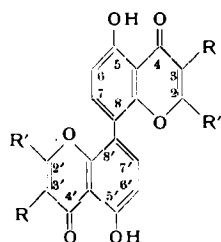


Secalonsäure, ein 8.8'-Dichromonyl aus Mutterkorn Mutterkorn-Farbstoffe, III¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. B. FRANK,
Priv.-Doz. Dr. O. W. THIELE und Dipl.-Chem. T. RESCHKE

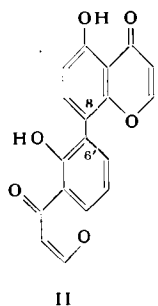
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Ein neues Naturstoffgrundgerüst, das 8.8'-Dichromonyl (I) enthält, nach unseren Untersuchungen, die von F. Kraft²⁾ 1906 aus Mutterkorn (*Claviceps purpurea*) isolierte Secalonsäure. Sie kristallisiert in hellgelben Nadeln (Fp 268–270 °C, $[\alpha]_D^{20} + 49,5^\circ$ (Dioxan)) und hat die Formel $C_{32}H_{30-34}O_{14}$, mit je zwei Carbo-methoxy- und C-Methyl-Gruppen. Von sechs acetylierbaren Hydroxy-Gruppen sind zwei saurer (pK_a 8,5), phenolischer Natur und lassen sich mit Diazomethan zu Dimethyl-secalonsäure methylieren. Die vier restlichen Sauerstoff-Atome gehören, wie unsere Untersuchungen zeigten, den γ -Pyron-Ringen eines 5.5'-Dihydroxy-dichromonyls (I–III) an.

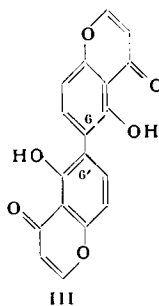


I. R, R' = H

IV. R = OH



II



III

Da Secalonsäure erst nach Aufspaltung der γ -Pyron-Ringe durch n NaOH einen Indophenol-Farbstoff (λ_{max} 650 m μ) mit 2.6-Dibrom-chinonchlorimin bildet (Gibbs-Reaktion) kommt von den drei Dichromonylen nur I in Betracht, welches in beiden p-Stellungen zur freien Hydroxy-Gruppe substituiert ist. Die beiden sauren phenolischen Hydroxy-Gruppen der Secalonsäure befinden sich in den γ -Pyron-Teilen, wie die Bildung von 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-diphenyl beim Alkali-Abbau³⁾ und der KMR-spektroskopische Nachweis von zwei Paaren benachbarter aromatischer Protonen (6.7- und 6'.7'-Stellung) zeigt. Die Anordnung in 3.3'-Stellung (IV) ergibt sich aus IR-Spektren und ihrer gegenüber 2-Hydroxy-chromon (pK_a 6,5) wesentlich geringeren Acidität.

In 2.2'-Stellung sind IV Reste (R') angegliedert, welche die beiden Carbo-methoxy-Gruppen, zwei Hydroxy-Gruppen, sowie vier Methyl-Gruppen (KMR) enthalten und beim Baryt-Abbau Methylbernsteinsäure ergeben.

Priv.-Doz. Dr. H. Strehlow, Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, danken wir für die Aufnahme von KMR-Spektren.

Eingegangen am 3. Juli 1961 [Z 107]

¹⁾ II. Mitteilung: B. Frank u. T. Reschke, Chem. Ber. 93, 347 [1960]. — ²⁾ F. Kraft, Arch. Pharmaz. 244, 336 [1906]. — ³⁾ A. Stoll, I. Renz u. A. Brack, Helv. chim. Acta 35, 2022 [1952].

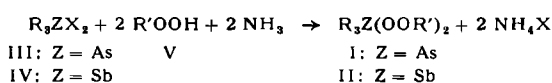
Arsen- und antimon-organische Peroxyde

Von Prof. Dr. A. RIECHE, Dipl.-Chem. J. DAHLMANN und cand. chem. D. LIST

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Triorgano-dialkylperoxy-arsen- und -antimon-Verbindungen $R_3As(OOR')_2$ (I) und $R_3Sb(OOR')_2$ (II) konnten wir unter Feuchtigkeitsausschluss in guten Ausbeuten erhalten:

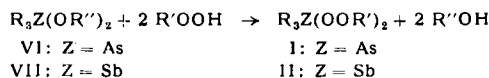
1. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak oder Aminen (z. B. Mono- und Trimethylamin) in die Lösung eines Triorgano-arsendihalogenids (III) bzw. Triorgano-antimonidihalogenids (IV) in Gegenwart eines Alkylhydroperoxyds (V).



2. Durch Umsetzung von III bzw. IV mit wasserfreien Natriumsalzen von Hydroperoxyden in einem indifferenten Lösungsmittel. Die Natrium-alkylperoxyde werden am besten aus Alkylhydroperoxyden (V) und Natriumamid gewonnen (sie sind dann frei von Beimengungen).

