

als Reaktionspartner und Verdünnungsmittel bei -5 bis $+15^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die dargestellten Pyryliumsalze zeigen Tabelle 1.

Tabelle 1. Eigenschaften der Pyryliumsalze (1).

Ar	Hexachlorostannat		Perchlorat		
	Fp [°C] (Zers.)	Ausb. [%]	Fp [°C]	λ_{\max} [μm]	$\log \epsilon_{\max}$
(1a) Phenyl	290–298	73	287–290 (288–290 [1])	360 408 [2]	
(1b) o-Chlorphenyl	294–298	72	209	314	3,90
(1c) p-Chlorphenyl	290–294	81	200–202	320	3,98
(1d) p-Tolyl	273–277	55	230–232 (224 [3])	325 415	4,09 2,89

Als Lewis-Säure hat sich vor allem SnCl_4 bewährt. Die Hexachlorostannate konnten in Dimethylformamid/Wasser mit Perchlorsäure in die Perchlorate überführt werden.

Die Pyryliumsalze sind gelb und fluoreszieren in Lösung stark. Die UV-Absorptionspektren wurden in Methanol aufgenommen. Durch Vergleich von (1a) mit authentischem 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat [1] und durch Umwandlung von (1a) in 2,4,6-Triphenylpyridin [4] konnte der Reaktionsverlauf geklärt werden.

Eingegangen am 18. März 1964 [Z 711]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] C. G. LeFèvre u. R. J. W. LeFèvre, J. chem. Soc. (London) 1932, 2894.
- [2] R. Wizinger, S. Losinger u. P. Ulrich, Helv. chim. Acta 39, 5 (1956).
- [3] K. Dimroth, G. Neubauer, H. Möllenkamp u. G. Oosterloo, Chem. Ber. 90, 1668 (1957).
- [4] W. Dilthey, J. prakt. Chem. (2) 94, 53 (1916).

Diastereomere Secalonsäuren [1]

Von Prof. Dr. B. Franck [*] und
Dipl.-Chem. E. M. Gottschalk

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Secalonsäure, der hellgelbe Hauptfarbstoff des Mutterkorns (*Claviceps purpurea*), wurde zuerst von Kraft [2] isoliert und seitdem von verschiedenen Arbeitskreisen untersucht [1, 3–6]. Wir fanden, daß die kristallisierte Secalonsäure zahlreicher Mutterkornarten aus einem Gemisch zweier Diastereomeren besteht. So ließ sich die Secalonsäure aus deutschem und österreichischem kultiviertem Mutterkorn sowie aus spanischem Wildmutterkorn chromatographisch in Secalonsäure A ($R_F = 0,42$) und Secalonsäure B ($R_F = 0,64$) trennen [7, 8].

Tabelle 1. Eigenschaften der diastereomeren Secalonsäuren A und B $C_{32}H_{30}O_{14}$ ($M = 638,6$).

	A	B
Fp [°C] (aus CHCl_3)	246–247 (Zers.)	254–256 (Zers.)
$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl_3)	-76°	$+196^\circ$
$[\alpha]_D^{20}$ (Pyrin)	-177°	$+194^\circ$
R_F -Wert [7]	0,42	0,64

trennen [7, 8]. Secalonsäure aus einem farbstoffreichen kanadischen Wildmutterkorn enthielt dagegen nur die langsamer wandernde Komponente A. Die Secalonsäuren A und B zeigen im Massenspektrum gleiche Molekül-Ionen (bei $M =$

638) und gleiche Fragmentierung. Sie stimmen auch nach Summenformel, UV-Spektrum, funktionellen Gruppen und Verhalten beim Abbau mit Alkali überein und unterscheiden sich im Schmelzpunkt, R_F - und $[\alpha]_D^{20}$ -Wert (vgl. Tab. 1). Hier nach handelt es sich um Diastereomere.

Eingegangen am 19. März 1964 [Z 709]

[*] Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Kiel.

[1] Mutterkorn-Farbstoffe, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: B. Franck u. G. Baumann, Chem. Ber. 96, 3209 (1963).

[2] F. Kraft, Arch. Pharmaz. 244, 336 (1906).

