

Reaktionen mit 1-Benzotriazolcarbonsaurechlorid. IV Synthese von substituierten Harnstoffen, Semicarbaziden und Carbaziden

Butula, I.; Vela, V.; Ivezić, B.

Source / Izvornik: *Croatica Chemica Acta*, 1978, 51, 339 - 346

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:274676>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



CCA-1130

YU ISSN 0011-1643

547.791.8:547.32

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

Reaktionen mit 1-Benzotriazolcarbonsäurechlorid. IV¹. Synthese von substituierten Harnstoffen, Semicarbaziden und Carbaziden

I. Butula, V. Vela* und B. Ivezić

Pharmazeutisch-biochemische Fakultät der Universität Zagreb, A. Kovačića 1.
41000 Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Eingegangen am 14. Juli 1978

1-Benzotriazolcarbonsäure-amide und -hydrazide IIa-e reagieren mit verschiedenen Aminoverbindungen und liefern unter Abspaltung von Benzotriazol die entsprechend substituierte Harnstoffe IIIa-h und IIIo-q, Semicarbazide IIIi-m bzw. das Carbazid IIIn. Diese Verbindungen kann man auch durch Umsetzung von 1-Benzotriazolcarbonsäurechlorid I mit Aminen erhalten.

Das aus Benzotriazol und Phosgen gewonnene 1-Benzotriazolcarbonsäurechlorid (I) reagiert mit Alkoholen zu 1-Benzotriazolcarbonsäureestern^{1,2}, die in glatter Reaktion mit verschiedenen Aminen die entsprechende Carbamate liefern. Genauso kann man zahlreiche Carbamate und verwandte Verbindungen durch Reaktion der aus I und Aminoverbindungen gewonnenen 1-Benzotriazolcarbonsäure-amide und -hydrazide (II) mit entsprechenden Hydroxyverbindungen erhalten³.

In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde nun die Reaktion zwischen II und Aminen untersucht.

Staab und Mitarbeiter⁴⁻⁶ haben analoge Reaktionen mit N-Azolcarbonsäureamiden durchgeführt und festgestellt, dass 1-Imidazol- bzw. 1-Benzimidazolcarbonsäureamide, die in Lösung schon bei Raumtemp. in das Azol und Isocyanat dissoziieren^{7,8}, mit Aminen entsprechend substituierte Harnstoffe geben. Sie konnten weiter zeigen, dass das 1,2,4-Triazol-N-carbonsäureanilid, das keine Tendenz zur Dissoziation zeigt, mit Anilin analog den bekannten reaktiven N-Acetylazolen^{9,10} zur Diphenylharnstoff und 1,2,4-Triazol reagiert. Dass das 1-Benzotriazolcarbonsäureanilid unter gleichen Bedingungen nicht reagierte, erklärten die Autoren einerseits durch seine fehlende Dissoziationstendenz und andererseits durch die im Vergleich zur anderen N-Azolcarbonsäureamiden wesentlich geringere Reaktivität¹⁰.

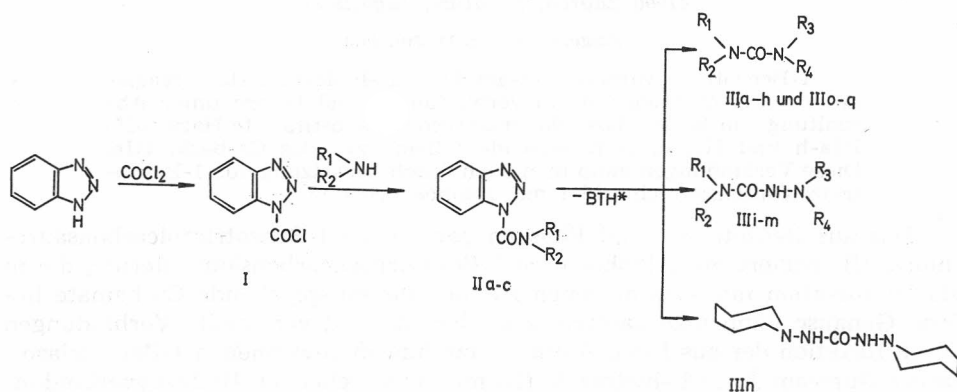
Gerade aber das Benzotriazol, das heute in technischen Masse hergestellt wird und leicht regenerierbar ist, bietet Möglichkeiten zur Ausführung praktisch verwendbarer Synthesen. Es reagiert als einziger von der erwähnten Heterocyclen mit Phosgen zu 1-Benzotriazolcarbonsäurechlorid² (I), das dann zur

