

René Milcent et Géo Barbier

Laboratoire de Chimie Organique Médicale, Université Paris 7, Faculté de Médecine Xavier Bichat,  
16, rue Huchard, 75018 Paris, France  
Reçu le 15 Février 1982

L'oxydation des aroylhydrazones d'aldéhydes aromatiques, par le bioxyde de plomb, dans l'acide acétique, constitue une nouvelle méthode d'accès, simple et rapide, aux oxadiazoles-1,3,4 correspondants. Dans le diméthylformamide, et en présence du même oxydant, les carbodihydrzones d'aldéhydes aromatiques conduisent aux aryl-3 arylidèneamino-4 triazol-1,2,4 ones-5 correspondantes. Plusieurs mécanismes radicalaires sont proposés.

J. Heterocyclic Chem., 20, 77 (1983).

Parmi les oxydants utilisés en chimie organique, le bioxyde de plomb (IV) a fait l'objet de nombreux travaux sur divers groupes chimiques (alcools, phénols, imines, oximes, hydrazines, ...) avec des résultats souvent intéressants. Il a été montré que le pouvoir oxydant de ce composé dépend à la fois de son mode de préparation et de la nature du solvant réactionnel utilisé. Plusieurs auteurs ont proposé des modes de préparation qui fournissent un oxydant très actif (1,2). Les solvants polaires sont conseillés.

Pour réaliser l'oxydation de diverses hydrazones, nous avons essayé plusieurs solvants aprotiques (acétates d'éthyle et de butyle, diméthylformamide, benzène, toluène) puis l'acide acétique. Ce dernier permet d'obtenir d'excellents résultats avec les aryl ou aroylhydrazones d'aldéhydes.

Le bioxyde de plomb, brun-noir, est peu soluble dans l'acide acétique à chaud. Au fur et à mesure de l'oxydation, il est transformé en monoxyde de plomb(II), brun, qui réagit immédiatement avec l'acide acétique pour donner l'acétate de plomb(II), soluble dans l'acide acétique et dans l'eau. Ceci permet de suivre facilement la réaction par disparition de l'oxydant puis d'isoler les produits organiques formés, soit par précipitation dans l'eau, soit par extraction classique. Dans ces conditions, la quantité d'oxydant nécessaire est proche de la stoechiométrie.

Les arylhydrazones d'aldéhydes aromatiques ont été oxydées par divers oxydes métalliques (bioxydes de manganèse ou de nickel) en donnant des dérivés de la benzilosazone à côté de nombreux autres composés (3,4).

Lorsque le bioxyde de plomb est ajouté, par petites portions, à une solution de phénylhydrazone du benzaldéhyde (**1**) dans l'acide acétique à température ordinaire, la réaction d'oxydation est immédiate et conduit à la benzilosazone (**2**) avec un rendement de 51%.

Un résultat analogue a été observé avec un autre dérivé du plomb(IV), le tétracétate de plomb (5). Il était donc normal de supposer la possibilité d'une formation intermédiaire de tétracétate, suivie d'une oxydation par ce dernier. Cette éventualité a été écartée car, seuls, les acides forts attaquent le bioxyde de plomb à froid. De plus, nous avons vérifié

que cet oxyde demeurait inchangé après un séjour de deux heures dans l'acide acétique à reflux.

En accord avec les résultats de travaux antérieurs (6-9), un mécanisme radicalaire pour cette réaction semble le plus plausible (Schéma 1).

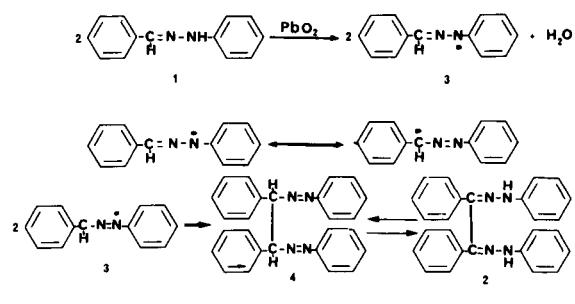


Schéma 1

L'oxydant réagit d'abord sur l'hydrazone **1** avec formation du radical pseudo-allylique **3**. Le couplage de **3** conduit à l'intermédiaire **4** qui s'isomérisé en composé **2**.

