 706, 734 und 761/cm.

$C_8H_6N_8$  (214.2) Ber. C 44.86 H 2.82 N 52.32 Gef. C 44.41 H 2.98 N 52.27

*3-Cyan-benzoylchlorid* (5): Zur Darstellung der 3-Cyan-benzoesäure bedienten wir uns neben der Sandmeyer-Reaktion der 3-Amino-benzoesäure (58% Ausb.) des Weges über *3-Cyan-benzamid*. Dazu versetzten wir die Suspension von 115 g *Isophthalsäure-diamid*<sup>13)</sup> (0.70 Mol) in 300 ccm trockenem Pyridin mit 140 g *Benzolsulfochlorid* (0.79 Mol) und erwärmten unter Rühren 1 Stde. auf dem Dampfbad. Heiß wurde von 16.6 g *Isophthalsäure-diamid* abgesaugt und das Filtrat mit 1 l Wasser versetzt. Das beim Aufbewahren im Kühlschrank abgeschiedene Rohprodukt wurde 2mal aus 300 ccm Äthanol umgelöst zu 55.2 g *3-Cyan-benzamid* (63%, bez. auf verbrauchtes Diamid) mit Schmp. 218–222°. Die Analysenprobe schmolz bei 223–224° (Lit.<sup>14)</sup>: > 300°). IR (KBr):  $C\equiv N$  2226,  $C=O$  1690/cm.

$C_8H_6N_2O$  (146.1) Ber. N 19.17 Gef. N 19.16

7.30 g *3-Cyan-benzamid* (50 mMol) wurden in 200 ccm Eisessig und 20 ccm konz. Salzsäure gelöst und unter Rühren mit 4.9 g *Natriumnitrit* diazotiert, wobei sogleich Stickstoffentwicklung einsetzte. Nach mehrstdg. Aufbewahren bei 20° wurde filtriert und in 500 ccm Wasser eingegossen: 5.60 g farblose *3-Cyan-benzoesäure* (76%) mit Schmp. 213–216°; rein 217° (Lit.<sup>15)</sup>: 217°).

52.0 g *3-Cyan-benzoesäure* wurden mit überschüssigem, frisch dest. *Thionylchlorid* 2.5 Stdn. auf dem Dampfbad behandelt. Bei 125–129°/11 Torr gingen im Schwertkolben 55.5 g *3-Cyan-benzoylchlorid* (95%) über; Schmp. 39–40°.

<sup>13)</sup> B. Beyer, J. prakt. Chem. (2) 22, 351 (1880).

<sup>14)</sup> W. Brömme, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 524 (1887).

<sup>15)</sup> T. Sandmeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 1496 (1885).

*Isophthalsäure-methylester-chlorid* (6): Die partielle Hydrolyse<sup>16)</sup> des *Isophthalsäure-dimethylesters* erbrachte 54% der *Methylester-säure*. 23.5 g davon wurden mit *Thionylchlorid* bei 80° umgesetzt; bei 174–176°/11 Torr gingen 22.4 g 6 über. Die Tieftemperaturkristallisation aus leichtsied. Petroläther lieferte 20.8 g (81%) farbloses, gegen Raumtemperatur schmelzendes Material. IR (KBr): C=O 1723 und 1765/cm.

*Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenyle] mit endständigem Phenyl- und 3-Cyan-phenyl-Rest (10–15)*

*2-Phenyl-5-[3-cyan-phenyl]-1.3.4-oxadiazol* (10): Beim Erwärmen von 5.11 g *5-Phenyl-tetrazol*<sup>17)</sup> (35.0 mMol) mit 8.25 g *3-Cyan-benzoylchlorid* (5) (49.8 mMol) in 50 ccm trockenem Pyridin auf dem Dampfbad traten während 30 Min. 850 ccm Stickstoff (34 mMol) aus. Zur Hydrolyse überschüss. Säurechlorids setzten wir 1 ccm Wasser zu und gossen nach 15 Min. in 300 ccm Wasser ein. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und über Diphosphorpentoxid getrocknet: 8.40 g (97%) farbloses, bei 143–146° schmelzendes 10. Nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol zeigten die farblosen Tafeln Schmp. 147–148°. IR (KBr): C≡N 2218; schwache Benzolschwingung 1600; kräftige, wohl dem Heterocyclus zuzuordnende scharfe Banden bei 1446, 1462 und 1542; CH-Waggingsschwingungen des monosubst. Benzolkerns bei 701 und 726, des *m*-disubstituierten bei 687 und 806/cm. UV (DMF): 284 mμ ( $\epsilon = 23300$ ).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O (247.3) Ber. C 72.86 H 3.67 N 17.00

Gef. C 72.88 H 3.86 N 17.32 Mol.-Gew. 245 (osmometr. in Benzol)

*2-Phenyl-5-[3-(tetrazolyl-(5))-phenyl]-1.3.4-oxadiazol* (16): 7.00 g 10 (28.3 mMol) wurden mit 3.0 g 80-proz. *Lithiumazid* (49 mMol) in 70 ccm frisch dest. Methoxyäthanol 120 Stdn. gekocht und in 300 ccm 2*n* HCl eingegossen. Das gewaschene und getrocknete kristalline Rohprodukt (8.3 g mit Zers.-P. 247–250°) wurde aus Essigester umgelöst zu 7.70 g (94%) farblosen, glänzenden, verfilzten Nadeln, die nach Trocknen i. Hochvak. den Zers.-P. 260 bis 262° aufwiesen. IR (KBr): Bandenreiches NH-Gebiet von 2500–3100, Azolbanden 1480 und 1552/cm; die CH-Waggingbande des 1.3-disubstituierten Kerns erscheint bei 820/cm relativ kurzweilig.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O (290.3) Ber. C 62.06 H 3.47 N 28.95 Gef. C 62.03 H 3.55 N 28.74