* Adresse: PLIVA, Pharmazeutische und Chemische Fabrik, 41000 Zagreb, Kroatien, Jugoslawien.

Synthese von zahlreichen reaktiven, aber gleichzeitig genügend stabilen und haltbaren Amidinen und Hydraziden II umgesetzt werden kann².

Es zeigte sich nun, dass die so gewonnenen Verbindungen II mit verschiedenen Aminoderivaten ohne weiteres reagieren, wenn die Reaktionsbedingungen richtig gewählt werden: die stärkeren Basen reagieren mit II schon bei 20 °C, die schwächeren Nucleophile wie Anilin bei erhöhter Temperatur und verlängerter Reaktionszeit und geben unter Abspaltung von Benzotriazol die entsprechenden Aminoderivate der Kohlensäure (Tabelle I und II).

Die Reaktion lässt sich auch ohne Isolierung der Amide II durchführen: das aus Phosgen und Benzotriazol hergestellte Chlorid I wird mit 1 Moläquiv. einesamins zu IIa-e umgesetzt und anschliessend mit einem zweiten Moläquiv. der gleichen Aminoverbindung zu symmetrischen bzw. mit verschiedenen Aminoverbindungen zu asymmetrischen Derivaten III.



II	R ₁	R ₂
a	H	c-C ₆ H ₁₁
b	H	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂
c	H	(CH ₂) ₆ N
d	H	C ₄ H ₉
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

III	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a	H	c-C ₆ H ₁₁	H	C ₃ H ₇
b	"	"	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
c	"	"	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
d	"	"	H	C ₁₈ H ₃₇
e	"	"	"	c-C ₆ H ₁₁
f	"	"	"	C ₆ H ₅ CH ₂
g	"	"	"	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂
h	"	"	"	C ₆ H ₅
i	"	"	"	CH ₃
j	"	"	→ (CH ₂) ₆	←
k	"	"	H	C ₆ H ₅
l	"	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	"	"
m	"	"	→ (CH ₂) ₆	←

* BTH = Benzotriazol

TABELLE I

Hergestellte substituierte Harnstoffe IIIa-h, Semicarbazide IIIj-m und Carbazid IIIn durch Umsetzung von 1-Benzotriazolcarbonsäureamiden IIa-c mit verschiedenen Aminen bzw. Hydrazinen

Amid II	Amin bzw. Hydrazin	Temp./Zeit °C/h	Reaktionsprodukt	III	Ausbeute ^a %	Schmp. bzw. (Sdp.) ^a /°C	Summenformel bzw. Lit. Schmp. (Sdp.) ^a /°C	IR (KBr)/cm ⁻¹
								NH CO
IIa	Propylamin	80/1	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-C ₃ H ₇	IIIa	100	103—105	106—107 ¹¹	3310 3350
"	Diisopropylamin	"	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-N $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	IIIb	100	99—100	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O	3310
"	Diethylamin	"	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-N $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	IIIc	84	81—83	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O	3340
"	Octadecylamin	"	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-C ₁₈ H ₃₇	III d	91	110—111	C ₂₅ H ₅₀ N ₂ O	3320 3350
"	Cyclohexylamin	20/24	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-C ₆ H ₁₁ -c	III e	98	229—231	229—230 ¹²	3330
"	Benzylamin	80/1	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-CH ₂ C ₆ H ₅	III f	86	165—166	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	3320
"	Phenylethylamin	20/24	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	III g	81	127—128	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O	3320 3360
"	Anilin	80/5	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-C ₆ H ₅	III h	70	185—186	187—189 ¹²	3290 3320
"	Methylhydrazin	80/2	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-NH-CH ₃	III i	28 (76)	137—139	C ₈ H ₁₇ N ₃ O	3200 3300 3370
"	1-Amino-hexahydro-azepin	80/1	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-N(CH ₂) ₆	III j	88	56—58 (130—135 0,1 Torr)	C ₁₃ H ₂₅ N ₃ O	3200 3370
"	Phenylhydrazin	80/4	c-C ₆ H ₁₁ -NH-CO-NH-NH-C ₆ H ₅	III k	88	167—168	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O	3280
II b	Phenylhydrazin	80/3	C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ -NH-CO-NH-NH-C ₆ H ₅	III l	91	190—193	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O	3290
"	1-Amino-hexahydro-azepin	80/2	C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ -NH-CO-NH-N(CH ₂) ₆	III m	92	110—112	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O	3200 3370
II c	"	80/1	(CH ₂) ₆ N-NH-CO-NH-N(CH ₂) ₆	III n	87	152—154	C ₁₃ H ₂₆ N ₄ O	3250

