

## ERNST SCHMITZ, ROLAND OHME und DETLEF MURAWSKI

Oxaziridine, II\*.<sup>1)</sup>

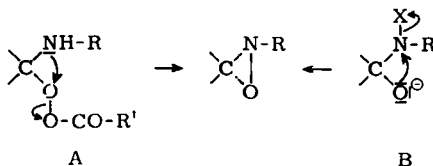
## Herstellung von Oxaziridinen durch Aminierung von Carbonylverbindungen

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

(Eingegangen am 15. Februar 1965)

Durch Einwirkung von *N*-Methyl-hydroxylamin-*O*-sulfonsäure auf Carbonylverbindungen in alkalischer Lösung bildet sich der C—O—N-Dreiring. *N*-Chlor-methylamin reagiert analog. Die Ausbeuten sind bei aliphatischen Ketonen befriedigend; bei Aldehyden konkurriert die Bildung von *N*-Methyl-säureamiden. Die Säureamidbildung überwiegt bei aliphatischen Aldehyden. Bei aromatischen Aldehyden kann sie durch *ortho*-Substitution zurückgedrängt werden.

Die Anlagerung von Persäuren an Schiff'sche Basen führt zu Oxaziridinen<sup>2,3)</sup>; der Dreiring bildet sich durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Stickstoffs auf die Peroxydgruppe (A). Austretende Gruppe ist das Säureanion.



Eine Verlegung der austretenden Gruppe an den Stickstoff sollte ebenfalls die Knüpfung der N—O-Bindung ermöglichen (B). Da Sauerstoff nur in deprotonierter Form ausreichend nucleophil ist, ließ sich für dieses Syntheseprinzip Basenkatalyse voraussehen.

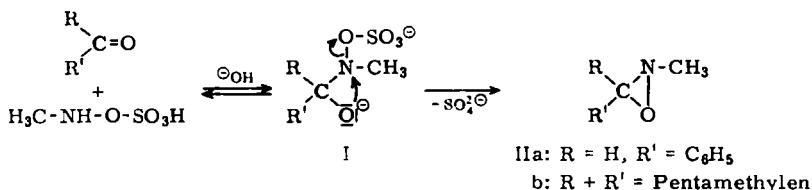
Ließ man *N*-Methyl-hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in alkalischer Lösung auf Benzaldehyd einwirken, so erhielt man innerhalb weniger Minuten in 35-proz. Ausbeute 2-Methyl-3-phenyl-oxaziridin (IIa). Es stimmte in Siedepunkt und IR-Spektrum mit der von H. KRIMM<sup>2a)</sup> beschriebenen Verbindung überein. Aus saurer Jodidlösung setzte sie zwei Äquivalente Jod frei, wobei Spaltung zu Methylamin und Benzaldehyd erfolgte.

\*<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung Oxaziridine siehe I. c.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Als I. Mittel. soll gelten: E. SCHMITZ, R. OHME und S. SCHRAMM, Chem. Ber. **97**, 2521 [1964].

<sup>2)</sup> a) H. KRIMM, Chem. Ber. **91**, 1057 [1958] und frühere Patente; b) W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5739 [1957]; c) L. HORNER und E. JÜRGENS, Chem. Ber. **90**, 2184 [1957].

<sup>3)</sup> Zusammenfassende Darstellung: E. SCHMITZ, „Three-Membered Rings with two Hetero Atoms“ in Advances in Heterocyclic Chemistry, Herausgeber A. R. KATRITZKY, Bd. II, S. 83, Academic Press, New York-London 1963.



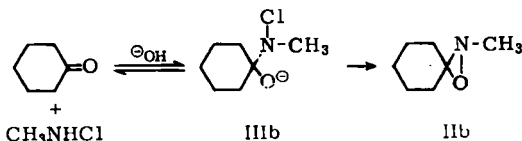
Cyclohexanon reagierte analog zum 2-Methyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin (IIb). Versuche, den *N*-ständigen Substituenten von IIb zu variieren, zeigten ein schnelles Absinken der Oxaziridinausbeuten mit größer werdendem Alkylrest.

CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	tert.-Butyl
45%	10%	5%	0%

Die Größe des Alkylrestes kann sich sowohl auf die Gleichgewichtslage der Carbonyladdition zu I als auch auf die intramolekulare Aminierungsreaktion störend auswirken. Für die analoge Halbacetalbildung sind Zahlenwerte bekannt<sup>4)</sup>: Bromaceton bildet mit Methanol 47%, mit Äthanol 22% und mit Isopropylalkohol 16% Halbacetal.

Durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen lassen sich die Ausbeuten nicht erhöhen, da Oxaziridine durch Alkali wieder zersetzt werden<sup>2b)</sup>.

Das Verfahren erschien also nur für die am Stickstoff unsubstituierten Oxaziridine<sup>1)</sup> und für die *N*-Methylverbindungen aussichtsreich. Präparative Bedeutung erhielt es durch die Beobachtung, daß sich an Stelle der *N*-Methyl-hydroxylamin-*O*-sulfonsäure auch das leicht zugängliche *N*-Chlor-methylamin einsetzen ließ. So erhielten



wir aus Cyclohexanon und *N*-Chlor-methylamin in 81-proz. Ausbeute 2-Methyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin (IIb). Wegen der Alkaliempfindlichkeit von IIb war es zweckmäßig, in zwei Phasen zu arbeiten. Der Reaktionsmischung wurde daher Äther zugesetzt, um das gebildete Oxaziridin der Alkalieinwirkung zu entziehen. Über Versuche mit einigen Ketonen orientiert Tab. 1.

Tab. 1. Umsetzung von Ketonen mit *N*-Chlor-methylamin und Alkali zu Oxaziridinen

Keton	Oxaziridin	% Ausb.
Cyclohexanon	IIb	81
4-Methyl-cyclohexanon-(1)	IIc	68
Aceton	II d	31
Butanon-(2)	II e	27 *)
Cyclopentanon	II f	24
Cycloheptanon	II g	16 *)
Pentanon-(3)	II h	3 *)
Campher		0
Cyclohexanon **)	II i	27

\*) Nicht isoliert.

\*\*) Umsetzung mit Äthylchloramin.

4) W. HEROLD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 566 [1933].

Das Ausbeutemaximum bei den Sechsringketonen und die Verschlechterung der Ausbeute beim Übergang vom Aceton zum Diäthylketon lassen ebenfalls an eine sterische Kontrolle des vorgelagerten Gleichgewichts zwischen Keton und III denken.

Die Verfolgung der Reaktion und das Auffinden der optimalen Reaktionsdauer gelang relativ leicht durch jodometrische Titration. Während die *N*-Chlor-alkylamine schon bei pH 6.5 quantitativ Jod freisetzen, benötigen Oxaziridine stärker saures Medium.

Zur Reinheitskontrolle der Oxaziridine wurden jodometrische Bestimmung und Rücktitration der verbrauchten Säure kombiniert. Der Quotient

$$\frac{\text{Verbrauch } 0.1 n \text{ H}_2\text{SO}_4}{\text{Verbrauch } 0.2 n \text{ S}_2\text{O}_3^{2\ominus}}$$

wird im Versuchsteil als BO-Quotient bezeichnet (Basenäquivalent : Oxydationsäquivalent). Dieser Quotient ist für verschiedene Verbindungsklassen charakteristisch und beträgt für Oxaziridine 3.0, für *N*-Chlor-alkylamine 2.0, für Diaziridine 4.0 und für Dichloramine 1.5. Der BO-Quotient hat sich auch bei der Charakterisierung von Mischungen dieser Substanzen bewährt.

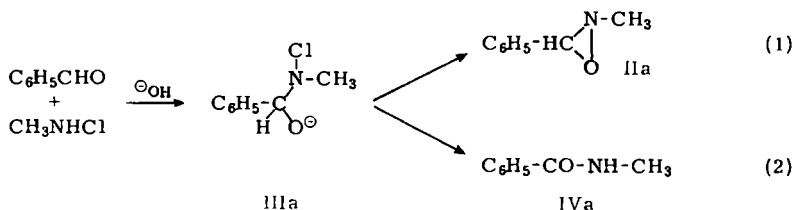
Einer Oxaziridinsynthese aus Aldehyden stand zunächst die Beobachtung entgegen, daß Aldehyde mit *N*-Chlor-methylamin in oft guten Ausbeuten *N*-Methylsäureamide ergeben<sup>5)</sup>.