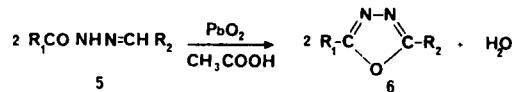
Ces premiers résultats nous ont amené à étudier l'oxydation des hydrazones d'aldéhydes de la forme  $R_1\text{-CO-NH-CH=NR}_2$  **5** avec  $R_1$  et  $R_2$  aromatiques (benzéniques ou hétérocycliques).

L'oxydation de ce type d'hydrazones comme moyen d'accès aux oxadiazoles-1,3,4 fut d'abord réalisée avec le ferricyanure de potassium en présence de nitrite d'isoamyle (10) puis au moyen du tétracétate de plomb (5,11,12).

Divers essais d'oxydation de l'hydrazone **5a** ( $R_1 = R_2 = C_6H_5$ ) ont été effectués dans des solvants variés, à reflux. Dans le benzène et le toluène, une partie importante de **5a** est hydrolysée malgré l'entraînement azéotropique de l'eau formée et, dans ce cas, les rendements en diphenyl-2,5 oxadiazole-1,3,4 (**6a**) sont faibles (25 et 31%). En présence d'acétate d'éthyle, la réaction est très lente et, après 24 heures de contact, 35% de **5a** sont cyclisés en **6a**. Dans l'acétate de butyle, à 100°, une résinification rapide de **5a** est observée.

Par contre, des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus avec l'acide acétique comme solvant, le bioxyde de plomb étant en quantité stoechiométrique.

## Tableau

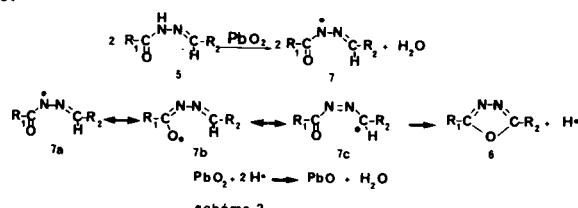


6	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	temps de réaction		rendement %	F°	F° (litt)
			(minutes)	à 90-100°			
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		20	95	138,5	137-138 (13)
b	Me-2 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		40	67	97,5	96-98 (14)
c	Me-3 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		60	72	110,5	107-109 (15)
d	Me-4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		30	63	125,5	125-126 (13)
e	MeO-2 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		30	71	94	94 (16)
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	MeO-4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		15	67	150	149-149,5 (13)
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		30	65	164,5	166-167 (17)
h	F-4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		90	83	153	147 (16)
i	Cl-2 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		50	51	105	105 (16)
j	Cl-3 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		70	63	122,5	—
k	Cl-4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		30	91	163	162 (18)
l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub> -2 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		30	75	120,5	121-122 (13)
m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub> -3 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		30	80	153	147 (16)
n	NO <sub>2</sub> -4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		15	82	206	207-209 (18)
o	tri-MeO-3,4,5 C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		30	75	115	—
p	Cl-2 MeO-5 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		20	82	114	—
q	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	furyl-2	200 (25°)		50	101	103 (17)
r	thényl-2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		60	95	117,5	117-118 (17)
s	nicotinyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		20	45	125,5	126 (19)
t	isonicotinyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		60	29	145	145 (19)

Moins rapide que pour l'hydrazone **1**, la réaction nécessite ici une température comprise entre 90 et 100°. Dans ces conditions, les temps de réaction dépassent rarement une heure; les rendements sont de 50 à 95% en oxadiazoles **6** sauf pour les hydrazones **5s** et **5t** (Tableau).

Les hydrazones **5** doivent être solubles dans l'acide acétique à la température de la réaction sinon l'addition de diméthylformamide est nécessaire. Ainsi les hydrazones **5l**, **5m**, **5n** et **5q** ont été oxydées dans un mélange acide acétique-diméthylformamide 1/1. Cette condition n'est pas suffisante pour obtenir un rendement acceptable en **6q**. Le composé **5q** doit être oxydé à température ordinaire pour éviter une résinification importante. L'isolement des produits **6q**, **6s** et **6t** nécessite une chromatographie.

