G. Zinner, I. Holdt und G. Nebel

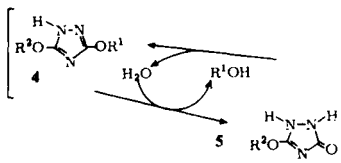
Über die Reaktion von Cyansäureestern mit Kohlensäureesterhydraziden

Im Gegensatz zu dem von anderer Seite[1] beschriebenen Ergebnis der Umsetzung von Arylcyanaten mit Dithiokohlensäureesterhydraziden konnten wir aus Phenyl- (**1A**), sowie Trichloräthyl- (**1B**) und Trifluoräthyl-cyanat (**1C**) und den Kohlensäureesterhydraziden **2a–c** die (1+1)-Produkte **3** in guten Ausbeuten erhalten. An Stelle von **3Ab** isolierten wir jedoch in geringer Menge von 12 % reproduzierbar eine Substanz $C_4H_7N_3O_2$, die wir auf Grund des IR-Spektrums [KBr: 3344 (N-H), 3268 (N-H), 1739 (C=O), 1678 cm^{-1} (C=N)] als 3-Äthoxy-Δ^3-1.2.4-triazolin-5-on (**5**) formulieren.

Für ihre unter Abspaltung von Phenol erfolgte Bildung vermuten wir den Weg über das Derivat **4** des *1H*-1.2.4-Triazols.

Tab. 1: (1 + 1)-Produkte 3

R^1OCN + $R^2O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH_2$ ⟶ $R^2O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C(=NH)\text{-}OR^1$					
1	R^1	2	R^2	3	Schmp.°	*)	Ausb. %
A	C_6H_5	a	CH_3	Aa	141–142	a	60
B	$Cl_3C\text{-}CH_2$	b	C_2H_5	Ba	135–136	b	55
C	$F_3C\text{-}CH_2$	c	$(CH_3)_3C$	Ca	189–191	c	73
				Bb	126–127	d	56
				Cb	156–157	e	72
				Ac	141–143	f	63
				Bc	156–157	b	58
				Cc	138–139	g	63
				Ab			
					230	b	12



*) umkristallisiert aus: a = Methylenchlorid/Petroläther, b = Methylenchlorid, c = Aceton/Methanol, d = Methanol, e = Aceton, f = Äthanol, g = Nitromethan.

Merklich langsamer und mit schlechten Ausbeuten verliefen die Umsetzungen von **1** mit den N^2-methylierten Derivaten **6a,b**[2]: die Produkte fielen mit Ausnahme von **7Ca** als Öle an, die beim Versuch der Destillation verharzten, weshalb wir sie nach Überführung in die Hydrochloride analysierten.

1 E. Grigat, R. Pütter und E. Mühlbauer, Chem. Ber. *98*, 3777 (1965).
2 G. Zinner und U. Gebhardt, Arch. Pharmaz. *304*, 706 (1971).

Tab. 2: Reaktionsprodukte aus 1 und 6a+b

1 + R^2O-CO-NH-NH-CH_3		⟶	R^2O-CO-NH-N(CH_3)-C(=NH)-OR^1			
6	R^2		7	Schmp.°	*)	Ausb. %
a	CH_3		Ca	92–93	a	53
b	C_2H_5		als Hydrochloride:			
			Aa	179–180	f	10
			Ab	180–181	f	18
			Ba	189–190	f	22
			Bb	194–198	f	22
			Cb	196–198	f	36

Beschreibung der Versuche

Die Cyansäureester **1** wurden zur äquimol. Menge Carbazat **2** bzw. **6** gegeben: (a) **1A** zu **2b** und **2c** in Benzol, anschließend erwärmte man auf etwa 40°, engte nach Erkalten ein und kristallisierte den Rückstand; (b) **1A** in Äther gelöst unter Eiskühlung zu **2a** in Äthanol; **1B** und **1C** in Äther gelöst unter Eiskühlung zu **2a** in Äthanol/Äther bzw. **2b** und **2c** in Äther; man ließ durch Stehenlassen auskristallisieren; (c) **1A, 1B, 1C** zu **6a** und **6b** bei Raumtemp. in Äther, dabei fiel **7Ca** als Festsubstanz an; in den anderen Fällen wurde eingeengt, das verbleibende Öl in Äthanol aufgenommen und mit trockenem HCl das Hydrochlorid gefällt.

