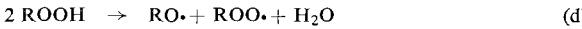
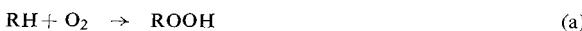


Synthese und Zersetzung organischer Peroxide

A. Rieche, Berlin

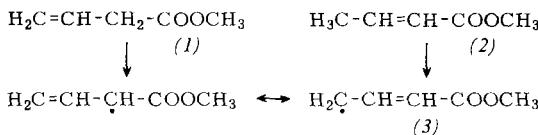
Ortsverband Magdeburg, am 6. Januar 1966, und
Ortsverband Berlin, am 21. Januar 1966,
der Chemischen Gesellschaft in der DDR

Nach dem „RH-Schema“^[1] des Sauerstoff-Angriffs auf organische Verbindungen entstehen als erste faßbare Produkte Alkylhydroperoxide, gemäß Gl. (a). Die Startradikale für die Kettenreaktion werden nach *Dolog* durch eine Dehydrierung (b) gebildet. Die Hydroperoxide wirken durch teilweisen Zerfall in Radikale autokatalytisch (Gl. (c) und (d)).

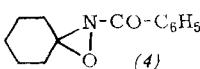


Hydroperoxid-Zerfall und Peroxygenierung folgen derselben Reaktionsordnung: bei sehr geringer Konzentration normalerweise erster Ordnung, bei höherer Konzentration zweiter Ordnung (über Dimere). In Äthern zerfallen Hydroperoxide in allen Konzentrationen nach einer Reaktion erster Ordnung; es liegen $\text{ROOH}\cdot\text{R}'\text{OR}''$ -Addukte vor.

Bei der Peroxygenierung ungesättigter Verbindungen können je nach Zahl der Doppelbindungen mehrere isomere Alkylhydroperoxide auftreten. Die Ursache liegt in der Mesomerie der zunächst gebildeten Allylradikale, z. B. beim Vinyl-essigsäure-methylester (1) und Crotonsäure-methylester (2). Obwohl (1) oxidabler ist, bildet sich aus (1) und (2) hauptsächlich das von (3) abzuleitende Hydroperoxid. Das Entstehen isomerer Alkylhydroperoxide macht die Untersuchung der Luftoxidation der ungesättigten natürlichen Öle und der Kautschukarten so schwierig. Deshalb wurden entsprechende Untersuchungen an ungesättigten Modellsubstanzen durchgeführt^[2]. Das Allylhydroperoxid $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OOH}$ konnte synthetisiert werden^[3]; es erwies sich als überraschend stabil.



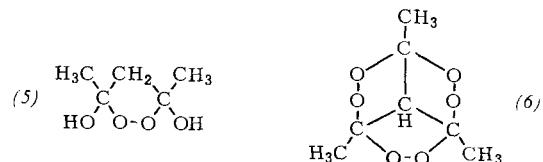
Durch Ozonolyse von Olefinen in Gegenwart von Aminen entstehen über das Zwitterion C^+-OO^- geminale Hydroperoxyamine $\text{RHN}-\text{C}^+-\text{OOH}$, die sich auch aus Schiffsschen Basen und H_2O_2 bilden; sie sind Vorstufen zu N-alkylsubstituierten Oxaziridinen. Mit Ammoniak und Ozon liefern Olefine Isoxime („Ammozonisierung“). Das Isoxim des Cyclohexanons wurde als N-Benzoyl-Derivat gefaßt (4), das auch bei der Ozonisierung von Bicyclohexylen in Gegenwart von Benzamid entstand.



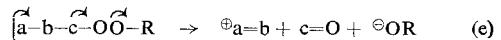
Die Peroxygenierung stickstoffhaltiger Verbindungen erfolgt am C-Atom, das dem N-Atom benachbart ist. Tetrahydroiso-chinoline und Azepine bilden über Hydroperoxide ROOH unmittelbar Peroxide ROOR . Hydrazone und Caprolactam liefern Hydroperoxide; Pyrrolidone liefern H_2O_2 und Bernsteinsäureimide.