En raison de la facilité et de la rapidité d'accès aux hydrazones **5**, cette méthode, simple à mettre en oeuvre, est sans doute l'une des plus rapides proposées actuellement pour la synthèse des oxadiazoles-1,3,4 **6** en série aromatique.



Comme pour l'oxydation de l'hydrazone **1**, nous proposons un mécanisme radicalaire pour expliquer l'oxydation cyclisante des hydrazones **5** (Schéma 2).

L'action du bioxyde de plomb sur **5** fournit un radical pseudo-allylique qui présente trois formes mésomères **7a**, **7b** et **7c**. La cyclisation de ce radical en oxadiazole **6**, avec le départ d'un radical "hydrogène", correspond à une stabilisation du système chimique. Les radicaux "hydrogène" formés réagissent avec le bioxyde de plomb pour donner de l'eau et du monoxyde de plomb.

Il a été montré que l'oxydation des carbodihydrazones d'aldéhydes aromatiques **8** était particulièrement difficile (20); par contre, les carbodihydrazones de cétones sont oxydées par le tétracétate de plomb en dérivés du dihydro-2,5-oxadiazole-1,3,4. Nous avons tenté l'oxydation des hydrazones **8** par le bioxyde de plomb.

Ces composés sont insolubles dans la plupart des solvants organiques. Nous avons utilisé, comme milieu réactionnel, le diméthylformamide. A 130°, en présence d'un excès d'oxydant, les aryl-3 arylidèneamino-4 triazol-1,2,4 ones-5 <sup>9</sup> sont formées à côté d'azines <sup>10</sup>.

Les structures des produits **9** et **10** ont été vérifiées par comparaison avec des échantillons authentiques préparés, pour les triazoles **9**, par action d'aldéhydes aromatiques sur des amino-4 aryl-3 triazol-1,2,4 ones-5 (21) et les azines **10**, par action de l'hydrazine sur des aldéhydes aromat-

iques. Ces dernières sont des produits de dégradation thermique des dihydrazones **8** (22). Les hétérocycles **9** ne fournissent pas d'azines **10** par chauffage dans les conditions de la réaction d'oxydation.

L'emploi d'acide acétique comme milieu réactionnel conduit à des rendements très faibles en triazoles **9** avec résinification partielle.

Le mécanisme réactionnel que nous proposons pour la formation de **9** est représenté sur le Schéma 3.

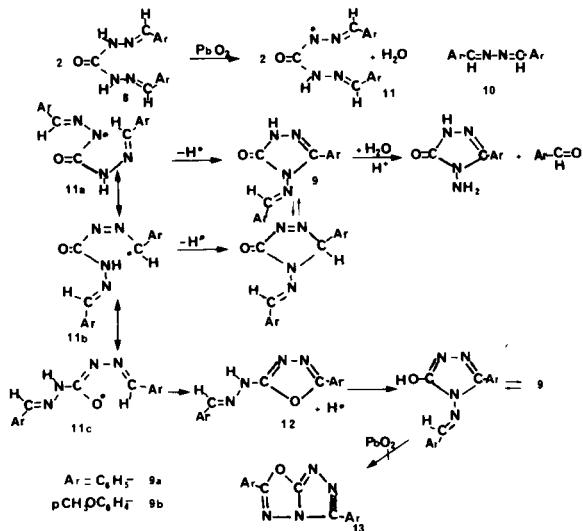


Schéma 3

Le radical **11**, première étape de l'oxydation, peut être représenté par les formes mésomères **11a**, **11b** et **11c**. En fonction de ces structures, deux types de cyclisation peuvent être envisagées. Elles conduisent à l'oxadiazole-1,3,4 **12** et à la triazolone **9**, produit obtenu en fin de réaction. Le composé **12** n'a jamais été isolé du milieu réactionnel. Il est pourtant vraisemblable qu'il soit un intermédiaire réactionnel qui, par isomérisation, conduirait à **9**. Bien que la conversion d'hydrazino-2 oxadiazole-1,3,4 en amino-4 triazol-1,2,4 one-5 n'ait jamais fait l'objet d'une communication, à notre connaissance, elle s'apparente à celle des amino-2 oxadiazoles-1,3,4 en triazol-1,2,4 ones-5 qui est bien connue (23) et qui s'effectue habituellement en milieu basique. Le diméthylformamide utilisé pour l'oxydation présente une légère basicité qui pourrait catalyser la conversion de **12** en **9**.