1. 3-Phenylcarbimidoyl-methylcarbazat (**3Aa**)
2. 3-(2.2.2-Trichloräthylcarbimidoyl)-methylcarbazat (**3Ba**)
3. 3-(2.2.2-Trifluoräthylcarbimidoyl)-methylcarbazat (**3Ca**)
4. 3-(2.2.2-Trichloräthylcarbimidoyl)-äthylcarbazat (**3Bb**)

Summenformel	(Mol.-Masse)	Ber.: C	H	N	Gef.: C	H	N
1. $C_9H_{11}N_3O_3$	(209.2)	51.67	5.30	20.09	51.64	5.15	20.32
2. $C_5H_8Cl_3N_3O_3$	(264.5)	22.72	3.05	15.89	22.73	3.16	15.82
3. $C_5H_8F_3N_3O_3$	(215.1)	27.95	3.93	20.01	27.85	3.92	19.55
4. $C_6H_{10}Cl_3N_3O_3$	(278.5)	25.87	3.62	15.09	25.86	3.84	15.35
5. $C_6H_{10}F_3N_3O_3$	(229.1)	31.45	4.39	18.34	31.52	4.48	18.25
6. $C_{12}H_{17}N_3O_3$	(251.3)	57.36	6.82	16.72	57.64	6.93	17.06
7. $C_8H_{14}Cl_3N_3O_3$	(306.6)	31.34	4.62	13.75	31.40	4.84	14.15
8. $C_8H_{14}F_3N_3O_3$	(257.2)	37.36	5.48	16.34	37.34	5.23	16.33
9. $C_4H_7N_3O_2$	(129.1)	37.50	5.51	32.80	36.95	5.26	32.58
10. $C_6H_{10}F_3N_3O_3$	(229.1)	31.45	4.39	18.34	31.30	4.66	18.22
11. $(C_{10}H_{14}N_3O_3)Cl$	(259.7)	46.25	5.43	16.18	46.09	5.36	16.61
12. $(C_6H_{11}Cl_3N_3O_3)Cl$	(315.0)	22.88	3.52	13.34	22.97	3.57	13.18
13. $(C_{11}H_{16}N_3O_3)Cl$	(223.7)	48.27	5.89	15.35	48.39	5.86	15.52
14. $(C_7H_{13}Cl_3N_3O_3)Cl$	(329.0)	25.55	3.98	12.77	25.19	4.21	13.36
15. $(C_7H_{13}F_3N_3O_3)Cl$	(279.6)	30.07	4.68	15.03	30.33	4.68	15.10

5. 3-(2.2.2-Trifluoräthylcarbimidoyl)-äthylcarbazat (3Cb)
6. 3-Phenylcarbimidoyl-tert.-butylcarbazat (3Ac)
7. 3-(2.2.2-Trichloräthylcarbimidoyl)-tert.-butylcarbazat (3Bc)
8. 3-(2.2.2-Trifluoräthylcarbimidoyl)-tert.-butylcarbazat (3Cc)
9. 3-Äthoxy-Δ^3-1.2.4-triazolin-5-on (5)
10. 3-Methyl-3-(2.2.2-trifluoräthylcarbimidoyl)-methylcarbazat (7Ca)
11. 3-Methyl-3-phenylcarbimidoyl-methylcarbazat-hydrochlorid (7Aa · HCl)
12. 3-Methyl-3-(2.2.2-trichloräthylcarbimidoyl)-methylcarbazat-hydrochlorid (7Ba · HCl)
13. 3-Methyl-3-phenylcarbimidoyl-äthylcarbazat-hydrochlorid (7Ab · HCl)
14. 3-Methyl-3-(2.2.2-trichloräthylcarbimidoyl)-äthylcarbazat-hydrochlorid (7Bb · HCl)
15. 3-Methyl-3-(2.2.2-trifluoräthylcarbimidoyl)-äthylcarbazat-hydrochlorid (7Cb · HCl)

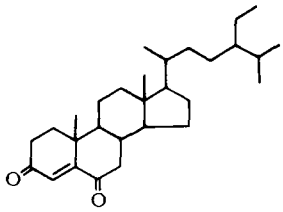
(Eingegangen am 2. August 1974).

Anschrift: Prof. Dr. G. Zinner, 33 Braunschweig, Beethovenstr. 55, Institut für Pharmazeutische Chemie der T.U. [K-Ph 19]

P. Tunmann und H.J. Grimm[1]

Über ein Steroidketon in der Wurzel von Sambucus ebulus L

Wird gepulverte handelsübliche Attichwurzel mit Petroläther (Sdp. 50–70°) erschöpfend perkoliert, so fällt zu 1,04 % ein Extrakt an, der im DC nach dem Besprühen mit Vanillin-Schwefelsäure 10 Flecke ergibt. Aus diesem Auszug konnte sc (Kieselgel) unter Verwendung von Petroläther/Äther 7+3 Stigmast-4en-3,6-dion (1)



1

in gelben Plättchen (Schmp. 170–172°) abgeschieden werden. 1 färbt sich mit *Liebermann-Burchard*-Reagenz *(LBR)* gelb und zeigt dabei im UV intensiv gelbgrüne Fluoreszenz. Aus der Mol.-Masse (426, 3502) ergibt sich die Formel $C_{29}H_{46}O_2$.

1 Aus der Dissertation von *HJ. Grimm*, Würzburg 1974.