

*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.



Beim Vermischen absolut-ätherischer Lösungen von 1-Morpholino-cyclopenten-(1) (V) und Wasserstoffperoxyd erfolgte leichte Selbsterwärmung. Schon nach etwa einer Minute schieden sich Kristalle ab. Die Analyse des in 75-proz. Ausbeute gebildeten Peroxyds zeigte, daß sich 2 Moll. Enamin (V) an 1 Mol. Wasserstoffperoxyd addiert hatten. Analoge Verbindungen erhielten wir aus ähnlich gebauten Enaminen (siehe Tab.).

Umsetzungen von Enaminen mit Wasserstoffperoxyd

Enamin aus		Peroxyd Ausb. in % d. Th.	Mol. Gew.	
Amin	+ Keton		Ber.	Gef. *)
Morpholin	Cyclopentanon	VI 74	340	241
Piperidin	Cyclopentanon	VIa 27	336	213
Morpholin	Cyclohexanon	VIb 36	368	290
Piperidin	Cyclohexanon	VIc 36	364	201

\*) kryoskop. in Benzol

Es war zu prüfen, ob die erhaltenen Peroxyde tatsächlich durch Addition des Wasserstoffperoxyds an die Doppelbindung zustandegekommen waren (VI), oder ob lediglich Bildung eines kristallinen Adduktes der Ausgangsverbindungen eingetreten war (VII). Derartige Addukte aus stickstoffhaltigen Verbindungen und Wasserstoffperoxyd sind in großer Zahl bekannt<sup>5)</sup>. Einen Hinweis auf eine echte Addition an die Doppelbindung gaben bereits die Molekulargewichtsbestimmungen (siehe Tab.). Falls in Lösung nur eine Mischung der Komponenten vorgelegen hätte, hätte man ein Drittel des berechneten Mol.-Gewichtes finden müssen. Die gefundenen Mol.-Gewichte betrug aber 55–80% der berechneten. In Lösung lag also teilweise, aber durchaus nicht vollständige Dissoziation der Verbindungen VI–VIc vor (Dissoziationsgrade zwischen 0.13 und 0.40).

Dagegen fanden wir bei Mol.-Gewichtsbestimmungen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Addukten wie Kollidin-N-oxyd-perhydrat<sup>5b)</sup> und dem Addukt aus Dicyclohexylamin und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>5c)</sup> Werte, die eine vollständige Trennung der Komponenten in Lösung bestätigten.

Die Konstitution des Peroxyds VI ließ sich durch Aufnahme des IR-Spektrums sichern. 1-Morpholino-cyclopenten-(1) (V) zeigt eine starke Bande bei 1633/cm, die als Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung anzusehen ist<sup>6)</sup>. Entsprechend absorbiert das Enamin aus Piperidin und Cyclohexanon bei 1647/cm. Diese Banden fehlen bei den Peroxyden VI und VIc praktisch völlig. Die Peroxyde enthalten also keine C=C-Doppelbindung mehr.

Die Konstitutionen VI–VIc als substituierte Dicycloalkyl-peroxyde treffen also streng nur für den festen Zustand zu. In Lösung liegen Gleichgewichte zwischen Peroxyd, Enamin und Wasserstoffperoxyd vor. Die Isolierung der Peroxyde VI–VIc verdanken wir daher nicht nur der Additionsfähigkeit der Enamine, sondern auch der Kristallisationsfreudigkeit der sich bildenden Peroxyde. Versuche, die Reaktion zu verallgemeinern, waren daher bisher ergebnislos.

<sup>5)</sup> a) K. BODENDORF und B. BINDER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **287/59**, 326 [1954]; D. W. HENRY und E. LERTE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5254 [1957]; b) E. SCHMITZ, Chem. Ber. **91**, 1488 [1958]; c) TH. WAGNER-JAUREGG, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1358 [1952].

