

Michael Lederer

## Addition von Hydroperoxiden an *N*-Vinylverbindungen

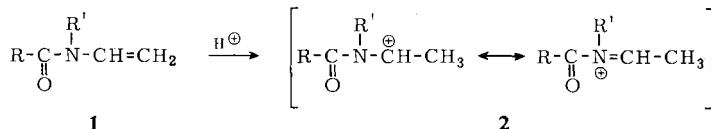
Aus den Farbwerken Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst  
(Eingegangen am 8. März 1972)

*N*-Alkyl-*N*-vinyl-carbonamide, *N*-Methyl-*N*-vinyl-methansulfonamid und *N*-Vinyl-lactame reagieren mit tert.-Alkylhydroperoxiden bzw. Wasserstoffperoxid in Gegenwart von sauren Katalysatoren unter Bildung von  $\alpha$ -amidosubstituierten Äthyl- und Diäthylperoxiden sowie Äthylhydroperoxiden.

### Addition of Hydroperoxides to *N*-Vinyl Compounds

*N*-Alkyl-*N*-vinyl carbonamides, *N*-methyl-*N*-vinylmethanesulfonic amide and *N*-vinyl lactames react with tertiary alkyl hydroperoxides or hydrogen peroxide in the presence of acidic catalysts to give  $\alpha$ -amido substituted ethyl and diethyl peroxides or ethyl hydroperoxides.

Die Doppelbindung in *N*-Alkyl-*N*-vinyl-carbonamiden (1), *N*-Vinyl-sulfonamiden und *N*-Vinyl-lactamen ist stark polarisiert. Unter Einwirkung von  $H^{\oplus}$  bildet sich das mesomeriestabilisierte Kation 2.



An 2 lagert sich unter milden Bedingungen der nucleophile Partner ROH bzw. HOOH an. Von Rieche und Mitarbb.<sup>1)</sup> ist die Anlagerung von 1 Mol HOOH an 2 Mol eines Enamins beschrieben worden. Shostakowskij<sup>2)</sup> hat die Umsetzung von *N*-Vinyl-lactamen mit Alkoholen in Gegenwart von HCl untersucht. Er erhielt Äthyllactame.

Im Rahmen der Untersuchung von Additionsreaktionen an C=C-Doppelbindungen<sup>3)</sup> hatten wir auch Vinyläther untersucht. Wir dehnten unsere Untersuchungen später auf eine Reihe von *N*-Vinylverbindungen aus<sup>4)</sup>.

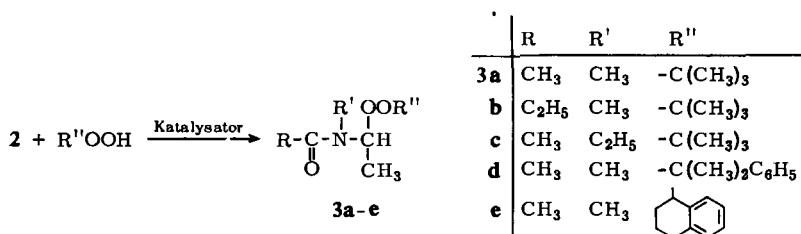
<sup>1)</sup> A. Rieche, E. Schmitz und E. Beyer, Chem. Ber. 92, 1212 (1959).

<sup>2)</sup> M. F. Shostakowskij und Mitarbb., Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Chim. Nauk Nr. 3, S. 482–487 (1961), C. A. 55, 27267c (1961).

<sup>3)</sup> K. Weissermel und M. Lederer, Chem. Ber. 96, 77 (1963).

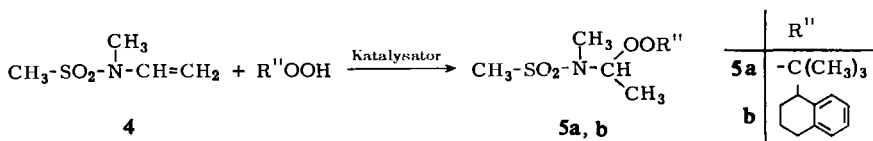
<sup>4)</sup> Diese Arbeiten wurden in den Jahren 1961–1967 in der Kunststoff-Forschung der Farbwerke Hoechst AG durchgeführt.