*1-[2-Phenyl-1.3.4-oxadiazolyl-(5)]-3-[2-[3-cyan-phenyl]-1.3.4-oxadiazolyl-(5)]-benzol* (11): 7.00 g 16 (24.1 mMol) und 5.80 g 5 (35.0 mMol) entwickelten in 75 ccm siedendem Pyridin innerhalb von 90 Min. 620 ccm Stickstoff (24.8 mMol). Nach Hydrolyse von überschüss. 5 mit wenig Wasser wurde in viel Wasser eingegossen. Beim Auskochen des gewaschenen und getrockneten Niederschlags mit Äthanol blieben 8.6 g (91%) farbloses, bei 206–208° schmelzendes Produkt zurück. Umlösen aus viel Benzol steigerte den Schmp. der kleinen rhombischen Tafeln auf 208–209°. IR (KBr): C≡N 2220; Heteroring 1468 (mit mehreren Schultern) und 1545/cm. UV (DMF): 286.5 mμ ( $\epsilon = 47700$ ). 11.0 mg in 5 ccm Pyridin ergaben im Dampfdruck-Osmometer (Mechrolab) bei 65° das Mol.-Gew. 388.

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (391.4) Ber. C 70.58 H 3.35 N 17.89 Gef. C 71.14 H 3.63 N 17.76

*6-Kerniges Tetrazol* 17: Die Umsetzung von 7.00 g 11 (17.9 mMol) mit 1.5 g 80-proz. *Lithiumazid* (25 mMol) gelang noch in Methoxyäthanol, erforderte aber 6 täg. Rückflußkochen. Das beim Eingießen in 2*n* HCl entstehende Gel ließ sich schwer absaugen. Das mit Äthanol ausgekochte Rohprodukt wurde getrocknet und aus Pyridin umkristallisiert: 7.65 g (98%) farblose Drusen, die sich gegen 264° rot färbten und bei 268–270° (Zers.) schmolzen.

<sup>16)</sup> A. Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3474 (1910).

Die Analysenprobe — auch Dioxan ist zum Umlösen geeignet — wurde bei 120° i. Hochvak. getrocknet. IR (KBr): Breite NH-Region; scharfe, kleine Benzolbande 1599, starke Azol-schwingungen bei 1478 und 1552/cm.

$C_{23}H_{14}N_9O_2$  (434.4) Ber. C 63.59 H 3.24 N 25.80 Gef. C 63.88 H 3.42 N 25.83

**7-Kerniges Nitril 12:** 4.0 g **17** (9.2 mMol) reagierten mit 2.5 g **5** (15.1 mMol) in siedendem Pyridin während 2 Stdn. unter Entbindung von 8.2 mMol Stickstoff. Das mit Wasser aufgearbeitete, mit Äthanol ausgekochte Rohprodukt (4.25 g) lösten wir aus viel Dioxan um: 3.90 g (79 %), deren Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren bei 259–260° lag. Bei einem zweiten Ansatz in Chinolin bei 130° wurde die Reaktionslösung in Äthanol eingegossen und filtriert: Ausb. 91 %. IR (KBr):  $C\equiv N$  2224; Heteroring 1472 und 1550; CH-Wagging 682, 725 und 811/cm. UV (DMF): 287.3 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 62500).

$C_{31}H_{17}N_7O_3$  (535.5) Ber. C 69.53 H 3.20 N 18.31

Gef. C 69.73 H 3.28 N 18.64

Mol.-Gew. 509 (osmometr. in Pyridin, 0.1-proz.)

**8-Kerniges Tetrazol 18:** 675 mg **12** (1.26 mMol) lösten sich bei 120stdg. Rühren mit 2.0 mMol *Lithiumazid* in 15 ccm Dimethylsulfoxid bei 100°. Das mit 2*n* HCl gefällte Gel wurde zentrifugiert, gewaschen und getrocknet: 710 mg (97 %), die aus viel Pyridin in zu Drusen vereinigten Nadelchen kristallisierten; Zers.-P. gegen 220°. IR (KBr): Heteroringe 1476 und 1548/cm.

$C_{31}H_{18}N_{10}O_3$  (578.5) Ber. C 64.35 H 3.14 N 24.21 Gef. C 64.70 H 3.58 N 24.45

**9-Kerniges Nitril 13:** 1.00 g **18** (1.73 mMol) wurden mit 2.50 mMol **5** in 30 ccm Chinolin bei 150° umgesetzt; nach 2 Stdn. hatten sich 1.6 mMol Stickstoff gesammelt. Die Suspension wurde in 100 ccm Äthanol eingerührt; die Ausb. an getrocknetem feinkristallinem Rohprodukt war quantitativ. Das 3 mal aus siedendem Benzonitril umgelöste und bei 100° i. Hochvak. getrocknete **13** schmolz bei 289–292°. IR (KBr):  $C\equiv N$  2225, Heteroring 1472 und 1544/cm.

$C_{39}H_{21}N_9O_4$  (679.6) Ber. C 68.92 H 3.12 N 18.55

Gef. C 68.89 H 3.50 N 19.70

Mol.-Gew. 670 (osmometr. in Pyridin, 0.13-proz.)

**10-Kerniges Tetrazol 19:** 1.045 g **13** (1.54 mMol) wurden mit 3.0 mMol *Lithiumazid* in 40 ccm Dimethylsulfoxid bei 110° 12 Tage gerührt. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 1.01 g (91 %) eines mit Äthanol ausgekochten und bei 140° i. Hochvak. getrockneten Präparats, das auch nach Umlösen aus Dimethylformamid keine Kristallstruktur erkennen ließ und sich oberhalb von 296° zersetzte. IR (KBr): Heteroring 1478 und 1550; CH-Wagging 684, 714, 723, 780 und 817/cm.

