

## ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ und ELFRIEDE BEYER

Stickstoffhaltige Peroxyde, I<sup>1)</sup>

## Aminoalkylierung von Alkylhydroperoxyden

Aus dem Institut für Organische Chemie

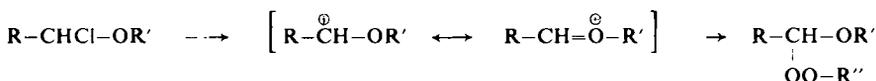
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 26. Januar 1959)

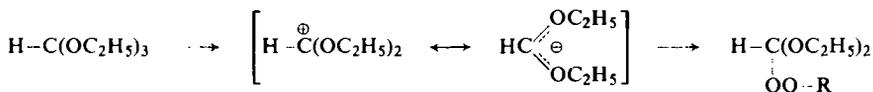
Durch Umsetzung von Alkylhydroperoxyden oder Wasserstoffperoxyd mit Formaldehyd und sekundären Aminen werden nach Art der Mannich-Reaktion Aminoalkylperoxyde erhalten. In mineral-saurer Lösung gelingt auch die Umsetzung von Benzamid oder Harnstoff mit Formaldehyd und Alkylhydroperoxyden.

Die Alkylierung von Wasserstoffperoxyd oder Alkylhydroperoxyden erfordert wegen der Labilität der peroxydischen Bindung Alkylierungsmittel, die schon unter relativ milden Bedingungen wirken. Die glatt erfolgende Bildung von Peroxyden aus tertiären Alkoholen und Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung<sup>2)</sup> deutet darauf hin, daß in erster Linie solche Systeme, die nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus unter intermediärer Bildung eines Alkylkations reagieren, geeignete Ausgangsmaterialien für Peroxydsynthesen sind.

Wir haben vor einiger Zeit begonnen, Verbindungen für Peroxydsynthesen einzusetzen, deren Dissoziation zu einem *mesomeriestabilisierten* Kation führt. Zum Beispiel tauschen Äther  $\alpha$ -ständige Gruppen glatt gegen den Alkylperoxyrest aus<sup>3)</sup>. Das als Zwischenstufe durchlaufene Kation ist durch Mesomerie zwischen Carbenium- und Oxoniumform besonders energiearm.



Orthoester reagieren bei Austauschreaktionen über ein Kation, das durch drei Grenzstrukturen dargestellt wird und dessen Bildungstendenz daher besonders groß ist<sup>4)</sup>. Der Austausch von Alkoxy gegen die Peroxydgruppe ist in dieser Verbindungsklasse allgemein durchführbar<sup>5)</sup>.



<sup>1)</sup> Zugleich XXI. Mittel. über Alkylperoxyde (XX. Mittel.: A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 91, 2693 [1958]).

<sup>2)</sup> N. A. MILAS und D. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. 68, 205 [1946].

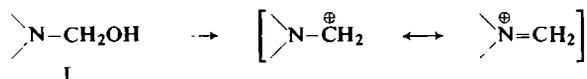
<sup>3)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1225 [1957].

<sup>4)</sup> H. MEERWEIN, Angew. Chem. 67, 377 [1955].

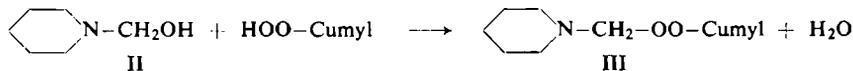
<sup>5)</sup> A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. 91, 1942 [1958].

Ein besonderer Stabilisierungseffekt ist für ein Alkylation dann zu erwarten, wenn ein N-Atom in  $\alpha$ -Stellung steht, das die positive Ladung als Ammoniumion übernehmen kann.

Der in Klammern geschriebene Ausdruck ist aber nichts anderes als das Carbenium-Immonium-Kation, das als aminoalkylierendes Agens der Mannich-Reaktion bekannt ist<sup>6)</sup>. Es war also zu prüfen, ob Methylolamine der allgemeinen Formel I oder Mischungen von sekundären Aminen mit Formaldehyd zur Alkylierung von Alkylhydroperoxyden geeignet sind.



Vermischt man äquimolare Mengen von *N*-Hydroxymethyl-piperidin (II) und Cumolhydroperoxyd, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine Trübung durch abgeschiedenes Wasser. Die Kondensation ist nach einigen Stunden vollständig, denn nach Verdünnen mit Petroläther läßt sich mit Natronlauge kein Cumolhydroperoxyd mehr extrahieren. Das nach der Gleichung



gebildete Cumylperoxymethyl-piperidin (III) kann durch Hochvakuumdestillation in 75-proz. Ausbeute rein erhalten werden.

