

# $\alpha$ -Peroxyamine

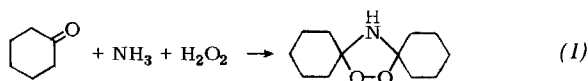
Von E. G. E. Hawkins<sup>[\*]</sup>

$\alpha$ -Peroxyamine enthalten das Strukturelement  $\text{>N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-$ , das auch Teil eines Ringsystems sein kann. Viele Verbindungen dieses Typs sind z. B. aus Ketonen, Wasserstoffperoxid oder Alkylhydroperoxiden und Ammoniak sowie durch Autoxidation oder Photooxidation von Aminen oder Iminen zu erhalten. Die Chemie dieser Verbindungen ist neben Zersetzungsreaktionen durch interessante Ringschlüsse gekennzeichnet, u. a. zu Lactamen, Imiden, Oxaziridinen und Tetroxanen.

## 1. Einleitung

Einzelne  $\alpha$ -Peroxyamine wurden schon vor mehreren Jahren beschrieben, und zwar sowohl als definierte Verbindungen als auch als mögliche Zwischenstufen bei Oxidationen. Zu einer systematischen Untersuchung dieser Verbindungsklasse (einschließlich der neuartigen 1,2,4-Dioxazolidine) kam es jedoch erst in jüngster Zeit.

Wir begannen uns mit diesem Arbeitsgebiet zu befassen, als wir bei der Reaktion von Cyclohexanon mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Wolframatkatalysatoren statt des nach älteren Angaben (Literaturzusammenstellung siehe <sup>[4]</sup>) zu erwartenden Cyclohexanonoxims 3,3;5,5-Bis(pentamethylen)-1,2,4-dioxazolidin (1) erhielten, das in Gegenwart von Basen zu Caprolactam und bei der Pyrolyse zu 11-Cyanundecansäure zerfällt. Letztere gibt bei der Hydrierung 12-Aminododecansäure, das Monomere des Nylons 12. Die Untersuchung verwandter Peroxyamine war die naheliegende Weiterführung dieser Arbeit.



Im vorliegenden Fortschrittsbericht sollen die Darstellung und die Reaktionen der  $\alpha$ -Peroxyamine beschrieben werden.  $\alpha$ -Peroxyhydrazine und  $\alpha$ -Peroxyazoverbindungen werden nicht berücksichtigt. Desgleichen wird auf die Besprechung von Oxidationsreaktionen verzichtet, bei denen  $\alpha$ -Peroxyamine als Zwischenstufen anzunehmen sind, jedoch nicht isoliert werden konnten.

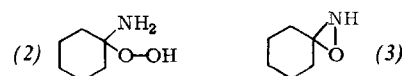
## 2. *N*-Unsubstituierte $\alpha$ -Hydroperoxyamine [ $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OOH})\text{NH}_2$ ]

### 2.1. Bildung

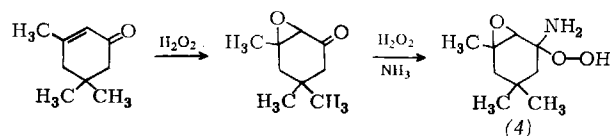
In der älteren Literatur finden sich nur ganz vereinzelte Hinweise auf diese Verbindungen. Schenck<sup>[1]</sup> berichtet oh-

ne nähere Angaben, daß sie bei der Photooxidation von Aminen entstehen, daß ihre Isolierung jedoch auf Schwierigkeiten stoßen dürfte, da sie sich unter den Reaktionsbedingungen leicht zersetzen oder weiterreagieren. Geringe Mengen von  $\alpha$ -Hydroperoxycyclohexylamin (2) konnten bei der Photooxidation von Cyclohexylamin isoliert werden<sup>[2]</sup>, als Hauptprodukte entstanden jedoch die Additionsverbindung von Amin und Wasserstoffperoxid sowie Imine und Amide, die wahrscheinlich alle über das  $\alpha$ -Hydroperoxyamin gebildet werden.

(2) konnte dünnschichtchromatographisch unter den Produkten der Ozonolyse von Bi(cyclohexyliden) in Gegenwart von Ammoniak nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>, wurde allerdings nur als *N*-Benzoylderivat seines Dehydratisierungsproduktes, des 3,3-Pentamethylenoxaziridins (3), identifiziert.



$\alpha$ -Hydroperoxycyclohexylamin (2) läßt sich jedoch als feste Verbindung in hoher Ausbeute durch direkte Umsetzung von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid (im Molverhältnis ca. 1:1) und Ammoniak erhalten<sup>[4]</sup>. (2), insbesondere unreines (2), ist bei Raumtemperatur unbeständig und bildet unter Abgabe von Ammoniak Cyclohexanon zurück. Bei  $-20^\circ\text{C}$  läßt sich (2) jedoch wochenlang aufbewahren. In gleicher Weise erhielten wir aus anderen cyclischen Ketonen (3- und 4-Methylcyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclododecanon und Dihydroisophoron) die  $\alpha$ -Hydroperoxyamine in verschieden guter Ausbeute<sup>[5]</sup>. Aus den Ansätzen mit acyclischen Ketonen konnten keine  $\alpha$ -Hydroperoxyamine isoliert werden<sup>[6]</sup>. Das  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Keton Isophoron ergab über das Epoxid das  $\beta,\gamma$ -Epoxy- $\alpha$ -hydroperoxyamin (4).

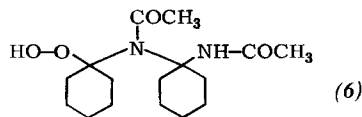
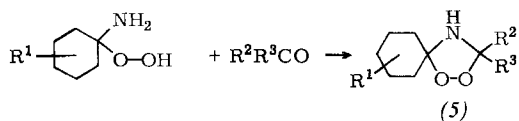


### 2.2. Reaktionen

Die  $\alpha$ -Hydroperoxyamine setzen sich mit Carbonylverbindungen in mäßig guten Ausbeuten zu 1,2,4-Dioxazolidinen

[\*] Dr. E. G. E. Hawkins  
BP Chemicals International Limited  
Great Burgh, Yew Tree Bottom Road  
Epsom, Surrey (England)

- cyclischen Peroxyaminen - (5) um<sup>[4,5]</sup>. Unter den Reaktionsprodukten finden sich jedoch häufig auch symmetrische cyclische Peroxyamine. Diese bilden sich aus Wasserstoffperoxid und Ammoniak, die beim Zerfall des Hydroperoxyamins freiwerden, und der reaktiveren der beiden anwesenden Carbonylverbindungen.

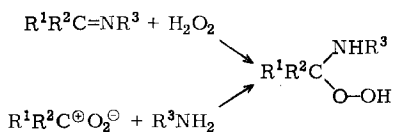


$\alpha$ -Hydroperoxycyclohexylamin (2) reagiert mit Eisen(II)-sulfat zu Cyclohexanon und geringen Mengen Hexansäure und Hexansäureamid, mit Eisen(II)-chlorid zu Cyclohexanon,  $\omega$ -Chlorhexansäureamid und  $\omega$ -Chlorhexansäure sowie mit Natriumwolframat oder Wolframatophosphorsäure zu Cyclohexanonoxim. Die Pyrolyse von (2) bei 450–500°C/150 Torr ergab ähnliche Produkte wie die Pyrolyse von 3,3;5,5-Bis(pentamethylen)-1,2,4-dioxazolidin (1) (Abschnitt 8.1). Bei Acetylierungsversuchen entstand ein festes Hydroperoxid der vermutlichen Struktur (6), das sich bei höheren Temperaturen zu Cyclohexanon und Acetamid zersetzt.

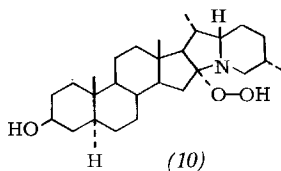
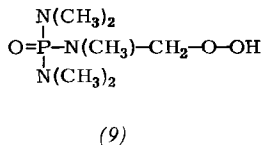
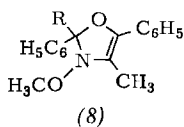
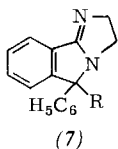
### 3. N-Monosubstituierte $\alpha$ -Hydroperoxyamine [R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C(OOH)NHR<sup>3</sup>]

#### 3.1. Bildung

Verbindungen dieser Art wurden durch Reaktion von Iminen mit ätherischen<sup>[7]</sup> oder wäßrigen<sup>[8]</sup> Wasserstoffperoxidlösungen oder durch Ozonolyse von Olefinen in Gegenwart eines primären Amins erhalten<sup>[3]</sup>.

