

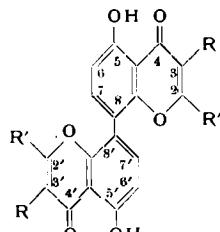
## Secalonsäure, ein 8.8'-Dichromonyl aus Mutterkorn Mutterkorn-Farbstoffe, III<sup>1)</sup>

Von Priv.-Doz. Dr. B. FRANCK,

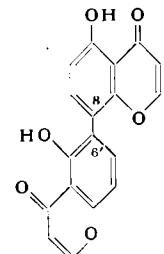
Priv.-Doz. Dr. O. W. THIELE und Dipl.-Chem. T. RESCHKE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

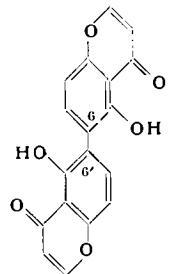
Ein neues Naturstoffgrundgerüst, das 8.8'-Dichromonyl (I) ent-  
hält, nach unseren Untersuchungen, die von F. Kraft<sup>2)</sup> 1906 aus  
Mutterkorn (*Claviceps purpurea*) isolierte Secalonsäure. Sie kri-  
stallisiert in hellgelben Nadeln (Fp 268–270 °C,  $[\alpha]_D^{20} + 49,5^\circ$   
(Dioxan)) und hat die Formel  $C_{32}H_{30}\cdot 24O_{14}$  mit je zwei Carbo-  
methoxy- und C-Methyl-Gruppen. Von sechs acetylierbaren Hy-  
droxy-Gruppen sind zwei saurer ( $pK_a 8,5$ ), phenolischer Natur  
und lassen sich mit Diazomethan zu Dimethyl-secalonsäure me-  
thylieren. Die vier restlichen Sauerstoff-Atome gehören, wie un-  
sere Untersuchungen zeigten, den  $\gamma$ -Pyron-Ringen eines 5.5'-Di-  
hydroxy-dichromonyls (I–III) an.



I.  $R, R' = H$



II



III

Da Secalonsäure erst nach Aufspaltung der  $\gamma$ -Pyron-Ringe  
durch  $n\ NaOH$  einen Indophenol-Farbstoff ( $\lambda_{max} 650 \text{ m}\mu$ ) 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  $\gamma$ -Pyron-Teilen, wie die Bildung von 2.4.2'.4'-Tetra-  
hydroxy-diphenol beim Alkali-Abbau<sup>3)</sup> und der KMR-spektroskopische  
Nachweis von zwei Paaren benachbarter aromatischer Pro-  
tonen (6.7- und 6'.7'-Stellung) zeigt. Die Anordnung in 3.3'-Stel-  
lung (IV) ergibt sich aus IR-Spektren und ihrer gegenüber 2-  
Hydroxy-chromon ( $pK_a 8,5$ ) wesentlich geringerer Acidität.

In 2.2'-Stellung sind IV Reste (R') angegliedert, welche die  
beiden Carbomethoxy-Gruppen, zwei Hydroxy-Gruppen, sowie  
vier Methylen-Gruppen (KMR) enthalten und beim Baryt-Abbau  
Methylbersteinsäure 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]

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

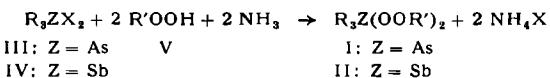
## Arsen- und antimon-organische Peroxyde

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:

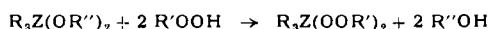
1. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak oder Aminen  
(z. B. Mono- und Trimethylamin) in die Lösung eines Triorgano-  
arsendihalogenids (III) bzw. Triorgano-antimonidihalogenids (IV)  
in Gegenwart eines Alkylhydroperoxyds (V).



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

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

gruppen gegen Alkylperoxy-Gruppen aus. VI läßt sich aus III mit Na-  
triumalkoholat oder mit Alkoholin Gegenwart von Ammoniak dar-  
stellen und ohne Isolierung mit V weiter zu I umsetzen.



