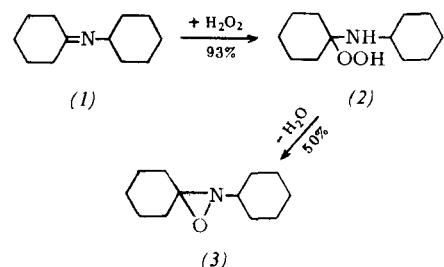


Addition von Wasserstoffperoxyd an Schiffsche Basen

Von Dr. E. Höft und Prof. Dr. A. Rieche

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Schiffsche Basen geben mit Persäuren Oxaziridine [1]. Ver einigt man dagegen wasserfreie, ätherische Lösungen von N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin (1) und Wasserstoffperoxyd, so erhält man in guter Ausbeute ein Hydroperoxyd, dem nach der Elementaranalyse und dem Gehalt an aktivem Sauerstoff die Struktur (2) zukommt.



Im IR-Spektrum von (2) (in KBr) fehlt die im Spektrum von (1) vorhandene C=N-Bande (1660 cm^{-1}); eine neue Bande bei 3275 cm^{-1} kann einer NH-Valenzschwingung zugeordnet

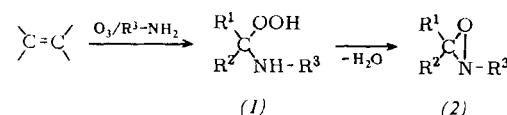
Oxaziridine aus Olefinen

Von Dr. Manfred Schulz, Dipl.-Chem. D. Becker und Prof. Dr. A. Rieche

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Olefine wurden in Gegenwart von primären Aminen ozonisiert (Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; Ozonisierungs temperatur: -20°C ; Molverhältnis Olefin: Amin = 1:1).

Wir fanden, daß dabei Oxaziridine (2) entstehen. Diese bilden sich über die bereits von anderer Seite [1] bei der sogenannten „Amozonolyse“ postulierten α -Hydroperoxyamine (1). Diese konnten wir neben (2) dünnenschichtchromatographisch [2] nachweisen [3].

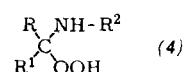


Die Oxaziridine (2) wurden durch Destillation im Hochvakuum aus den viscosen Ozonisaten abgetrennt.

Die Ozonisierung des Gemisches 1-Hexen/Cyclohexylamin führte zu dem kristallinen N-Cyclohexyl-N-(1-hydroperoxy pent-1-yl)-amin (1a), $\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{Fp} = 80^\circ\text{C}$, Ausbeute 20 % (bezogen auf 1-Hexen). (1a) ließ sich durch Erhitzen in Toluol (80°C , 1 Std.) in n-Butyl-N-cyclohexyl-oxaziridin (2a) überführen.

Olefin	Amin	Oxaziridin (2)	Ausb. [%]	Kp. [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	Reinheit [%]
1-Hexen	Cyclohexylamin	(a), $\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_{11}$	33	70–72/0,01	97
1-Hexen	n-Butylamin	(b), $\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{n-C}_4\text{H}_9$	23	58–61/0,01	93
1-Hexen	i-Propylamin	(c), $\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{i-C}_3\text{H}_7$	28	55–57/0,01	95
Tetramethyläthylen	Cyclohexylamin	(d), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_{11}$	36	47–50/0,02	93 [4]
Tetramethyläthylen	i-Propylamin	(e), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{i-C}_3\text{H}_7$	25	32–34/0,1	94 [4]
Bis-cyclohexyliden	Cyclohexylamin	(f), $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$ $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_{11}$	30	78–79/0,1	91 [4]

werden. Das Hydroperoxyd (2) ist in Lösung bei Zimmertemperatur teilweise in die Ausgangskomponenten dissoziiert, während bei kurzen Erhitzen (80°C) in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Benzol) unter Wasserabspaltung Pentamethylen-N-cyclohexyloxaziridin (3) entsteht. Die Addition von Wasserstoffperoxyd konnte auf andere Schiffsche Basen übertragen werden. Es entstehen die α -Hydroperoxyamine (4).



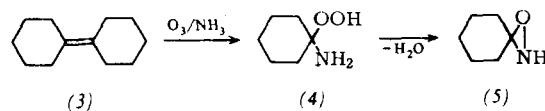
R	R ¹	R ²	Fp [$^\circ\text{C}$]	Ausb. [%]
CH ₃	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	69–73	77
C ₂ H ₅	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	62–65	54
CH ₃	CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	39–41	80
Pentamethylen		cyclo-C ₆ H ₁₁	90–91	93
Pentamethylen	C ₆ H ₅ CH ₂		86–89	81
Pentamethylen	C ₆ H ₅		66–68	48

Eingegangen am 3. Mai 1965 [Z 974]

[1] H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 (1958); W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 78, 6208 (1956); 79, 5739 (1957); L. Horner u. E. Jürgens, Chem. Ber. 90, 2184 (1957); E. Schmitz in A. R. Katritzky: Advances in Heterocyclic Chemistry. Academic Press, New York 1963, Bd. 2, S. 83.

Neben (2) entstehen bei der Ozonisierung N-substituierte Säureamide. Nach dem Abdestillieren von (2a) und (2b) kristallisierten so N-Cyclohexyl-n-valeriansäureamid ($\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$; Ausbeute 33 %, bezogen auf 1-Hexen) bzw. N-n-Butyl-n-valeriansäureamid ($\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$; Ausbeute 23 %, bezogen auf 1-Hexen).

Bei der Ozonolyse von Bis-cyclohexylen (3) in Gegenwart von Ammoniak (Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; Ozonisierungs temperatur: -35°C ; Olefin:NH₃ = 1:1) entsteht das Oxaziridin (5), das Isoxim des Cyclohexanons, welches in 18-proz. Ausbeute [bezogen auf (3)] als kristallines Benzoylderivat [5] abgefangen wurde.



Die instabile Zwischenstufe (4) ließ sich dünnenschichtchromatographisch nachweisen.

Eingegangen am 3. Mai 1965 [Z 975]

[1] M. J. Fremery u. E. K. Fields, J. org. Chemistry 29, 2240 (1964).
[2] A. Rieche u. M. Schulz, Chem. Ber. 97, 192 (1964).

[3] Vergleichssubstanzen vom Typ (1) wurden nach E. Höft u. A. Rieche, Angew. Chem. 77, 548 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Juni-Heft (1965), hergestellt.

[4] H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 (1958).

[5] Identisch mit dem von E. Schmitz, R. Ohme u. S. Schramm, Tetrahedron Letters (im Druck), hergestellten Produkt.