

Zur Oxidation von Aceton-2-phenylsemicarbazon

Von

J. Schantl*

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 23. Dezember 1968)

Die Struktur des durch Oxidation mit HgO aus Aceton-2-phenylsemicarbazon (I) erhaltenen α -Phenylazoisopropylisocyanats (III) wird an Hand des sich davon ableitenden 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropans (Va) festgelegt.

Oxidation of Acetone-2-phenylsemicarbazone (I)

On oxidation acetone-2-phenylsemicarbazone is rearranged and gives α -phenylazo isopropylisocyanate (III). The structure of III is ascertained by transformation into the methylurethane Va.

Die Reaktion von 2-Arylsemicarbazonen von Ketonen mit HgO [oder Hg(OAc)₂] führt unter Abgabe von 2 H-Atomen zu gelben Oxidationsprodukten¹.

Läßt man Aceton-2-phenylsemicarbazon (I) mit einer Suspension von HgO in siedendem Benzol reagieren, so ist zunächst ein oxidativer Angriff an der Carbamidofunktion im Sinne eines Carbonsäureamidabbaues nach Hofmann anzunehmen. Das erhaltene gelbe Öl ist jedoch nicht ein Isocyanat mit Triazanstruktur (II), sondern α -Phenylazoisopropylisocyanat (III). Die Isocyanatfunktion ist darin an ein sp³-C gebunden, das aus dem sp²-C des ursprünglichen Semicarbazons (I) unter Verlagerung der Doppelbindung und Ausbildung einer Azofunktion hervorgegangen ist.

* Auf Wunsch des Autors erst im vorliegenden Heft gedruckt.

¹ Unveröffentlichte Untersuchungen.

ben dem Reaktionsprodukt die Triazanstruktur des Isocyanates (II) zu; dem daraus mit Methanol entstehenden Methylurethan, das auch direkt aus dem Semicarbazon (I) mit J_2 in Gegenwart von Na-Methylat in Methanol gewonnen wurde, wird in der erwähnten Arbeit die Struktur IV zugeordnet.

Andrerseits haben etwa gleichzeitig *Schildknecht* und *Hatzmann*³ die Reaktion von 2-Phenylsemicarbazonen mit $Pb(OAc)_4$ und $CrO_2(OAc)_2$ beschrieben: Wird Aceton-2-phenylsemicarbazon (I) dieser Oxidation unterworfen, so ist das Reaktionsprodukt α -Phenylazoisopropylisocyanat (III).

Um zu entscheiden, ob je nach Oxidans verschiedene Oxidationsprodukte von Aceton-2-phenylsemicarbazon (I) erhalten werden, wurde 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va) über folgende Synthesen hergestellt:

1. Ausgehend von Aceton-2-phenylsemicarbazon (I):

a) Als Reaktionsprodukt von Semicarbazon (I) mit HgO in siedendem Benzol wurde das Isocyanat (III) isoliert; das gleiche Isocyanat (III) wurde aus dem Semicarbazon (I) durch Oxidation mit J_2 ² sowie mit $Pb(OAc)_4$ ³ erhalten. In einem getrennten Ansatz wurde das Isocyanat (III) mit Methanol unter Na-Methylat-Katalyse zum Methylurethan (Va) umgesetzt.

b) Das Semicarbazon (I) reagierte mit Br_2 und Na-Methylat in Methanol direkt zum Methylurethan (Va).

c) Der vorhergehende Versuch führte auch mit J_2 an Stelle von Br_2 unter sonst gleichen Bedingungen zum Methylurethan (Va) und nicht zu einem Methylurethan (IV)².

2. Aus α -Phenylazoisobutyramid (VI)⁴ wurde mit Br_2 und Na-Methylat in Methanol ebenfalls das Methylurethan (Va) erhalten.

In Weg 2 ist die Azofunktion des Moleküls bereits durch die Genese von α -Phenylazoisobutyramid (VI) gesichert. Diese Synthese bedeutet eine unabhängige Alternativroute zu dem nach Weg 1 aus dem Semicarbazon (I) dargestellten Methylurethan (Va) und wurde analog von *Schildknecht* und *Hatzmann*³ als Strukturbeweis für das Äthylurethan (Vb) herangezogen, welches von diesen Autoren aus dem Isocyanat (III) erhalten worden ist. — Überdies bestätigt das NMR-Spektrum des Methylurethans (Va) dessen Struktur: Die beiden geminalen C-Methylgruppen erscheinen als Singlett ($\tau = 8,33$; 6 H) und sind daher an ein sp^3 -C gebunden.

Die Beweisführung durch Zweitsynthese und NMR-Spektrum schließt die Annahme einer Triazanstruktur für das durch Oxidation von Aceton-

³ H. *Schildknecht* und G. *Hatzmann*, *Angew. Chem.* **80**, 287 (1968).

⁴ M. C. *Ford* und R. A. *Rust*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1297.

2-phenylsemicarbazon (I) mit den angeführten Oxidationsmitteln erhaltene Isocyanat (III) bzw. die daraus resultierenden Additionsprodukte (V) aus.