Eine genauere Untersuchung der Reaktion zeigte jedoch, daß auch hier Oxaziridine gebildet werden. Arbeitete man wieder zweiphasig, wurden die in Tab. 2 aufgeführten Ausbeuten an Oxaziridinen und Säureamiden erhalten.

Tab. 2. Bildung von Oxaziridinen und Säureamiden bei der Reaktion von Aldehyden mit *N*-Chlor-methylamin, entsprechend den Gleichungen (1) und (2). Die Oxaziridinausbeuten sind nach Abtrennung des Chloramins jodometrisch ermittelt

Aldehyd	Oxaziridin	% Ausb.	Säureamid	% Ausb.
Benzaldehyd	II a	15*)	IV a	60
3-Nitro-benzaldehyd	II j	8	IV j	70
4-Nitro-benzaldehyd	II k	8*)	IV k	72
2-Nitro-benzaldehyd	II l	49*)	IV l	21
2-Chlor-benzaldehyd	II m	48*)	IV m	27
$\alpha$ -Naphthaldehyd	II n	29	IV n	25
2-Methoxy-benzaldehyd	II o	30	IV o	40
3,4-Dimethyl-benzaldehyd	II p	24	IV p	45
4-Methoxy-benzaldehyd	II q	14	IV q	77
n-Heptanal	II r	2	IV r	75

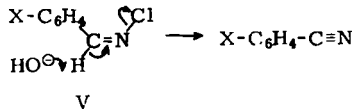
\*) Präparativ isoliert.



<sup>5)</sup> Diplomarb. D. MURAWSKI, Humboldt-Univ. Berlin 1960; E. SCHMITZ, Angew. Chem. 73, 23 [1961].

Die Tab. zeigt, daß in allen Fällen die 1.2-Eliminierung (Säureamidbildung, Gleichung 2) und die 1.3-Eliminierung (Oxaziridinbildung, Gleichung 1) konkurrieren. Das Überwiegen der 1.2-Eliminierung beim 4-Nitro- und 3-Nitro-benzaldehyd überraschte nicht.

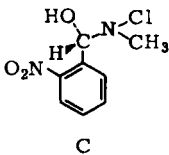
HAUSER und Mitarbb.<sup>6)</sup> hatten festgestellt, daß die Geschwindigkeit der HCl-Eliminierung aus *N*-Chlor-aldiminen V durch Substituenten beschleunigt wird, die



den Benzylwasserstoff acidifizieren. In unserem Falle beschleunigten *m*- und *p*-ständige Nitrogruppen die 1.2-Eliminierung stark. Die Säureamidbildung dauert nur etwa eine Minute und übertrifft die Geschwindigkeit der Dreiringbildung um einen Faktor von etwa 10.

Überraschend war der Befund, daß *o*-Nitro-benzaldehyd, dessen benzylständiger Wasserstoff den gleichen elektronischen Einflüssen unterliegt, eine besonders gute Ausbeute an Oxaziridin ergibt, die sogar wesentlich höher war als die Ausbeute an Säureamid. Die Sonderstellung des Orthosubstituenten lenkt den Verdacht auf einen sterischen Effekt.

Eine sterische Betrachtung kann davon ausgehen, daß der größte benzylständige Substituent (N(CH<sub>3</sub>)Cl) eine vom Orthosubstituenten möglichst weit entfernte Lage einnimmt (C). Damit gerät aber der Benzylwasserstoff in eine Lage, in der er durch den Orthosubstituenten gegen einen Basenangriff abgeschirmt wird. Die 1.2-Eliminierung wird also erschwert. Die Deprotonierung am Sauerstoff, eine Voraussetzung für den Oxaziridinringschluß, ist weit weniger gehindert und ist überdies eine vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion.



Die gleiche Bevorzugung der Dreiringbildung bei Orthosubstitution findet man auch beim *o*-Chlor-benzaldehyd. Man beobachtet sie auch noch deutlich beim  $\alpha$ -Naphthaldehyd und beim 2-Methoxy-benzaldehyd, der doppelt soviel Oxaziridin ergibt wie sein *para*-Isomeres. Aliphatische Aldehyde liefern praktisch ausschließlich Säureamide. Die neue Oxaziridinsynthese stellt eine vorteilhafte Ergänzung der Synthese aus Schiffischen Basen und Persäuren<sup>2)</sup> dar. Sie erlaubt gerade die Synthese der *N*-Methyl-oxaziridine, welche über die Schiffischen Basen nur schwer zugänglich sind<sup>2a)</sup>.

