

ISOCYANATE DURCH PHOTOLYSE VON β -KETOSÄUREAMIDEN[†]

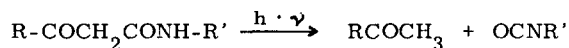
Von J. Reisch und D. Niemyer

Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster

(Received in Germany 28 March 1968; received in UK for publication 29 April 1968)

Die Photo-Fries-Umlagerung einiger N-Arylamide von Sulfonsäuren (1), der N-Acyl- und N-Aroylanilide (2) und ähnlicher Verbindungen wie Phenylurethan (3) und Carbonsäure-en-amiden (4, 5) ist in der letzten Zeit eingehender untersucht worden. Neben irreversibler Abspaltung der ArSO_2 -, ArCO - oder RCO -Gruppe tritt eine intramolekulare 1,3- oder 1,5-Verschiebung dieser Gruppen auf (6).

UV-Bestrahlung von β -Ketosäureamiden des Typs $\text{R-COCH}_2\text{CONH-R}'$ führt nicht zu den Fries-Umlagerungsprodukten, sondern es tritt eine Molekülpaltung zum Isocyanat und dem entsprechenden Keton auf:



Dieses Reaktionsverhalten konnte bei folgenden Verbindungen beobachtet werden:

	R	R'	Ausbeute an R'NCO	Bestr. - Dauer	Lsgm.
a)	Ph	Ph	60%	5 h	C_6H_6
b)	Ph	p- CH_3Ph	50%	"	"
c)	Ph	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	44%	"	C_6H_6 /Dioxan 1:1
d)	Ph	PhCH_2	32%	"	C_6H_6
e)	CH_3	Ph	18%	"	"
f)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	Ph	17%	"	"

- a) Org. Syntheses 25, 7 (1949); b) J. Amer. chem. Soc. 79, 2919 (1957); c) Analog (a) hergestellt, F = 168-70; d) Boll. sci. Fac. chim. Ind. Bologna, referiert in C. A. 53, 9680 b (1959); e) J. biol. Chemistry 141, 171 (1941); f) Analog (a) hergestellt, F = 89-90.

Der Photospaltung von Acetessigsäureanilid (e) entspricht die Thermolyse, die bei 540°C ebenfalls Phenylisocyanat und Aceton liefert (7).

Experimentelles: 0,01 Mol a - f in 500 ml abs. Lösungsmittel wurden in einer 50 Watt Niederdruck-Hg-Quarzlampe (Fa. Gränzel, Karlsruhe) unter N₂-Atmosphäre bei 15-18°C bestrahlt.

Die Isocyanate wurden durch Einleiten von NH₃ nach (oder während) der Bestrahlung über ihre Harnstoffderivate, die Ketone über ihre 2,4-Dinitrophenylhydrazone durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

Zur quantitativen Bestimmung der Isocyanate wurden jeweils 10 ml der bestrahlten Lösung mit einem Überschuß an Di-iso-butylamin versetzt und das nicht umgesetzte Amin mit n/10 HCl gegen Bromphenolblau zurücktitriert (8).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- +) VI. Mitteilung: Photo- und Strahlenchemische Studien. - V. Mitteilung: J. Reisch u. A. Fitzek, Dtsch. Apotheker-Ztg. 107, 1358 (1967)
- (1) H. Nozaki, T. Okada, R. Noyori u. M. Kawanisi, Tetrahedron 22, 2177 (1966)
- (2) D. Elad, D. V. Rao u. V. J. Stenberg, J. org. Chemistry 30, 3252 (1965)
- (3) D. Belluš u. K. Schaffner, Helv. chim. Acta 51, 221 (1968)
- (4) N. C. Yang u. G. R. Lenz, Tetrahedron Letters 48, 4897 (1967)
- (5) A. Eschenmoser, Pure appl. Chemistry 7, 297 (1963)
- (6) Übersichtsreferat: D. Belluš u. P. Hrdlovič, Chem. Reviews 67, 599 (1967)
- (7) T. Mukaiyama, M. Tokizawa, H. Nohira u. H. Takei, J. org. Chemistry 26, 4381 (1961)
- (8) W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 (1949)