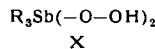
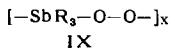
VII: Z = As

I: Z = As

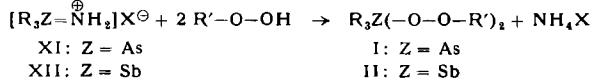
VIII: Z = Sb

II: Z = Sb

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 all-  
gemeinen Zusammensetzung IX und X erhalten:

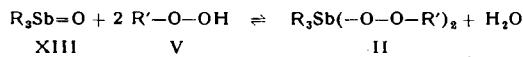


4. Triorgano-arsin- und -stibin-iminium-halogenide (XI bzw.  
XII) reagieren mit Alkylhydroperoxyden glatt zu I bzw. II:



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 zugänglich<sup>1)</sup>.

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

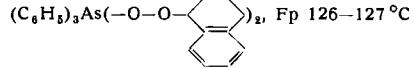
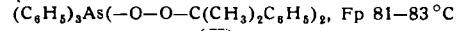
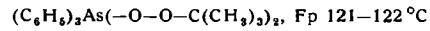
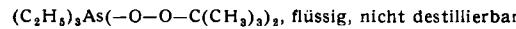
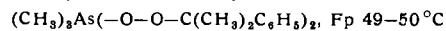
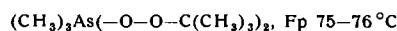


Entfernung des Wassers verschiebt das Gleichgewicht nach  
rechts; bei genügend beständigen Hydroperoxyden kann dies  
durch Kochen mit „wasserschleppendem“ Lösungsmittel (Benzol)  
in einer Soxhlet-Apparatur mit Trockenmittel in der Hülse er-  
reicht werden.

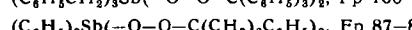
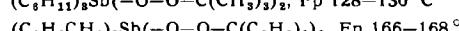
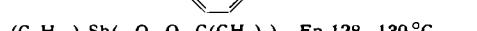
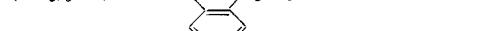
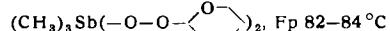
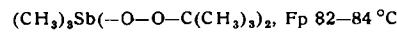
Die arsen- und antimonorganischen Peroxyde sind bei Zimmer-  
temperatur beständig und gegen Schlag unempfindlich, verpuffen  
jedoch bei raschem Erhitzen in der Flamme. Gegen Hydrolyse  
sind die Organoarsenperoxyde sehr empfindlich. Schon durch  
Luftfeuchtigkeit werden sie schnell gespalten.

Die antimonorganischen Peroxyde, insbesondere die Triphenyl-  
dialkylperoxy-Verbindungen, sind dagegen sehr viel hydrolyse-  
beständiger; sie übertreffen in dieser Hinsicht auch die entspre-  
chenden Trialkyl- und Triaryl-alkylperoxy-germane<sup>2)</sup>, -stannane<sup>3)</sup>  
und -plumbane<sup>4)</sup>. Außerdem nimmt bei I und II die Hydrolyse-  
empfindlichkeit mit steigendem Molekulargewicht des Alkyl-  
peroxy-Restes ab. Bei der Hydrolyse tritt, genau wie bei der Be-  
handlung mit trockenem HCl, eine Spaltung der Metall-Sauer-  
stoff-Bindung ein, unter Rückbildung von V entstehen die Hy-  
droxyde  $R_3As(OH)_2$  oder XIV bzw. die Dichloride III oder IV.  
Umlagerungen unter Heterolyse der O–O-Bindung wie bei Per-  
oxy-phosphorsäureestern<sup>5)</sup> wurden hierbei nicht beobachtet.

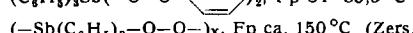
Beispiele sind:



$(-As(C_6H_5)_3-O-O)_x$ , fest, nicht schmelzend.



$(-Sb(C_6H_5)_3-O-O)_x$ , Fp ca. 150 °C (Zers.).



Eingegangen am 19. Juni 1961 [Z 106]

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