

Ludwig Kuhnen

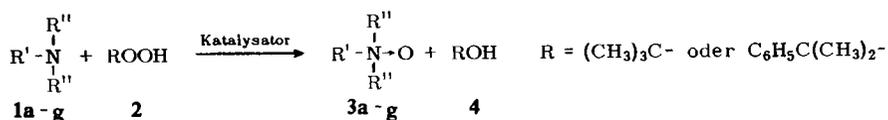
## Notiz zur Darstellung aliphatischer Aminoxide

Aus den Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

(Eingegangen am 28. April 1966)

Organische Hydroperoxide, die heute technisch leicht zugänglich sind, reagieren mit tertiären Aminen bei Raumtemperatur zu Ammonium-peroxiden<sup>1)</sup>. Bei höheren Temperaturen tritt eine stark exotherme Zersetzung ein<sup>2)</sup>, in deren Verlauf sich in unübersichtlicher Reaktion stickstoffhaltige Produkte bilden. Nach *De La Mare*<sup>3a)</sup> entsteht durch Umsetzung von tert.-Butylhydroperoxid mit Tri-n-propylamin nach einem radikalischen Mechanismus<sup>3b)</sup> Di-n-propylamin. Vor kurzem konnten *Harris* und *Olcott*<sup>4)</sup> bei der Reaktion von tert.-Butylhydroperoxid mit Tri-n-octylamin in geringer Ausbeute *N,N*-Di-n-octyl-hydroxylamin isolieren. Aminoxide wurden bisher in keinem Fall als Reaktionsprodukte nachgewiesen.

Aliphatische tertiäre Amine lassen sich glatt durch tert.-Butylhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid zu den *N*-Oxiden oxydieren, wenn katalytische Mengen Vanadin-, Molybdän- oder Titanverbindungen zugegen sind.



	R'	R''		R'	R''-N-R''
<b>a</b>	H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>11</sub> -	CH <sub>3</sub>	$\left. \begin{array}{l} \text{d} \\ \text{e} \\ \text{f} \\ \text{g} \end{array} \right\}$	H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>17</sub> -	
<b>b</b>	H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>13</sub> -	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>13</sub> -	
<b>c</b>	H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>11</sub> -	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>11</sub> -	
				H <sub>3</sub> C-[CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> -	

Die Oxydation, bei der zum Amin (1)/Katalysator-Gemisch eine äquimolare Menge Hydroperoxid 2 nach Maßgabe des Verbrauchs zugesetzt wird, verläuft je nach eingesetztem Amin bei Temperaturen von 20–80° in einigen Stunden. Höhere Temperaturen leiten eine stark exotherme, heftige Reaktion ein, die zu Verharzung führt.

Die Umsetzung von tertiärem Amin 1 und Hydroperoxid 2 kann in geeigneten Lösungsmitteln, wie Benzol oder vor allem Äthylacetat, vorgenommen werden. Die Reaktion wird jodometrisch verfolgt und bei einem Restperoxidgehalt von 1–2% abgebrochen. Als Reduktionsprodukt entsteht der dem Hydroperoxid 2 entsprechende Alkohol 4.

Bei der Umsetzung von Dimethyl-n-dodecyl-amin (1a) mit tert.-Butylhydroperoxid in benzolischer Lösung in Gegenwart von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bildet sich das *N*-Oxid 3a in 80-proz. Ausbeute. Bei Verwendung von Cumolhydroperoxid zur Oxydation von 1a werden mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sup>III</sup>-Acetylacetonat und MoO<sub>2</sub>-Acetylacetonat Ausbeuten von 65–75% an 3a erhalten.

1) A. A. Oswald, F. Noel und A. J. Stephenson, *J. org. Chemistry* **26**, 3971 (1961).

2) C. W. Capp und E. G. E. Hawkins, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 4106.

3) 3a) H. E. De La Mare, *J. org. Chemistry* **25**, 2114 (1960); 3b) G. M. Coppinger und J. D. Swalen, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4900 (1961).

4) Le Anna Harris und H. S. Olcott, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **43**, 11 (1966).

Zur Oxydation der Bis- $[\beta$ -hydroxy-äthyl]-*n*-alkyl-amine sind Vanadin- und Molybdänverbindungen als Katalysatoren weniger gut geeignet. Dagegen fallen die *N*-Oxide **3b** und **3c** in Gegenwart von Titan-tetraisobutylat in hoher Reinheit kristallin an. Aus **1b** bzw. **1c** bilden sich durch Umsetzung mit Cumolhydroperoxid in Äthylacetat **3b** in 73-proz. bzw. **3c** in 64-proz. Ausbeute.