<sup>4a)</sup> Farbwerke Hoechst AG (Erf.: M. Lederer und H. Jensen), Dtsch. Bundes-Pat. 1223384 v. 26. 1. 62, C. A. 60, 9247 (1964); <sup>4b)</sup> Farbwerke Hoechst AG (Erf.: M. Lederer und S. Sommer), Dtsch. Bundes-Pat. 1045236 v. 18. 6. 64, C. A. 64, 14311f (1966); <sup>4c)</sup> Farbwerke Hoechst AG (Erf.: H. Jastrow, M. Lederer und H. Schnabel), DOS 1769320 v. 8. 5. 68, C. A. 75, 37372x (1971).



Die Umsetzung von *N*-Methyl-*N*-vinyl-acetamid mit tert.-Butylhydroperoxid verläuft bereits bei  $-40^\circ$  in Gegenwart von Säurechloriden, wie Sulfurylchlorid und Thionylchlorid, in Abwesenheit von Lösungsmitteln sehr rasch. BF<sub>3</sub>-Ätherat und *p*-Toluolsulfonsäure eignen sich weniger gut als Katalysatoren. Das Umsetzungsprodukt von *N*-Methyl-*N*-vinyl-acetamid und tert.-Butylhydroperoxid wird in sehr reiner Form vom Schmp.  $38^\circ$  in guter Ausbeute erhalten. Homologe Verbindungen werden erhalten, wenn man die Katalysatorreste durch Ausäthern und flüchtige Bestandteile i. Vak. bei Temperaturen bis  $80^\circ$  entfernt. Die IR-Spektren zeigen, daß die Doppelbandsbanden bei 1620 und 845/cm verschwunden sind und dafür die Peroxidbande bei 870/cm auftritt. Umsetzungsprodukte mit HOOH konnten nicht isoliert werden.

Ähnlich verhält sich *N*-Methyl-*N*-vinyl-methansulfonsäureamid (**4**). Die Umsetzung verläuft bei  $-20^\circ$ .



Die Peroxide **3** und **5** sind thermisch relativ stabil. Auf der Kofler-Bank tritt erst bei Temperaturen  $>150^\circ$  sofortige Zersetzung ein. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs gelingt, wie im Fall der Peroxyacetale, nach Lohaus<sup>5)</sup> mit NaJ/Eisessig, unter Zusatz von Phosphorsäure, bei  $60-90^\circ$ .

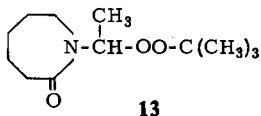
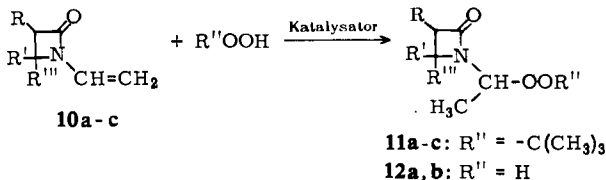
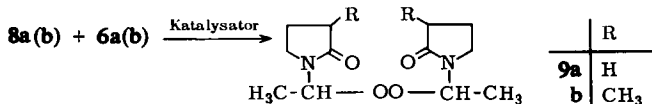
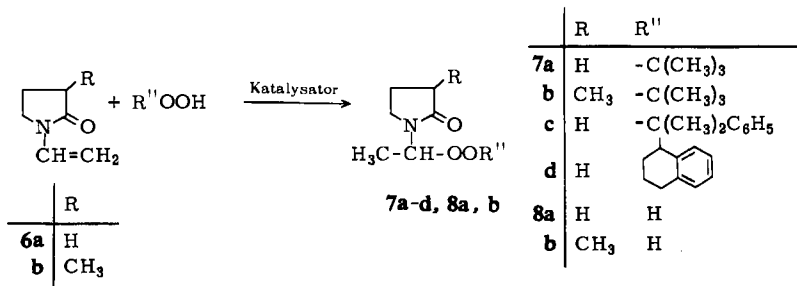
Die synthetisierten Additionsprodukte vom Typ **3** und **5** sind in Tab. 1 enthalten.