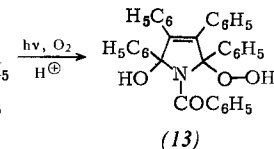
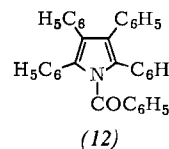
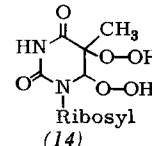
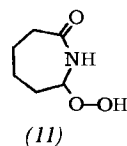


Hydroperoxide wurden aus den Produkten der Oxygenierung cyclischer Amine, z. B. (7), R = O—OH, aus (7),

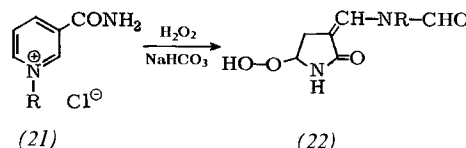
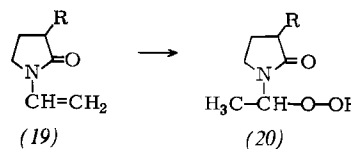
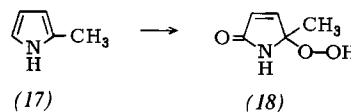
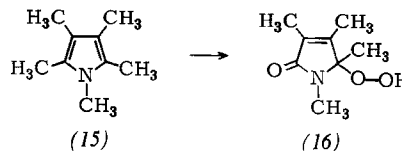


R = H<sup>[9]</sup>, und (8), R = O—OH, aus (8), R = H<sup>[10]</sup>, isoliert. Die Photooxidation von Hexamethylphosphorsäureamid führte zur instabilen Verbindung (9)<sup>[11]</sup>, die Formaldehyd oder Ameisensäure abgibt.

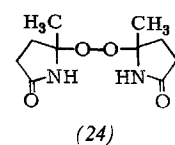
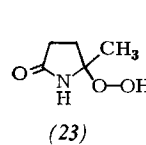
Oxidiert man 3 $\beta$ -Hydroxy-solanid-16(N)-eniniumperchlorat mit alkalischem Wasserstoffperoxid, so entsteht das  $\alpha$ -Hydroperoxyamin (10), aus dem sich mit verdünnter Perchlorsäure in Methanol die Ausgangsverbindung zurückzugewinnen läßt<sup>[12]</sup>.



$\alpha$ -Hydroperoxyamide lassen sich durch Autoxidation [z. B. (11) aus Caprolactam<sup>[13]</sup>], Photooxidation [z. B. (13) aus (12)<sup>[14]</sup>], Bestrahlung [z. B. (14) aus Thymidin<sup>[15]</sup>] oder durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Enaminen gewinnen [z. B. (16) aus (15)<sup>[16]</sup>, (18) aus (17)<sup>[17]</sup>, (20) aus (19) (R = H, CH<sub>3</sub>)<sup>[18]</sup> und (22) aus (21) (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>[19]</sup>].

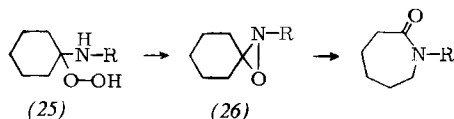


Bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid und Ammoniak mit Lävulinsäure-äthylester oder Lävulinsäureamid entsteht sowohl das Hydroperoxylactam (23) als auch das Peroxydilactam (24).



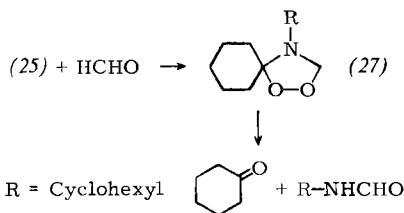
### 3.2. Reaktionen

Viele  $\alpha$ -Hydroperoxyamine gehen beim Erhitzen in einem Lösungsmittel<sup>[7,31]</sup> oder unter Einwirkung von Säuren<sup>[8]</sup> (z.B. Essigsäure-Acetanhydrid) in die Oxaziridine über; aus *N*-Cyclohexyl-1-hydroperoxycyclohexylamin (25) entsteht mit Lithiumchlorid in Methanol *N*-Cyclohexylcaprolactam (und *N*-Cyclohexylidencyclohexylamin), vermutlich über das Oxaziridin (26)<sup>[81]</sup>.

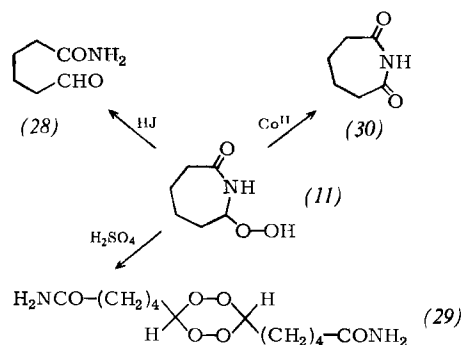


R = Cyclohexyl

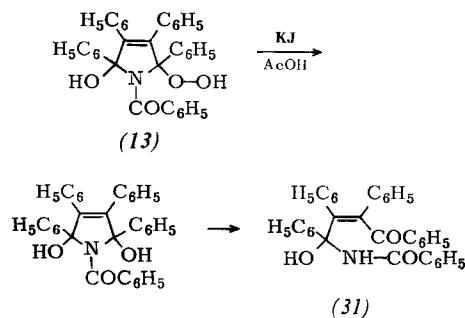
Alkali spaltet aus (25) Wasserstoffperoxid zum Imin ab. Eisen(II)-sulfat in saurer Lösung wandelt (25) teilweise in *N*-Cyclohexylhexansäureamid und *N,N'*-Dicyclohexyl-dodecandisäurediamid<sup>[81]</sup> um. Ähnliche Produkte erhält man mit Eisen(II)-sulfat aus dem Oxaziridin (26)<sup>[20]</sup>. Mit Formaldehyd bildet (25) das instabile 1,2,4-Dioxazolidin (27), das sich beim Lagern bei Raumtemperatur in Cyclohexanon und *N*-Cyclohexylformamid zersetzt<sup>[81]</sup>.



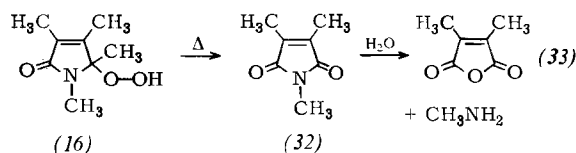
Das  $\alpha$ -Hydroperoxylactam (11) wird durch Jodwasserstoffsäure zum  $\omega$ -Formylamid (28) reduziert<sup>[131]</sup> und durch 70- bis 80-proz. Schwefelsäure in ein 1,2,4,5-Tetroxan (29) umgewandelt<sup>[21]</sup>. Unter dem Einfluß von Kobaltkatalysatoren zerfällt (11) zu Adipimid (30)<sup>[131]</sup>.



Das Hydroperoxid (13) wird von Kaliumjodid-Essigsäure zum Diol reduziert, aus dem durch Ringöffnung in polaren Lösungsmitteln die Verbindung (31) entsteht<sup>[14]</sup>.



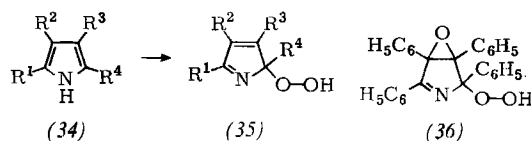
Bei der thermischen Zersetzung von (16) bildet sich unter Abspaltung von Methanol das Imid (32) und aus diesem mit Wasser das Anhydrid (33) und Methylamin<sup>[16]</sup>.



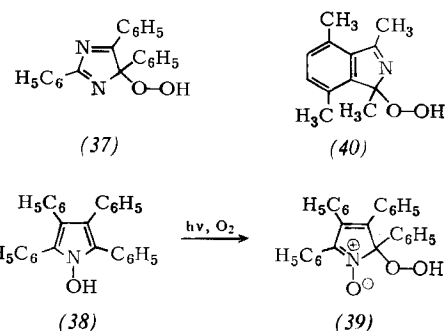
### 4. *N*-Substituierte $\alpha$ -Hydroperoxyimine [R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C(OOH)N=R<sup>3</sup>]

#### 4.1. Bildung

Durch photosensibilisierte Oxygenierung substituierter Pyrrole (34) [(a), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>[221]</sup>; (b), R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H; (c), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, R<sup>3</sup>=H; (d), R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H<sup>[23]</sup>] wurden die 2-Hydroperoxy-2*H*-pyrrole (35) erhalten. Die Tetraphenylverbindung (35a) entstand gemeinsam mit dem Epoxyhydroperoxid (36) und anderen Produkten bei der Behandlung von Tetraphenylpyrrol (34a) mit Wasserstoff-