L'étude de cette isomérisation à partir de produits du type **12**, préparés par d'autres voies, est en cours.

La structure de l'hydrazone hétérocyclique **9** suggère une cyclisation, par oxydation, en composé **13**. Celui-ci, obtenu par déshydratation intramoléculaire des aroylamino-4 aryl-3 triazol-1,2,4 ones-5 (24), n'a pas été observé à côté de **9** en fin de réaction. Par ailleurs, l'action du bioxide de plomb sur **9**, dans l'acide acétique, conduit rapide-

ment à une résinification. Il en est de même pour la carbohydrazone **8**.

En conclusion, l'oxydation par le bioxide de plomb dans des conditions expérimentales particulières, des hydrazones **5** et **8** est une méthode nouvelle et intéressante d'accès aux oxadiazoles **6** et aux aminotriazolones **9**. Elle permet des réactions analogues avec des composés possédant d'autres groupes azotés, en particulier, les semi-carbazones. Les premiers travaux réalisés sur ces composés montrent que c'est une nouvelle voie d'accès aux amino-2 oxadiazoles-1,3,4. Ces résultats seront présentés ultérieurement.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil "Tottoli" Büchi et n'ont pas été corrigés. Les spectres rmn ont été enregistrés dans le DMSO-d<sub>6</sub> ou le deutériochloroforme sur un appareil Varian T 60; les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres ir ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer 337, les échantillons étant sous forme de pastilles dans le bromure de potassium. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian CH 5.

### Oxydation de la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque (1).

A une solution de 1,96 g (0,01 mole) d'hydrazone **1**, dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, sont ajoutés, à température ordinaire, sous agitation, et par petites portions, au fur et à mesure de sa disparition, 3,6 g (0,015 mole) de bioxide de plomb (Labosí). Lorsque tout l'oxydant a été ajouté, une partie de la benzilosazone (**2**) précipite. Après filtration de celle-ci, le filtrat est évaporé sous vide et une huile brune est récupérée. Elle est chromatographiée sur une colonne de silice avec un mélange éther-acétate d'éthyle 90/10, ce qui permet d'obtenir une nouvelle quantité d'osazone **2**.

### Benzilosazone (**2**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 1,00 g (51%), F = 225° (xylène) (litt 3 225°). Le mélange du produit obtenu et d'un échantillon authentique ne présente pas de dépression du point de fusion.

### Oxydation des hydrazones **5**: synthèse des oxadiazoles-1,3,4 (**6**).

A une solution de 0,01 mole d'hydrazone **5** dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique ou d'un mélange, en parties égales, d'acide acétique et de diméthylformamide anhydre (hydrazones **5l**, **5m**, **5n**, **5q**) sont ajoutés 2,39 g (0,01 mole) de bioxide de plomb, en une seule fois. Le mélange est ensuite chauffé au bain-marie (pour **5q**, la réaction est effectuée à 25°), et agité jusqu'à disparition de l'oxydant (25). Le mélange est ensuite refroidi à 25° avant d'être versé sur 200 g de glace pilée additionnée de 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Après une heure de repos, l'oxadiazole **6** précipite dans la plupart des cas; il est alors filtré puis recristallisé du solvant adéquat.

Dans le cas où **6** ne précipite pas, une extraction par le benzène ou l'éther permet de l'obtenir (cas de **6s** et **6t**). Certains oxadiazoles **6** sont accompagnés, en fin de réaction, de produits secondaires et de petites quantités de résines. Pour les purifier, une chromatographie sur colonne de silice est réalisée, en utilisant, comme éluant, des mélanges d'acétate d'éthyle et d'éther diéthylique en proportions variables (cas des composés **6q**, **6s** et **6t**). La durée de chaque réaction, les rendements et le points de fusion observés, pour les produits décrits dans la littérature, sont donnés dans le Tableau présentant les produits **6**. Les oxadiazoles-1,3,4 **6j**, **6o** et **6p** sont nouveaux.