Aus β -Diketonen und „Triacetyl-methan“ wurden mit H_2O_2 cyclische Peroxide wie (5) und (6) erhalten. Wie bei Acetalen erfolgt in Verbindungen vom Typ (5) der Austausch von OH-Gruppen über mesomeriestabilisierte Kationen leicht gegen OOH oder OOR .

Das symmetrische Peroxid (6) schmilzt sehr hoch und ist chemisch ungewöhnlich stabil, aber explosiv.



Die präparative Verwendung der Peroxide erhielt ganz neue Impulse durch Auffinden „fragmentierbarer“ Peroxide. Durch polare Spaltung und synchrone Elektronenverschiebungen entstehen gemäß Gl. (e) nur wenige Bruchstücke, während beim radikalischen Peroxid-Zerfall eine große Zahl von Produkten entsteht.



Diese Methode führte z. B. zu einer quantitativen Spaltung von acetyliertem tert.-Butyl-glucosylperoxid in Arabinose, Ameisensäure und tert.-Butanol (neuer Zuckerabbau).

Die bisher falsch gedeutete sogenannte halogeninduzierte Oxidation wurde geklärt. Aus Olefinen, HBr und Sauerstoff werden β -Bromhydroperoxide erhalten^[4]. [VB 987]

[1] A. Rieche, Angew. Chem. 50, 520 (1937); A. Rieche, E. Schmitz u. M. Schulz, Z. Chem. 3, 443 (1963).

[2] A. Rieche, M. Schulz, H.-E. Seyfarth u. G. Gottschalk, Fette, Seifen, Anstrichmittel 64, 198 (1962).

[3] H.-E. Seyfarth, J. Henkel u. A. Rieche, Angew. Chem. 77, 1078 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1074 (1965).

[4] A. Rieche, M. Schulz u. K. Kirschke, Angew. Chem. 77, 219 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 244 (1965).

Neuere Ergebnisse der Antibiotika-Forschung

Ch. Tamm, Basel (Schweiz)

GDCh-Ortsverband Marburg, am 21. Januar 1966 [*]

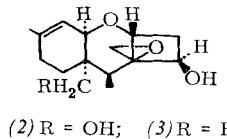
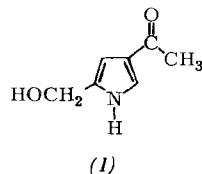
Aus *Myrothecium verrucaria* und *Myrothecium roridum* wurden bisher 14 neue Antibiotika isoliert, die als Verrucarine und Roridine bezeichnet werden^[1]. Die Hauptprodukte sind antifungisch und vor allem cytostatisch hochwirksam; sie sind aber auch sehr toxisch.

Für Verrucarin E, eines der N-haltigen Nebenmetabolite, wurde die Struktur des noch unbekannten 2-Hydroxymethyl-4-acetylpyrrols (1) ermittelt. Die Verrucarine A, B, J und H sowie die Roridine A, D und E liefern bei der basischen Hydrolyse den gleichen Sesquiterpen-Alkohol Verrucarol ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$), unterscheiden sich aber in den sauren Hydrolyseprodukten. So ergaben Verrucarin A ($\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_9$) cis,trans-Muconsäure und Verrucarinolacton ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$), Verrucarin B ($\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_9$) cis,trans-Muconsäure und 5-Hydroxy-2,3-epoxy-3-methylvalerolacton ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$), Verrucarin J ($\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_8$) die cis,trans-Muconsäure und das bekannte 5-Hydroxy-3-

[*] GDCh-Ortsverband Freiburg/Brsg.-Südbaden, am 3. Dezember 1965; GDCh-Ortsverband Göttingen, am 20. Januar 1966.

[1] E. Härrli, W. Loeffler, H. P. Sigg, H. Stähelin, Ch. Stoll, Ch. Tamm u. D. Wiesinger, Helv. chim. Acta 45, 839 (1962); B. Böhner, E. Fetz, E. Härrli, H. P. Sigg, Ch. Stoll u. Ch. Tamm, ibid. 48, 1079 (1965).

