

ERNST SCHMITZ

Stickstoffhaltige Peroxyde, IV¹⁾

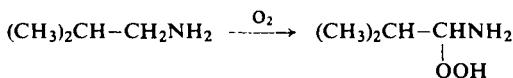
Amin-hydroperoxyde

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 3. November 1959)

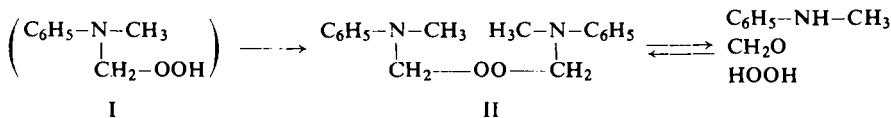
Die Synthese von Amin-hydroperoxyden mit der Gruppierung N—CH₂—OOH aus Amin, Formaldehyd und Wasserstoffperoxid gelang in zwei Fällen. Aus Tetraformal-trisazin wurde ein Tetra-hydroperoxyd erhalten, aus Benzhydrazid ein Di-hydroperoxyd.

Die Gewinnung definierter Peroxyde bei der Autoxydation von Aminen ist erst in den letzten Jahren geglückt. G. O. SCHENCK und Mitarbeiter²⁾ zeigten, daß sich Amine bei der photosensibilisierten Autoxydation ähnlich wie Äther verhalten: Der Sauerstoff greift an dem C-Atom an, das schon eine funktionelle Gruppe trägt; aus einem Amin bildet sich ein Amin-hydroperoxyd.



Experimentelle Einzelheiten über die Isolierung dieser anscheinend sehr unbeständigen Amin-hydroperoxyde sind noch nicht veröffentlicht worden.

Auch L. HORNER und K. H. KNAPP³⁾ wiesen nach, daß bei der Autoxydation von Aminen zunächst Hydroperoxyde auftreten. Präparativ isoliert wurde bei der Autoxydation des Dimethylanilins aber nur das symmetrische Peroxyd II, das durch Umwandlung des Dimethylanilin-hydroperoxyds (I) entstanden sein mußte.



Bei der Bearbeitung von Autoxydationsproblemen hat man sich meistens nicht damit begnügt, die peroxydischen Reaktionsprodukte nachzuweisen, sondern man hat auch versucht, diese Peroxyde, ausgehend von Wasserstoffperoxyd, zu synthetisieren⁴⁾. Während bei der Autoxydation von Aminen das Auftreten der Amin-hydroperoxyde gesichert ist^{2,3)}, ist es bisher nicht gelungen, Amin-hydroperoxyde zu synthetisieren. Versuche von HORNER und KNAPP³⁾, sekundäre Amine mit Formalde-

¹⁾ III. Mitteil.: A. RIECHE, E. SCHMITZ und P. DIETRICH, Chem. Ber. 92, 2239 [1959].

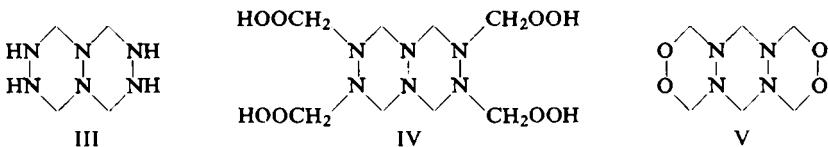
2) Angew. Chem. 69, 579 [1957]. 3) Liebigs Ann. Chem. 622, 79 [1959].

4) A. RIECHE und R. MEISTER, Angew. Chem. 49, 101 [1936]; R. CRIEGEE und H. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. 560, 135 [1948]; A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1094 [1957]; A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. 91, 1942 [1958].

hyd und Wasserstoffperoxyd nach Art der Mannich-Reaktion zu kondensieren, führten nur zu symmetrischen Peroxyden (z. B. II).

Nun wird aber bei der Synthese von II zunächst das Amin-hydroperoxyd I durchlaufen, da die Alkylierung des Wasserstoffperoxyds sicher stufenweise erfolgt. Es erschien daher nicht aussichtslos, nach Aminen zu suchen, deren Umsetzung mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd auf der Stufe des Amin-hydroperoxyds angehalten werden kann.

Ein geeignetes Amin wurde im Tetraformal-trisazin (III) gefunden, einer aus Formaldehyd und Hydrazin leicht zugänglichen Verbindung⁵⁾. Die ersten Versuche, bei denen eine wässrige Lösung von III langsam und unter Kühlung zu einer Mischung von Formalin und Perhydrol gegeben wurde, führten jedoch trotz der milden Reaktionsbedingungen (Acetatpuffer) zur Spaltung des Bis-tetrazinskeletts von III. Isoliert wurde das Peroxyd V, das auch aus Hydrazin, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd erhalten werden kann⁶⁾.