Im Gegensatz zu den untersuchten *N*-Alkyl-*N*-vinyl-carbonamiden und *N*-Methyl-*N*-vinyl-methansulfonsäureamid führt die Umsetzung der cyclischen *N*-Vinyl-carbonamide mit einem 5- (**6**) und 4-gliedrigen Ring (**10**) auch mit HOOH zu stabilen Reaktionsprodukten. Die Umsetzungen erfolgen im Bereich von  $0-20^\circ$ . Man erhält  $\alpha$ -amidosubstituierte Äthylhydroperoxide (**8**, **12**) bzw. Diäthylperoxide (**9**).

Die Umsetzungsprodukte **7** und **11** sind flüssig oder gut kristallisierende Verbindungen. Der aktive Sauerstoff läßt sich unter Zusatz von Phosphorsäure einigermaßen gut erfassen. Die Peroxide sind thermisch recht beständig. Auf der Kofler-Bank verdampfen sie bei  $190^\circ$  ohne sichtbare Gasentwicklung. Die Hydroperoxide **8** und **12** fallen kristallin in guter Ausbeute an und können leicht abgetrennt werden.

<sup>5)</sup> G. Blust und G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 4 (1953).

Sie reagieren mit Bleitetraacetat nach *Criegee*<sup>6)</sup> in Abwesenheit von Säure in der Kälte unter Gasentwicklung. Auf Grund der im Molekül enthaltenen Carbonylgruppen treten in unpolaren Lösungsmitteln Assoziate auf; in Benzol wurden etwa doppelte Molekulargewichte gefunden, in Aceton dagegen nur die einfachen Molekulargewichte. Die synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 2 aufgezeichnet.



	R	R'	R'''
<b>a</b>	H	CH <sub>3</sub>	H
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H

Ich danke den Herren Dr. *H. Jensen* und Dr. *H. Schnabel* für die Bereitstellung von *N*-Alkyl-*N*-vinyl-carbonamiden, *N*-Methyl-*N*-vinyl-methansulfonamid bzw. der *N*-Vinyl-azetidinone-(2), Herrn D. Ph. *H. H. Suhr* für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren und den *Farbwerken Hoechst AG* für die Erlaubnis zur Publikation dieser Arbeit \*).

\*) Soweit Patente oder Patentanmeldungen zitiert sind, sind diese Angaben nur als Literaturzitate zu werten. Die Angaben erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

6) *R. Criegee, H. Pilz und H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 1801 (1939).

Tab. 1. Aus *N*-Alkyl-*N*-vinyl-carbonamiden und *N*-Methyl-*N*-vinyl-methansulfonamid mit R'OOH erhaltene Peroxide

-peroxid	Reakt.-Temp.	$n_D^{20}$	Schmp.	Ausb. in %	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S	akt. O	Mol.-Gew.	
<b>3a</b> [ $\alpha$ -( <i>N</i> -Methyl-acetamino)- äthyl]-tert.-butyl-	-40°	—	38°	43	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> (189.3)	Ber. 57.10 Gef. 57.1	10.12 10.5	7.40 7.6	—	—	8.45 8.26	190
<b>3b</b> [ $\alpha$ -( <i>N</i> -Methyl-propionylamino)- äthyl]-tert.-butyl-	-40°	1.4400	—	79	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (203.3)	Ber. 59.08 Gef. 59.1	10.41 10.5	6.89 7.0	—	—	7.87 7.82	197
<b>3c</b> [ $\alpha$ -( <i>N</i> -Äthyl-acetamino)- äthyl]-tert.-butyl-	-40°	1.4392	—	76	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (203.3)	Ber. 59.08 Gef. 58.9	10.41 10.3	6.89 6.8	—	—	7.87 7.75	199
<b>3d</b> [ $\alpha$ -( <i>N</i> -Methyl-acetamino)- äthyl]-[ $\alpha$ -phenyl-isopropyl]-	-10°	1.5100	—	85	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (251.4)	Ber. 66.89 Gef. 67.2	8.42 8.6	5.57 5.4	—	—	6.38 6.14	240
<b>3e</b> [ $\alpha$ -( <i>N</i> -Methyl-acetamino)- äthyl]-[1.2.3.4-tetrahydro- naphthyl-(1)]-	0°	—	62-65°	83	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (263.3)	Ber. 68.43 Gef. 68.6	8.04 8.1	5.32 5.5	—	—	6.08 —	280
<b>5a</b> [ $\alpha$ -( <i>N</i> -Methyl-methansulfonyl- amino)-äthyl]-tert.-butyl-	-10°	1.4440	—	76	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> S (225.3)	Ber. 42.65 Gef. 42.8	8.50 8.7	6.22 6.3	14.23 15.2	7.10 6.94	214	
<b>5b</b> [ $\alpha$ -( <i>N</i> -Methyl-methansulfonyl- amino)-äthyl]-[1.2.3.4-tetra- hydro-naphthyl-(1)]-	-20°	—	136° (Zers.)	60	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S (299.4)	Ber. 56.17 Gef. 55.3	7.07 6.6	4.68 5.0	10.71 10.9	—	300	