^a Die Ausbeuten wurden nicht optimiert

TABELLE II

Hergestellte substituierte Harnstoffe IIIIf und IIIo-q bzw. Carbazid IIIIn durch zweifache Umsetzung von 1-Benzotriazol-carbonsaurechlorid (I) mit Aminen

Erste Amin	Temp., Zeit °C/h	Zweite Amin	Temp., Zeit °C/h	Reaktionsprodukt III	Aus- beute ^a %	Schmp. bzw. (Sdp.) °C	Summen- formel bzw. Lit.- -Schmp. (Sdp./°C)	IR (Film/KBr) NH CO cm ⁻¹
Butylamin	10/1	Diisopropyl- amin	80/1	$C_4H_9-NH-CO-N \begin{matrix} < \\ CH(CH_3)_2 \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$	53	(130—135/ 12 Torr) ^b	(128—130/ 15 Torr) ¹³	Film 3340 1615
"	"	Benzylamin	80/6	$C_4H_9-NH-CO-NH-CH_2C_6H_5$	87	97—99	$C_{12}H_{18}N_2O$	KBr 3320 1625
Diethylamin	"	Butylamin	80/10	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N-CO-NH-C_4H_9$	70	(120—125/ 0,1 Torr) ^b	(104—105/ 0,003 Torr) ¹³	Film 3340 1620
Cyclohexyl- amin	"	Benzylamin	80/5	$c-C_6H_{11}-NH-CO-NH-CH_2C_6H_5$	100 ^c			
1-Aminohexa- hydroazepin	"	1-Aminohexa- hydroazepin	80/2	$(CH_2)_6N-NH-CO-NH-N(CH_2)_6$	82 ^d			

^a Die Ausbeuten wurden nicht optimiert; ^b Temp. des Luftbades; ^c Siehe Tab. I unter IIIIf; ^d Siehe Tab. I unter IIIIn.

Da die Verbindungen II erst bei Temperaturen über 100 °C in die entsprechende Isocyanate dissoziieren können², und da die *N,N*-disubstituierten Amide der 1-Benzotriazolcarbonsäure (vgl. Tabelle 2 Beispiel IIIq), die keine Isocyanate bilden können, ebenfalls reagieren, ergibt sich von selbst, dass die hier beschriebenen Reaktionen über den direkten Angriff des Nucleophils, auf das durch den Benzotriazolring aktivierte Carbonyl verlaufen.

EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden im Berl-Block bestimmt, die IR-Spektren mit einem Perkin Elmer Gerät 257, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian-Gerät T-60 aufgenommen. Die Ausgangsverbindungen I-Benzotriazolecarbonsäure-*N*-cyclohexylamid (IIa), -*N*-(1-hexahydroazepinyl)amid* (IIc) und nicht isoliertes-*N*-butylamid (IIb) und -*N,N*-diethylamid (IIe) wurden nach Vorschrift² hergestellt.