**11-Kerniges Nitril 14:** Die Reaktion von **19** mit **5** vollzog sich in der Chinolin-Suspension bei 150° innerhalb von 90 Min.; die übliche Aufarbeitung mit Eingießen in Äthanol führte zu 72 % **14**. Analysiert wurde eine aus Dimethylformamid umgelöste, bei 140° i. Hochvak. getrocknete und bei 278–282° schmelzende, graubraune Probe. IR (KBr):  $C\equiv N$  2225; Heteroring 1472 und 1545; CH-Wagging 680, 712, 720, 779 und 817/cm. UV (DMF): 287.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 81100).

$C_{47}H_{25}N_{11}O_5$  (823.8) Ber. C 68.52 H 3.06 N 18.70 Gef. C 67.94 H 3.01 N 17.83

**12-Kerniges Tetrazol 20:** 300 mg **14** (0.364 mMol) wurden mit 1.0 mMol *Lithiumazid* in 25 ccm Dimethylsulfoxid 7 Tage bei 100° umgesetzt. Ungelöstes Material wurde heiß filtriert und erneut in 25 ccm Dimethylsulfoxid weitere 6 Tage mit frischem Lithiumazid zur Reaktion gebracht. Man erhielt 243 mg (77 %) mit Äthanol ausgekochtes Material, das sich aus Pyridin umlösen ließ; Zers. beginnt bei 170°.

$C_{47}H_{26}N_{14}O_5$  (866.8) Ber. C 65.12 H 3.03 Gef. C 65.75 H 3.33

**13-Kerniges Nitril 15:** 100 mg **20** (0.115 mMol) brachten wir in 20 ccm Chinolin bei 140° mit 1.0 mMol **5** zur Reaktion. Eingießen in Äthanol ergab 91 mg getrocknetes Rohprodukt (82%) mit Schmp. 338–342°. Das 2 mal aus Dimethylformamid umgelöste Präparat war nicht Lösungsmittelfrei zu bekommen und schmolz oberhalb von 280°. Es gelang nicht, brauchbare Analysen zu erhalten. Eine erneute Azidierung in Dimethylsulfoxid war nicht mehr erzielbar.

*Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenyle] mit endständigem Phenyl- und  
3-Methoxycarbonyl-phenyl-Rest (21–24)*

**3-[2-Phenyl-1.3.4-oxadiazolyl-(5)]-benzoesäure-methylester (21):** Bei der Umsetzung von 5.00 g **1** (34.2 mMol) mit 10.0 g *Isophthalesterchlorid* **6** (50.4 mMol) in 100 ccm trockenem Pyridin bei 100° wurden 36 mMol Stickstoff freigesetzt. Die übliche Aufarbeitung ergab 8.60 g (90%) aus Methanol umgelösten Carbonester **21**; eine aus Essigester erneut umkristallisierte Probe schmolz bei 136–137°.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$  (280.3) Ber. C 68.56 H 4.32 N 10.00 Gef. C 68.91 H 4.32 N 10.62

**Alkalische Hydrolyse von 21:** 8.2 g **21** wurden mit 4.0 g NaOH in 200 ccm 70-proz. Äthanol 5 Std. gekocht. Die Aufarbeitung mit 2*n* HCl brachte 7.1 g (91%) Carbonsäure; aus Dioxan farblose Nadeln mit Schmp. 257–259°. Die Analyse wies auf ein Hydrat. IR (KBr): C=O 1690/cm.

$C_{15}H_{10}N_2O_3 \cdot H_2O$  (284.3) Ber. C 63.38 H 4.26 N 9.86 Gef. C 62.80 H 4.13 N 10.04

**Carbonsäurechlorid 9:** Aus der vorstehenden Säure erhielten wir durch Umsetzung mit siedendem Thionylchlorid und Umkristallisieren aus Petroläther (60–80°) zu 83% die blaßgelben, bei 112–116° schmelzenden Nadeln von **9**. IR (KBr): C=O 1757, Azol 1477 und 1548/cm.

**5-Kerniger Carbonester 22:** Das Tetrazol **16** ergab mit **6** in siedendem Pyridin 81% zu Drusen vereinigte, farblose Nadeln; Schmp. 182–184° (Äthanol).

$C_{24}H_{16}N_4O_4$  (424.4) Ber. C 67.92 H 3.80 N 13.20

Gef. C 67.48 H 4.21 N 13.20

Mol.-Gew. 432 (osmometr. in Dioxan, 0.67-proz.)

**7-Kerniger Carbonester 23:** 2.00 mMol Tetrazol **17** vereinigten sich mit 2.50 mMol **6** in 5 ccm Pyridin bei 90–100° unter Entwicklung von 1.8 mMol Stickstoff. 81% Ausb.; Schmp. 130–132° (Toluol oder Essigester). IR (KBr): C=O 1720; Azol 1470 und 1545/cm.

$C_{32}H_{20}N_6O_5$  (568.5) Ber. C 67.61 H 3.55 N 14.78

Gef. C 67.66 H 3.50 N 14.73

Mol.-Gew. 603 (osmometr. in Dioxan, 0.21-proz.)

Die freie Carbonsäure, durch alkalische Hydrolyse erhalten, zeigte einen Zers.-P. oberhalb von 290°. Die Analyse einer aus Dioxan/Petroläther umgelösten Probe stimmte auf ein Dihydrat.

$C_{31}H_{18}N_6O_5 \cdot 2H_2O$  (590.6) Ber. C 63.05 H 3.75 N 14.23 Gef. C 62.92 H 3.94 N 14.30

**9-Kerniger Carbonester 24:** 1.56 mMol Tetrazol **18** setzten mit 3.0 mMol **6** in 30 ccm Chinolin bei 130° während 45 Min. 1.4 mMol Stickstoff frei und ergaben 83% **24**; die aus Pyridin umgelöste Probe schmolz bei 220–224° und enthielt laut Analyse 1 Kristall-Pyridin. IR (KBr): C=O 1718/cm.

