

Manfred Schulz, Alfred Rieche und Dietrich Becker¹⁾

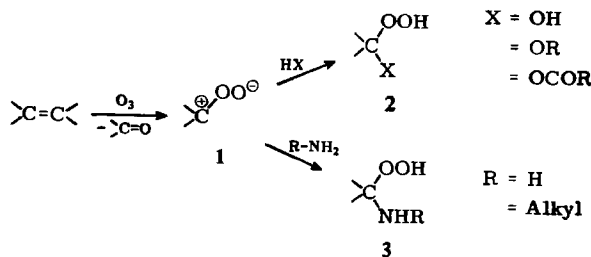
Oxaziridine aus Olefinen²⁾

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

(Eingegangen am 20. April 1966)

Durch Ozonolyse von aliphatischen Olefinen in Gegenwart primärer Amine entstehen über α -Amino-alkylhydroperoxide Oxaziridine (5–13). Die Zwischenprodukte wurden dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen; in einem Falle gelang die Isolierung eines kristal-linen α -Amino-alkylhydroperoxids (4). Aus Bis-cyclohexyliden entstehen bei der Ozonolyse in Gegenwart von Ammoniak Cyclohexanon-isoxim (17), in Gegenwart von Benzamid *N*-Benzoyl-cyclohexanon-isoxim (18).

Bei der Ozonolyse eines Olefins in protonenhaltigen Lösungsmitteln HX wird das intermediär gebildete peroxidische Zwitterion 1 durch Addition von HX zum Alkylhydroperoxid 2 stabilisiert³⁾.



Wir haben untersucht, wie die Ozonolyse aliphatischer Olefine in Gegenwart primärer Amine oder von Ammoniak verläuft. Es sollte hier eine Addition des nucleophilen Stickstoffs an das positive Kohlenstoffatom des Zwitterions 1 erfolgen. Produkte der Ozonisierung von Olefinen in Gegenwart von Aminen wären dann α -Amino-alkylhydroperoxide (3).

Das Auftreten von α -Amino-alkylhydroperoxiden 3 als Zwischenstufen der sogenannten „Amozonolyse“⁴⁾ wurde bei der Behandlung eines cyclischen Olefins mit Ozon in Gegenwart von Ammoniak oder tert.-Butylamin vermutet. Ein Beweis für ihre Existenz wurde nicht erbracht, auch erfolgreiche Versuche ihrer Isolierung sind nicht bekannt.

Wir ozonisierten ein Gemisch von Hexen-(1) und Cyclohexylamin im Molverhältnis 1:1 bei -20° in Essigester. Das Ozonolat wurde dünn-schichtchromatographisch⁵⁾

¹⁾ Teil d. Dissertat. D. Becker, Humboldt-Univ. Berlin 1966.

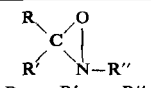
²⁾ Vorläuf. Mitteil.: M. Schulz, D. Becker und A. Rieche, Angew. Chem. 77, 548 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 525 (1965).

³⁾ R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 583, 1 (1953).

⁴⁾ M. J. Fremery und E. K. Fields, J. org. Chemistry 29, 2240 (1964).

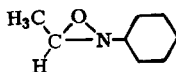
⁵⁾ A. Rieche und M. Schulz, Chem. Ber. 97, 190 (1964).

Oxaziridine aus Olefinen und primären Aminen

-oxaziridin				% Ausb. a) (Reinheit) b)	Sdp./Torr	Ausgangsstoffe	
	R	R'	R''			Olefin (g)	Amin (g)
2.3-Dibutyl- (6)	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₄ H ₉	22 (93%)	58–61°/0,01 (3 mal dest.)	Hexen-(1) (2.5)	n-Butylamin (2.2)
2-Isopropyl- 3-butyl- (7)	n-C ₄ H ₉	H	i-C ₃ H ₇	28 (95%)	55–57°/0,01 (3 mal dest.)	Hexen-(1) (2.5)	Isopropyl- amin (1.75)
3.3-Dimethyl- 2-cyclohexyl- (8)	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	36 (93%)	47–50°/0,02 (2 mal dest.)	Tetramethyl- äthylen (3.3)	Cyclohexyl- amin (3.9)
3.3-Dimethyl- 2-isopropyl- (9)	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	25 (94%)	32–34°/0,1 (2 mal dest.)	Tetramethyl- äthylen (1.7)	Isopropyl- amin (1.2)
3.3-Dimethyl- 2-butyl- (10)	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	18 (88%)	48–50°/0,02 (3 mal dest.)	Tetramethyl- äthylen (1.7)	n-Butylamin (1.45)
2-Cyclohexyl-3.3- pentamethylen- (11)	-[CH ₂] ₅ -		c-C ₆ H ₁₁	30 (91%)	78–79°/0,1 (2 mal dest.)	Bis-cyclo- hexyliden (0.42)	Cyclohexyl- amin (0.25)
2-Isopropyl-3.3- pentamethylen- (12)	-[CH ₂] ₅ -		i-C ₃ H ₇	22 (90%)	43–45°/0,1 (3 mal dest.)	Bis-cyclo- hexyliden (0.5)	Isopropyl- amin (0.18)
2-Butyl-3.3- pentamethylen- (13)	-[CH ₂] ₅ -		n-C ₄ H ₉	28 (86%)	72–75°/0,1 (4 mal dest.)	Bis-cyclo- hexyliden (0.4)	n-Butylamin (0.18)

a) Berechnet auf Olefin. b) Jodometrisch.