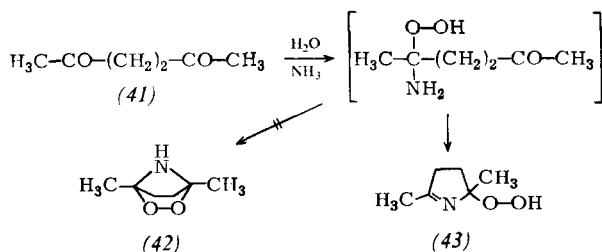


peroxid<sup>[24]</sup>. Das verwandte  $\alpha$ -Hydroperoxyimin (37) ist durch Photooxidation von 2,4,5-Triphenylimidazol (Lophin)<sup>[25,26]</sup> oder durch Reaktion des 2,4,5-Triphenylimidazylradikals mit verdünntem Wasserstoffperoxid<sup>[25]</sup>, das  $\alpha$ -Hydroperoxynitron (39)<sup>[27]</sup> durch Photooxidation des 1-Hydroxytetraphenylpyrrols (38) zugänglich. Bei der Auto-



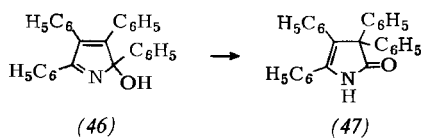
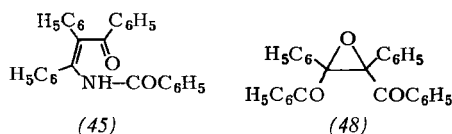
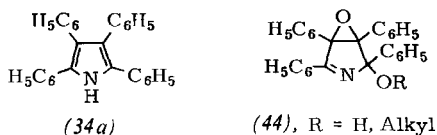
oxidation von 1,3,4,7-Tetramethylisindol in Benzol-Äther bei Raumtemperatur entsteht das Hydroperoxid (40)<sup>[28]</sup>.

Die zu erwartende Bildung des bicyclischen Peroxyamins (42) aus 2,5-Hexandion (41), Wasserstoffperoxid und Ammoniak unterbleibt. Stattdessen erhält man das Hydroperoxyppyrrolin (43); der intramolekulare Ringschluß dürfte sterisch gehindert sein<sup>[6]</sup>.



## 4.2. Reaktionen

Die Reaktionen des 2-Hydroperoxytetraphenyl-2*H*-pyrrols (35*a*) ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wurden eingehend untersucht<sup>[22, 24, 28]</sup>. Bei der thermischen Zersetzung von reinem (35*a*) entsteht unter Freisetzung von Sauerstoff Tetraphenylpyrrol (34*a*). Ähnlich verläuft die Reaktion beim Erhitzen in unpolaren Lösungsmitteln. In polaren Lösungsmitteln (z. B. Alkoholen) findet man hingegen als Hauptprodukte 5-Hydroxy- (oder 5-Alkoxy-)3,4-epoxytetraphenylpyrrolin (44) und das Amid (45).



Mit starken Säuren entstehen aus (35*a*) Wasserstoffperoxid und ein Salz der Hydroxyverbindung (46), mit starken Basen das Lactam (47). Letzteres bildet sich auch beim Erhitzen von (46) durch Umlagerung. Behandelt man (35*a*) in neutralen Lösungsmitteln (Dioxan oder Äthanol) mit Wasserstoffperoxid, so erhält man hauptsächlich das Epoxid (36), in Essigsäure hingegen tritt Ringöffnung zu (45) und (48) ein.

Aus 2-Hydroperoxy-2,5-di-*tert*-butyl- und -2,4,5-tri-*tert*-butyl-2*H*-pyrrol (35*d*) bzw. (35*c*) entstehen beim Lagern die (48) analogen Verbindungen und durch Reduktion mit Kaliumjodid-Essigsäure die (46) und (47) entsprechenden Produkte<sup>[23]</sup>.

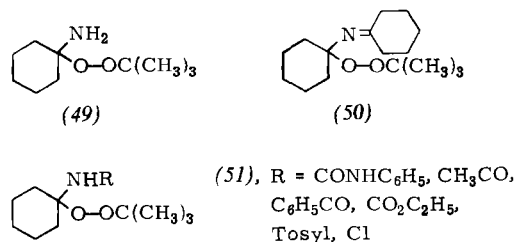
Das Hydroperoxyppyrrolin (43) reagiert mit Natriummethanolat zu 2,5-Dimethylpyrrol, mit Eisen(II)-sulfat zu

2,5-Hexandion und bei der Pyrolyse zu einem Gemisch dieser beiden Verbindungen<sup>[6]</sup>.

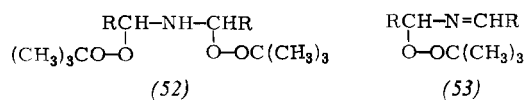
## 5. *N*-Unsubstituierte $\alpha$ -Alkylperoxyamine [ $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OOR}^3)\text{NH}_2$ ]

### 5.1. Bildung

Die Reaktion von Cyclohexanon mit Ammoniak und *tert*-Butylhydroperoxid führt zu einem Gleichgewichtsgemisch mit 1-*tert*-Butylperoxycyclohexylamin (49). Bei der Destillation zersetzt sich ein Teil unter Abspaltung von *tert*-Butylhydroperoxid. Die spektroskopische Untersuchung der höhersiedenden Reaktionsprodukte ließ vermuten, daß durch Weiterreaktion von (49) mit Cyclohexanon auch das Peroxyimin (50) gebildet wird. Von 1-*tert*-Butylperoxycyclohexylamin (49) lassen sich mit Phenylisocyanat, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorameisensäure-äthylester, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und *tert*-Butylhypochlorit die üblichen Aminderivate (51) erhalten<sup>[29]</sup>.



Nimmt man statt *tert*-Butylhydroperoxid das Hydroperoxid des Cumols, so enthält das rohe Reaktionsgemisch das (49) entsprechende Peroxycyclohexylamin, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt, aber ein kristallisiertes Phenylharnstoffderivat ergibt.

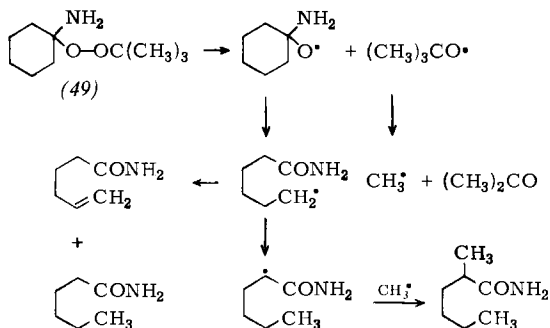


Aus offenkettigen Ketonen (2-Butanon und 3-Pentanon) konnten derartige  $\alpha$ -Alkylperoxyamine nicht isoliert werden. Bei der Reaktion offenkettiger Aldehyde (Acetaldehyd und *n*-Butyraldehyd) dürften hauptsächlich die Diperoxyamine (52) entstehen. Diese verlieren beim Destillieren leicht ein Molekül *tert*-Butylhydroperoxid und gehen in Imine (53) über<sup>[29]</sup>.

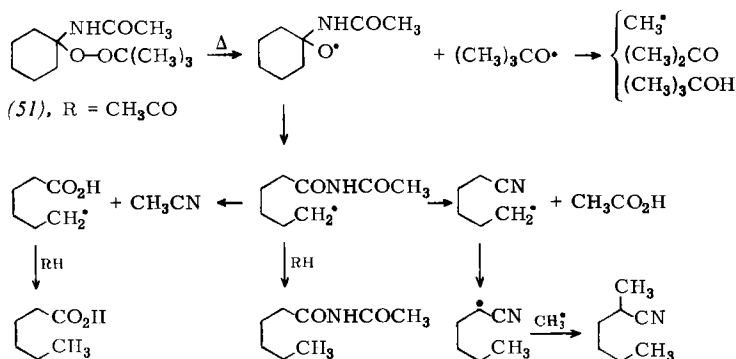
### 5.2. Reaktionen

(49) wird durch Natriummethanolat unter Bildung von Ammoniak und Cyclohexanon zerstört. Die Pyrolyse bei 450–550 °C ergab Cyclohexanon, Aceton, ungesättigte und gesättigte C<sub>6</sub>-Amide, ein verzweigtes C<sub>7</sub>-Amid und Spuren von Nitrilen und Säuren. Im Laufe dieser thermischen Zersetzung wird offenbar sowohl Cyclohexanon und *tert*-Butylhydroperoxid zurückgebildet als auch die O—O-

Bindung homolytisch gespalten. Das durch Ringöffnung entstehende Radikal unterliegt einer 1,5-Umlagerung und anschließenden Methylierung.