Herrn Prof. Dr. A. RIECHE danken wir für die Förderung dieser Untersuchung, Frau U. PIEPER für die experimentelle Mithilfe.

<sup>6)</sup> C. R. HAUSER und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **52**, 4158, 4517 [1930]; **55**, 4526 [1933]; **57**, 1056 [1935].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N*-Methyl-hydroxylamin-*O*-sulfonsäure<sup>7)</sup>: 32 g (0.40 Mol) *N*-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid wurden langsam mit 70 g (0.60 Mol) Chlorsulfonsäure übergossen. Das Gemisch verflüssigte sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Man ließ 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, saugte ab und wusch mit absol. Äther. Ausb. 45 g (88%). Eine Nachbehandlung der rohen *N*-Methyl-hydroxylamin-*O*-sulfonsäure mit 20 ccm Chlorsulfonsäure gab ein analysenreines Produkt, das bei der titrimetrischen Bestimmung eine äquival. Menge Natronlauge verbrauchte.

$\text{CH}_5\text{NO}_4\text{S}$  (127.1) Ber. S 25.23 Gef. S 25.50

Analog ließen sich *N*-Äthyl-, *N*-*n*-Propyl-, *N*-*tert*-Butyl- und *N*-Benzyl-hydroxylamin-*O*-sulfonsäuren darstellen<sup>7)</sup>.

*N*-Chlor-methylamin und *N*-Chlor-äthylamin wurden nach SCHMITZ und SCHINKOWSKI<sup>8)</sup> dargestellt.

*Bestimmung von Ausbeute und BO-Quotient (Basenäquivalent: Oxydationsäquivalent)*: Ein aliquoter Teil der erhaltenen Chloramin-Lösung (entsprechendes gilt für Oxaziridine) wurde in 10 ccm Methanol gelöst und mit Kaliumjodid versetzt. Nach Zugabe von 50 ccm *n*/10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  titrierte man zunächst das ausgeschiedene Jod mit *n*/5  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und danach die überschüss. Säure mit *n*/10 NaOH gegen Methylrot. Beispiel: Bei der Darstellung eines Alkylchloramins aus 0.11 Mol Amin und 0.10 Mol Hypochloritlösung erhielt man 120 ccm einer äther. Lösung. 1 ccm davon wurde untersucht: Verbrauch 7.9 ccm *n*/5  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und 34.3 ccm *n*/10 NaOH.

$$\text{Ausbeute} = \frac{0.79 \cdot 120}{1000} = 0.0948 \text{ Mol, d. h. } 95\%.$$

BO-Quotient =  $(50 - 34.3) : 7.9 = 1.987$  (ber. für Monochlor-monoalkylamine BO-Quotient = 2.00).

*2-Methyl-3-phenyl-oxaziridin (IIa)*: 10.6 g Benzaldehyd (100 mMol) und eine Aufschlammung von 14 g *N*-Methyl-hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (ca. 110 mMol) in 50 ccm Wasser wurden nacheinander unter ständigem Rühren bei 5° in 100 ccm 2*n* NaOH gegeben. Danach wurde 14 Min. bei 12–15° weitergerührt, anschließend zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt und zur Abtrennung überschüss. Benzaldehyds die Ätherlösung zweimal 10 Min. mit je 90 ccm technischer Hydrogensulfidlauge geschüttelt. Der restliche Benzaldehyd ließ sich mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (siehe unten) entfernen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers 7.5 g IIa, Reinheitsgrad (jodometrisch) 65%, Ausb. 35%. Durch Fraktionierung i. Vak. erhielt man daraus 3.7 g 95.5-proz. IIa; Sdp.<sub>1.5</sub> 62–70°.

*Reduktion mit Jodid*: 330 mg IIa wurden in schwefelsaurer Lösung mit Jodid reduziert. Nach Zugabe von Thiosulfat und Natronlauge wurde das freigesetzte Methylamin in 50 ccm *n*/10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destilliert. Die Rücktitration mit *n*/10 NaOH ergab einen Verbrauch von 26.0 ccm *n*/10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100% d. Th.). Das Methylamin wurde außerdem als *N*-Benzoyl-Verbindung identifiziert (Schmp. 79–80°).