Es ist nicht erforderlich, die ohnehin nicht formelrein erhältliche Methylolverbindung<sup>7)</sup> II zu isolieren. Auch aus wäßriger Formaldehydlösung, Piperidin und Cumolhydroperoxyd ist das Peroxyd III in guter Ausbeute zu gewinnen.

Das Verfahren erwies sich als allgemein anwendbar. Dimethylamin, Piperidin oder Dicyclohexylamin einerseits und tert.-Butyl-, Trityl- oder Cumolhydroperoxyd andererseits haben wir mit Formaldehyd zu den in der Tabelle aufgeführten Peroxyden verknüpft \*).

Alkylperoxymethyl-dialkylamine  
R<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-OO-R'

R <sub>2</sub> NH	R'	Ausb. in % d. Th.	Schmp.	Sdp./Torr
Piperidin	Cumyl-	76	—	90–93°/0.005
Piperidin	tert.-Butyl-	71	—	43–44°/1
Dicyclohexylamin	Cumyl-	83	49–50°	—
Dicyclohexylamin	tert.-Butyl-	60	1–3°	—
Dicyclohexylamin	Trityl-	84	140–142°	—
Dimethylamin	Cumyl-	73	—	55–56°/0.01
Dimethylamin	Äthyl-	38	—	41°/45

Wie das letzte Beispiel der Tabelle zeigt, gelang die Aminoalkylierung auch beim Äthylhydroperoxyd. Die Handhabung des in reinem Zustand nicht ungefährlichen

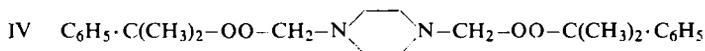
\*) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

6) H. HELLMANN und G. OPITZ, Angew. Chem. **68**, 265 [1956].

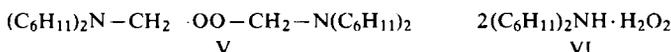
7) H. HELLMANN und G. OPITZ, Chem. Ber. **89**, 91 [1956].

Äthylhydroperoxyds bot keine besonderen Schwierigkeiten, da in verdünnter wäßriger Lösung gearbeitet werden konnte.

Bei Einsatz eines bifunktionellen Amins wurden zwei Peroxydreste eingebaut. So erhielten wir aus 1.4-Piperazin Bis-cumylperoxymethyl-piperazin (IV).

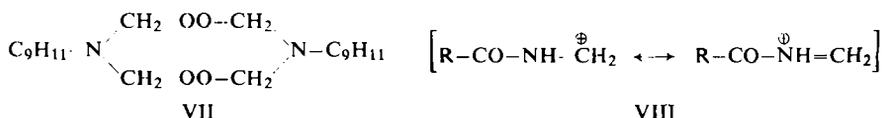


Andererseits kondensiert ein Peroxyd mit zwei aktiven Wasserstoffatomen — im einfachsten Falle Wasserstoffperoxyd — mit je zwei Moll. Formaldehyd und sekundärem Amin. Aus Dicyclohexylamin, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd bildet sich ein sehr gut kristallisierendes Peroxyd in 84-proz. Ausbeute (V).



Da Dicyclohexylamin mit Wasserstoffperoxyd ein kristallines Addukt VI im Mol.-Verhältnis 2:1 bildet<sup>8)</sup>, war zu prüfen, ob V mit diesem Addukt identisch war, oder ob tatsächlich zwischen Amin und Wasserstoffperoxyd eine Verknüpfung durch Methylengruppen vorlag. Die Werte für die Elementaranalysen von V und VI unterscheiden sich kaum. Dagegen ist bei der Molekulargewichtsbestimmung für VI bei vollständiger Dissoziation in die Komponenten ein Wert von 132 zu erwarten, für V 420. Gefunden wurde 399. Auch der Mischschmp. gab deutliche Depression. Schließlich sichern das Fehlen von OH- und NH-Absorption im IR-Spektrum und das Auftreten von Formaldehyd beim Erhitzen in Dioxan die Konstitution V.