$C_{40}H_{24}N_8O_6 \cdot C_5H_5N$  (791.7) Ber. C 68.26 H 3.69 N 15.92

Gef. C 68.66 H 3.73 N 15.74

Mol.-Gew. 769 (osmometr. in Pyridin, 0.08-proz.)

*Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenyle] mit endständigem 3-Brom-phenyl- und 3-Cyan-phenyl-Rest (25–27)*

2-[3-Brom-phenyl]-5-[3-cyan-phenyl]-1.3.4-oxadiazol (**25**): 2.14 g **2** (9.5 mMol) und 2.0 g **5** (12.1 mMol) reagierten in 25 ccm Pyridin bei 100°; nach 2 Stdn. hatten sich 9.2 mMol Stickstoff entwickelt. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 2.92 g (94%) **25**; aus Benzol oder Essigester farblose Nadeln mit Schmp. 168–170°. IR (KBr): C≡N 2220; Azol 1472, 1485 und 1546; CH-Wagging 675, 735, 746 und 787/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>3</sub>O (326.2) Ber. C 55.24 H 2.47 N 12.88  
Gef. C 55.61 H 2.79 N 12.38  
Mol.-Gew. 329 (osmometr. in Benzol, 0.7-proz.)

4-Kerniges Tetrazol **28**: Aus 5.2 mMol **25** mit je 8.0 mMol LiCl und NaN<sub>3</sub> 120 Stdn. in siedendem Methoxyäthanol in 94-proz. Ausb. Nach mehrfachem Umlösen aus Essigester erhielt man zu Drusen vereinigte, farblose Nadelchen mit Zers.-P. 247–249°. Aus Pyridin umgelöste Präparate gaben das Solvens erst bei energischer Trocknung ab. IR (KBr): NH assoz. 2400–2900, Azol 1458 und 1546/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>6</sub>O (369.2) Ber. C 48.80 H 2.46 N 22.76 Gef. C 49.37 H 2.64 N 22.46

5-Kerniges Nitril **26**: Die Stickstoffentwicklung aus 2.71 mMol **28** und 4.90 mMol **5** in 15 ccm siedendem Pyridin erreichte nach 4 Stdn. 2.90 mMol. Aus Dioxan farblose Nadelchen mit Schmp. 233–235°. Ausb. 88%. IR (KBr): C≡N 2220, Azol 1470 und 1546; CH-Wagging 680, 725, 769 und 809/cm.

C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (470.3) Ber. C 58.74 H 2.57 N 14.89  
Gef. C 58.55 H 2.58 N 14.48  
Mol.-Gew. 471 (osmometr. in Dioxan, 0.7-proz.)

6-Kerniges Tetrazol **29**: 1.36 mMol **26** lösten sich beim 8täg. Kochen mit 3.0 mMol LiN<sub>3</sub> in 20 ccm Methoxyäthanol. Aus Pyridin kamen 0.65 g (81%) feine Nadeln mit Zers.-P. oberhalb von 158°. Eine aus Dioxan umgelöste Probe zeigte den Zers.-P. 190°. Beide Präparate enthielten nach Trocknen bei 100° i. Vak. noch 1 Kristall-Solvens. IR (KBr): NH nichtassoz. 3460, Azol 1474 und 1545/cm.

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (592.4) Ber. C 56.77 H 3.06 N 21.28 Gef. C 56.55 H 3.14 N 21.15  
C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (601.5) Ber. N 18.63 Gef. N 18.79

7-Kerniges Nitril **27**: Die Stickstoff-Abspaltung aus 0.676 mMol **29** (Pyridin-Verbindung) und 1.50 mMol **5** war in 20 ccm Chinolin bei 130° nach 30 Min. beendet. Aufarbeitung durch Eingießen in Äthanol, Waschen und Trocknen gab 0.40 g (96%) **27**. Nach mehrfachem Umlösen aus Pyridin und Trocknen bei 140° i. Hochvak. Schmp. 274–278°. IR (KBr): C≡N 2220, Azol 1470 und 1547/cm.

C<sub>31</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>7</sub>O<sub>3</sub> (614.4) Ber. C 60.60 H 2.62 N 15.96  
Gef. C 60.10 H 2.84 N 15.71  
Mol.-Gew. 598 (osmometr. in Pyridin, 0.35-proz.)

*Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenyle] mit endständigem m-Tolyl- und 3-Cyan-phenyl-Rest (30–33)*

2-[m-Tolyl]-5-[3-cyan-phenyl]-1.3.4-oxadiazol (**30**): 11.5 mMol **3** setzten sich mit 15.0 mMol **5** in 15 ccm Pyridin bei 100° unter Abgabe von 10.8 mMol Stickstoff um. Ausb. 2.80 g (93%);

farblose Blättchen mit Schmp. 125–126° (Benzol). IR (KBr):  $C\equiv N$  2218; Ring 1468 und 1555; CH-Wagging 682, 733 und 808/cm.

$C_{16}H_{11}N_3O$  (261.3) Ber. C 73.55 H 4.24 N 16.08

Gef. C 73.91 H 4.29 N 15.81

Mol.-Gew. 267 (osmometr. in Benzol, 0.76-proz.)

**4-Kerniges Tetrazol 34:** Aus **30** mit  $LiCl$  und  $NaN_3$  in siedendem Methoxyäthanol innerhalb von 120 Stdn.; die Ausb. lag nach Umlösen aus Essigester bei 97%. Farblose verwachsene Nadeln mit Zers.-P. 214–216°. IR (KBr): NH assoz. um 2950, Azol 1550/cm.