[3] A. Stoll, J. Renz u. A. Brack, Helv. chim. Acta 35, 2022 (1952).

[4] B. Franck, Planta med. 8, 420 (1960).

[5] B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).

[6] J. W. Apsimon, A. J. Corran, N. G. Creasey, W. Marlow, W. B. Whalley u. K. Y. Sim, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 313.

[7] Dünnschicht- und Säulenchromatographie mit einem Chloroform/Methylpropylketon-Gemisch = 9:1, an Kieselgel G (E. Merck, Darmstadt), das mit 6,3% Oxalsäure imprägniert ist.

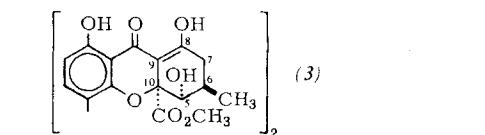
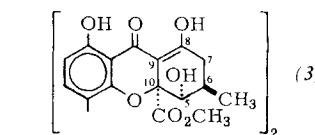
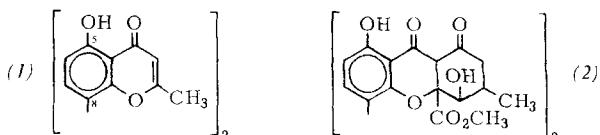
[8] Die von A. Stoll u.a. [3] aus schweizerischem Mutterkorn isolierte und kürzlich strukturell untersuchte [6] Chrysogen-säure erwies sich, wie schon ihr niedriger Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = 3^\circ$) in Pyridin zeigt [3], als ein Gemisch der Secalonsäuren A und B.

Struktur der Secalonsäuren A und B [1]

Von Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. E. M. Gottschalk,
cand. chem. U. Ohnsorge und Dipl.-Chem. G. Baumann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen und
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die diastereomeren Secalonsäuren A und B [1] sind, wie wir durch Abbau [1, 2], Spektren [1–3] und Synthese von (1) [3] zeigen konnten, symmetrische Abkömmlinge des als Naturstoff-Grundgerüst neuartigen 5,5'-Dihydroxy-8,8'-bichromonyls (1). Sie enthalten zusätzlich vier Hydroxygruppen



Die Ringe werden (von links nach rechts) als A, B und C bezeichnet.

sowie je zwei C-Methyl- und Methoxycarbonyl-Gruppen [2]. Für diese Substituenten wurde von Whalley u.a. [4] kürzlich die in Formel (2) gegebene Anordnung mitgeteilt. Unabhängig konnten wir diese Struktur des Ringes C an unseren reinen, diastereomeren Secalonsäuren A und B massenspektrometrisch (Abspaltung von Ring C als Kresotinsäure-methylester) und durch Ozon-Abbau (zu α -Hydroxy- β -methylglutarsäure und Methylbernsteinsäure) bestätigen. Jedoch ist das β -Dicarbonyl-System in den Secalonsäuren zur vinylogen Carbonsäure (3) enolisiert [5].

Die relative und absolute Konfiguration der drei Asymmetriezentren C-10, C-5 und C-6 der Secalonsäure A ließ sich entsprechend Formel (3) folgendermaßen festlegen: Die beim Ozon-Abbau von Secalonsäure A entstandene Methylbernsteinsäure ist rechtsdrehend und hat die R-Konfiguration. Daraus folgt für das Asymmetriezentrum C-6 dieser

Secalonsäure, welches die Methylgruppe trägt, die in (3) gezeigte absolute Konfiguration. Da das Proton am Carbinol-Kohlenstoff C-5 im KMR-Spektrum (in Pyridin) bei $\delta = 4,18$ (Tetramethylsilan = 0) ein Dublett mit $J = 9$ Hz bildet, steht das Proton an C-5 trans-diaxial zum Methin-Proton an C-6. Damit ist die Hydroxygruppe als trans-diäquatorial zur Methylgruppe festgelegt. Die Konfiguration der Methoxycarbonyl-Gruppe ergibt sich aus dem Massenspektrum und der Rotationsdispersion der Secalonsäuren A und B. Fast spiegelbildliche Cotton-Effekt-Kurven [6] mit ungewöhnlich hohen Extremwerten für Secalonsäure A ($[\alpha]_{246}^{22} = 133\,000^\circ$) und Secalonsäure B ($[\alpha]_{246}^{23} = -115\,000^\circ$) in Chloroform zeigen [7], daß sich die beiden Diastereomeren in der Konfiguration an einer Ringverknüpfung, also an der angularen Methoxycarbonyl-Gruppe, unterscheiden. In der Secalonsäure A (3) muß die Methoxycarbonyl-Gruppe die weniger stabile cis-quasiamiale Position zur benachbarten Hydroxygruppe haben, da sie beim Elektronenbeschluß im Massenspektrometer leichter abgespalten wird [7] (das Fragment $M-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ist, bezogen auf das Molekül-Ion, 2,7 mal intensiver als bei der Secalonsäure B) [8].