Die glatte Bildung des Peroxyds V ist bemerkenswert, da Versuche zur Umsetzung von *aromatischen* Aminen mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd bisher wenig erfolgreich waren. L. HORNER und H. JUNKERMANN<sup>9)</sup> konnten bei sehr sorgfältig durchgeführten Versuchen mit primären und sekundären aromatischen Aminen lediglich beim Mesidin ein amorphes Peroxyd erhalten, dessen Zusammensetzung einigermaßen der Formel VII entsprach\*).



Die Analogie der hier beschriebenen Reaktion zur Mannich-Reaktion erlaubte es, auch für die Umsetzung von *Säureamiden* mit Formaldehyd und Alkylhydroperoxyden geeignete Bedingungen zu finden. Bei der *Amidoalkylierung*<sup>10)</sup> ist nämlich der zum Carbeniumkation benachbarte Stickstoff kaum basisch, so daß nur in stark mineral-saurer Lösung mit dem Wirksamwerden dieses Kations (VIII) und seiner Mesomeriestabilisierung zu rechnen ist. Tatsächlich war es möglich, in 5-proz. Schwefelsäure *N*-Hydroxymethyl-benzamid (IX) mit Cumol- bzw. tert.-Butylhydroperoxyd in

\* Eine Literaturübersicht über  $\alpha$ -Aminoperoxyde werden wir in der III. Mitteil. dieser Reihe geben.

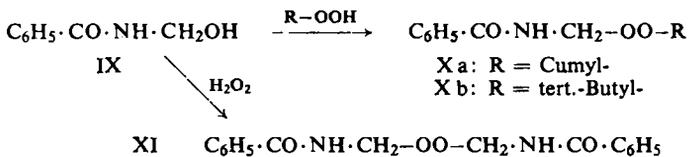
<sup>8)</sup> TH. WAGNER-JAUREGG, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1358 [1952].

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. **591**, 53 [1955].

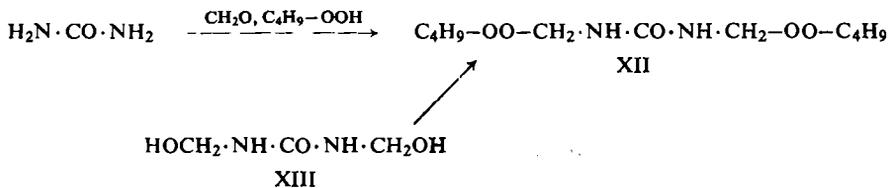
<sup>10)</sup> H. HELLMANN, Angew. Chem. **69**, 463 [1957].

die Peroxyde Xa bzw. Xb zu überführen. Mit Perhydrol und Schwefelsäure bildet sich — allerdings nur in 20-proz. Ausbeute — das Peroxyd XI.

Besonders glatt läßt sich Harnstoff umsetzen. Eine Lösung von Harnstoff in 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet nach Versetzen mit tert.-Butylhydroperoxyd und Formalin innerhalb weniger Minuten ein kristallines Peroxyd ab. Seine Konstitution XII als symmetri-



sches Disubstitutionsprodukt des Harnstoffs folgt aus der ebenfalls glatt verlaufenden Synthese des gleichen Peroxyds aus *N,N'*-Dimethylolharnstoff (XIII), dessen Konstitution durch spektroskopische Untersuchungen von H. J. BECHER<sup>11)</sup> feststeht.



Die Gewinnung stickstoffhaltiger Peroxyde aus NH-Verbindungen, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd ist bereits vor längerer Zeit von C. v. GIRSEWALD und H. SIEGENS<sup>12)</sup> untersucht worden. Die Autoren beobachteten, daß Äthylamin in neutraler, Hydrazin in schwach saurer und Harnstoff in stark saurer Lösung mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd reagieren. Die für die Reaktionsprodukte angenommenen Strukturen treffen jedoch in keinem Falle zu. Darüber wird der eine von uns (Sch.) später berichten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes erfolgte jodometrisch nach folgenden Verfahren:

- A. Eine Lösung des Peroxyds in Alkohol wurde mit dem gleichen Vol. einer Lösung von Kaliumjodid in 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 Min. bei Raumtemperatur behandelt.
- B. wie A., aber 10 Min. unter Rückfluß erhitzt.
- C. mit Isopropylalkohol/Eisessig in der Siedehitze<sup>13)</sup>.
- D. mit Isopropylalkohol und konz. Salzsäure in der Siedehitze<sup>14)</sup>.