$C_{16}H_{12}N_6O$  (304.3) Ber. C 63.15 H 3.98 N 27.62 Gef. C 62.72 H 4.14 N 27.70

**5-Kerniges Nitril 31:** Aus **34** und **5** in siedendem Pyridin zu 94%. Rhombische Tafeln (Dioxan) mit Schmp. 212–213°. IR (KBr):  $C\equiv N$  2220; Ring 1470 und 1554; CH-Wagging 683, 727 und 812/cm.

$C_{24}H_{15}N_5O_2$  (405.4) Ber. C 71.10 H 3.73 N 17.28

Gef. C 70.96 H 3.77 N 17.56

Mol.-Gew. 408 (osmometr. in Dioxan, 0.7-proz.)

**6-Kerniges Tetrazol 35:** Aus 3.00 mMol **31** und je 4.5 mMol  $LiCl$  und  $NaN_3$  in 50 ccm siedendem Methoxyäthanol innerhalb von 96 Stdn. Das mit 2*n* HCl anfallende steife Gel wurde abgesaugt, getrocknet und 2mal aus viel Dioxan umkristallisiert; Nadelchen mit Zers.-P. gegen 200°. Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{24}H_{16}N_8O_2$  (448.4) Ber. C 64.29 H 3.60 N 24.99 Gef. C 64.30 H 3.55 N 24.30

**7-Kerniges Nitril 32:** Ausb. 93%; aus Pyridin zu Drusen vereinigte, farblose Nadelchen mit Schmp. 251–253°.

$C_{32}H_{19}N_7O_3$  (549.6) Ber. C 69.94 H 3.49 N 17.84

Gef. C 69.84 H 3.62 N 17.83

Mol.-Gew. 554 (osmometr. in Pyridin, 0.15-proz.)

**8-Kerniges Tetrazol 36:** Azidierung von **32** mit  $LiN_3$  in Dimethylformamid bei 100°, 142 Stdn., Ausb. 82%; Zers.-P. gegen 220° nach Umlösen aus Pyridin/Petroläther. IR (KBr): NH nichtassoz. gegen 3450, Azol 1465 und 1544/cm.

$C_{32}H_{20}N_{10}O_3$  (592.6) Ber. C 64.86 H 3.40 N 23.64 Gef. C 64.31 H 3.51 N 22.58

**Oxydation von 36 zur Tetrazol-carbonsäure:** 2.5 g **36** wurden in 50 ccm stabilem Pyridin 15 Stdn. mit 1.0 g Kaliumpermanganat gekocht. Nach Absaugen des Mangandioxids wurde i. Vak. eingengt und in *n* NaOH gelöst. Die mit 2*n* HCl ausgefällte gelartige Carbonsäure wurde noch einmal umgefällt, dann aus absol. Äthanol umkristallisiert: 1.25 g Carbonsäure (48%) mit Schmp. 193–200° (Zers.). IR (KBr):  $C=O$  1720, Azol 1475 und 1548/cm.

$C_{32}H_{18}N_{10}O_5$  (622.6)

Ber. C 61.73 H 2.91 N 22.50

$C_{32}H_{18}N_{10}O_5 \cdot 1.5 C_2H_5OH$  (691.7) Ber. C 60.78 H 3.93 N 20.25

Gef. C 60.66 H 4.00 N 20.38

**9-Kerniges Nitril 33:** Die Umsetzung von **36** mit **5** in Chinolin bei 120° mit Eingießen in Äthanol führte zu 90% getrocknetem Rohprodukt. Das amorphe, farblose Material schmolz nach mehrfachem Umlösen aus Pyridin bei 284–287° und war nicht analysenrein zu erhalten.

### *Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenyle] mit zwei endständigen*

#### *3-Cyan-phenyl-Resten (37–40)*

**5-Kerniges Dinitril 37:** Beim 1 stdg. Kochen von 5.00 g **4** (23.4 mMol) mit 9.95 g **5** (60.0 mMol) in 70 ccm Pyridin wurden 43 mMol Stickstoff (92%) freigesetzt. Das mit Wasser abgeschiedene

Gel wurde abgesaugt, mit Äthanol ausgekocht und getrocknet: 9.25 g (95%); nach Umlösen aus Dioxan 8.95 g (92%) zu Drusen vereinigte, bei 281–283° schmelzende Nadelchen. IR (KBr):  $C\equiv N$  2224; Azol 1470 und 1545; CH-Wagging 688, 728 und 804/cm.

$C_{24}H_{12}N_6O_2$  (416.4) Ber. C 69.23 H 2.91 N 20.18

Gef. C 68.65 H 2.99 N 20.00

Mol.-Gew. 393 (osmometr. in Pyridin, 0.2-proz.)

**7-Kerniges Bis-tetrazol 41:** Die mit 3 Äquivv. *Lithiumazid* vorgenommene Umsetzung von 11.3 mMol **37** vollzog sich in 50 ccm siedendem Methoxyäthanol oder in 60 ccm Dimethylsulfoxid bei 100° innerhalb von 6 Tagen. Das mit 2*n* HCl gefällte Gel wurde abgepreßt, mit Äthanol ausgekocht und getrocknet: 5.45 g (96%). Aus Pyridin 5.2 g Kristallkugeln mit Zers.-P. 284–290° nach Rotfärbung oberhalb von 252°. IR (KBr): Breite, für Tetrazole übliche assoz. NH-Banden zwischen 2300 und 3100; Azolbanden 1450, 1551/cm.