*Alkalische Zersetzung*: 187 mg IIa wurden in 4 ccm Äthanol mit 2 ccm 2*n* NaOH zersetzt (3 Min.). Nach Ansäuern wurde ausgeäthert, aus der äther. Phase Benzaldehyd als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (91%) und aus der wäßr. Phase Formaldehyd (71%) mit Tetrahydrophthalazin<sup>9)</sup> gefällt. In einem entsprechenden Ansatz wurde das gebildete Ammoniak

<sup>7)</sup> Diplomarb. S. SCHRAMM, Humboldt-Univ. Berlin 1960, in Anlehnung an O. WESTPHAL und W. DE BURLET, Angew. Chem. 58, 77 [1945].

<sup>8)</sup> E. SCHMITZ und K. SCHINKOWSKI, Chem. Ber. 97, 49 [1964].

<sup>9)</sup> E. SCHMITZ und R. OHME, Monatsber. dtsh. Akad. Wiss. 1, 366 [1959].

mit Natronlauge freigesetzt und in vorgelegte  $n/10$   $H_2SO_4$  destilliert. Durch Rücktitration wurden 80% der ber. Ammoniakmenge nachgewiesen, die dann mit Benzoylchlorid als Benzamid identifiziert werden konnten (Schmp. 127°).

*2-Methyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin (IIb)*: 9.8 g Cyclohexanon (100 mMol) wurden, wie vorstehend beschrieben, mit *N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure* umgesetzt. Die Ätherphase enthielt 45 mMol Oxaziridin (45%). Sie wurde mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure (siehe unten) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 2.48 g IIb vom Sdp.<sub>8</sub> 53–54°; Reinheitsgrad (jodometrisch) 100%;  $n_D^{20}$  1.4605.

$C_7H_{13}NO$  (127.2) Ber. C 66.10 H 10.31 N 11.01 Gef. C 66.01 H 10.08 N 10.78

*Oxaziridine aus Ketonen und N-Chlor-methylamin*: Unter Kühlung in einem Eisbad wurden 0.40 Mol Keton zu 250 ccm 2*n* NaOH gegeben und unter ständigem Rühren innerhalb von 3–5 Min. 0.50 Mol *N-Chlor-methylamin* (bei III entsprechend *N-Chlor-äthylamin*) in ca. 200 ccm Äther zugefügt. Danach wurde kräftig gerührt, wobei sich das Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmte. In angebrachten Zeitabständen entnahm man der Ätherschicht aliquote Teile, die nach Zugabe von KJ zunächst in ca. 20 ccm Pufferlösung vom pH-Wert 6.5 (Citronensäure/Phosphat nach McILOAINE<sup>10)</sup>) titriert wurden, um die noch vorhandene Menge Methylchloramin zu bestimmen. Durch anschließenden Zusatz von 2*n*  $H_2SO_4$  wurde erneut Jod ausgeschieden, dessen Menge dem Gehalt an Oxaziridin entsprach. Wenn die zweite Jodausscheidung einen optimalen Wert erreicht hatte, unterbrach man die Reaktion. Die wäßr. Phase wurde nun abgetrennt und mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wusch man mit kalter 1*n*  $CH_3CO_2H$  (zweimal je 100 ccm) sowie kalter gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ccm) und trocknete sie über Nacht im Tiefkühlschrank mit Kaliumcarbonat. Auf einem Wasserbad von etwa 35° wurde dann der Äther bei vermindertem Druck über eine kleine Vigreux-Kolonnen abdestilliert, wodurch gleichzeitig das aus überschüss. *N-Chlor-methylamin* entstandene Methylchloramin entfernt wurde. Der Rückstand, ein Gemisch aus Keton und Oxaziridin, ließ sich i. Vak. fraktionieren. Nach einem Vorlauf, der vorwiegend Keton enthielt, destillierte das rohe Oxaziridin über, dessen Trennung vom Keton meist nur unvollständig gelingt. Um Zersetzungsverluste zu vermeiden, empfiehlt es sich, den Druck so zu regulieren, daß Siedetemperaturen um 50–80°, keinesfalls aber über 100° erreicht werden.

