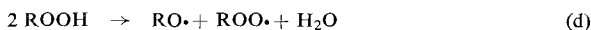


## Synthese und Zersetzung organischer Peroxide

A. Rieche, Berlin

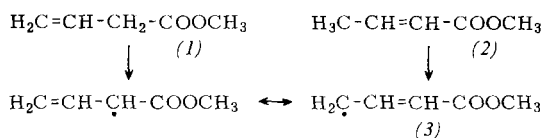
Ortsverband Magdeburg, am 6. Januar 1966, und  
Ortsverband Berlin, am 21. Januar 1966,  
der Chemischen Gesellschaft in der DDR

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



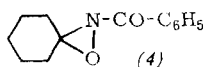
Hydroperoxid-Zerfall und Peroxygenierung folgen derselben Reaktionsordnung: bei sehr geringer Konzentration normalerweise erster Ordnung, bei höherer Konzentration zweiter Ordnung (über Dimere). In Äthern zerfallen Hydroperoxide in allen Konzentrationen nach einer Reaktion erster Ordnung; es liegen  $\text{ROOH}\cdot\text{R}'\text{OR}''$ -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 Modells-substanzen durchgeführt<sup>[2]</sup>. Das Allylhydroperoxid  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OOH}$  konnte synthetisiert werden<sup>[3]</sup>; es erwies sich als überraschend stabil.



Durch Ozonolyse von Olefinen in Gegenwart von Aminen entstehen über das Zwitterion  $\text{>C}^+-\text{OO}^-$  geminale Hydroperoxyamine  $\text{RHN}-\text{C}(\text{OOH})_2$ , die sich auch aus Schiffischen Basen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden; sie sind Vorstufen zu N-alkylsubstituierten Oxaziridinen. Mit Ammoniak und Ozon liefern Olefine Isoxime („Ammonozonisierung“).

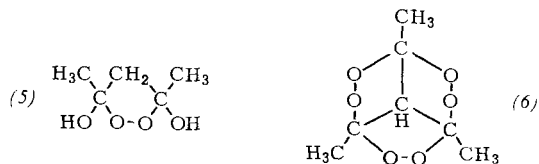
Das Isoxim des Cyclohexanons wurde als N-Benzoyl-Derivat gefaßt (4), das auch bei der Ozonisierung von Bicyclohexylen in Gegenwart von Benzamid entstand.



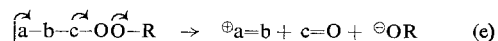
Die Peroxygenierung stickstoffhaltiger Verbindungen erfolgt am C-Atom, das dem N-Atom benachbart ist. Tetrahydroisochinoline und Azepine bilden über Hydroperoxide ROOH unmittelbar Peroxide ROOR. Hydrazone und Caprolactam liefern Hydroperoxide; Pyrrolidone liefern  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Bernsteinsäureimide.

Aus  $\beta$ -Diketonen und „Triacetyl-methan“ wurden mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\beta$ -Bromhydroperoxide erhalten<sup>[4]</sup>. [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[\*]

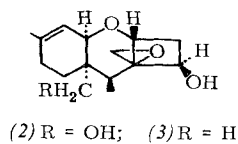
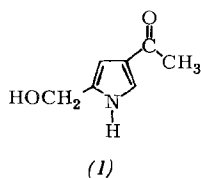
Aus *Myrothecium verrucaria* und *Myrothecium roridum* wurden bisher 14 neue Antibiotika isoliert, die als Verrucarine und Roridine bezeichnet werden<sup>[1]</sup>. Die Hauptprodukte sind antifungisch und vor allem cytostatisch hochwirksam; sie sind aber auch sehr toxisch.

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.

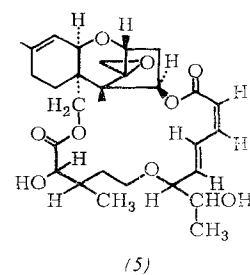
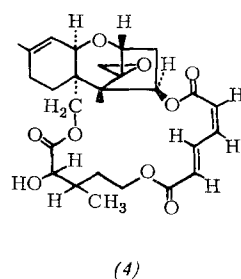
[1] E. Härrli, W. Loeffler, H. P. Sigg, H. Stähelin, Ch. Stoll, Ch. Tamm u. D. Wiesinger, *Helv. chim. Acta* 45, 839 (1962); B. Böhrner, E. Fetz, E. Härrli, H. P. Sigg, Ch. Stoll u. Ch. Tamm, *ibid.* 48, 1079 (1965).