$C_{24}H_{14}N_{12}O_2$  (502.5) Ber. C 57.37 H 2.81 N 33.45 Gef. C 57.41 H 3.07 N 31.95

**9-Kerniges Dinitril 38:** Aus 4.50 g **41** (8.97 mMol) und 4.00 g **5** (24.2 mMol) traten in 50 ccm Chinolin bei 150° während 3 Stdn. 16.3 mMol Stickstoff (91%) aus. Die beim Eingießen in 200 ccm Äthanol auftretende Fällung wurde abgesaugt, noch einmal mit Äthanol ausgekocht und getrocknet: 5.30 g (84%). Nach Umlösen aus Dimethylformamid und 2täg. Trocknen bei 100° i. Hochvak. schmolz das mikrokristalline Material bei 320–323°. IR (KBr):  $C\equiv N$  2222/cm. Die Analyse wies auf 1 Kristall-DMF.

$C_{40}H_{20}N_{10}O_4$  (704.7) Ber. C 68.18 H 2.86 N 19.88

$C_{40}H_{20}N_{10}O_4 \cdot C_3H_7NO$  (777.8) Ber. C 66.40 H 3.49 N 19.81

Gef. C 66.15 H 3.12 N 19.39

**11-Kerniges Bis-tetrazol 42:** 2.00 mMol **38** traten mit 8.0 mMol  $LiN_3$  in 75 ccm Dimethylsulfoxid bei 100° bei 5täg. Rühren in Reaktion, wie der Lösevorgang zeigte. Die übliche Aufarbeitung brachte 1.53 g (97%); das aus Dimethylsulfoxid oder Pyridin umgelöste, scharf getrocknete Material wies einen Zers.-P. gegen 255° unter Rotfärbung und Gasentwicklung auf. IR (KBr): Die breite Bande des assoz. NH tritt im Vergleich mit den niederen Isomeren zurück; Ring 1470 und 1548/cm.

$C_{40}H_{22}N_{16}O_4$  (790.7) Ber. C 60.76 H 2.81 Gef. C 59.86 H 3.20

**13-Kerniges Dinitril 39:** Bei der Umsetzung von **42** mit 2.4 Äquivv. **5** in Chinolin bei 150° wurden 1.84 Moläquivv. Stickstoff entwickelt. Die Aufarbeitung mit siedendem Äthanol erbrachte nach Umlösen aus Benzonitril 88% mit Schmp. 193–200°. Die Entfernung des Kristall-Solvens erforderte 3 Tage bei 140° i. Hochvak.; Schmp. 307–311°. IR (KBr):  $C\equiv N$  2221/cm.

$C_{56}H_{28}N_{14}O_6$  (993.0) Ber. C 67.73 H 2.84 N 19.75

Gef. C 67.64 H 3.07 N 19.75

Mol.-Gew. 966 (osmometr. in Pyridin, 0.08-proz.)

**15-Kerniges Bis-tetrazol 43:** 0.90 g **39** (0.91 mMol) lösten sich auch bei 9täg. Rühren mit 4.0 mMol  $LiN_3$  in 50 ccm Dimethylsulfoxid bei 110° nicht mehr vollständig. Die für **41** beschriebene Aufarbeitung mit Umlösen aus Pyridin und aus Dimethylformamid gab 0.63 g (64%) mit Zers.-P. gegen 220°. IR (KBr): NH-Bande des Tetrazols; Ring 1470 und 1549/cm.

$C_{56}H_{30}N_{20}O_6$  (1079.0) Ber. N 25.97 Gef. N 25.18

**17-Kerniges Dinitril 40:** Die Umsetzung von 0.30 g **43** (0.278 mMol) mit 4.0 mMol **5** in 100 ccm Chinolin bei 150° vollzog sich in der Suspension. Das wie üblich aufgearbeitete

Produkt wurde aus viel Dimethylformamid umgelöst, mit Äthanol ausgekocht und bei 140° i. Hochvak. getrocknet: 0.30 g (80%) mit Schmp. 332—344°. Die Analyse weist auf 1 Kristall-DMF trotz der scharfen Trocknung. IR (KBr):  $C\equiv N$  2227, Ring 1476 und 1552; CH-Wagging 682, 724 und 818/cm.

$C_{72}H_{36}N_{18}O_8 \cdot C_3H_7NO$  (1354.3) Ber. C 66.52 H 3.20 N 19.65 Gef. C 66.51 H 3.18 N 19.54

### *Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenyle] mit endständigen Phenyl-Resten (45—52)*

#### *1.3-Bis-[2-phenyl-1.3.4-oxadiazolyl-(5)]-benzol (45)*

a) Aus dem *Tetrazol* 16 erhielten wir mit *Benzoylchlorid* (7) in Pyridin bei 90—100° nach Umkristallisieren aus Äthanol 98% farblose lange Nadeln, deren Schmp. nach Umlösen aus Dioxan bei 238—244° lag.

b) 2.33 mMol *Bis-tetrazol* 4 entwickelten mit 7.0 mMol 7 in 30 ccm Pyridin bei 100° 4.8 mMol Stickstoff. Die Aufarbeitung mit Wasser und Umkristallisieren aus Äthanol ergab 0.792 g (93%), die nach erneutem Umlösen aus Dioxan bei 243—244° schmolzen und mit obigem Präparat durch Misch-Schmp. identifiziert wurden. IR (KBr): Azolbanden bei 1481 und 1545; CH-Wagging bei 678, 696, 718, 766 und 807/cm.

$C_{22}H_{14}N_4O_2$  (366.4) Ber. C 72.12 H 3.85 N 15.29

Gef. C 71.94 H 3.97 N 15.35

Mol.-Gew. 379 (osmometr. in Dioxan, 0.7-proz.)