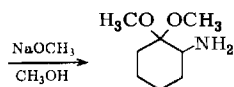
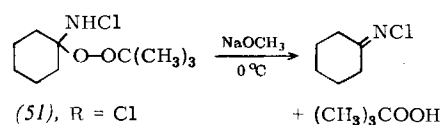


Die Pyrolyse des *N*-Acetylderivats (51),  $R = \text{CH}_3\text{CO}$ , lieferte ein kompliziertes Gemisch aus Aceton, tert.-Butanol, Cyclohexanon, Essigsäure, Hexansäure, Acetamid,  $\alpha$ -Methylhexannitril (in <sup>[29]</sup> fälschlich als  $\alpha$ -Methylpentannitril bezeichnet) und *N*-Acetylhexasäureamid sowie kleinere Mengen von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht. Die Hauptprodukte bilden sich in Radikalreaktionen.



Das *N*-Acetylderivat reagiert mit Natriummethanolat über das *N*-1-Cyclohexenyl-acetamid zu Cyclohexanon und Acetamid.

Auch *N*-Chlor-tert.-butylperoxycyclohexylamin (51),  $R = \text{Cl}$ , spaltet unter dem Einfluß von Natriummethanolat tert.-Butylhydroperoxid ab. Dabei entstehen *N*-Chlorcyclohexylidenimin und durch anschließende Neber-Reaktion 2,2-Dimethoxycyclohexylamin.

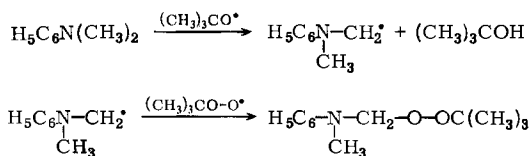


## 6. *N,N*-Disubstituierte $\alpha$ -Alkylperoxyamine [ $R^1R^2C(OOR^3)NR^4R^5$ ]

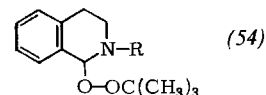
### 6.1. Bildung

Erhitzt man tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Schwermetallionen mit Dimethylanilin, so entsteht in ho-

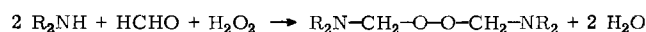
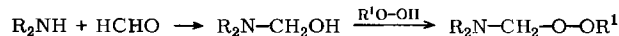
her Ausbeute *N*-tert.-Butylperoxymethyl-*N*-methylanilin<sup>[30]</sup>.



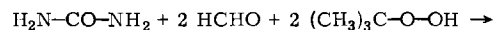
Ähnlich ließ sich eine Anzahl von 1-tert.-Butylperoxy-2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinen (54) durch Erhitzen von 2-Aryltetrahydroisochinolininen mit tert.-Butylhydroperoxid und Kupfer(I)-chlorid in Benzol gewinnen<sup>[31]</sup>.



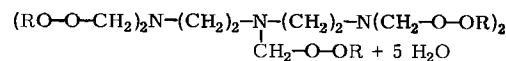
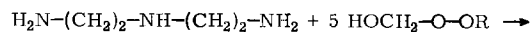
*N,N*-Disubstituierte  $\alpha$ -Peroxyamine wurden auch aus sekundären Aminen, Formaldehyd und einem Hydroperoxid<sup>[32]</sup> oder Wasserstoffperoxid<sup>[33]</sup> in guter Ausbeute erhalten.



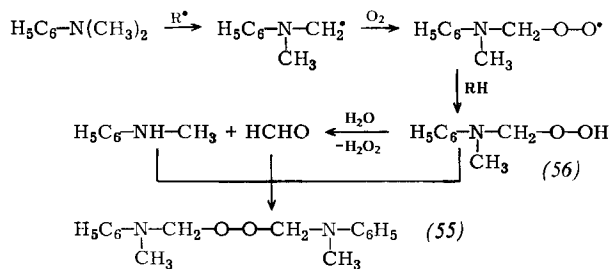
Anstelle des Gemisches von Amin und Formaldehyd kann man auch das sich zunächst bildende *N*-Hydroxymethylamin verwenden. Die weniger reaktiven Amide setzen sich in Gegenwart von Säuren in gleicher Weise um<sup>[32]</sup>.



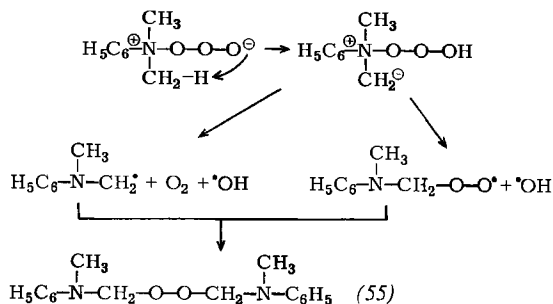
Ähnlich entstehen  $\alpha$ -Peroxyamine aus  $\alpha$ -Hydroxymethylperoxiden und primären oder sekundären Aminen<sup>[34]</sup>.



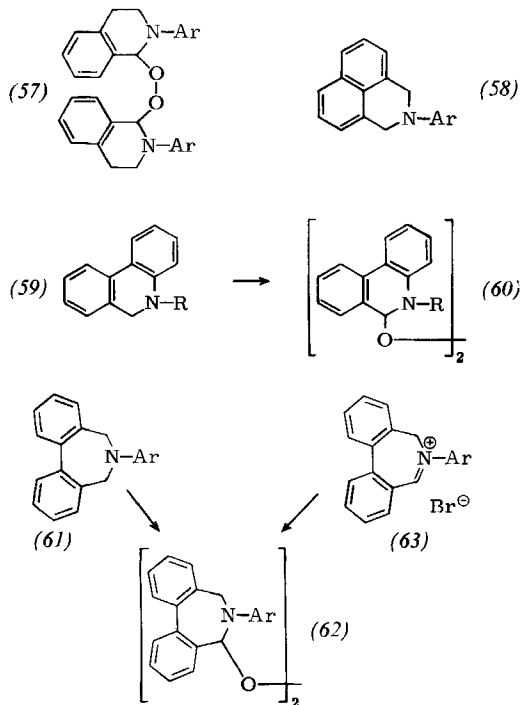
Mehrere symmetrische Peroxyamine vom Typ (55) ließen sich durch Autoxidation tertiärer aromatischer Amine in Gegenwart eines Radikalstarters gewinnen<sup>[33,35]</sup>. Dabei wurden  $\alpha$ -Hydroperoxyamine wie (56) als Zwischenstufen angenommen, aber nicht isoliert.



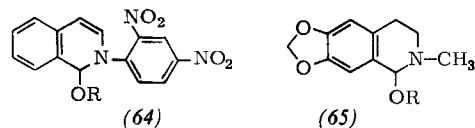
Derartige symmetrische Verbindungen wurden auch durch Ozonierung tertiärer aromatischer Amine in unpolaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen erhalten. Als erster Schritt wird die Anlagerung von Ozon an das Stickstoffatom vermutet<sup>[36]</sup>.



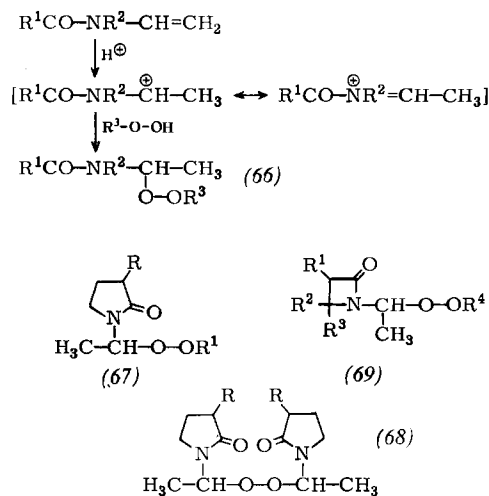
Schüttelt man benzolische Lösungen *N*-arylsubstituierter Tetrahydroisochinoline im UV-Licht mit Sauerstoff, so bilden sich die kristallisierten Bis(*N*-aryltetrahydro-1-isochinoly)peroxide (57)<sup>[37]</sup>. Die *N*-Alkyl- und die 1,2-disubstituierten Verbindungen unterliegen hingegen nicht der Autoxidation<sup>[38]</sup>. Von den untersuchten tricyclischen Aminen reagieren die *N*-substituierten 2,3-Dihydro-1*H*-benz[*d,e*]isochinoline (58) unter den genannten Bedingungen nicht. Die *N*-substituierten 5,6-Dihydrophenanthridine (59)<sup>[38]</sup> und die *N*-Aryl-6,7-dihydro-5*H*-dibenz[*c,e*]azepine (61)<sup>[39]</sup> ergeben hingegen die symmetrischen Peroxide (60) bzw. (62).