*Die Reinigung der Rohprodukte* erfolgte entweder durch nochmaliges exaktes Fraktionieren oder durch Behandlung mit *Hydroxylamin-O-sulfonsäure*. Dazu wurden 10 g Rohprodukt in 30 ccm Äther mit einer Lösung von 5 g der Säure in 20 ccm Eiswasser 10 Min. kräftig geschüttelt. Nach dem Abtrennen der Ätherlösung wurde diese über Kaliumcarbonat getrocknet und dann wie oben destilliert. Hergestellt wurden:

*2-Methyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin (IIb)*: Aus Cyclohexanon nach 2.5 Stdn. in 81-proz. Ausb., Sdp.<sub>13</sub> 63–64°, Schmp. ca. –15°, Reinheitsgrad (jodometrisch) 95%, BO-Quotient 2.98. Das Produkt war identisch mit dem aus Cyclohexanon und *N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure* dargestellten.

*2-Methyl-3.3-[ $\gamma$ -methyl-pentamethylen]-oxaziridin (IIc)*: 4-Methyl-cyclohexanon lieferte nach 2 Stdn. IIc in 68-proz. Ausb.; Reinheitsgrad (jodometrisch) 98%, BO-Quotient 2.97, Sdp.<sub>10</sub> 69–70°.

$C_8H_{15}NO$  (141.2) Ber. C 68.03 H 10.71 N 9.92 Gef. C 68.07 H 10.45 N 9.64

<sup>10)</sup> J. D'ANS und E. LAX, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, S. 1592, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1944.

*Trimethyloxaziridin (IId)*: Aus *Aceton* innerhalb von 25 Min. mit 31 % Ausb. Das durch nochmalige Fraktionierung gereinigte Produkt hatte den Sdp.<sub>30</sub> 21–22°; Reinheitsgrad (jodometrisch) 99%, BO-Quotient 2.96.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO (87.1) Ber. Verbrauch  $n/5$  S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> 10.00;  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30.00  
Gef. Verbrauch  $n/5$  S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> 9.95;  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 29.46

*2-Methyl-3.3-tetramethylen-oxaziridin (IIf)*: Aus *Cyclopentanon* nach 45 Min. in 24-proz. Ausb. Die Reinigung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure führte zu einem 98-proz. Produkt (jodometrisch ermittelt) vom Sdp.<sub>17</sub> 62°,  $n_D^{20}$  1.4521, BO-Quotient 2.97.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO (113.2) Ber. C 63.68 H 9.80 N 12.38 Gef. C 63.43 H 10.35 N 12.22

*2-Äthyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin (IIIi)*: Aus *Cyclohexanon* und *N-Chlor-äthylamin* nach 5 Std. in 27-proz. Ausb. Die Reinigung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure lieferte ein 96-proz. Produkt vom Sdp.<sub>1</sub> 48–50°; BO-Quotient 2.97.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO (141.2) Ber. Verbrauch  $n/5$  S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> 10.00;  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30.00  
Gef. Verbrauch  $n/5$  S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> 9.60;  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 28.50

Weitere Ketone lieferten die in Tab. 1 beschriebenen, jodometrisch ermittelten Ausbeuten. Versuche zur Reindarstellung der entsprechenden Oxaziridine wurden nicht unternommen. Der BO-Quotient lag in allen Fällen bei etwa 3.00.

*4-Nitro-N-methyl-benzamid aus 4-Nitro-benzaldehyd und N-Chlor-methylamin*: Eine Lösung von 1.51 g (10.0 mMol) *4-Nitro-benzaldehyd* in 50 ccm Methanol wurde mit 30 ccm kalter wäbr. 0.35 *m N-Chlor-methylamin*-Lösung versetzt. Nach etwa 30 Sek. setzte eine starke Kristallabscheidung ein, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Kristalle wurden nach etwa 30 Min. abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhielt 1.55 g (86%) *4-Nitro-N-methyl-benzamid* vom Schmp. 214–216° (Lit.<sup>11)</sup>: 218°).