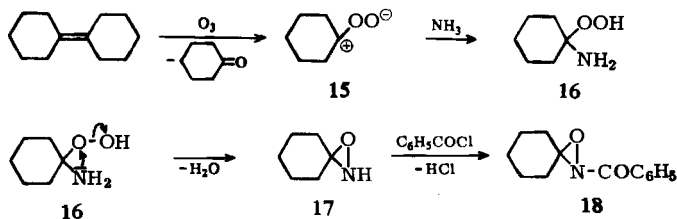
Wir ozonisierten Hexen-(1)/Cyclohexylamin in Gegenwart von Acetaldehyd. Im Ozonizat ließ sich das einer Schiffschen Base aus Acetaldehyd und Cyclohexylamin entsprechende Oxaziridin **14** nicht nachweisen. Damit war gezeigt, daß die Oxaziridin-Bildung hier nicht über eine Schiffsche Base verläuft.



14

Die Addition von Ammoniak an das aus Bis-cyclohexyliden und Ozon entstehende Zwitterion **15** führt zunächst zu einem α -Amino-alkylhydroperoxid mit unsubstituierter NH₂-Gruppe, das allerdings nur dünnstschichtchromatographisch nachgewiesen wurde.

16 ist außerordentlich instabil und geht leicht in das Oxaziridin **17** über.



Oxaziridine mit unsubstituierter Stickstofffunktion (Isoxime) wurden kürzlich von *Schmitz, Ohme* und *Schramm*¹⁰⁾ durch Umsetzung von Ketonen mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure hergestellt. Sie konnten nur als beständige Benzoyl-Derivate¹¹⁾ isoliert werden.

10) *E. Schmitz, R. Ohme* und *S. Schramm*, Chem. Ber. **97**, 2521 (1964).

11) *E. Schmitz, R. Ohme* und *S. Schramm*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1857.

Die Benzoylierung von **17** mit Benzoylchlorid/Natronlauge¹¹⁾ ergibt das stabile 3,3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridin (**18**), das mit 18% Ausbeute (berechnet auf Bis-cyclohexyliden) isoliert wurde. Für die Benzoylierung wurde das Ozonizat eingengt. (Beim Abziehen des als Lösungsmittel verwendeten Tetrachlorkohlenstoffs traten wiederholt Explosionen auf!¹²⁾)

Die Ozonisierung von Bis-cyclohexyliden in Gegenwart von Benzamid gibt mit 7% Ausbeute direkt das *N*-Benzoyl-cyclohexanon-isoxim (**18**). Ob sich diese Reaktion tatsächlich in die Reaktionsschritte der Gleichungen (1) und (2) einordnet (Addition des peroxidischen Zwitterions an ein Säureamid), soll in einer weiteren Untersuchung geklärt werden.

Beschreibung der Versuche

Dünnschichtchromatographie von α -Amino-alkylhydroperoxiden und Oxaziridinen: auf Kieselgel G (Firma Merck, Darmstadt), Laufmittel Aceton/Benzol (1:1); die Substanzen wurden durch Besprühen mit einer 30-proz. essigsauren Kaliumjodidlösung in 50-proz. Methanol sichtbar gemacht.

Allgemeine Vorschrift zur Ozonisierung von Olefinen in Gegenwart primärer Amine: In die Lösung von *Olefin* und primärem *Amin* (Molverhältnis 1:1) in Tetrachlorkohlenstoff oder Essigester wurde bei -20° die äquivalente Menge *Ozon* eingeleitet. Das Lösungsmittel wurde dann bei Raumtemperatur i. Wasserstrahlvak. abgezogen¹³⁾. Es hinterblieben schwach gelbe viskose Rückstände, die mit Blei(IV)-acetat unter heftigem Aufschäumen (Gasentwicklung) reagierten.

Die Isolierung der *Oxaziridine* erfolgte durch Hochvakuumdestillation der Ozonisierungsrückstände. Die Reinheit bestimmten wir jodometrisch, die Ausbeuten sind auf die Olefine bezogen.