*N*-Cumylperoxymethyl-piperidin (III): 2.3 g *N*-Hydroxymethyl-piperidin (II)<sup>7)</sup> wurden bei 0° mit 3.05 g Cumolhydroperoxyd vermischt. Die Mischung trübte sich nach kurzer Zeit. Man ließ über Nacht im Eisschrank stehen, verdünnte mit Petroläther und schüttelte mit

<sup>11)</sup> Chem. Ber. 89, 1951 [1956].      <sup>12)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 492 [1921].

<sup>13)</sup> V. R. KOKATNUR und M. JELLING, J. Amer. chem. Soc. 63, 1432 [1941].

<sup>14)</sup> A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1082 [1957].

30-proz. Natronlauge durch. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterblieben 3.85 g öliges Peroxyd (75 % d. Th.), das konstant bei 90–93°/0.005 Torr destillierte.

$C_{15}H_{23}NO_2$  (249.3) Ber. C 72.26 H 9.30 N 5.62 akt. O 6.42  
Gef. C 72.45 H 9.57 N 6.22 akt. O 5.84 \*)  
Mol.-Gew. 240 (kryoskop. in Benzol)

\*) Verf. D

*N-tert.-Butylperoxymethyl-piperidin*: 2.0 g *Piperidin*, 2.4 ccm 30-proz. Formalin und 2.1 g *tert.-Butylhydroperoxyd* wurden bei 0° vermischt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Man ätherte aus, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte i. Vak. Sdp.<sub>1</sub> 43–44°, Ausb. 71 % d. Th.

$C_{10}H_{21}NO_2$  (187.3) Ber. C 64.12 H 11.30 akt. O 8.54 Gef. C 64.50 H 10.70 akt. O 8.03

\*) Verf. C

*Cumylperoxymethyl-dicyclohexylamin*: Eine Mischung von 3.62 g *Dicyclohexylamin*, 2 ccm Formalin und 3.04 g *Cumolhydroperoxyd* erstarrte bei 5stdg. Aufbewahren bei 0° zu einem Kristallbrei. Man strich auf Ton und löste dann das Rohprodukt (5.7 g) in wenig Äther, gab Petroläther zu und ließ in einer Trockeneis/Methanol-Mischung kristallisieren. Schmp. 49–50°.

$C_{22}H_{35}NO_2$  (345.5) Ber. C 76.47 H 10.21 N 4.05 akt. O 4.64  
Gef. C 76.55 H 10.01 N 4.22 akt. O 4.32 \*)

\*) Verf. D

*tert.-Butylperoxymethyl-dicyclohexylamin*: Durch 5stdg. Schütteln von 3.62 g *Dicyclohexylamin*, 2 ccm Formalin und 2 ccm *tert.-Butylhydroperoxyd*, Ausschütteln mit Petroläther, Entfernen unumgesetzten *tert.-Butylhydroperoxyds* durch mehrmalige Extraktion mit konz. Natronlauge und Abdestillieren des Petroläthers i. Vak. wurden 4 g eines ca. 85-proz. Peroxydes erhalten. Das Produkt erstarrte in Kältemischung und wurde durch Ausfrieren gereinigt. Schmp. 1–3°.

$C_{17}H_{33}NO_2$  (283.4) Ber. N 4.94 akt. O 5.64 Gef. N 4.67 akt. O 5.24 \*) Mol.-Gew. 277

\*) Verf. C

*Tritylperoxymethyl-dicyclohexylamin*: 0.9 g *Dicyclohexylamin* und 1.4 g *Tritylhydroperoxyd*<sup>15)</sup> wurden in 10 ccm Dioxan gelöst. Man gab unter Eiskühlung 1 ccm Formalin zu. Nach 5 Min. hatte sich ein dicker Kristallbrei gebildet. Nach 1 Stde. wurde abgesaugt. Man erhielt 1.97 g Rohprodukt (84 % d. Th.) vom Schmp. 131°. Zur Reinigung wurde in wenig Toluol gelöst und auf –30° abgekühlt. Schmp. 141–142°.

$C_{32}H_{39}NO_2$  (469.6) Ber. C 81.84 H 8.37 N 2.99 akt. O 3.41

Gef. C 81.82 H 8.80 N 3.06 akt. O 3.32 \*) Mol.-Gew. 454 (Benzol)

\*) Verf. C

*Cumylperoxymethyl-dimethylamin*: Man vereinigte 12 g 25-proz. *Dimethylamin*-Lösung, 10 g *Cumolhydroperoxyd* und 6.5 ccm Formalin unter Eiskühlung und rührte 6 Stdn. bei 0°. Am nächsten Tag wurde mit einer Äther/Petroläther-Mischung aufgenommen und zur Abtrennung von Ausgangsmaterial zweimal mit 30-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Man trocknete mit etwas Kaliumcarbonat und entfernte die Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Es blieben 10 g öliges *Cumylperoxymethyl-dimethylamin* zurück (73 % d. Th.). Durch Destillation wurden 8.9 g Peroxyd vom Sdp.<sub>0.01</sub> 55–56° erhalten.