*2-Methyl-3-phenyl-oxaziridin (IIa) aus Benzaldehyd und N-Chlor-methylamin*: Zu einer gekühlten Emulsion von 42.4 g *Benzaldehyd* (400 mMol) in 250 ccm 2*n NaOH* wurden 500 mMol *N-Chlor-methylamin* in 230 ccm eiskaltem Äther gegeben. Die Mischung wurde im Eisbad 1 Stde. kräftig gerührt, nach Abtrennung der organischen Phase die wäbr. Phase nochmals ausgeäthert, und die vereinigten Ätherlösungen wurden mit 1*n* CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H gewaschen. Man trocknete dann über Kaliumcarbonat und engte die Lösung langsam ein. Das dabei allmählich auskristallisierende *N-Methyl-benzamid* wurde in mehreren Portionen abgesaugt und jeweils mit wenig Äther gewaschen. Der Rückstand wurde i. Vak. fraktioniert. Frakt. 1 destillierte bei 1 Torr zwischen 60 und 80°. Man erhielt 9.8 g *IIa*; Reinheitsgrad (jodometrisch) 85%, Ausb. also 15.4%. Die Reinigung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure lieferte 8.0 g *IIa* in 99-proz. Reinheit; Sdp.<sub>0,1</sub> 55–57°, Schmp. –9°,  $n_D^{20}$  1.5292, BO-Quotient 3.01.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO (135.2) Ber. Verbrauch  $n/5$  S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> 10.00;  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30.00  
Gef. Verbrauch  $n/5$  S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> 9.87;  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 29.69  
Mol.-Gew. 129 (kryoskop. in Benzol)

Frakt. 2 hatte einen Sdp.<sub>1</sub> ca. 130° und erstarrte im Kühler. Wie die bereits vorher abgesaugten Kristalle bestand sie aus annähernd reinem *N-Methyl-benzamid* (IVa), Schmp. 78–80°. Misch-Schmp. mit authent. Produkt ohne Depression. Gesamtausb. 32.4 g (60%).

*Umsetzung von 4-Methoxy-benzaldehyd mit N-Chlor-methylamin*: Wie vorstehend wurden 54.4 g (400 mMol) *4-Methoxy-benzaldehyd* umgesetzt. Die Reaktion wurde nach 90 Min.

<sup>11)</sup> J. J. BLANKSMAA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21, 417 [1923].

abgebrochen und das Gemisch wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Aus der Fraktion vom Sdp.<sub>0.3</sub> 80–110° erhielt man 14.3 g eines *Oxaziridins* von 64-proz. Reinheit (jodometrisch); BO-Quotient 2.95. Ausb. 14%. Versuche, das Rohprodukt zu reinigen, führten stets zur vollständigen Zersetzung.

Die höhersiedende Fraktion vom Sdp.<sub>0.5</sub> ca. 175° war *4-Methoxy-N-methyl-benzamid* (IVq). Zusammen mit den bereits vorher abgesaugten Kristallen erhielt man 45.6 g eines fast reinen Produktes (77%). Aus Benzol Schmp. 118–120° (Lit.<sup>12</sup>): 116°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (165.2) Ber. C 65.43 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.26 H 6.50 N 8.37

*Umsetzung von n-Heptanal mit N-Chlor-methylamin*: 45.7 g *n-Heptanal* wurden analog umgesetzt. Nach 5 Stdn. wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Bei der Fraktionierung des Ätherrückstandes erhielt man eine kleine Fraktion vom Sdp.<sub>0.8</sub> 60–90°. Die Reinigung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure führte zu 1.4 g *2-Methyl-3-n-hexyl-oxaziridin* (Iir) vom Sdp.<sub>0.25</sub> 40–41°; Reinheitsgrad (jodometrisch) 71%; BO-Quotient 3.00. Ausb. also 2%. Als Hauptfraktion des Ätherrückstandes wurden 42.5 g (75.6%) *N-Methyl-n-heptansäureamid* (IVr) erhalten; Sdp.<sub>0.7</sub> 110–111°; Sdp.<sub>13</sub> 148°, Schmp. 9° (Lit.<sup>13</sup>): Sdp.<sub>15</sub> 151°, Schmp. 14°.