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 Verrucarinsäure ( $C_{29}H_{36}O_8$ ) 5-Hydroxy-3-methylpent-2-en-säurelacton und die Myrothecinsäure ( $C_8H_{10}O_8$ ). Struktur und Stereochemie der neuen Lactone und Dicarbonsäuren wurden aufgeklärt. Die Konstitution von



Verrucarol (2) und Roridin C (= Trichodermol) (3) ergab sich aus der Verknüpfung mit Trichothecolon und Trichodermin<sup>[2]</sup>. Bei Verrucarol und Trichothecolon 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.



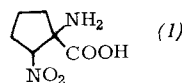
Versuche zur Biosynthese von Verrucarinsäure und Roridin A mit [2-<sup>14</sup>C]-Mevalonat ergaben, daß Mevalonat ein biogener Vorläufer des Verrucarinsäure und der Verrucarinsäure ist. Abbaueversuche zeigten, daß die Radioaktivität der Verrucarinsäure ebenfalls an C<sup>2</sup> lokalisiert ist.

[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).

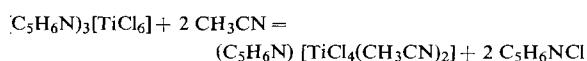
## RUNDSCHAU

**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.



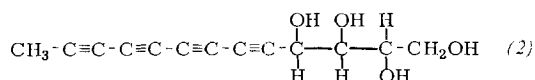
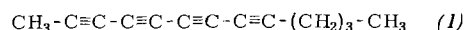
Bis jetzt sind nur sehr wenige Nitroverbindungen in der Natur gefunden worden. (1) hat ungewöhnliche wachstumsregulierende, hemmende Eigenschaften und wirkt als L-Leucin-Antagonist. / *J. chem. Soc. (London) org. C* 1966, 255 / -De. [Rd 457]

**Hexahalogenotitanate (III)** gewannen B. T. Russ und G. W. A. Fowles. Sie erhielten das orangerote Tripyridiniumsalz ( $C_5H_6N_3$ )[TiCl<sub>6</sub>] aus TiCl<sub>3</sub> und überschüssigem wasserfreiem Pyridiniumchlorid. Den Überschuß entfernten sie mit CHCl<sub>3</sub> bei Zimmertemperatur. Das Salz entsteht ebenfalls aus Pyridiniumchlorid und (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN. Aus Tetraäthylammoniumchlorid oder -bromid und (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> wurden [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N][TiCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] bzw. das Tribromochlorosalz erhalten. (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>TiBr<sub>3</sub> und [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]Br gaben das Tetrabromosalz. (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>3</sub>[TiCl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] bildete sich aus (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>TiBr<sub>3</sub> und flüssigem wasserfreiem Chlorwasserstoff. - (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>3</sub>[TiCl<sub>6</sub>] hat eine orthorhombische Elementarzelle mit a = 16,0, b = 16,8, c = 20,8 Å. Die Verbindung wird bereits von Nitrobenzol oxidiert. In Acetonitril löst sie sich mit grüner Farbe. Ihr diffuses Reflexionsspektrum entspricht fast völlig dem des [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N][TiCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]. 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 Tetraen und das erste Tetraen-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-tetraen (1), durchscheinende Platten vom Fp = 25–26 °C, und um 2,4,6,8-tetraen-1,2,3,4-tetraol (2), silberglänzende Platten vom Fp = 155 °C (Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +1,8.



Beide C<sub>13</sub>-Verbindungen wurden synthetisiert und erwiesen sich mit den Naturstoffen aus Basidiomyceten 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 Teflonaufsatz, 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/dm<sup>2</sup> (Stromausbeute 45 %) in einem 45-proz. Umsatz 13 % CF<sub>4</sub>, 26 % CHF<sub>3</sub>, 15 % CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und 46 % CH<sub>3</sub>F erzeugt. Verbindungen wie C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> oder C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, die bei der Fluorierung von CH<sub>4</sub> in der Gasphase auftreten, konnten nicht nachgewiesen werden. / *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 834 (1965) / -Bu. [Rd 440]

**Die Redox Eigenschaften 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 H<sub>2</sub> pro Mol oxidi-