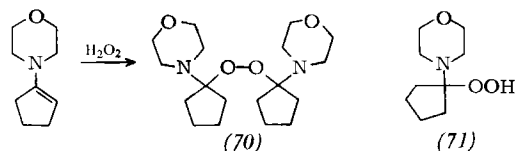
Bessere Ausbeuten der symmetrischen Peroxyamine (57) und (62) erhielt man durch Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit dem entsprechenden Dihydroisochinolinium- bzw. Azepiniumbromid (63). Schon früher hatte man in einer ähnlichen Reaktion aus *N*-Methyl-6,8-dinitrochinoliniumchlorid die kristallinen Derivate einiger primärer, sekundärer und tertiärer Hydroperoxide<sup>[40]</sup> erhalten. Hingegen können die Pseudobasen [z. B. (64) und (65) mit R=H] mit Hydroperoxiden (R<sup>1</sup>OOH)<sup>[40]</sup> auch zu den Peroxiden [(64) und (65) mit R=OR<sup>1</sup>] reagieren.



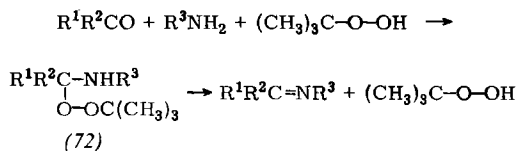
Ähnlich verläuft die Synthese von  $\alpha$ -Peroxy-*N*-acyl- (oder -*N*-sulfonyl-)aminen, z. B. (66). Hierzu setzt man bei tiefen Temperaturen *N*-Acyl- (bzw. *N*-Sulfonyl-)*N*-vinylamine mit tertiären Alkylhydroperoxiden oder Wasserstoffperoxid in Gegenwart saurer Katalysatoren (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder SOCl<sub>2</sub>) um<sup>[18, 41]</sup>. Die Peroxide (67), (68) und (69) sind aus *N*-Vinylactamen erhalten worden.



Enamine aus cyclischen Ketonen und cyclischen, sekundären Aminen (Morpholin oder Piperidin) reagieren mit Wasserstoffperoxid in Äther zu symmetrischen  $\alpha,\alpha'$ -Diaminoperoxiden<sup>[42]</sup>, z. B. (70). Überschüssiges Wasserstoffperoxid führt zur Zwischenstufe dieser Reaktion, dem  $\alpha$ -Hydroperoxyamin (71)<sup>[43]</sup>.

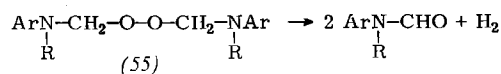


Auch durch Reaktion cyclischer Ketone oder offenkettiger Aldehyde (nicht jedoch offenkettiger Ketone) mit primären Aminen und tert.-Butylhydroperoxid erhielt man  $\alpha$ -Peroxyamine (72). Produkte mit niedrigem Molekulargewicht lassen sich unzersetzt destillieren, höhersiedende Homologe zerfallen in die Imine<sup>[8]</sup>.

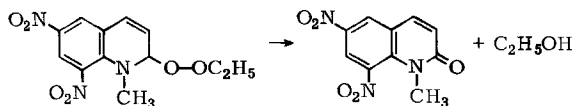


## 6.2. Reaktionen

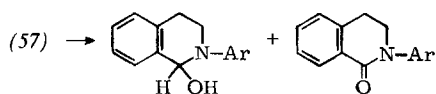
Die symmetrischen Peroxide vom Typ (55) lassen sich mit Säuren leicht wieder in sekundäres Amin, Formaldehyd und Wasserstoffperoxid zerlegen<sup>[33]</sup>. Sie sind jedoch, was bei di-primären Peroxiden überrascht, angeblich gegen Alkali stabil, lassen sich zu den Dialkylanilinen hydrieren und geben bei der thermischen Zersetzung in Toluol ein *N*-Alkylformanilid und Wasserstoff. Dieses Verhalten läßt sich mit der Bildung von Ameisensäure und Wasserstoff beim Erhitzen von Bis(hydroxymethyl)peroxid vergleichen<sup>[44]</sup>.



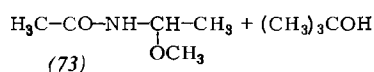
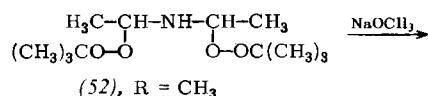
Die basenkatalysierte Zersetzung (z. B. in Pyridin) der sich von primären oder sekundären Hydroperoxiden und *N*-Methyl-6,8-dinitrochinoliniumchlorid herleitenden Peroxide folgt dem normalen Kornblum-De-La-Mare-Mechanismus<sup>[45]</sup> und führt zum Chinolon<sup>[40]</sup>.



Die Peroxide (57) und (60) disproportionieren beim Erhitzen in Pseudobasen und Lactame<sup>[37,38]</sup>.



Bei der Pyrolyse des  $\alpha$ -tert.-Butylperoxyamins (72) entstand ebenso wie bei der Reaktion mit Natriummethanolat durch Abspaltung von tert.-Butylhydroperoxid hauptsächlich das Imin, obwohl die Peroxidbindung auch homolytisch gespalten werden kann, wie das Vorliegen von *N*-Äthylamiden unter den Produkten der thermischen Zersetzung von *N*-Äthyl-1-tert.-butylperoxycyclohexylamin zeigt<sup>[18]</sup>.

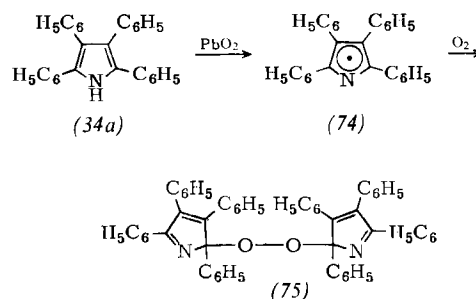


Das Diperoxyamin (52),  $R = CH_3$ , reagiert mit Natriummethanolat hauptsächlich zum  $\alpha$ -Methoxyamid (73) und Acetamid. Offensichtlich unterliegt eines der Peroxidsyste-

meder Kornblum-De-La-Mare-Reaktion, während am anderen die tert.-Butylperoxy- einfach durch die Methoxygruppe ersetzt wird<sup>[29]</sup>.

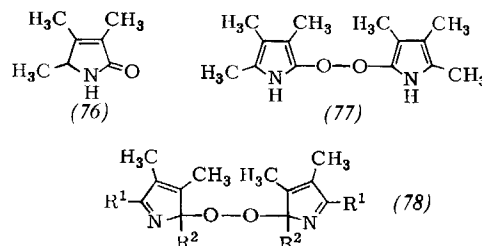
## 7. *N*-Substituierte $\alpha$ -Alkylperoxyimine $[R^1R^2C(OOR^3)N=R^4]$

2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol (34a) reagiert mit Bleidioxid zum Radikal (74), das durch Autoxidation in das Peroxid (75) übergeht. (75) wird durch Jodwasserstoffsäure glatt zum Hydroxypyrrol (46) reduziert<sup>[28]</sup>.



Das Peroxid (75) wurde auch (in 20-proz. Ausbeute) bei der elektrochemischen Oxidation von Tetraphenylpyrrol in Gegenwart von Natriumcarbonat unter Luftzutritt erhalten<sup>[46]</sup>.

Bei der Oxidation von 2,3,4-Trimethylpyrrol mit Wasserstoffperoxid in Pyridin entsteht hauptsächlich das Lactam (76), daneben aber auch ein (schon früher beschriebenes<sup>[47]</sup>) Peroxid, dem die Struktur (77) zugeordnet wurde<sup>[48]</sup>. Es dürfte sich jedoch eher um das Peroxid (78) mit  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H$  oder  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$  handeln.



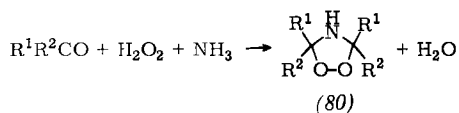
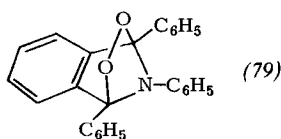
Ein tertiäres Hydroperoxid (tert.-Butyl- oder Cumyl-) überführt das 2,4,5-Triphenylimidazolradikal in das entsprechende 4-Peroxyimidazol<sup>[25]</sup>. Verwandte chemilumineszierende Peroxide mit anderen Arylgruppen anstelle des Phenylrestes konnten gleichfalls dargestellt werden<sup>[49]</sup>.

## 8. 1,2,4-Dioxazolidine

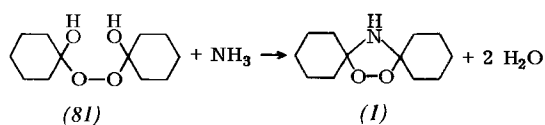
### 8.1. Bildung

Ältere Arbeiten, die sich mit der Herstellung dieser cyclischen Peroxyamine befassen, scheinen sich auf die Photooxidation des 1,2,3-Triphenylisindols zu beschränken. Dabei wurde die Verbindung (79) in hoher Ausbeute erhalten<sup>[50]</sup>.