1-Benzotriazolcarbonsäure-N-(2-phenylethyl)amid (IIb)

Eine Lösung von 12,1 g (0,1 mol) 2-Phenylethylamin in 140 ml Benzol wurde unter Kühlung (10 °C) zu 18,1 g (0,1 mol) I und 10,1 g (0,1 mol) Triethylamin in 50 ml Benzol zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Chloroform und Wasser gelöst, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt, 26 g (98 %), gab nach Umkristallisieren aus Benzol IIb mit Schmp. 115–117 °C.

Anal. C₁₅H₁₄N₄O (266,31) Ber.: C 67,65; H 5,30; N 21,03%
Gef.: C 67,80; H 5,58; N 20,80%

IR(KBr): 3350 (NH), 1730 (CO) cm⁻¹.

Herstellung von Harnstoffen IIIa-h, Semicarbaziden IIIi-m und Carbazid IIIn durch Umsetzung von 1-Benzotriazolcarbonsäureamiden Iia-c mit Aminen bzw. Hydrazinen. Allgemeine Vorschrift

Eine Mischung von 5 mmol Iia-c, 5,5 mmol eines Amins bzw. Hydrazins und 20 ml Ethanol wurde bei Raumtemp. gerührt oder unter Rückfluss gekocht (Bedingungen s. Tabelle I**. Wenn unter einzelnen Beispielen nicht anders beschrieben wird, wurde dann zur Reaktionsmischung 10 ml 10%-ige Natronlauge zugegeben (um das Benzotriazol in Lösung zu bringen), der Einsatz auf die Hälfte des Volumens im Vakuum eingedampft und das ausgefallene Produkt III abgesaugt.

N-Cyclohexyl-N'-propyl-harnstoff (IIIa). — Rohe IIIa wurde aus Benzol umkristallisiert.

N-Cyclohexyl-N',N'-diisopropyl-harnstoff (IIIb). — Zur Analyse wurde das IIIb aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

Anal. C₁₃H₂₆N₂O (226,36) Ber.: C 68,98; H 11,58; N 12,38%
Gef.: C 69,20; H 11,49; N 12,36%

N-Cyclohexyl-N',N'-diethyl-harnstoff (IIIc). — Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert.

Anal. C₁₁H₂₂N₂O (198,31) Ber.: C 66,62; H 11,18; N 14,13%
Gef.: C 67,02; H 10,75; N 14,00%

N-Cyclohexyl-N'-octadecyl-harnstoff (IIIId). — IIIId wurde direkt aus der Reaktionsmischung durch Filtration abgetrennt mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert.

* In der zitierte Arbeit² wurde fälschlich statt 1-hexahydroazepinyl nur 1-azepinyl als Radikal aufgeführt.

** Die Vollkommenheit der Umsetzung wurde Dünnschichtschromatographisch (DC; Kieselgel/Chloroform + 10% MeOH)- verfolgt.

Anal. C₂₅H₅₀N₂O (394,69) Ber.: C 76,08; H 12,77; N 7,10%
Gef.: C 75,97; H 13,04; N 7,36%

N,N'-Dicyclohexyl-harnstoff (IIIe). — Ausser wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben wurde die Reaktion in Toluol durch 1h Erhitzen unter Rückfluss ausgeführt. Nach Abdampfen des Toluols wurde der Rückstand mit verd. Natronlauge versetzt, ausgefallenes IIIe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 98%, Schmp. 226—228 °C nach Umkrist. aus Petrolether.

N-Benzyl-N'-cyclohexyl-harnstoff (III f). — Das III f wurde aus Benzol/Ether umkristallisiert.

Anal. C₁₄H₂₀N₂O (232,33) Ber.: C 72,38; H 8,68; N 12,06%
Gef.: C 72,00; H 8,89; N 11,87%

N-Cyclohexyl-N'-(2-phenylethyl)-harnstoff (III g). — Das III g wurde aus Benzol/Ether umkristallisiert.