Tab. 2. Aus *N*-Vinyl-lactamen mit R'OOH bzw. HOOH erhaltene Peroxide bzw. Hydroperoxide

Verbindung	Reakt.-Temp.	$n_D^{20}$	Schmp.	Ausb. in %	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Analyse	Mol.-akt.O Gew.
7a [ $\alpha$ -(2-Oxo-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-tert.-butyl-peroxid	0°	1.4556	—	71	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> (201.3)	Ber. 59.67 Gef. 59.2	9.51 9.8	6.96 7.2	7.95 7.80	203
7b [ $\alpha$ -(2-Oxo-3-methyl-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-tert.-butyl-peroxid	5°	1.4500	—	30	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (215.3)	Ber. 61.37 Gef. 62.0	9.83 9.7	6.51 6.4	7.43 —	220
7c [ $\alpha$ -(2-Oxo-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-[ $\alpha$ -phenyl-isopropyl]-peroxid	5°	1.5210	—	86	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (263.3)	Ber. 68.43 Gef. 68.7	8.04 7.69	5.32 5.09	6.08 —	278
7d [ $\alpha$ -(2-Oxo-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-peroxid	5°	—	92.5—94.5°	68	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (275.3)	Ber. 69.96 Gef. 69.7	7.69 7.8	5.09 5.4	—	—
8a [ $\alpha$ -(2-Oxo-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-hydroperoxid	0—10°	—	91—92°	88	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (145.3)	Ber. 49.60 Gef. 49.8	7.64 7.8	9.65 9.7	10.95 10.05	150
8b [ $\alpha$ -(2-Oxo-3-methyl-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-hydroperoxid	0—5°	—	60—62°	92	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (159.2)	Ber. 52.81 Gef. 53.1	8.23 8.2	8.80 9.0	10.05 9.50	171
9a Bis-[ $\alpha$ -(2-oxo-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-peroxid	15—20°	—	66—67°	—	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (256.3)	Ber. 56.24 Gef. 56.6	7.87 7.9	10.93 11.2	6.24 5.95	241
9b Bis-[ $\alpha$ -(2-oxo-3-methyl-pyrrolidino)- $\alpha$ thyl]-peroxid	5—10°	1.4832	—	92	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (284.4)	Ber. 59.14 Gef. 58.4	8.51 8.5	9.85 9.8	5.63 4.55	267
11a [ $\alpha$ -(2-Oxo-4-methyl-azetidiny)-(1)- $\alpha$ thyl]-tert.-butyl-peroxid	0—10°	1.4458	—	82	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> (201.3)	Ber. 59.67 Gef. 59.7	9.51 9.4	6.96 7.2	—	200
11b [ $\alpha$ -(2-Oxo-4-dimethyl-azetidiny)-(1)- $\alpha$ thyl]-tert.-butyl-peroxid	0—10°	1.4442	—	72	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (215.3)	Ber. 61.37 Gef. 61.4	9.83 9.9	6.51 6.8	7.43 7.40	226
11c [ $\alpha$ -(2-Oxo-3.4-dimethyl-azetidiny)-(1)- $\alpha$ thyl]-tert.-butyl-peroxid	0—10°	1.4412	—	82	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (215.3)	Ber. 61.37 Gef. 61.5	9.83 9.9	6.51 7.1	7.43 7.40	238
12a [ $\alpha$ -(2-Oxo-4-methyl-azetidiny)-(1)- $\alpha$ thyl]-hydroperoxid	0—10°	—	105—107°	64	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (145.3)	Ber. 49.60 Gef. 49.3	7.64 7.5	9.65 9.5	11.01 10.95	145
12b [ $\alpha$ -(2-Oxo-4.4-dimethyl-azetidiny)-(1)- $\alpha$ thyl]-hydroperoxid	0—10°	—	116—117°	76	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (159.2)	Ber. 52.81 Gef. 53.0	8.23 8.4	8.80 8.5	10.05 9.90	148
13 [ $\alpha$ -(2-Oxo-hexahydroazepiny)-(1)- $\alpha$ thyl]-tert.-butyl-peroxid	20°	1.4618	—	80	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> (229.4)	Ber. 62.86 Gef. 62.2	10.11 10.4	6.11 6.2	—	222