<sup>6)</sup> N. J. LEONARD und V. W. GASH, l.c.<sup>2)</sup>, finden bei Enaminen eine starke Bande bei 1649–1665/cm (C=C stretching).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1-Piperidino-cyclohexen-(1)* und *1-Morpholino-cyclohexen-(1)* wurden nach S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE<sup>4)</sup> hergestellt. Nach der gleichen Arbeitsweise wurden erhalten:

*1-Morpholino-cyclopenten-(1)* (V) aus *Morpholin* und *Cyclopentanon* in 53-proz. Ausb.; Sdp.<sub>12</sub> 105–106° (Lit.<sup>7)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 104–107°,  $n_D^{20}$  1.5098.

$C_9H_{15}NO$  (153.2) Ber. C 70.56 H 9.87 N 9.15 Gef. C 70.40 H 9.89 N 8.83

*1-Piperidino-cyclopenten-(1)* aus *Piperidin* und *Cyclopentanon* in 76-proz. Ausb.; Sdp.<sub>11</sub> 102–103°,  $n_D^{20}$  1.5120.

$C_{10}H_{17}N$  (151.3) Ber. C 79.38 H 11.33 N 9.26 Gef. C 80.21 H 11.19 N 9.17

*Bis-[1-morpholino-cyclopentyl-(1)]-peroxyd (VI)*: 5 g (33 mMol) *1-Morpholino-cyclopenten-(1)* (V) wurden mit 2 ccm absol. Äther verdünnt und auf einmal mit 11 ccm einer 1.5 molaren absol.-ätherischen Lösung von *Wasserstoffperoxyd* versetzt. Man kühlte mit Leitungswasser. Nach 1 Min. begann die Kristallisation des *Peroxyds (VI)*, die durch 1stdg. Aufbewahren in Kältermischung vervollständigt wurde. Man saugte ab und wusch mit etwas absol. Äther nach. Erhalten wurden 4.1 g VI. Zur Analyse wurde aus absol. Äther umkristallisiert; Schmp. 86–87°.

$C_{18}H_{32}N_2O_4$  (340.5) Ber. C 63.50 H 9.48 N 8.23 akt. O 4.71  
Gef. C 63.21 H 9.61 N 8.35 akt. O 4.68

Die Bestimmung des akt. O erfolgte jodometrisch in kalter verd. Schwefelsäure.

Analog wurden erhalten:

*Bis-[1-piperidino-cyclopentyl-(1)]-peroxyd (VIa)* aus *1-Piperidino-cyclopenten-(1)* und der berechneten Menge *Wasserstoffperoxyd* in absol. Äther. Ausb. 27% d. Th.; Schmp. 73–75°.

$C_{20}H_{36}N_2O_2$  (336.5) Ber. C 71.39 H 10.79 N 8.33 akt. O 4.76  
Gef. C 71.65 H 10.92 N 8.01 akt. O 4.80

*Bis-[1-morpholino-cyclohexyl-(1)]-peroxyd (VIb)* aus *1-Morpholino-cyclohexen-(1)* in 36-proz. Ausb.; Schmp. 88–90°.

$C_{20}H_{36}N_2O_4$  (368.5) Ber. C 65.18 H 9.85 N 7.60 akt. O 4.39  
Gef. C 65.45 H 9.83 N 7.70 akt. O 4.29

*Bis-[1-piperidino-cyclohexyl-(1)]-peroxyd (VIc)* aus *1-Piperidino-cyclohexen-(1)* in 36-proz. Ausb.; Schmp. 72–74°.

$C_{22}H_{40}N_2O_2$  (364.6) Ber. C 72.48 H 11.06 N 7.68 akt. O 4.38  
Gef. C 72.77 H 10.97 N 7.88 akt. O 4.34

Mol.-Gew.-Bestimmung des Adduktes aus 2 Moll. *Dicyclohexylamin* und 1 Mol.  $H_2O_2$ <sup>5c)</sup>: Ber. für  $\frac{1}{3}(C_{24}H_{46}N_2 + H_2O_2)$  132, Gef. 142 (kryoskop. in Benzol).

Mol.-Gew.-Bestimmung des *Kollidin-N-oxyd-perhydrats*<sup>5b)</sup>: Ber. für  $\frac{1}{2}(C_8H_{11}NO + H_2O_2)$  86, Gef. 100, 101 (kryoskop. in Benzol).

<sup>7)</sup> L. BIRKOFER und C. BARNIKEL, Chem. Ber. 91, 1996 [1958].