methylpent-2-en-säurelacton (das Anhydromevalolacton) ($C_6H_8O_2$), Roridin A ($C_{29}H_{40}O_9$) die Roridinsäure ($C_{14}H_{22}O_7$), Roridin D ($C_{29}H_{38}O_8$) die Anhydro-epoxy-roridinsäure ($C_{14}H_{20}O_7$), Roridin E ($C_{29}H_{38}O_8$) die Anhydrororidinsäure ($C_{14}H_{20}O_6$) und Verrucarin H ($C_{29}H_{36}O_8$) 5-Hydroxy-3-methylpent-2-en-säurelacton und die Myrothecinsäure ($C_8H_{10}O_8$). Struktur und Stereochemie der neuen Lactone und Dicarbonsäuren werden aufgeklärt. Die Konstitution von



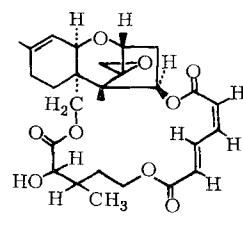
(1)

(2) $R = OH$; (3) $R = H$

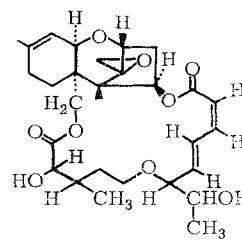
Verrucarol (2) und Roridin C (= Trichodermol) (3) ergab sich aus der Verknüpfung mit Trichothecol und Trichodermol^[2]. Bei Verrucarol und Trichothecol wurden zahlreiche Umlagerungsreaktionen beobachtet, von denen einige näher diskutiert wurden. Oxidative Abbaureaktionen und partielle Hydrolysen zeigten, daß die obigen Hydrolysepro-

[2] J. Gutzwiller, R. Mauli, H. P. Sigg u. Ch. Tamm, *Helv. chim. Acta* 47, 2234 (1964); J. Gutzwiller, Ch. Tamm u. H. P. Sigg, *Tetrahedron Letters* 1965, 4495.

dukte in den ursprünglichen Antibiotika zu makrocyclischen Di- und Triestern vereinigt sind^[3]. So ergaben sich z. B. für die beiden Hauptmetabolite Verrucarin A und Roridin A die Strukturformeln (4) bzw. (5). Diese großgliedrigen Ester stellen einen neuartigen Strukturtyp dar.



(4)



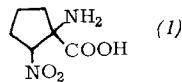
(5)

Versuche zur Biosynthese von Verrucarin A und Roridin A mit $[2-^{14}\text{C}]$ -Mevalonat ergaben, daß Mevalonat ein biogenetischer Vorläufer des Verrucarols und der Verrucarsäure ist. Abbauversuche zeigten, daß die Radioaktivität der Verrucarsäure ebenfalls an C² lokalisiert ist. [VB 983]

[3] *J. Gutzwiller* u. *Ch. Tamm*, *Helv. chim. Acta* 48, 157, 177 (1965); *W. Zürcher, J. Gutzwiller* u. *Ch. Tamm*, *ibid.* 48, 840 (1965); *E. Fetz, B. Böhner* u. *Ch. Tamm*, *ibid.* 48, 1669 (1965).

RUNDSCHAU

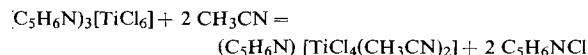
1-Amino-2-nitrocyclopentancarbonsäure, eine natürlich vorkommende Nitroverbindung, wurde aus Kulturfiltraten von *Aspergillus wentii* isoliert. *B. F. Burrows* und *W. B. Turner* haben die Struktur der Säure (1) (Nadeln, Zers. ab 150 °C) durch Abbaureaktionen und spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt und die Verbindung über 1-Jod-2-nitrocyclopentancarbonsäure synthetisiert.



Bis jetzt sind nur sehr wenige Nitroverbindungen in der Natur gefunden worden. (1) hat ungewöhnliche wachstumsregulierende, hemmende Eigenschaften und wirkt als L-Leucin-Antagonist. / J. chem. Soc. (London) org. C 1966, 255 / -De.