### Phényl-2 (chloro-3 phényl)-5 oxadiazole-1,3,4 (**6j**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 1,62 g (63%), F = 122,5° (éthanol); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  ppm 7,5 (massif), 8,1 (massif); ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1520, 1430, 1255, 1070, 1055,

960, 875, 795, 765, 715, 670; spectre de masse  $M^+$  256 ( $M = 256,5$ ).  
*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_9ClN_2O$ : C, 65,4; H, 3,5; Cl, 13,8; N, 10,9.  
Trouvé: C, 65,6; H, 3,4; Cl, 13,8; N, 11,1.

#### Phényl-2 (triméthoxy-3,4,5 phényl)-5 oxadiazole-1,3,4 (6o).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,34 g (75%), F = 115° (éthanol); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 3,95 (singulet), 7,4 (massif), 8,15 (massif); ir (bromure de potassium): ν  $\text{cm}^{-1}$  1570, 1515, 1480, 1440, 1230, 1215, 1170, 1115, 1060, 1005, 985, 855, 835, 765, 715, 685; spectre de masse:  $M^+$  312 ( $M = 312$ ).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{16}N_2O_4$ : C, 65,4; H, 5,1; N, 9,0. Trouvé: C, 65,2; H, 5,0; N, 9,1.

#### Phényl-2 (chloro-2 méthoxy-5 phényl)-5 oxadiazole-1,3,4 (6p).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,35 g (82%), F = 114° (éthanol); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 3,95 (singulet), 6,9 (singulet), 7,05 (singulet), 7,4 (massif), 8,1 (massif), 8,65 (massif); ir (bromure de potassium): ν  $\text{cm}^{-1}$  1550, 1500, 1450, 1260, 1170, 1135, 1060, 1015, 960, 920, 870, 810, 770, 730, 700, 685; spectre de masse:  $M^+$  286 ( $M = 286,5$ ).

*Anal.* Calculé pour  $C_{15}H_{11}ClN_2O_2$ : C, 62,8; H, 3,8; Cl, 12,4; N, 9,8.  
Trouvé: C, 62,7; H, 3,6; Cl, 12,4; N, 9,9.

#### Oxydation des carbodihydrzones 8: synthèse des arylidèneamino-4 aryl-3 triazol-1,2,4 ones-5 (9).

Une solution de 0,005 mole de carbodihydrazone 8 et de 5,78 g (0,02 mole) de dioxyde de plomb dans 150 cm<sup>3</sup> de diméthylformamide anhydre est chauffée à 125-130°, sous agitation, durant deux heures et demi. Après refroidissement à 25° et repos de 30 minutes, les oxydes de plomb résiduels sont décantés et la solution surnageante claire est séparée. Le reste de la solution contenant les oxydes est filtrée à travers deux filtres de papier. Le filtrat, et la première solution obtenue, sont évaporés sous vide jusqu'à réduction du volume à 50 cm<sup>3</sup>. Cette solution est ensuite versée sur un mélange de glace pilée (250 g) et d'eau (150 cm<sup>3</sup>), en agitant. Après un repos de 30 minutes, un précipité apparaît. Il est filtré, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau. Un lavage supplémentaire avec 50 cm<sup>3</sup> d'éther permet d'éliminer une grande partie de l'aldazine 10 présente. Le produit blanc qui reste sur le filtre est l'arylidèneaminotriazolone 9. Elle est recristallisée du solvant adéquat.

#### Benzylidèneamino-4 phényl-3 triazol-1,2,4 one-5 (9a).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60% (26), F = 227° (xylène) (litt (21) F = 227°).

(Méthoxy-4 benzylidène)amino-4 (méthoxy-4 phényl)-3 triazol-1,2,4 one-5 (9b).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 80% (26), F = 217° (butanol); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>): δ ppm 3,9 (singulet), 7,15-7,9 (massif), 9,6 (singulet); ir (bromure de potassium): ν  $\text{cm}^{-1}$  3170 (N-H), 1695 (C=O), 1610 (C=N); spectre de masse:  $M^+$  324 ( $M = 324$ ).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{16}N_4O_3$ : C, 63,0; H, 4,9; N, 17,3. Trouvé: C, 63,1; H, 5,0; N, 17,2.