*Umsetzung weiterer Aldehyde mit N-Chlor-methylamin*: 50 mMol *Aldehyd*, 37.5 ccm *2n NaOH* und 75 mMol *N-Chlor-methylamin* in 35 ccm Äther wurden unter guter Kühlung solange gerührt, bis die jodometrische Titration in Pufferlösung vom pH 6.5<sup>10</sup>) einen etwa 60-proz. Verbrauch des Chloramins anzeigte (120–250 Min.). Danach trennte man die wäbr. Phase ab, schüttelte noch einmal mit 40 ccm Äther aus und wusch die vereinigten Ätherextrakte nacheinander mit 1 *n* CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (40 ccm) und Eiswasser (20 ccm). Das dabei gebildete *Methyldichloramin* und der restliche Äther wurden anschließend durch mehrfaches Abdestillieren von jeweils zugesetztem Benzol entfernt. In der zurückbleibenden Benzollösung wurde durch jodometrische Titration die *Oxaziridin*-Ausbeute bestimmt. Der BO-Quotient dieser Proben lag in allen Fällen bei etwa 3.0. Durch weiteres Einengen der Benzollösung ließen sich die daneben gebildeten *Säureamide* isolieren, deren Ausbeute nach Absaugen, Waschen und Trocknen durch Wägung ermittelt wurde. In einigen Fällen, beispielsweise beim *3-* und *4-Nitro-benzaldehyd*, fielen die *Säureamide* schon vorher aus dem zwei-phasigen Reaktionsgemisch aus, wurden dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umgesetzt wurden:

*3-Nitro-benzaldehyd*: Man erhielt 70% *3-Nitro-N-methyl-benzamid* (IVj) vom Schmp. 178–180° (aus Wasser) (Lit.<sup>11</sup>): 174°.

*2-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-oxaziridin* entstand mit 8% Ausb.

*4-Nitro-benzaldehyd*: Man erhielt 72% *4-Nitro-N-methyl-benzamid* (IVk) vom Schmp. 216–217° (aus Wasser) (Lit.<sup>11</sup>): 218°. Zu 8.1% entstand *2-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-oxaziridin*. Aus dem Rückstand der Benzollösung ließ sich 1 g eines 85-proz. *Oxaziridins* (jodometrisch ermittelt) isolieren, das aus Benzin (50–60°) bei 64–66° schmolz.

*2-Nitro-benzaldehyd*: Man erhielt 21% *2-Nitro-N-methyl-benzamid* (IVl) vom Schmp. 106–108° (aus Wasser) (Lit.<sup>12</sup>): 107°. Das in 49-proz. Ausb. entstandene *2-Methyl-3-[2-nitro-phenyl]-oxaziridin* kristallisierte beim Einengen der benzol. Lösung aus. Aus Benzin (50–60°) Schmp. 52–54°. Reinheitsgrad (jodometrisch) 97%.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (180.2) Ber. C 53.33 H 4.48 N 15.55 Gef. C 54.52 H 4.32 N 15.80

<sup>12</sup>) O. L. BRADY und F. P. DUNN, J. chem. Soc. [London] 1926, 2411.

<sup>13</sup>) G. F. D'ALELIO und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 59, 109 [1937].



*2-Chlor-benzaldehyd*: Man erhielt 27% *2-Chlor-N-methyl-benzamid* (IV m) vom Schmp. 119–121° (Lit.<sup>14)</sup>: 121.5°. Das in 48-proz. Ausb. entstandene *Oxaziridin* blieb auch nach dem Fraktionieren (Sdp.<sub>1.5</sub> 69–71°) flüssig. Der jodometrisch ermittelte Reinheitsgrad betrug 90%.

*α-Naphthaldehyd* ergab 25% *N-Methyl-α-naphthoesäureamid* (IV n) vom Schmp. 164–165° (aus Wasser).

$C_{12}H_{11}NO$  (185.2) Ber. C 77.82 H 5.98 N 7.56 Gef. C 78.01 H 5.81 N 7.64

Die *Oxaziridin*-Ausb. betrug 29%.

*3.4-Dimethyl-benzaldehyd*: Man erhielt 45% *N.3.4-Trimethyl-benzamid* (IV p) vom Schmp. 104–106° (aus Wasser).

$C_{10}H_{13}NO$  (163.2) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.62 H 7.98 N 8.25

Die *Oxaziridin*-Ausb. betrug 24%.

---

<sup>14)</sup> M. MONTAGNE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 19, 56 [1900].