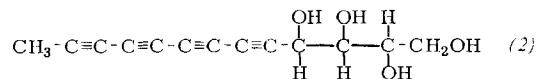
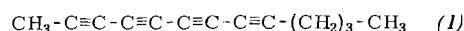
[Rd 457]

Hexahalogenotitanate(III) gewannen B. T. Russ und G. W. A. Fowles. Sie erhielten das orangefarbene Tripyridiniumsalz $(C_5H_6N)_3[TiCl_6]$ aus $TiCl_3$ und überschüssigem wasserfreiem Pyridiniumchlorid. Den Überschuss entfernten sie mit $CHCl_3$ bei Zimmertemperatur. Das Salz entsteht ebenfalls aus Pyridiniumchlorid und $(CH_3CN)_3TiCl_3$ in $CHCl_3/CH_3CN$. Aus Tetraäthylammoniumchlorid oder -bromid und $(CH_3CN)_3TiCl_3$ wurden $[(C_2H_5)_4N][TiCl_4(CH_3CN)_2]$ bzw. das Tribromochlorosalz erhalten. $(CH_3CN)_3TiBr_3$ und $[(C_2H_5)_4N]Br$ gaben das Tetrabromosalz. $(C_5H_6N)_3[TiCl_4Br_2]$ bildete sich aus $(C_5H_5N)_3TiBr_3$ und flüssigem wasserfreiem Chlorwasserstoff. $-(C_5H_6N)_3[TiCl_6]$ hat eine orthorhombische Elementarzelle mit $a = 16,0$, $b = 16,8$, $c = 20,8 \text{ \AA}$. Die Verbindung wird bereits von Nitrobenzol oxidiert. In Acetonitril löst sie sich mit grüner Farbe. Ihr diffuses Reflexionsspektrum entspricht fast völlig dem des $[(C_2H_5)_4N][TiCl_4(CH_3CN)_2]$. Offenbar tritt eine reversible Dissoziation ein nach



Beim Verdampfen des Acetonitrils wird das Hexachlorotitanat(III) zurückgewonnen. / Chem. Commun. 1966, 20 / -Kr. [Rd 458]

Das erste Tetrain und das erste Tetrain-tetraol in der Natur fanden Sir E. R. H. Jones, G. Lowe und P. V. R. Shannon in Ätherextrakten der Fermentationslösung von *Fistulina hepatica* (Huds). Es handelt sich um Trideca-2,4,6,8-tetrain (1), durchscheinende Platten vom $F_p = 25\text{--}26^\circ\text{C}$, und um 2D:3L:4L-Trideca-5,7,9,11-tetrain-1,2,3,4-tetraol (2), silberglänzende Platten vom $F_p = 155^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = +1,8$.



Beide C₁₃-Verbindungen wurden synthetisiert und erwiesen sich mit den Naturstoffen aus Basidomyceten identisch. J. chem. Soc. (London), org. C 1966, 139 / -De. [Rd 456]

Die partielle Fluorierung von Methan auf elektrochemischem Wege gelang S. Nagase, K. Tanaka und H. Baba. Sie verwendeten ein Gaseinleitungsrohr aus Polyäthylen mit einem Teflonaufsatzt, der feinste Gasbläschen genau unterhalb der Elektroden erzeugte. Als Elektrolyt diente flüssiger Fluorwasserstoff, mit NaF leitfähig gemacht. Beispielsweise wurden bei einer Stromdichte von 2,2 Amp/dm² (Stromausbeute 45 %) in einem 45-proz. Umsatz 13 % CF₄, 26 % CHF₃, 15 % CH₂F₂ und 46 % CH₃F erzeugt. Verbindungen wie C₂F₆ oder C₃F₈, die bei der Fluorierung von CH₄ in der Gasphase auftreten, konnten nicht nachgewiesen werden. / Bull. chem. Soc. Japan 38, 834 (1965) / -Bu. [Rd 440]

Die Redoxeigenschaften des Ferredoxins aus *Clostridium pasteurianum* prüften E. Sobel und W. Lovenberg. Entgegen bisheriger Ansicht werden bei der Reduktion des oxidierten Ferredoxins zwei Elektronen zugeführt. Bei der durch die Ferredoxin-Reduktase katalysierten Reduktion des Ferredoxins durch NADPH wird ein Mol NADPH pro Mol Ferredoxin benötigt. Umgekehrt reduziert ein Mol Ferredoxin (nach Reduktion mit Licht und Chloroplasten) ein Mol NADP. In der Hydrogenase-Reaktion wird ein Mol H₂ pro Mol oxidiert.