$C_{12}H_{19}NO_2$  (209.3) Ber. C 68.87 H 9.15 N 6.69 akt. O 7.65  
Gef. C 70.20 H 8.99 N 7.14 akt. O 7.23 \*)

\*) Verf. D

<sup>15)</sup> H. WIELAND und J. MAIER, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1205 [1931].

*Äthylperoxymethyl-dimethylamin*: 110 ccm einer 0.9 molaren wäßr. Lösung von *Äthylhydroperoxyd*, 0.1 Mol *Dimethylamin* in Form einer 25-proz. wäßr. Lösung und 10 ccm Formalin wurden in der angegebenen Reihenfolge vereinigt. Die Lösung blieb klar. Nach 2 Stdn. extrahierte man mit Petroläther und schüttelte diesen mit 30-proz. Natronlauge aus. Der Petroläther enthielt 38 mMol *Äthylperoxymethyl-dimethylamin* (Gehalt jodometrisch ermittelt), entspr. 38 % d. Th. Nach Entfernen des Petroläthers destillierte der Rückstand konstant bei 41°/45 Torr.  $n_D^{20}$  1.4030.

$C_5H_{13}NO_2$  (119.2) Ber. N 11.76 akt. O 13.43 Gef. N 11.45 akt. O 12.91 \*)

\*) Verf. C

*N,N'-Bis-cumylperoxymethyl-piperazin (IV)*: Zu einer Mischung von 18.5 g *Cumolhydroperoxyd* und 12.5 ccm Formalin wurden unter Eiskühlung innerhalb von 1 Min. 5.0 g *Piperazin* gegeben. Man ließ 4 Stdn. im Eisschrank stehen und preßte den entstandenen Kristallbrei auf Ton ab. Ausb. 12.5 g (52 % d. Th.), Schmp. 92–93° (aus Äther/Petroläther).

$C_{24}H_{34}N_2O_4$  (414.5) Ber. C 69.54 H 8.26 N 6.76 akt. O 7.72  
Gef. C 69.93, 69.20 H 8.28, 8.56 N 6.89 akt. O 7.29 \*)

\*) Verf. D

*Bis-[dicyclohexylaminomethyl]-peroxyd (V)*: 9.05 g *Dicyclohexylamin* (0.05 Mol) wurden mit 6 ccm 30-proz. Formalin geschüttelt. Nach 2 Min. gab man unter Kühlung mit Leitungswasser 3 ccm 30-proz. *Perhydrol* zu und schüttelte insgesamt 10 Min. lang. Die Mischung wurde erst viskos, dann wieder dünnflüssig und erstarrte schließlich zu einem harten Kristallkuchen. Man saugte ab und wusch mit Wasser. 8.8 g Rohprodukt vom Schmp. 73–78°. Man verrieb mit wenig kaltem Methanol, saugte scharf ab und kristallisierte aus wenig Petroläther um. Schmp. 81.5–83°.

$C_{26}H_{48}N_2O_2$  (420.7) Ber. C 74.23 H 11.50 N 6.66 akt. O 3.80  
Gef. C 74.38 H 11.25 N 6.40 akt. O 3.73 \*)  
Mol.-Gew. 399 (kryoskop. in Benzol)

\*) Verf. A

*N-Cumylperoxymethyl-benzamid (Xa)*: 3 g *N-Methylol-benzamid (IX)*<sup>10)</sup> wurden in 15 ccm 2*n* Essigsäure heiß gelöst und sofort wieder abgekühlt. Bevor sich IX wieder abschied, gab man 3 ccm *Cumolhydroperoxyd* und 15 ccm 4*n*  $H_2SO_4$  zu und schüttelte 6 Stdn. auf der Maschine. Man schüttelte die Mischung dann mit Petroläther durch und ließ (ohne den Petroläther abzutrennen) über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung löste man in kaltem Methanol, gab Wasser bis zur Trübung zu und ließ in Kältemischung auskristallisieren. Man erhielt 2.0 g *Peroxyd Xa* (35 % d. Th.) vom Zers.-P. 99–102°. Nach wiederholtem Umkristallisieren lag der Zers.-P. bei 104–105°.