Um durch schnelles Arbeiten die Spaltung von III zu vermeiden, wurde das feste III auf einmal zu der Formalin-Perhydrol-Mischung gegeben. Unmittelbar nach erfolgter Auflösung von III schied sich eine peroxydische Substanz ab, die mit V nicht identisch war. Das neue Peroxyd mußte noch das Ringsystem des Ausgangsmaterials (III) enthalten, denn dessen Sprengung hätte zur Abscheidung von V geführt. Die Konstitution eines Amin-hydroperoxydes (IV) wurde durch folgende Befunde sichergestellt: Jodometrisch ließen sich 3.94 Peroxydgruppen nachweisen; die Bleitetraacetat-Reaktion⁷⁾ ergab 2.3 Mole Sauerstoff. Da eine Hydroperoxydgruppe nur etwa 2/3 Mole Sauerstoff entwickelt, ist dieser Befund mit der Anwesenheit von vier Peroxydgruppen vereinbar. Nach Hydrolyse waren von den acht Molen Formaldehyd sieben mit Tetrahydro-phthalazin⁸⁾ fällbar. Die Hydroperoxydnatur von IV folgte aus der Löslichkeit in verdünnten Alkalien. Aus diesen Lösungen ließ sich IV mit Hydrogencarbonatlösung wieder abscheiden. Das IR-Spektrum zeigte keine NH-Bande.

Trotz der vier Peroxydgruppen ist IV bei Raumtemperatur stabil. Bei erhöhter Temperatur ist es dagegen äußerst explosiv. Beim Versuch einer Schmelzpunktsbestimmung färbte sich IV bei 100° gelb und explodierte im nächsten Augenblick derart heftig, daß der Schmelzpunktsapparat zertrümmert wurde.

Weniger explosiv war ein Amin-hydroperoxyd, das unter ähnlichen Bedingungen aus Benzhydrazid gewonnen wurde. In neutralem Medium reagierten Benzhydrazid,

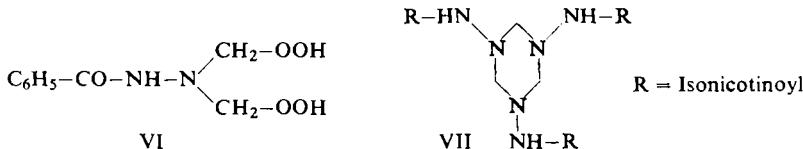
⁵⁾ K. A. HOFMANN und D. STORM, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1725 [1912].

⁶⁾ C. v. GIRSEWALD und H. SIEGENS, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 492 [1921]. Die von den Autoren angenommene Struktur ihres „Trimethylen-peroxyd-azins“ ist im Sinne der Formel V zu berichtigen (E. SCHMITZ, Angew. Chem. **71**, 384 [1959]).

⁷⁾ R. CRIEGEE, H. PILZ und H. FLYGARE, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1799 [1939].

⁸⁾ E. SCHMITZ und R. OHME, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. **1**, 366 [1959].

Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd im Mol.-Verhältnis 1:2:2. Für das in 37-proz. Ausbeute erhaltene kristalline Peroxyd kam nur Konstitution VI in Frage.



Es ist nämlich bekannt, daß bei der Reaktion von Säurehydraziden mit Formaldehyd unter neutralen Bedingungen die beiden Wasserstoffatome am äußeren (basischen) Stickstoff substituiert werden. Beispielsweise bildet sich aus Isonicotinsäure-hydrazid und Formaldehyd das Hexahydrotriazinderivat VII⁹⁾. Eine Reaktion des (aciden) Wasserstoffs an dem dem Carbonyl benachbarten N-Atom dürfte erst unter den Bedingungen erfolgen, unter denen Säureamide mit Formaldehyd und Alkylhydroperoxyden kondensieren, was nur in stark saurer Lösung möglich ist¹⁰⁾.

Im Gegensatz zu IV ist das Peroxyd VI sehr empfindlich gegen Alkalien. Beim Übergießen mit verd. Natronlauge wird stürmisch Gas entwickelt. Dabei wird fast der gesamte Stickstoff freigesetzt (0.88 Mol N₂ neben 0.12 Mol O₂ und 0.18 Mol H₂). Dabei entstehen 1.7 Mol Säuren, von denen Benzoesäure isoliert wurde.

Beim Erhitzen verpufft VI unter Feuererscheinung; neben erheblichen Gasmengen entsteht auch Blausäure. Die gasförmigen Produkte einer in CO₂-Atmosphäre durchgeführten thermischen Zersetzung wurden analysiert. Die Zusammensetzung des Gasgemisches (0.9 Mol N₂, 0.2 Mol O₂, 0.2 Mol H₂ und 0.07 Mol CO) entsprach etwa der Zusammensetzung des Gases, das bei der alkalischen Zersetzung erhalten worden war.

Die bevorzugte Bildung der Amin-hydroperoxyde IV und VI ist sicher eine Folge ihrer Schwerlöslichkeit. Beide Peroxyde sind in Wasser sehr schwer löslich und scheiden daher aus dem Reaktionsmedium aus, ehe eine Weiterreaktion eintreten kann. Bemerkenswert ist aber, daß in beiden Fällen die Hydroperoxydgruppen paarweise auftreten. Vielleicht bedingt gerade dieses paarweise Auftreten der Hydroperoxydgruppen deren Beständigkeit. Hydroperoxyde neigen zur Assoziation unter Wasserstoffbrückenbildung¹¹⁾. Durch intramolekulare Bildung von Wasserstoffbrücken könnten die Amin-hydroperoxyde IV und VI soweit stabilisiert werden, daß ihre Weiterreaktion unterbleibt.