Anal. C₁₅H₂₂N₂O (246,35) Ber.: C 73,13; H 9,00; N 11,37%
Gef.: C 72,96; H 9,14; N 11,08%

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-harnstoff (III h). — Die Reaktion wurde mit 7 mmol Anilin ausgeführt. Das Ethanol wurde eingedamft, der Rückstand in Chloroform und 20%-ige Salzsäure gelöst, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedamft. Das gewonnene III h, das noch Benzotriazol enthält, wurde im 10 ml Aceton gelöst, die Lösung mit 10 ml 10%-ige Natronlauge versetzt und das Aceton im Vakuum entfernt. Das ausgefallene III h wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert.

1-Methyl-4-cyclohexyl-semicarbazid (III i). — Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und die wässrige Phase mit Chloroform ausgezogen. Man erhielt nach Abdampfen des Chloroforms noch etwas Produkt, das sich nach DC genau wie das direkt ausgefallene wahrscheinlich aus einer Mischung von Isomeren 2- bzw. 4-Cyclohexyl-Derivaten (Gesamtausbeute 76%) zusammensetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wurde III i isoliert.

Anal. C₈H₁₇N₃O (171,24) Ber.: C 56,11; H 10,11; N 24,54%
Gef.: C 56,09; H 10,19; N 24,70%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1—2 (m, 10H, (CH₂)₅), 3,1 (s, 3H, CH₃), 3,5 (m, 1H, =CH—NH—), 3,75 (s, 2H, —NH—NH—), 6,4 ppm (d, 1H, =CH—NH—CO—).

1,1-Hexamethylen-4-cyclohexyl-semicarbazid (III j). — Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ethanol im Vakuum eingedamft, der ölige Rückstand mit 10 ml 10%-iger Natronlauge versetzt und das III j mit Benzol ausgezogen. Das ölige Produkt wurde im einem Kugelrohr destilliert. Das Destillat (Temp. das Luftbades 130—135 °C/0,1 Torr*) erstarrte beim Stehen. Schmp. 56—58 °C.

Anal. C₁₃H₂₅N₃O (239,37) Ber.: C 65,40; H 10,69; N 17,47%
Gef.: C 65,23; H 10,53; N 17,55%

1-Phenyl-4-cyclohexyl-semicarbazid (III k). — Das Rohprodukt wurde aus verd. Methanol umkristallisiert.

Anal. C₁₃H₁₉N₃O (233,32) Ber.: C 66,92; H 8,21; N 18,01%
Gef.: C 67,16; H 8,47; N 18,25%

1-Phenyl-4-(2-phenylethyl)-semicarbazid (III l). — Produkt III l fiel während der Reaktion aus. Es wurde abgenutscht, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert.

Anal. C₁₅H₁₇N₃O (255,32) Ber.: C 70,56; H 6,71; N 16,45%
Gef.: C 70,27; H 6,74; N 16,18%

* 1 Torr = 133.322 Pa

1,1-Hexamethylen-4-(2-phenylethyl)-semicarbazid (III_m). — Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ethanol abgedampft, der Rückstand mit Benzol und 10%-iger Natronlauge versetzt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet eingedampft und das erhaltene Produkt aus Ether/Petrolether umkristallisiert.

1,1-Hexamethylen-5,5-hexamethylen-carbazid (III_n). — Das III_n wurde aus Benzol/Petrolether umkristallisiert.

Anal. C₁₃H₂₆N₄O (254,37) Ber.: C 61,38; H 10,30; N 22,02%
Gef.: C 61,63; H 10,10; N 22,07%

Herstellung von Harnstoffen III_f und III_{o-q} bzw. Carbazid III_n durch zweifache Umsetzung von 1-Benzotriazolcarbonsäurechlorid (I) mit Aminen. Allgemeine Vorschrift

1,19 g (10 mmol) Benzotriazol wurde in 20 ml Toluol und 10 ml käufliche 20%-iger Phosgen-Lösung in Toluol eine Stunde unter Rückfluss gekocht und das Toluol im Vakuum eingedampft. Das so gewonnene I wurde in 6 ml Benzol gelöst, 1,01 g (10 mmol) Triethylamin zugegeben und dazu 10 mmol eines ersten Amin, gelöst in 14 ml Toluol, unter Kühlung (10 °C) zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wurde zur Reaktionsmischung 12 mmol des zweiten Amins zugegeben und die Mischung unter Rückfluss gekocht (s. Tabelle II). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand, wie unter den einzelnen Beispielen beschrieben, aufgearbeitet.