Les points de fusion des mélanges de composés 9a ou 9b avec des échantillons authentiques obtenus par action des aldéhydes benzoïque ou anisique sur les aminotriazolones correspondantes (21) ne subissent aucune dépression.

L'hydrolyse des composés 9a et 9b, réalisée avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%, à l'ébullition, et avec entraînement azéotropic de des aldéhydes formés, conduit aux aminotriazolones correspondantes.

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) R. Kuhn et I. Hammer, *Chem. Ber.*, **83**, 413 (1950).
- (2) W. K. Wilmarth et N. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4544 (1955).
- (3) I. Bhatnagar et M. V. George, *J. Org. Chem.*, **32**, 2252 (1967).
- (4) K. S. Balachandran, I. Bhatnagar et M. V. George, *ibid.*, **33**, 3891 (1968).
- (5) W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward et R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. (C)*, 2587 (1969).
- (6) A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Märkulescu et J. Bally, *Tetrahedron*, **13**, 258 (1961).
- (7) J. Heidberg et J. A. Weil, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5173 (1964).
- (8) I. B. Donskikh, O. B. Donskikh, V. N. Yakovleva, B. P. Manannikov et R. O. Matevosyan, *Zh. Org. Khim.*, **10**, 595 (1974); *Chem. Abstr.*, **80**, 132622 (1974).
- (9) R. Kuhn, F. A. Neugebauer et H. Trischmann, *Angew. Chem.*, **76**, 230 (1964).
- (10) R. Stolle et S. Munch, *J. Prakt. Chem.*, **70**, 393 (1904).
- (11) R. W. Hoffmann et H. J. Luthardt, *Tetrahedron Letters*, 3501 (1967).
- (12) H. Saikachi, N. Shimojo et Y. Uehara, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1663 (1972); *Chem. Abstr.*, **77**, 126520 (1972).
- (13) R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm et J. H. Markgraf, *Chem. Ber.*, **93**, 2106 (1960).
- (14) R. L. N. Harris et J. L. Huppertz, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2225 (1977); *Chem. Abstr.*, **88**, 105230 (1978).
- (15) H. Weidinger et J. Kranz, *Chem. Ber.*, **96**, 1049 (1963).
- (16) A. P. Grekov et O. P. Shvaika, *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 3802 (1960); *Chem. Abstr.*, **55**, 21103 (1961).
- (17) F. N. Hayes, B. S. Rogers et D. G. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1850 (1955).
- (18) A. P. Grekov, L. N. Kulakova et O. P. Shvaika, *Zh. Obshch. Khim.*, **29**, 3054 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 13108 (1960).
- (19) A. P. Grekov et E. P. Nesynov, *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 3240 (1960).
- (20) P. R. West et J. Warkentin, *J. Org. Chem.*, **33**, 2089 (1968).
- (21) R. Milcent et C. Redeuilh, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 403 (1979).
- (22) A. C. Brown, E. C. Pickering et F. S. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 107 (1927).
- (23) H. C. van der Plas, "Ring transformations of heterocycles", Academic Press, 1973, p 375.
- (24) R. Milcent et C. Redeuilh, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 1691 (1980).
- (25) L'addition d'une petite quantité de dioxyde de plomb peut être rendue nécessaire pour compléter la réaction.
- (26) Le rendement indiqué représente une moyenne sur plusieurs essais. En effet, il peut varier considérablement en fonction de l'origine de l'oxydant.

#### English Summary.

Aromatic aldehyde arylhydrazones when oxidized with lead dioxide, in acetic acid, gave quickly the corresponding 1,3,4-oxadiazoles in good yields. Aromatic aldehyde carbodihydrzones on the other hand, gave derivatives of 4-amino-3-aryl-1,2,4-triazol-5-ones, in dimethylformamide as solvent. To explain these results, some radical mechanisms are proposed.