*N*-Alkylsubstituierte Morpholine lassen sich in Gegenwart von Vanadin- und Molybdänkatalysatoren durch Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid oxydieren. Durch Umsetzung von *N*-*n*-Octadecyl-morpholin (**1d**) in Äthylacetat mit Cumolhydroperoxid und  $\text{MoO}_2$ -Acetylacetonat bildet sich **3d** in 63-proz. Ausbeute. Analog erhält man aus **1e–g** die *N*-Oxide **3e–g**.

Im Unterschied zur Oxydation der tertiären Amine mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  fallen die *N*-Oxide nach der hier beschriebenen Methode wasserfrei an. Allerdings kann die Oxydation auch in wäßrigem Medium erreicht werden. Bei der Umsetzung von Trimethylamin mit Cumolhydroperoxid und  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Katalysator bei 35–45° im Zweiphasensystem Benzol/Wasser wird Trimethylaminoxid-dihydrat in 63-proz. Ausbeute aus der wäßrigen Phase isoliert.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Dimethyl-*n*-dodecyl-aminoxid (3a)*: Zu einem Gemisch von 400 ccm Benzol, 3 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 106 g (0.5 Mol) **1a** werden unter Rühren in  $\frac{1}{2}$  Stde. 60 g (0.5 Mol) *tert.-Butylhydroperoxid* (75-proz.) bei 25° gegeben. Nach 4 Stdn. Rühren bei 40–45° wird warm filtriert, das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bei einer Sumpftemperatur von nicht mehr als 70° eingeeengt und der Rückstand mit etwa dem doppelten Volumen Äthylacetat versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 92 g (80%), Schmp. 115–117°. Aus Äthylacetat Schmp. 120–121° (Lit.<sup>5)</sup>: 116°).

*Bis- $[\beta$ -hydroxy-äthyl]-*n*-tetradecyl-aminoxid (3b)*: In eine Lösung von 100 ccm Äthylacetat, 1 g Titan-tetraisobutylat und 100 g (0.33 Mol) **1b** läßt man unter Rühren in  $\frac{1}{2}$  Stde. 70 g (0.33 Mol) *Cumolhydroperoxid* (72.5-proz.) bei 50° tropfen. Nach 24 Stdn. Rühren bei zunächst 50–60°, dann 60–70° wird die Lösung i. Ölpumpenvak. bei einer Sumpftemperatur von nicht mehr als 70° möglichst weitgehend eingeeengt. Der Rückstand wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 77 g (73%), Schmp. 72–75°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat Schmp. 73.5–75.5°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{NO}_3$  (317.5) Ber. C 68.07 H 12.39 N 4.41 O 15.48  
Gef. C 67.73 H 12.43 N 4.36 O 15.37

*Bis- $[\beta$ -hydroxy-äthyl]-*n*-dodecyl-aminoxid (3c)*: Darstellung analog zu **3b**. Ausb. 59 g (64%), Schmp. 62–64°. Aus Äthylacetat Schmp. 66–67°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NO}_3$  (289.4) Ber. C 66.39 H 12.19 N 4.84 O 16.58  
Gef. C 66.20 H 12.23 N 4.72 O 16.84

*N*-*Octadecyl-morpholinoxid (3d)*: In eine Lösung von 100 ccm Äthylacetat, 0.5 g  $\text{MoO}_2$ -Acetylacetonat und 113 g (0.33 Mol) **1d** läßt man unter Rühren in  $\frac{1}{2}$  Stde. 70 g (0.33 Mol) *Cumolhydroperoxid* (72.5-proz.) bei 30–32° tropfen. Nach weiteren 13 Stdn. Rühren bei zunächst 35–45°, dann 50–60° wird wie unter **3b** aufgearbeitet. Ausb. 75 g (63%), Schmp. 115–118°. Aus Äthylacetat Schmp. 124–125°.

<sup>5)</sup> E. S. Lutton, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **43**, 28 (1966).

Schmelzpunkte und Analysen der *N*-Oxide **3d–g**

Ver- bindung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	
<b>3d</b>	124–125°	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>2</sub> (355.6)	Ber.	74.30	12.76	3.94	9.00
			Gef.	74.42	12.87	3.78	9.37
<b>3e</b>	133–134°	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub> (299.5)	Ber.	72.19	12.45	4.68	10.69
			Gef.	71.88	12.38	4.61	10.68
<b>3f</b>	125–126°	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> (271.4)	Ber.	70.80	12.26	5.16	11.79
			Gef.	70.81	12.16	5.02	12.11
<b>3g</b>	132–133°	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> (243.4)	Ber.	69.09	12.01	5.76	13.15
			Gef.	68.92	11.97	5.68	13.11

[176/66]