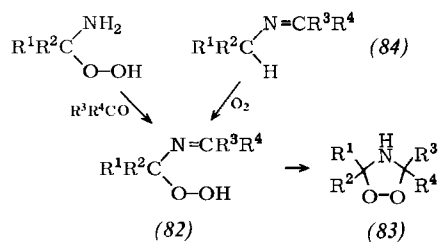
Wie wir fanden<sup>[4-6]</sup>, bilden Aldehyde und Ketone (offenkettige oder cyclische) mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid symmetrische, cyclische Peroxyamine (1,2,4-Dioxazolidine) der Struktur (80). Unter den eingesetzten Carbonylverbindungen befinden sich Acetaldehyd, n-Butyraldehyd, Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon, Cyclopentanon,



2-, 3- und 4-Methylcyclohexanon, Isophoron und Dihydroisophoron. Alle die erhaltenen Dioxazolidine, auch die festen, lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren. In einigen Fällen gelang es, die Zwischenstufe, das  $\alpha$ -Hydroperoxyamin, zu isolieren (Abschnitt 8.2). Dieses reagierte mit weiterem Keton zu den cyclischen Verbindungen (80), die sich auch aus Ammoniak und dem Bis(1-hydroxyalkyl)peroxid bilden, z. B. (1) aus (81).



Unsymmetrische 1,2,4-Dioxazolidine (83) [siehe auch (5)] sind aus den  $\alpha$ -Hydroperoxyaminen und einer anderen Carbonylverbindung zugänglich. Die Ausbeuten sind jedoch oft schlecht, und die Produkte sind mit einem oder beiden der symmetrischen Dioxazolidine verunreinigt. Man kann annehmen, daß die Reaktion über den Ringschluß eines  $\alpha$ -Hydroperoxyamins (82) verläuft. Diese Zwischenstufe kann sich durch Autoxidation (oder Photooxidation) des Imins (84) bilden.



Im allgemeinen greift Sauerstoff jedoch an der Methylene- (oder Methin-)gruppe an, die sich in  $\alpha$ -Stellung zum Kohlenstoff der C=N-Gruppierung befindet<sup>[51]</sup>. Eine Ausnahme bilden nur diejenigen Imine, die eine Methylene- (oder Methin-)gruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff aufweisen, die also z. B. durch Arylgruppen (vgl. Abschnitt 4.1) aktiviert sind. Wenn  $R^1 = \text{Aryl}$  und  $R^2 = \text{Alkyl}$  oder Aryl ist, führt die Autoxidation (oder Photooxidation) bei 0 bis  $-20^\circ\text{C}$  in guter Ausbeute zu 1,2,4-Dioxazolidinen (3),  $R^3, R^4 = -(\text{CH}_2)_5-$ <sup>[51]</sup>.

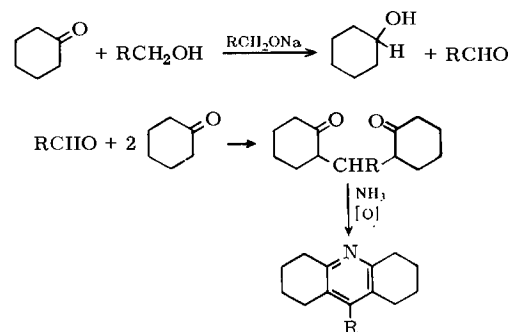
Das Imin (84),  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ , nahm Sauerstoff nur äußerst langsam auf, und unter verschärften Reaktionsbedingungen erhielt man die aus (82) zu erwartenden Zersetzungsprodukte Benzophenon und Benzanilid.

## 8.2. Reaktionen

Am eingehendsten wurden die Reaktionen des 3,3;5,5-Bis-(pentamethylen)-1,2,4-dioxazolidins (1) untersucht; die anderen Vertreter dieser Verbindungsklasse reagieren jedoch sehr ähnlich.

Die Aminogruppe läßt sich (mit Acetylchlorid) acetylieren, (mit tert.-Butylhypochlorit) chlorieren, (mit Methyljodid-Silbercarbonat) methylieren und (mit Phenylisocyanat) zum Phenylharnstoff umsetzen. Katalytische Hydrierung von (1) führt zu Cyclohexylamin oder Cyclohexanon, wäßrige Säuren oder Basen wandeln (1) in Cyclohexanon um. Verwendet man Ameisensäure oder Essigsäure, so findet man neben Cyclohexanon (als Ergebnis einer Baeyer-Villiger-Reaktion) auch etwas Caprolactam und Ammoniumformiat bzw. -acetat. Warme Eisen(II)-sulfat-Lösung gibt mit (1) in geringer Ausbeute Hexansäureamid und Dodecandisäureamid, Eisen(II)-chlorid und Kupfer(I)-chlorid hingegen  $\omega$ -Chlorhexansäureamid. Beim Erhitzen mit (katalytischen Mengen) Kupfernaphthenat entsteht 5-Hexensäureamid<sup>[4]</sup>.

Die interessantesten Reaktionen von (1) sind die basenkatalysierte Zersetzung und die Pyrolyse. Erhitzt man (1) mit methanolischen Lösungen von Natriummethanolat, Natriumphenolat, einem Alkalimetallhydroxid oder Lithiumchlorid oder -bromid, so entstehen in hoher Ausbeute Caprolactam und Cyclohexanon. Andere Alkoholate, Natriumamid in Benzol oder organische Basen (z. B. Amine) geben in wechselnder, oft schlechter Ausbeute Caprolactam und daneben u. a. 2-(1-Cyclohexenyl)cyclohexanon, Hexansäureamid, 5-Hexensäureamid und Octahydroacridine. Der Anteil an 9-Alkyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroacridinen steigt bei Verwendung höherer Alkoholate und Alkohole, auch bildet sich in diesen Fällen Cyclohexanol. Dies läßt sich vermutlich auf die größere katalytische Aktivität dieser Alkoholate bei Redoxreaktionen nach Oppenauer-Ponndorf zurückführen.

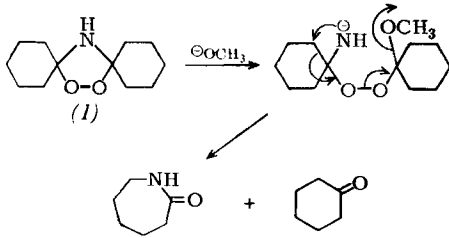


Die Caprolactam- und Cyclohexanonbildung scheint über den nucleophilen Angriff des Methanolat-Ions am Spirokohlenstoff abzulaufen. Eine Wasserstoffabstraktion von der Aminogruppe ist auszuschließen, da unter gleichen

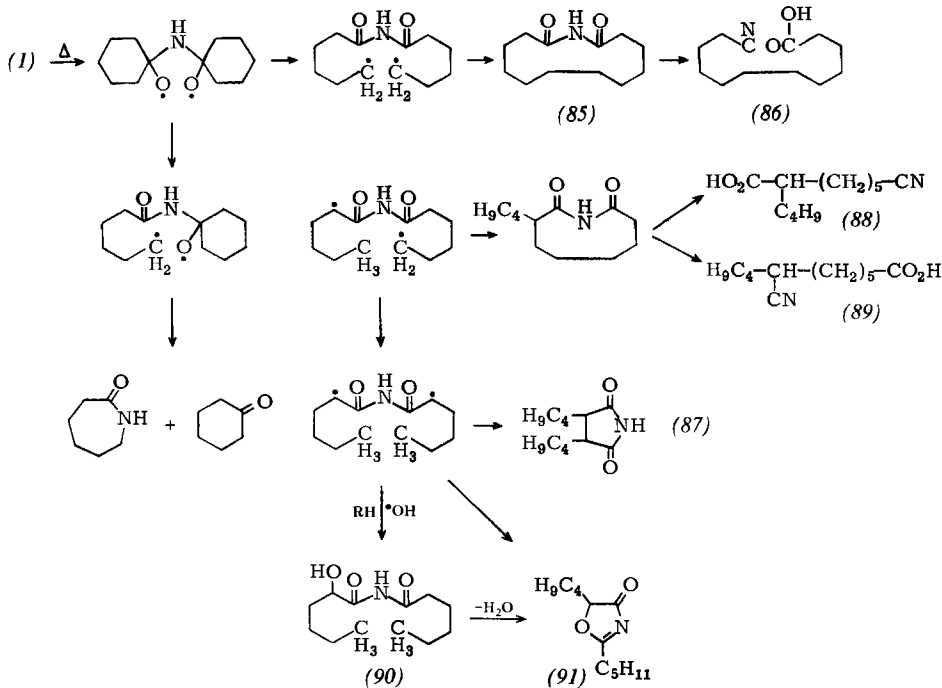


Reaktionsbedingungen aus *N*-Methyl-1,2,4-dioxazolidin Cyclohexanon und *N*-Methylcaprolactam entstehen.