$C_{17}H_{19}NO_3$  (285.3) Ber. C 71.56 H 6.72 N 4.92 akt. O 5.62  
Gef. C 71.87 H 6.98 N 5.07 akt. O 4.15 \*) Mol.-Gew. 321 (Benzol)

\*) Verf. C

*N-tert.-Butylperoxymethyl-benzamid (Xb)*: 2 g *N-Methylol-benzamid* wurden wie oben in 2*n* Essigsäure gelöst und in der Kälte mit 1.3 ccm *tert.-Butylhydroperoxyd* und 10 ccm 2*n*  $H_2SO_4$  versetzt. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung von Kristallen. Der Ansatz blieb 5 Stdn. ohne Kühlung stehen und wurde dann abgesaugt. Nach Trocknen auf Ton entzog man dem Rohprodukt durch mehrmaliges schnelles Auskochen mit wenig Benzin das gebildete *Xb*, das beim Abkühlen der Benzinextrakte auskristallisierte. 1.1 g (37 % d. Th.) vom Schmp. 104–108°. Die reine Verbindung schmilzt bei 109–111°.

$C_{12}H_{17}NO_3$  (223.3) Ber. C 64.54 H 7.67 N 6.27 akt. O 7.16  
Gef. C 64.44 H 7.40 N 6.23 akt. O 7.06 \*) Mol.-Gew. 257

\*) Verf. B

*Bis-benzaminomethyl-peroxyd (XI)*: 2 g IX in 10 ccm 2*n* Essigsäure wurden mit 5 ccm *Perhydrol* und 10 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle wurden nach 6 Stdn. abgesaugt und zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (20 % d. Th.) vom Schmp. 157–160°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (300.3) Ber. C 63.99 H 5.38 N 9.33 akt. O 5.34  
Gef. C 64.31 H 5.19 N 9.48 akt. O 5.06 \*)

\*) Verf. B

*N.N'-Bis-[tert.-butylperoxymethyl]-harnstoff (XII)*: 6 g Harnstoff (0.1 Mol) in 400 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden mit 18 g *tert.-Butylhydroperoxyd* (0.2 Mol) und 20 ccm 30-proz. Formalin (0.2 Mol) 20 Min. geschüttelt, wobei Kristallisation des gebildeten Peroxydes einsetzte. Nach 3 stdg. Aufbewahren im Eisschrank erhielt man durch Absaugen und Trocknen auf Ton 15.8 g *Peroxyd XII* (60 % d. Th.). Man löste in wenig kaltem Methanol, gab Wasser bis zur beginnenden Trübung zu und ließ in Kältemischung kristallisieren. Schmp. 149 bis 150° (Zers.).

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (264.3) Ber. C 49.98 H 9.15 N 10.59 akt. O 12.10  
Gef. C 50.30 H 9.10 N 10.67 akt. O 11.50 \*)  
Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan) 247, 267

\*) Verf. A

Das gleiche Peroxyd XII wurde erhalten, wenn 0.6 g *N.N'-Dimethylol-harnstoff* in 20 ccm Wasser mit 1 g *tert.-Butylhydroperoxyd* und 20 ccm 4*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° versetzt wurden. Die Kristallisation von XII begann nach 1/2 Min. Nach 1 stdg. Stehenlassen wurde abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.72 g (55 % d. Th.), Schmp. 151–153°, Mischprobe mit dem aus Harnstoff erhaltenen XII ohne Depression.

## ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ und ELFRIEDE BEYER

### Stickstoffhaltige Peroxyde, II<sup>1)</sup>

### Peroxyde aus Enaminen

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

(Eingegangen am 26. Januar 1959)

Aus cyclischen Ketonen und sekundären Aminen erhältliche  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Amine addieren Wasserstoffperoxyd an der Doppelbindung und geben kristalline Peroxyde.

Aus sekundären Aminen, Formaldehyd und Alkylhydroperoxyden oder Wasserstoffperoxyd bilden sich leicht Aminoalkylperoxyde (z. B. I)<sup>1)</sup>. Man darf annehmen,

<sup>1)</sup> Zugleich XXII. Mitteil. über Alkylperoxyde; Stickstoffhaltige Peroxyde, I (XXI. Mitteil. über Alkylperoxyde): A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. 92, 1206 [1959], vorstehend.