Den Herren Dr. RENNHAK und Dr. DÖRING danke ich für die im analytischen Laboratorium der Leuna-Werke ausgeführten Gasanalysen, Frau RITA TEICHMANN für experimentelle Mitarbeit.

9) H. H. FOX, J. org. Chemistry **23**, 468 [1958].

10) A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. **92**, 1206 [1959].

11) z. B. A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Vortrag auf der Chemiedozententagung in Halle, 24. 6. 1959.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tetrakis-[hydroperoxy-methyl]-tetraformal-trisazin (IV): Zu einer Lösung von 1.25 g Kaliumacetat und 0.75 g Eisessig in 20 ccm *Perhydrol* gab man 3 ccm 30-proz. *Formalin* und unmittelbar darauf 0.5 g *Tetraformal-trisazin-dihydrat* (III). Unter kräftigem Umschütteln ging III innerhalb von 1 Min. in Lösung; wenige Sekunden darauf begann die Abscheidung von Kristallen. Nach 5 Min. wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde in 10 ccm eiskalter 2n NaOH gelöst und von etwas Ungelöstem abfiltriert. Das Filtrat versetzte man sofort mit 50 ccm kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, wobei das reine *Peroxyd IV* ausfiel. Nach 10 Min. saugte man ab und wusch mit Wasser, dann mit Methanol, schließlich mit Äther. Ausb. 385 mg (42% d. Th.). Beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung erfolgte bei 100° Explosion.

$C_8H_{20}N_6O_8$ (328.3) Ber. akt. O 19.49 Gef. akt. O 19.20

Formaldehydbestimmung: 36 mg IV wurden in 10 ccm 2n NaOH gelöst. Man gab nacheinander 20 ccm 2n Essigsäure und eine Lösung von 165 mg *Tetrahydro-phthalazin-hydrochlorid*¹²⁾ in 50 ccm Wasser zu. Die Abscheidung des krist. 1,2;4,5-Di-[*o*-xylylen]-hexahydrotetrazins begann nach wenigen Sekunden. Am folgenden Tag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausb. 111.4 mg (87% d. Th.).

Zur Umsetzung mit *Bleitetraacetat* wurde das in allen organischen Lösungsmitteln unlösliche IV mit einer Lösung von Bleitetraacetat in Eisessig übergossen. 60 mg IV entwickelten 9,5 ccm Gas.

N,N-Bis-hydroperoxymethyl-N'-benzoyl-hydrazin (VI): 13.6 g *Benzhydrazid* (0.1 Mol) wurden in 150 ccm 30-proz. *Perhydrol* unter Erwärmung auf 35° gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert. Die Lösung gab auf Zusatz von 18 ccm 30-proz. *Formalin* sofort eine starke Trübung. Man kühlte mit Leitungswasser, wobei sich das abgeschiedene zähe Öl zusammenballte. 3–4 Min. nach der Zugabe des Formalins goß man vom Öl ab. Die klare wäßrige Lösung begann, Kristalle abzuscheiden. Man ließ unter Eiskühlung kristallisieren, saugte nach 20 Min. ab und wusch mit Wasser. Man erhielt 8.5 g (37% d. Th.) *Peroxyd VI* vom Schmp. 107–111°. Umkristallisiert wurde portionsweise aus wenig Methanol, wobei sehr schnell gearbeitet werden mußte. Schmp. 110–111° (Zers.).

$C_9H_{12}N_2O_5$ (228.2) Ber. C 47.37 H 5.30 N 12.28 akt. O 14.02

Gef. C 47.24 H 5.33 N 12.33 akt. O 13.68

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 212

Die Bestimmung des akt. Sauerstoffs erfolgte bei den Peroxyden IV und VI durch Übergießen der Substanz mit einer Lösung von Kaliumjodid in 2n H_2SO_4 und sofortige Titration. Peroxyd VI entwickelte mit *Bleitetraacetat* 1.1 Mol Gas. Die thermische Zersetzung erfolgte, indem Proben von 1 mMol VI vorsichtig mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners erwärmt wurden¹³⁾. Die Gewinnung der gasförmigen Produkte der alkalischen Zersetzung wurde in der Weise durchgeführt, daß die Substanzprobe in den einen Schenkel eines Zweischenkelrohres gebracht wurde, während der zweite Schenkel überschüssige $n/5$ NaOH enthielt. Unter Eiskühlung evakuierte man auf ca. 1 Torr, verschloß die Verbindung zur Pumpe und ließ das Peroxyd mit der Natronlauge reagieren. Dann beseitigte man den Unterdruck im Reaktionsgefäß durch Zufließenlassen von verd. Natronlauge.

¹²⁾ Hergestellt nach S. GABRIEL und G. PINKUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2210 [1893].

¹³⁾ Vgl. A. RIECHE und E. SCHMIDT, Chem. Ber. **91**, 2693 [1958].