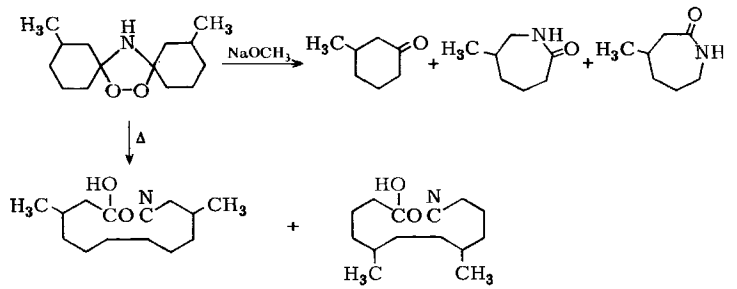
Die thermische Zersetzung von (1) in flüssiger Phase liefert ein kompliziertes Gemisch, das neben anderen Produkten aus Caprolactam und C<sub>12</sub>-Verbindungen besteht, die Pyro-



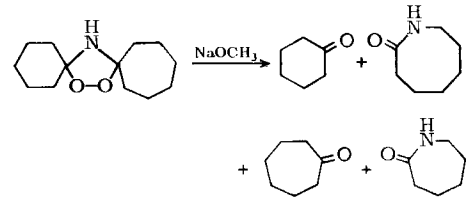
lyse unter vermindertem Druck in der Gasphase bei 350–600°C hingegen gibt etwa 60% C<sub>12</sub>-Verbindungen, daneben Caprolactam (ca. 20%) und Cyclohexanon (<30%). Welche C<sub>12</sub>-Verbindungen gebildet werden, hängt von der Temperatur und der Verweilzeit ab: Bei 350–400°C fand man als Hauptprodukt Dodecandisäureimid (85), bei höherer Temperatur 11-Cyanundecansäure (86). Als Nebenprodukte entstanden u. a. das Halbamid der Dodecandisäure sowie Dodecandisäureimid, 2,3-Dibutylsuccinimid (87), 2-Butyl-7-cyanheptansäure (88), 7-Cyanundecansäure (89), Hexensäureamid und eine Verbindung, bei der es sich vermutlich um 1-Hydroxy-*N*-hexanoylhexansäureamid (90) handelt. Letztere spaltet beim Destillieren Wasser ab und geht in 5-Butyl-2-pentyl-4-oxazol (91) über. Mehrere dieser C<sub>12</sub>-Nebenprodukte entstehen durch 1,5-Umlagerung von Radikalen.



Andere sich von cyclischen Ketonen herleitende symmetrische, cyclische Peroxyamine reagieren mit Natriummethanolat oder bei der Pyrolyse ähnlich. Wenn jedoch eine Umlagerung zu zwei isomeren Lactamen oder Cyan-säuren möglich ist, findet man beide Wege verwirklicht<sup>[5]</sup>.

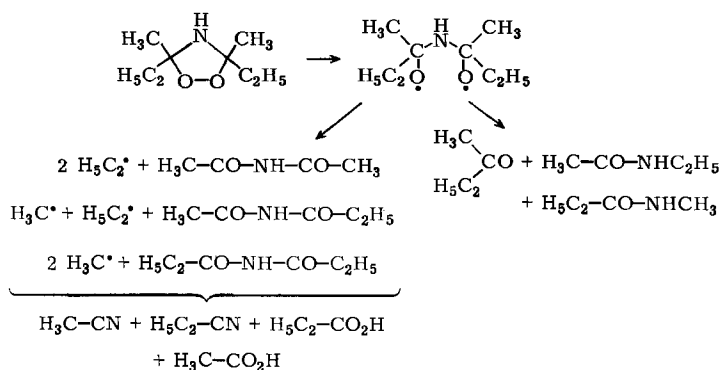


Die basenkatalysierte oder pyrolytische Zersetzung unsymmetrischer 1,2,4-Dioxazolidine resultiert in Gemischen von Ketonen, Lactamen und Cyansäuren.

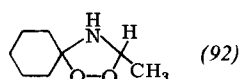
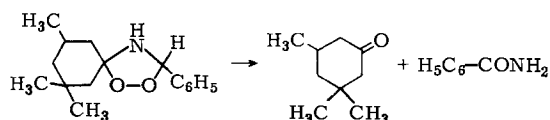
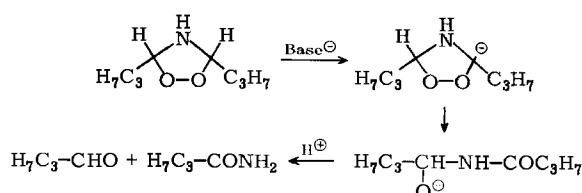


Die durch Oxygenierung der Imine zugänglichen, unsymmetrischen Dioxazolidine (83), R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup>=Aryl, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>=—(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—, liefern bei der Zersetzung noch viel kompliziertere Gemische. So entstehen bei der Reaktion mit Natriummethanolat neben (wenig) Caprolactam und Benzophenon noch unterschiedliche Mengen an Benzaniliden, Cyclohexanon, Benzonitrilen und Diarylmethanolen<sup>[51]</sup>.

Die Dioxazolidine von Aldehyden besitzen ein sekundär-tertiäres oder ein disekundäres Peroxidsystem und werden daher durch Basen, z. B. Triäthylamin, leicht nach Korn-



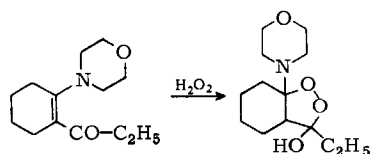
blum-De-La-Mare in eine Carbonylverbindung und ein Amid zerlegt.



3,3-Pentamethylen-5-methyl-1,2,4-dioxazolidin (92) reagiert zwar in dieser Weise mit Triäthylamin zu Cyclohexanon und Acetamid, ergibt jedoch überraschenderweise beim Einbringen in eine siedende methanolische Lithiumchlorid-Lösung in mäßiger Ausbeute Caprolactam<sup>[4]</sup>.

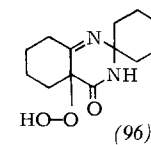
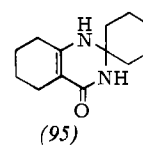
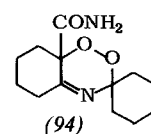
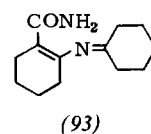
## 9. Sonstige cyclische Peroxyamine und -imine

Wie erwähnt (Abschnitt 6.1) bilden sich  $\alpha$ -Peroxyamine aus Wasserstoffperoxid und Enaminen. Besitzt jedoch das Enamin außerdem in geeigneter Stellung eine Carbonyl-



gruppe, so entsteht aus dem zunächst gebildeten  $\alpha$ -Hydroperoxyamin durch intramolekularen Ringschluß ein cyclisches Peroxid, in dem das Stickstoffatom nicht am Aufbau des Ringes beteiligt ist<sup>[52]</sup>.

Bei der Reaktion von Cyclohexanon mit Harnstoff dürfte sich nicht, wie früher<sup>[53]</sup> vermutet, (93) und aus diesem durch Autoxidation (94) bilden, sondern eine Verbindung der Struktur (95) und daraus das Hydroperoxid (96)<sup>[54]</sup>.



Eingegangen am 28. November 1972 [A 954]  
Übersetzt von Dr. Hans Ulrich Kuffner, Wien

- [1] G. O. Schenck, *Angew. Chem.* 69, 579 (1957).
- [2] E. G. E. Hawkins, *J. C. S. Perkin I* 1972, 13.
- [3] M. Schulz, A. Rieche u. D. Becker, *Chem. Ber.* 99, 3233 (1966).
- [4] E. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2663.
- [5] E. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2671.
- [6] E. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2678.
- [7] E. Höft u. A. Rieche, *Angew. Chem.* 77, 548 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 524 (1965).
- [8] E. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2686.
- [9] W. Metlesics, T. Anton, M. Chaykovsky, V. Toome u. L. H. Sternbach, *J. Org. Chem.* 33, 2874 (1968); DBP 1814540 (1969), Sandoz.
- [10] T. K. Sevastyanova u. L. B. Volodarskii, *Zh. Org. Khim.* 7, 1974 (1971).
- [11] J.-Y. Gal u. T. Yvernault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 839.
- [12] K. Schreiber u. C. Horstmann, *Chem. Ber.* 99, 3183 (1966).
- [13] A. Rieche u. W. Schön, *Chem. Ber.* 99, 3238 (1966); 100, 4052 (1967).
- [14] A. Ranjon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 2068.
- [15] S. Apelgot, B. Ekert u. A. Bouyat, *J. Chim. Phys.* 60, 505 (1963).
- [16] D. Seebach, *Chem. Ber.* 96, 2723 (1963).
- [17] G. P. Gardini, *Ateneo Parmense, Sez. I, Suppl.* 39, 27 (1968); *Chem. Abstr.* 72, 132425 (1970).
- [18] M. Lederer, *Chem. Ber.* 105, 2169 (1972).
- [19] D. W. Bristol u. D. C. Dittmer, *J. Org. Chem.* 35, 2487 (1970).
- [20] E. Schmitz u. D. Murawski, *Chem. Ber.* 98, 2525 (1965).
- [21] E. Höft, A. Rieche u. W. Schön, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 241 (1969).
- [22] G. Rio, A. Ranjon, O. Pouchot u. M.-J. Scholl, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 1667.
- [23] R. Ramasseul u. A. Rassat, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1337.
- [24] G. Rio u. M.-J. Scholl, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 826.
- [25] J. Sonnenberg u. D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 5685 (1964).
- [26] C. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon u. O. Pouchot, *C. R. Acad. Sci. Paris C* 261, 3133 (1965).
- [27] G. Rio, A. Ranjon u. O. Pouchot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 4679.
- [28] G. Rio u. M.-J. Scholl, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 4676.
- [29] E. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2682.
- [30] M. S. Kharasch u. A. Fono, *J. Org. Chem.* 24, 72 (1959).