3. Dialkoxyarsen- und Dialkoxyantimon-Verbindungen (VI bzw. VII) tauschen mit Alkylhydroperoxyden (V) die Alkoxy-

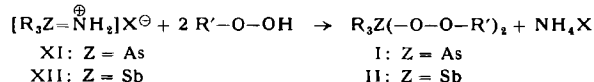
gegen Alkylperoxy-Gruppen aus. VI läßt sich aus III mit Natriumalkoholat oder mit Alkohol in Gegenwart von Ammoniak darstellen und ohne Isolierung mit V weiter zu I umsetzen.



Mit H_2O_2 setzt sich VI zu polymeren Peroxyden $[-AsR_3-O-O-]_x$ (VIII) um. Aus VII und H_2O_2 wurden Antimonperoxyde der allgemeinen Zusammensetzung IX und X erhalten:

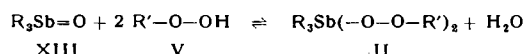


4. Triorgano-arsin- und -stibin-iminium-halogenide (XI bzw. XII) reagieren mit Alkylhydroperoxyden glatt zu I bzw. II:



XI und XII lassen sich aus III bzw. IV und wasserfreiem Ammoniak in Benzol darstellen. Die Triphenylverbindung vom Typ XI ist ferner aus Triphenylarsin und Chloramin zugänglich⁴⁾.

5. Die Reaktion von Stibinoxyden (XIII) oder -hydroxyden ($R_3Sb(OH)_2$, XIV) mit V führt zu einem Gleichgewicht:

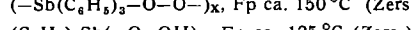
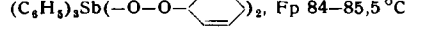
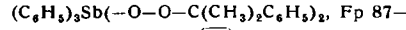
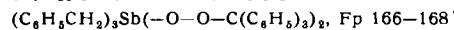
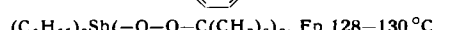
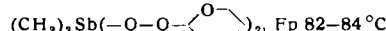
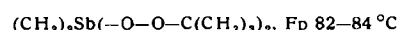
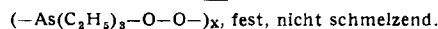
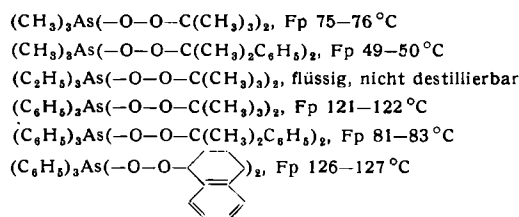


Entfernung des Wassers verschiebt das Gleichgewicht nach rechts; bei genügend beständigen Hydroperoxyden kann dies durch Kochen mit „wassererschleppendem“ Lösungsmittel (Benzol) in einer Soxhlet-Apparatur mit Trockenmittel in der Hülse erreicht werden.

Die arsen- und antimonorganischen Peroxyde sind bei Zimmertemperatur beständig und gegen Schlag unempfindlich, verpuffen jedoch bei raschem Erhitzen in der Flamme. Gegen Hydrolyse sind die Organoarsenperoxyde sehr empfindlich. Schon durch Luftfeuchtigkeit werden sie schnell gespalten.

Die antimonorganischen Peroxyde, insbesondere die Triphenyl-dialkylperoxy-Verbindungen, sind dagegen sehr viel hydrolysebeständiger; sie übertreffen in dieser Hinsicht auch die entsprechenden Trialkyl- und Triaryl-alkylperoxy-germane²⁾, -stannane³⁾ und -plumbane⁴⁾. Außerdem nimmt bei I und II die Hydrolyseempfindlichkeit mit steigendem Molekulargewicht des Alkylperoxy-Restes ab. Bei der Hydrolyse tritt, genau wie bei der Behandlung mit trockenem HCl, eine Spaltung der Metall-Sauerstoff-Bindung ein, unter Rückbildung von V entstehen die Hydroxyde $R_3As(OH)_2$ oder XIV bzw. die Dichloride III oder IV. Umlagerungen unter Heterolyse der O-O-Bindung wie bei Peroxy-phosphorsäureestern⁵⁾ wurden hierbei nicht beobachtet.

Beispiele sind:



Eingegangen am 19. Juni 1961 [Z 106]

¹⁾ R. Appel u. D. Wagner, Angew. Chem. 72, 209 [1960]. — ²⁾ A. Rieche u. J. Dahlmann, Angew. Chem. 71, 194 [1959]. — ³⁾ A. Rieche u. T. Bertz, Angew. Chem. 70, 507 [1958]. — ⁴⁾ A. Rieche u. J. Dahlmann, Mber. dtsh. Akad. Wiss. 7, 491 [1959]. — ⁵⁾ A. Rieche, G. Hilgetag u. G. Schramm, Angew. Chem. 71, 285 [1959].