#### *2.5-Bis-[3-[2-phenyl-1.3.4-oxadiazolyl-(5)]-phenyl]-1.3.4-oxadiazol (46)*

a) 0.46 mMol des 6-kernigen *Tetrazols* 17 lieferten mit 7 in 15 ccm siedendem Pyridin nach Hydrolyse und Auskochen mit Äthanol 85% 46; aus Dioxan glänzende, bei 252—254° schmelzende Blättchen. IR (KBr): Ring 1478 und 1561; die CH-Waggingbande des 1.3-disubstituierten Kerns (818/cm) ist nach höheren Wellenzahlen verschoben.

b) Die Umsetzung des 4-kernigen *Tetrazols* 16 mit 1.3 Äquivv. *Säurechlorid* 9 in siedendem Pyridin lieferte nach Umlösen aus Dioxan Blättchen mit Schmp. 253—254°, identisch in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit 46 nach a).

$C_{30}H_{18}N_6O_3$  (510.5) Ber. C 70.58 H 3.55 N 16.46

Gef. C 69.98 H 3.32 N 16.84

Mol.-Gew. 502 (osmometr. in Dioxan, 0.39-proz.)

#### *9-Kernige Verbindung 47*

a) Das 8-kernige *Tetrazol* 18 lieferte mit 7 in siedendem Pyridin 85% 47, dessen Schmp. nach je 2mal Umlösen aus Dioxan und aus Dimethylformamid bei 284—287° lag.

b) Die gleiche Verbindung mit Schmp. 285—288° erhielten wir aus dem 7-kernigen *Bis-tetrazol* 41 mit 7 praktisch quantitativ.

c) 0.467 mMol *Bis-tetrazol* 4 reagierten mit 1.50 mMol des 3-kernigen *Säurechlorids* 9 in 15 ccm Pyridin beidseitig. Das nach Auskochen mit Äthanol zu 79% isolierte Produkt schmolz nach Umlösen aus Dimethylformamid bei 283—286°; Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich. IR (KBr): Azol 1477 und 1550; CH-Wagging 684, 718, 781 und 819/cm.

$C_{38}H_{22}N_8O_4$  (654.7) Ber. C 69.71 H 3.39 N 17.12

Gef. C 69.52 H 3.60 N 16.85

Mol.-Gew. 667 (osmometr. in Pyridin, 0.1-proz.)



**11-Kernige Verbindung 48:** Der Schmp. des farblosen mikrokristallinen Oligomeren lag nach zweimaligem Umlösen aus Benzonitril und 2täg. Trocknen bei 110° i. Hochvak. bei 323–326°. IR (KBr): Azol 1478 und 1548/cm.

$C_{46}H_{26}N_{10}O_5$  (798.8) Ber. C 69.17 H 3.28 N 17.54

Gef. C 69.11 H 3.33 N 17.61

Mol.-Gew. 765 (osmometr. in Pyridin, 0.043-proz.)

**13-Kernige Verbindung 49:** Dieses Oligomere wurde auf den vier in Tab. 1 angegebenen Wegen dargestellt, wobei als Lösungsmittel Chinolin diente; die Umsetzung von 17 mit Isophthalsäure-dichlorid (8) wurde bei 110°, die drei anderen bei 150° vorgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte stets durch Eingießen in heißes Äthanol, Absaugen und scharfes Trocknen; Schmp. 336–340°. Aus viel Benzonitril oder Pyridin umgelöste Präparate enthielten Kristall-Solvens (im ersteren Fall auch an der schwachen Nitrilbande im IR-Preßlingsspektrum erkennbar) und schmolzen bei 278–280° unter Rotfärbung. Analysiert wurde eine bei 140° i. Hochvak. getrocknete Probe. Das IR-Spektrum diente dem Identitätsnachweis. IR (KBr): Azol 1471 und 1548; CH-Wagging 684, 718, 780 und 808/cm.

$C_{54}H_{30}N_{12}O_6$  (942.9) Ber. C 68.79 H 3.21 N 17.83

Gef. C 68.45 H 3.27 N 17.37

Mol.-Gew. 921 (osmometr. in Pyridin, 0.066-proz.)

**15-Kernige Verbindung 50:** 100 mg des 12-kernigen Tetrazols 20 (0.115 mMol) wurden mit 50 mg 9 (0.175 mMol) in 5 ccm Chinolin bei 150° zur Reaktion gebracht. Die übliche Aufarbeitung ergab 79% des mit Äthanol und anschließend mit Pyridin ausgekochten und getrockneten Rohprodukts mit Schmp. 342–345°. Nach Umlösen aus viel Dimethylformamid war der Schmp. auf 273–280° gesunken, vermutlich als Folge von Kristall-Solvens.

#### 17-Kernige Verbindung 51

a) Das 15-kernige Tetrazol 43 reagierte mit 2 Äquivv. Benzoylchlorid (7) in Chinolin bei 130–150°. Das mit Äthanol ausgekochte Präparat (92%) schmolz bei 310–328° und in der Mischung mit der nach b) bereiteten Probe bei 320–334°.

b) Wir erwärmten 0.20 g Bis-tetrazol 42 (0.253 mMol) mit 0.56 g 9 (1.97 mMol) in 25 ccm Chinolin 90 Min. auf 150°. Das wie oben mit Äthanol ausgekochte Produkt (0.306 g, 98%) zeigte Schmp. 314–320° und nach 12stdg. Trocknen bei 140° i. Hochvak. bei 336–342°. Aus viel Dimethylformamid oder Benzonitril umgelöste Präparate konnten nicht vom Solvens befreit werden und schmolzen oberhalb von 220°. Analysiert wurde das Rohprodukt. IR (KBr): Schwache Benzolbande gespalten, 1601 und 1609; Azol stark bei 1476 und 1551; CH-Wagging 683, 718, 784 und 819/cm.