Dementsprechend dürfte wahrscheinlich auch für die von *Blackstock* und *Happer*² durch Reaktion von Aceton-2-phenylthiosemicarbazon mit J_2 erhaltenen Oxidationsprodukte, Isothiocyanat bzw. Thiourethane, nicht die Triazanstruktur anzunehmen sein und eine Formulierung dieser Produkte mit einer Phenylazofunktion vermutlich eher zutreffen.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Gerät aufgenommen. Der Firma Hoffmann-La Roche, Basel, sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

1. Oxidation von Aceton-2-phenylsemicarbazon (I) mit HgO

Eine Lösung von 4,77 g (25 mMol) Aceton-2-phenylsemicarbazon (I)⁵ in 80 ml Benzol wurde mit 6,05 g (28 mMol) HgO unter Rühren 90 Min. zum Rückfluß erhitzt. Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Lösung gelb, während gleichzeitig elementares Hg abgeschieden wurde. Von Hg und unverbrauchtem HgO wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mit 30 ml Petroläther (40—60°) versetzt, wodurch nichtumgesetztes Ausgangsmaterial (I) ausgefällt wurde: 1,23 g Semicarbazon (I). Die gelbe Petrolätherlösung wurde von Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert: 2,50 g [71%, bez. auf verbrauchtes Semicarbazon (I)] α -Phenylazoisopropylisocyanat (III), ein gelbes Öl, Sdp. 54—55°/0,2 mm.

IR: (Film) ν (N=C=O): 2230 cm^{-1} und 2160 cm^{-1} .

UV: (Cyclohexan) λ_{max} 266 nm ($\log \epsilon = 3,98$).
 λ_{max} 388 nm ($\log \epsilon = 2,08$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 63,49, H 5,86, N 22,21.
 Gef. C 63,22, H 5,83, N 22,37.

Aus dem Destillationsrückstand von α -Phenylazoisopropylisocyanat kristallisierten 0,052 g (1,6%) N,N'-Di-(α -phenylazoisopropyl)-harnstoff³.

2. 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va) aus Aceton-2-phenylsemicarbazon (I)

a) Mit Br_2 als Oxidationsmittel

In ein Gemisch von 1,91 g (10 mMol) Aceton-2-phenylsemicarbazon (I)⁵ in 25 ml absol. Methanol und 0,69 g (30 mMol) Na in 20 ml absol. Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 0,55 ml (= 1,60 g; 10 mMol) Br_2 in

⁵ R. C. Goodwin und J. R. Bailey, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2827 (1924).

20 ml absol. Methanol zugetropft und die gelbe Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stde. wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit H₂O versetzt: Die gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit H₂O bis zur neutralen Reaktion des Waschwasserfiltrates gewaschen und getrocknet: 1,88 g (85%) 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va); Schmp. (aus 50proz. Methanol): 79—81°.

IR: (KBr) ν (NH): 3360 cm⁻¹; ν (CO): 1700 cm⁻¹.

UV: (95proz. Äthanol) λ_{\max} 265 nm (log ϵ = 3,99),
 λ_{\max} 398 nm (log ϵ = 2,10).

NMR: (CCl₄) τ : 2,17—2,71 (Multiplett), 5 H: —C₆H₅

τ : 3,77 (Singlett), 1 H: —NH—

τ : 6,40 (Singlett), 3 H: —OCH₃

τ : 8,33 (Singlett), 6 H: >C(CH₃)₂

C₁₁H₁₅N₃O₂. Ber. C 59,71, H 6,84, N 18,99.

Gef. C 59,31, H 6,85, N 19,21.

b) Mit J₂ als Oxidationsmittel

Wie unter a) beschrieben wurden 1,91 g Semicarbazon (I) und 0,69 g Na in insgesamt 45 ml absol. Methanol unter Rühren mit einer Lösung von 2,54 g (10 mMol) J₂ in 100 ml absol. Methanol tropfenweise versetzt, zuletzt aufgearbeitet: 2,08 g (94%) 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va). IR-Spektrum und depressionsloser Schmp. mit einer Probe Methylurethan (Va) aus Versuch 2 a bestätigten die Identität.

3. 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va) aus α -Phenylazoisopropylisocyanat (III)

Eine Lösung von 0,95 g (5 mMol) α -Phenylazoisopropylisocyanat (III) in 50 ml absol. Methanol mit katalyt. Mengen Na-Methylat wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Aufarbeitung (wie in Versuch 2) wurden 1,06 g (95%) 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va) erhalten und nach den gleichen Methoden identifiziert.

4. 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va) aus α -Phenylazoisobutyramid (VI)

Eine Lösung von 1,91 g (10 mMol) α -Phenylazoisobutyramid (VI)⁴ wurde den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen wie das isomere Semicarbazon (I) in Versuch 2a. Als Reaktionsprodukt wurden 1,74 g (79%) 2-Phenylazo-2-carbomethoxyaminopropan (Va) isoliert und mit Hilfe von IR-Spektrum und Schmp. charakterisiert.