3-Butyl-2-cyclohexyl-oxaziridin (**5**)

a) In die Lösung von 2.5 g *Hexen-(1)* und 3 g *Cyclohexylamin* in 100 ccm Essigester wurden 1.43 g *Ozon* eingeleitet. Es hinterblieben nach Entfernen des Lösungsmittels 5.8 g Rückstand. Durch dreimalige Destillation wurden daraus 1.8 g (33%) **5** abgetrennt. Sdp._{0.01} 70–72°, Reinheit 97%.

b) *Nach l. c.⁶⁾*: Zu einer Lösung von 33.5 g *N-Pentyliden-cyclohexylamin* (0.2 Mol) in 50 ccm Methylchlorid wurden unter Rühren und Eiskühlung innerhalb einer Stde. 105 ccm einer 14.5-proz. *Peressigsäure*-Lösung (0.2 Mol) in Methylchlorid getropft. Die Lösung wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten und dann mit 100 ccm Wasser, zweimal mit je 40 ccm gekühltem 15-proz. Ammoniak und schließlich mit 20 ccm 2*n* H₂SO₄ gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 12 g, Sdp._{0.01} 70–71°, Reinheit 95%.

C₁₁H₂₁NO (183.3) Ber. C 72.07 H 11.55 N 7.64 Gef. C 72.31 H 11.25 N 7.61

[1-*Hydroperoxy-pentyl*]-cyclohexyl-amin (**4**): Das Ozonizat von 0.6 g *Hexen-(1)* und 0.7 g *Cyclohexylamin* in 100 ccm Essigester wurde nach Entfernen des Lösungsmittels 2 Tage bei 0° aufbewahrt. Es hatten sich peroxidische Kristalle ausgeschieden, die nach dem Abpressen auf Ton und Waschen mit gekühltem Äther einen Schmp. von 80° besaßen. Ausb. 0.3 g (20%).

¹²⁾ Es ist daher unbedingt notwendig, die Ansätze möglichst klein zu halten und geeignete Schutzmaßnahmen (Arbeiten hinter Schutzscheiben, Schutzbrille, Lederhandschuhe) anzuwenden.

¹³⁾ Dabei ist Vorsicht geboten, da zuweilen Spontanersetzungen auftreten!

Dünnschichtchromatographisch erwies sich die Substanz als einheitlich und als identisch (Misch-Schmp.) mit auf anderem Wege⁷⁾ hergestelltem **4**.

Cyclohexanon-isoxim (17): In die Lösung von 0.41 g *Bis-cyclohexyliden* und 0.05 g *Ammoniak* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff (Molverhältnis Olefin: Ammoniak 1:1) wurden 0.12 g *Ozon* (äquimolare Menge) bei -35° eingeleitet. Nach der Ozonisierung wurde der Ansatz i. Wasserstrahlvak. auf ca. $\frac{1}{3}$ eingeeengt¹³⁾.

Das Dünnschichtchromatogramm des Ozonisats zeigte als Hauptprodukte **17** und wahrscheinlich das Hydroperoxid **16** neben Spuren von Wasserstoffperoxid.

3.3-Pentamethylen-2-benzoyl-oxaziridin (18): Das teilweise vom Lösungsmittel befreite Ozonisat wurde mit 0.4 g *Benzoylchlorid* und 7 ccm *2n NaOH* versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemperatur war **18** nach 2 Tagen im Kühlschrank auskristallisiert. Ausb. nach Abpressen auf Ton 0.1 g (18%, ber. auf *Bis-cyclohexyliden*). Schmp. 70° (Lit.¹¹⁾: 70°). Misch-Schmp. mit authent. **18**¹¹⁾ ohne Depression. Auch der dünnschichtchromatographische Vergleich beider Produkte ergab deren Identität.

Ozonisierung von Bis-cyclohexyliden/Benzamid: In die Lösung von 0.4 g *Bis-cyclohexyliden* und 0.3 g *Benzamid* (Molverhältnis 1:1) in 100 ccm Essigester wurden 0.12 g *Ozon* (äquimolare Menge) bei -30° eingeleitet. Im Wasserstrahlvak. wurde bei Raumtemperatur der größte Teil des Essigesters entfernt und nach Abtrennen von auskristallisierten unumgesetzten Ausgangsverbindungen das Lösungsmittel vollständig i. Vak. beseitigt. Nach zweitägigem Aufbewahren des viskosen Rückstands im Kühlschrank hatten sich Kristalle von **18** ausgeschieden, die auf Ton abgepreßt wurden. Ausb. 40 mg (ca. 7%, ber. auf *Bis-cyclohexyliden*). Schmp. 70° . Der Misch-Schmp. mit auf anderem Wege¹¹⁾ dargestelltem **18** zeigte keine Depression, ebenfalls zeigten die Dünnschichtchromatographie und UV-Spektren die Identität beider Produkte. Die Einheitlichkeit der erhaltenen Substanz ergab sich aus dem Dünnschichtchromatogramm.

[165/66]