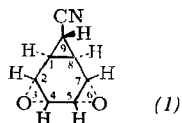
- [31] E. Höft u. H. Schultze, Z. Chem. 7, 149 (1967).  
 [32] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Bayer, Chem. Ber. 92, 1206 (1959).  
 [33] L. Horner u. K. H. Knapp, Liebigs Ann. Chem. 622, 79 (1959).  
 [34] A. A. Turowski, R. V. Kucher u. A. E. Batog, Zh. Org. Khim. 7, 1141 (1971).  
 [35] L. Horner u. H. Junkermann, Liebigs Ann. Chem. 591, 53 (1955).  
 [36] P. Kolsaker u. O. Meth-Cohn, Chem. Commun. 1965, 423; G. H. Kerr u. O. Meth-Cohn, J. Chem. Soc. C 1971, 1369.  
 [37] A. Rieche, E. Höft u. H. Schultze, Chem. Ber. 97, 195 (1964).  
 [38] E. Höft, A. Rieche u. H. Schultze, Liebigs Ann. Chem. 697, 181 (1966).  
 [39] A. Rieche, E. Höft u. H. Schultze, Liebigs Ann. Chem. 697, 188 (1966).  
 [40] A. Rieche, E. Schmitz u. P. Dietrich, Chem. Ber. 92, 2239 (1959).  
 [41] Brit. Pat. 1032645; DBP 1223384 (1966), Farbwerke Hoechst.  
 [42] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Bayer, Chem. Ber. 92, 1212 (1959).  
 [43] E. G. E. Hawkins, unveröffentlicht.  
 [44] A. D. Jenkins u. D. W. G. Style, J. Chem. Soc. 1953, 2337.  
 [45] N. Kornblum u. H. E. De La Mare, J. Amer. Chem. Soc. 73, 880 (1951).  
 [46] M. Libert, C. Caullet u. S. Longchamp, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2367.  
 [47] W. Metzger u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 527, 1 (1936).  
 [48] J. H. Atkinson, R. S. Atkinson u. A. W. Johnson, J. Chem. Soc. 1965, 5999.  
 [49] E. H. White u. M. J. C. Harding, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5686 (1964).  
 [50] W. Theilacker u. W. Schmidr, Liebigs Ann. Chem. 605, 43 (1957).  
 [51] E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc. C 1971, 160.  
 [52] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Angew. Chem. 72, 635 (1960).  
 [53] A. F. McKay, J.-M. Billy u. E. J. Tarlton, J. Org. Chem. 29, 291 (1964).  
 [54] G. Zigeuner u. G. Gübitz, Monatsh. Chem. 101, 1547 (1970).

## ZUSCHRIFTEN

### Ein planarer Cyclohexan-Ring: Röntgen-Strukturanalyse von 9-Cyan-anti-dioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol

Von Chizuko Kabuto, Morio Yagihara,  
Toyonobu Asao und Yoshio Kitahara<sup>[\*]</sup>

In letzter Zeit wurde ein allgemeiner Syntheseweg zu Derivaten von Trishomobenzol eröffnet und über manche interessante Eigenschaften solcher Verbindungen berichtet, die auf die Spannung in diesem Molekültyp zurückgehen dürften<sup>[1]</sup>. Von besonderem Interesse ist, welchen Einfluß auf die Geometrie des zentralen Cyclohexan-Rings die drei stark gespannten Dreiringe an seiner Peripherie ausüben. Zur Klärung dieser Frage sollte die Röntgen-Strukturanalyse von 9-Cyan-3,6-dioxa-tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (I)<sup>[2]</sup> beitragen – unseres Wissens die erste Strukturuntersuchung des Tris- $\sigma$ -homobenzol-Systems überhaupt.



Das Derivat (I) kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $a=6.501$ ,  $b=13.215$ ,  $c=8.795$  Å;  $\beta=115.74^\circ$ ;  $Z=4$ ;  $d_{\text{exp}}=1.45$ ,  $d_{\text{ber}}=1.46$  g/cm<sup>3</sup>. Auf einem automatischen Rigaku-Vierkreis-Diffraktometer wurden an einem Einkristall ( $0.2 \times 0.2 \times 0.25$  mm) insgesamt 1289 Reflexe (im Bereich  $2\theta=55^\circ$ ) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Struktur wurde nach einer direkten Methode gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Alle H-Atome waren in einer Differenz-Fourier-Synthese auffindbar. Die mit anisotropen (für C, O, N) und isotropen

Temperaturfaktoren (für H) fortgesetzte Verfeinerung ergab den R-Wert 0.048.

Die wichtigsten Daten der Molekülgeometrie enthält Abbildung 1. Erwartungsgemäß besitzt der Cyclohexan-Ring in (I) planare Konformation: die maximale Abweichung von der Ebene durch die Atome C<sup>1</sup> bis C<sup>6</sup> beträgt nur 0.008 Å. Der Diederwinkel zwischen dieser Ebene und dem Cyclopropan-Ring ist mit  $75.8^\circ$  dem entsprechenden Winkel in anti-1-Brom-bishomochinon ( $75-77^\circ$ )<sup>[3]</sup> oder 2,5-Dimethyl-7,7-dicyan-norcaradien ( $73^\circ$ )<sup>[4]</sup> ähnlich. Die in die entgegen gesetzte Richtung geneigten beiden Oxiran-Ringe weisen damit vergleichbare Diederwinkel auf:  $75.2^\circ$  für C<sup>3</sup>C<sup>4</sup>O<sup>1</sup> und  $74.9^\circ$  für C<sup>5</sup>C<sup>6</sup>O<sup>2</sup>.

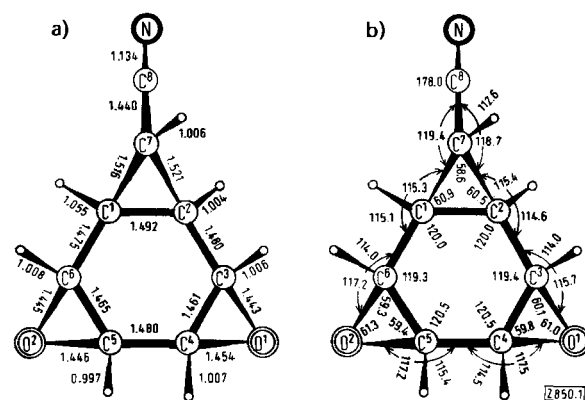


Abb. 1. Molekülstruktur des Trishomobenzol-Derivats (I). – a) Bindungslängen [Å]; Standardabweichung: 0.004 für C—C, C—O und C—N, 0.045 Å für C—H. – b) Bindungswinkel [°]; Standardabweichung: 0.3° für CCC, COC und CCN, 2.5° für CCH.

Hervorzuheben ist der Effekt des „ungesättigten Charakters“ der dreigliedrigen Ringe auf die Bindungslängen: die Abstände C<sup>1</sup>—C<sup>6</sup>, C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup> sowie C<sup>4</sup>—C<sup>5</sup> sind mit einem Mittelwert von 1.480 Å signifikant kürzer als in einer sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>-Einfachbindung (1.54 Å) und kommen so einer sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Einfachbindung (1.48 Å) nahe. Dies deutet auf eine mehr-

[\*] Prof. Dr. Y. Kitahara, Dr. C. Kabuto und Dipl.-Chem. M. Yagihara  
 Department of Chemistry, Faculty of Science  
 Tohoku University, Aramaki, Sendai 980 (Japan)  
 Prof. Dr. T. Asao  
 Department of Chemistry, College of General Education  
 Tohoku University, Kawauchi, Sendai 980 (Japan)