N-Butyl-N',N'-diisopropyl-harnstoff (III_o). — Der Rückstand wurde im Wasser gelöst, die ölige Schicht in Benzol aufgenommen, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet das Benzol abgedampft und der ölige Rückstand im Vakuum (130—135 °C Luftbad/12 Torr) destilliert.

N-Benzyl-N'-butyl-harnstoff (III_p). — Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, das ungelöste Produkt abgenutscht, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und aus Benzol/Petrolether umkristallisiert. Schmp. 97—99 °C (Lit.¹⁴ ohne Daten).

Anal. C₁₂H₁₈N₂O (206,29) Ber.: C 69,87; H 8,79; N 13,58%
Gef.: C 69,60; H 8,67; N 13,81%

N-Butyl-N',N'-diethyl-harnstoff (III_q). — Der Rückstand wurde wie in Beispiel III_o aufgearbeitet und ölige III_q im Vakuum (120—125 °C Temp. des Luftbades/0,2 Torr) destilliert.

N-Benzyl-N'-cyclohexyl-harnstoff (III_f). — Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, das Ungelöste abfiltriert und in Aceton gelöst. Zur Aceton-Lösung wurde verd. Natronlauge zugegeben und das Aceton im Vakuum entfernt. Das ausgefallene III_f wurde abgenutscht und aus Benzol/Ether umkristallisiert. (s. auch Tabelle I).

1,1-Hexamethylen-5,5-hexamethylen-carbazid (III_n). — Der Rückstand wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet und aus Benzol/Petrolether umkristallisiert. (s. auch Tabelle I).

LITERATURA

1. M. V. Proštenik, V. Vela und I. Butula, *Croat. Chem. Acta* **49** (1977) 843.
2. I. Butula, Lj. Čurković, M. V. Proštenik, V. Vela und F. Zorko, *Synthesis* **10** (1977) 704.
3. I. Butula, M. V. Proštenik und V. Vela, *Croat. Chem. Acta* **49** (1977) 837.
4. H. A. Staab, *Ann. Chem.* **609** (1957) 75, 83.
5. H. A. Staab und W. Benz, *Ann. Chem.* **648** (1961) 72, 82.
6. H. A. Staab und G. Seel, *Ann. Chem.* **612** (1958) 187.
7. J. Derkosch und K. Schlögl, H. Woidich, *Mh. Chem.* **88** (1957) 35.
8. W. Otting und H. A. Staab, *Ann. Chem.* **622** (1959) 23.

9. H. A. Staab, *Chem. Ber.* **89** (1956) 1927.
10. H. A. Staab, *Chem. Ber.* **90** (1957) 1320.
11. P. Adams (für Barceley Chemical Corp.) *U.S. Pat.* 3, 161, 676; *C. A.* **62** (1965) P 9023.
12. F. Zetzsche und A. Fridrich, *Chem. Ber.* **72** (1939) 1477, 1479.
13. A. Larizza, G. Brancaccio und G. Lettiem, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3697.
14. T. Jiro und I. Osao (ür Toyo Rayon Co L.t.d.) *Jap. Pat.* 69,05371, *C. A.* **71** (1969) P 3125w.

SAŽETAK

Reakcije klorida 1-benzotriazolkarboksilne kiseline. IV. Sinteza substituiranih urea, semikarbazida i karbazida

I. Butula, V. Vela i B. Ivezić

Djelovanjem različitih amina, odnosno hidrazina na amide odnosno hidrazide 1-benzotriazolkarboksilne kiseline nastaju odgovarajuće ureje, semikarbazidi, odnosno karbazidi. Isti spojevi mogu se pripraviti izravnom reakcijom fosgena na benzotriazol i dvostupnim djelovanjem amino spojeva na nastali klorid 1-benzotriazolkarboksilne kiseline.

FARMACEUTSKO-BIOKEMIJSKI FAKULTET
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU, 41000 ZAGREB

Prispjelo 14. srpnja 1978.