$C_{70}H_{38}N_{16}O_8$  (1231.2) Ber. C 68.29 H 3.11 N 18.21 Gef. C 67.25 H 3.05 N 17.97

**21-Kernige Verbindung 52:** 100 mg 15-kerniges Tetrazol 43 (0.093 mMol) erhitze man mit 0.28 g 9 (0.98 mMol) in 30 ccm Chinolin 90 Min. auf 130–150°. Man erhielt wie oben 128 mg (91%) bei 140° getrocknetes Rohprodukt mit Schmp. 345–365°. Dieses wurde nach erneutem Auskochen mit Benzonitril, Pyridin und Äthanol und Hochvak.-Trocknung analysiert; Schmp. 382–387°. Eine aus viel Benzonitril umgelöste Probe begann schon bei 260° zu schmelzen. IR (KBr): Doppelte Benzolbande 1600 und 1610; Azol 1477 und 1551; CH-Wagging 682, 718, 785 und 808/cm.

$C_{86}H_{46}N_{20}O_{10}$  (1519.5) Ber. C 67.98 H 3.05 N 18.44 Gef. C 68.75 H 3.39 N 18.48

*Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenyle] mit endständigen  
3-Methoxycarbonyl-phenyl-Resten (53–55)*

**1.3-Bis-{2-[3-methoxycarbonyl-phenyl]-oxadiazolyl-(5)}-benzol (53):** Bei der Umsetzung des *Bis-tetrazols* 4 mit überschüss. 6 in siedendem Pyridin wurden 1.86 Äquiv. Stickstoff freigesetzt. Das mit Äthanol ausgekochte Produkt wurde aus viel Essigester, dann aus Dioxan umkristallisiert zu bei 227–229.5° schmelzenden Drusen. Die Dioxanlösung zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. Ausb. 86%.

$C_{26}H_{18}N_4O_6$  (482.4) Ber. C 64.73 H 3.76 N 11.61

Gef. C 64.02 H 4.06 N 12.05

Mol.-Gew. 462 (osmometr. in Dioxan, 0.45-proz.)

**9-Kerniger Dicarbonester 54:** Die Einwirkung überschüss. *Esterchlorids* 6 auf das 7-kernige *Bis-tetrazol* 41 vollzog sich bei 150° in Chinolin. Die Reaktionslösung wurde mit Äthanol versetzt, der abgesaugte Niederschlag mit Äthanol ausgekocht (78%) und aus Dioxan und Pyridin umgelöst; Schmp. 263–265°.

$C_{42}H_{26}N_8O_8$  (770.7) Ber. C 65.45 H 3.40 N 14.54

Gef. C 65.19 H 3.87 N 14.11

Mol.-Gew. 844 (osmometr. in Pyridin, 0.05-proz.)

Tab. 3. Löslichkeiten von Oligo-[1.3.4-oxadiazolyl-m-phenylen] bei 20°

| Formel<br>Nr. | mg<br>Subst. | in ccm<br>Pyridin | mg<br>Subst. | in ccm<br>Dimethylformamid |
|---------------|--------------|-------------------|--------------|----------------------------|
| 10            | 87.5         | 1                 | 92.7         | 1                          |
| 11            | 20.0         | 1                 | 13.3         | 1                          |
| 12            | 3.86         | 5                 | 2.25         | 4                          |
| 13            | 0.65         | 4                 | 0.93         | 5                          |
| 14            | 0.49         | 4                 | 0.70         | 5                          |
| 15            | 0.55         | 5                 | 0.49         | 5                          |
| 21            | 67.97        | 1                 | —            | —                          |
| 22            | 17.94        | 1                 | 10.54        | 1                          |
| 23            | 6.62         | 5                 | 6.08         | 5                          |
| 24            | 1.83         | 7                 | 2.17         | 5                          |
| 30            | 102.0        | 1                 | 116.5        | 1                          |
| 31            | 25.0         | 1                 | 24.8         | 1                          |
| 32            | 3.91         | 4                 | 4.58         | 5                          |
| 33            | 0.47         | 5                 | 1.44         | 5                          |
| 37            | 2.12         | 1                 | 3.92         | 1                          |
| 38            | 3.60         | 5                 | 7.60         | 7                          |
| 39            | 1.04         | 5                 | 0.96         | 5                          |
| 40            | 0.48         | 5                 | 0.46         | 5                          |
| 45            | 11.44        | 2                 | 5.35         | 1                          |
| 46            | 2.96         | 2                 | 5.11         | 4                          |
| 47            | 0.93         | 4                 | 0.88         | 4                          |
| 48            | 0.47         | 4                 | 0.32         | 2                          |
| 49            | 0.48         | 5                 | 0.57         | 5                          |
| 50            | 0.27         | 5                 | 0.34         | 5                          |
| 51            | 0.44         | 7                 | 0.37         | 5                          |
| 52            | 0.30         | 7                 | 0.24         | 5                          |

*13-Kerniger Dicarbonester 55*: Darstellung aus dem *11-kernigen Bis-tetrazol 42* mit überschüss. **6**, wie für **54** beschrieben. Nach Umlösen aus Pyridin und 3 mal aus Dimethylformamid Schmp. 323–325°.

$C_{58}H_{34}N_{12}O_{10}$  (1058.9) Ber. N 15.86

Gef. N 14.58 Mol.-Gew. 904 (osmometr. in Pyridin, 0.05-proz.)

#### *Löslichkeitsbestimmungen*

Das analysenreine Oligomere digerierten wir mit 5 oder 10 ccm Lösungsmittel kurz unter dessen Siedepunkt. Das Oligomere wurde stets so bemessen, daß dabei Bodenkörper zurückblieb, dessen Menge sich beim 15stdg. Aufbewahren bei 20° vermehrte. Man pipettierte ein definiertes Volumen ab — bei den höhermolekularen Oligomeren bedurfte es gelegentlich der Klärung durch Zentrifugieren — und brachte in einem tarierten 10-ccm-Rundkolben i. Wasserstrahlvak. zur Trockne (Tab. 3).

[109/65]