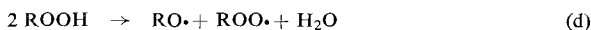


Synthese und Zersetzung organischer Peroxide

A. Rieche, Berlin

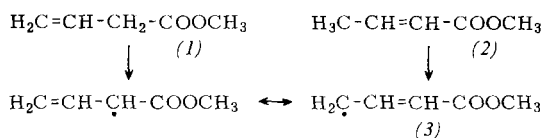
Ortsverband Magdeburg, am 6. Januar 1966, und
Ortsverband Berlin, am 21. Januar 1966,
der Chemischen Gesellschaft in der DDR

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 *Dulog* durch eine Dehydrierung (b) gebildet. Die Hydroperoxide wirken durch teilweisen Zerfall in Radikale autokatalytisch (Gl. (c) und (d)).



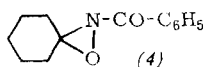
Hydroperoxid-Zerfall und Peroxygenierung folgen derselben Reaktionsordnung: bei sehr geringer Konzentration normalerweise erster Ordnung, bei höherer Konzentration zweiter Ordnung (über Dimere). In Äthern zerfallen Hydroperoxide in allen Konzentrationen nach einer Reaktion erster Ordnung; es liegen $\text{ROOH}\cdot\text{R}'\text{OR}''$ -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^[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 $>\text{C}^+-\text{OO}^-$ geminale Hydroperoxyamine $\text{RHN}-\text{C}(\text{OOH})_2$, die sich auch aus Schiffischen Basen und H_2O_2 bilden; sie sind Vorstufen zu N-alkylsubstituierten Oxaziridinen. Mit Ammoniak und Ozon liefern Olefine Isoxime („Ammonozonisierung“).

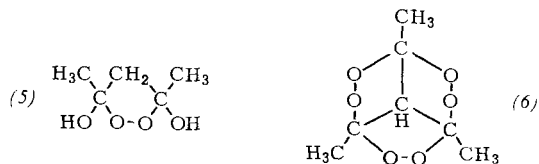
Das Isoxim des Cyclohexanons wurde als N-Benzoyl-Derivat gefaßt (4), das auch bei der Ozonisierung von Bicyclohexylen in Gegenwart von Benzamid entstand.



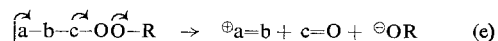
Die Peroxygenierung stickstoffhaltiger Verbindungen erfolgt am C-Atom, das dem N-Atom benachbart ist. Tetrahydroisochinoline und Azepine bilden über Hydroperoxide ROOH unmittelbar Peroxide ROOR. Hydrazone und Caprolactam liefern Hydroperoxide; Pyrrolidone liefern H_2O_2 und Bernsteinsäureimide.

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. Böhrner, E. Fetz, E. Härrli, H. P. Sigg, Ch. Stoll u. Ch. Tamm, *ibid.* 48, 1079 (1965).