## Beschreibung der Versuche

*N*-Methyl-*N*-vinyl-acetamid und seine Homologen waren durch Vinylierung der entsprechenden Säureamide mit Acetylen erhalten worden <sup>7)</sup>. *N*-Vinyl-pyrrolidon und 2-Methyl-*N*-vinyl-pyrrolidon wurden frisch destilliert. Die *N*-Vinyl-azetidinone <sup>8)</sup> waren aus den entsprechenden *N*.*O*-Acetalen durch Abspaltung von Alkohol gewonnen worden.

tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid wurden frisch destilliert. Tetralylhydroperoxid wurde aus Essigester/Pentan umkristallisiert. Die ätherische H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung wurde durch Ätherextraktion von Perhydrol und anschließendem Trocknen der ätherischen Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat erhalten.

Bei Isolierung der flüssigen Umsetzungsprodukte wurden Temperaturen >80° aus Sicherheitsgründen vermieden.

Die Molekulargewichte der Peroxide wurden kryoskopisch in Benzol, die der Hydroperoxide osmometrisch in Aceton ermittelt.

a) *Umsetzung mit R''OOH*: 0.2 Mol *N*-Alkyl-*N*-vinyl-carbonamid bzw. *N*-Methyl-*N*-vinyl-methansulfonamid werden unter Kühlung mit 0.2 Mol Alkylhydroperoxid unter Ausschluß von Feuchtigkeit vermischt. Hierzu läßt man unter Rühren bei Temperaturen von -40 bis -10° von einer Lösung, bestehend aus 0.05 ccm Sulfurylchlorid in 10 ccm trockenem Äther, soviel zutropfen, bis keine Wärmeentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend rührt man noch 15-30 Min. Die Umsetzung der *N*-Vinyl-lactame wird bei -5° bis +20° durchgeführt. Zur Isolierung der Reaktionsprodukte verdünnt man mit Äther, wäscht die Lösung mit kalter 2*n* NaOH bzw. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, zuletzt mit Wasser und trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat. Die ätherische Lösung wird i. Vak. bei 1-10 Torr und 20 bis 80° eingedampft.

b) *Umsetzung mit HOOH*: Die *N*-Vinyl-lactame werden mit ätherischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung im Verhältnis 0.2 Mol : 0.2 Mol bzw. 0.2 Mol : 0.1 Mol bei 0° vorgelegt. Eine Lösung von 0.1 ccm Sulfurylchlorid in 15 ccm trockenem Äther wird unter Rühren bei 0-20° solange zugetropft, bis keine Reaktionswärme mehr auftritt. Die kristallin anfallenden Hydroperoxide werden abgetrennt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Bei den Diäthylperoxiden verfährt man wie unter a) beschrieben.

<sup>7)</sup> *Farbwerke Hoechst AG* (Erf.: *H. Bestian* und *H. Jensen*), Dtsch. Bundes-Pat. 1176124 v. 23. 6. 62, C. A. 61, 4227 d (1964).

<sup>8)</sup> *Farbwerke Hoechst AG* (Erf.: *H. Bestian*, *H. Schnabel* und *H. Jensen*), DOS 1545867 v. 14. 10. 65 (Belg. Pat. 688243 v. 14. 4. 67).