Eingegangen am 19. März 1964 [Z 710]

- [1] Mutterkorn-Farbstoffe, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: B. Franck u. E. M. Gottschalk, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.
- [2] B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).
- [3] B. Franck u. G. Baumann, Chem. Ber. 96, 3209 (1963).
- [4] J. W. Apsimon, A. J. Corran, N. G. Creasey, W. Marlow, W. B. Whalley u. K. Y. Sim, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 313.
- [5] Stabile, an C-9 epimere Umwandlungsprodukte, wie sie von W. B. Whalley et al. [4] angenommen werden, kann es daher nicht geben.
- [6] Gemessen von S. Shibata, Tokio.
- [7] Vgl. C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill, New York 1960, S. 64; H. G. Leemann u. S. Fabbri, Helv. chim. Acta 42, 2696 (1959).
- [8] Vgl. K. Biemann: Mass Spectrometry. McGraw-Hill, New York 1962, S. 144.

Neue Synthese von Pyrrol-2-carbonsäure-Derivaten

Von Prof. Dr. G. Kresze und Dipl.-Chem. J. Firl

Organisch-chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Durch Diensynthese von Butadienkarbonsäureestern (1) mit Nitrosobenzolen in CH_2Cl_2 erhält man die 1,2-Oxazin-Derivate (2), die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleiben. Beim Umsatz von (1) mit 1-Chlor-1-nitrosocyclohexan in Äthanol fallen die Hydrochloride (3) aus (Tabelle 1). Verbindungen wie (2) und (3), die an C-6 ein acides H-Atom besitzen, gehen mit Basen, am besten jedoch durch Chromatographieren aus einem wasserfreien, un-

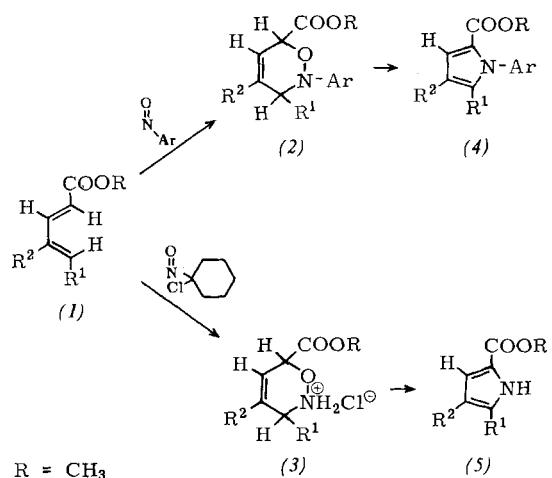


Tabelle 1. Substituenten und Eigenschaften der Verbindungen (2), (3), (4) und (5).

Verb.	R ¹	R ²	Ar	Fp [°C]	Ausb. [%]	Verb.	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
(2a)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	58 [b]	93	(4a)	39 [c]	76
(2b)	CH ₃	H	p-ClC ₆ H ₄	63 [b]	92	(4b)	83 [b]	79
(2c)	H	H	p-ClC ₆ H ₄	74 [b]	83	(4c)	90 [b]	80
(2d)	C ₆ H ₅	H	p-ClC ₆ H ₄	85 (Zers.)	55 [d]	(4d)	145 [b]	77
(2e)	CH ₃	Br	p-ClC ₆ H ₄	[b], [e]	74	(4e)	89 [b]	55
(3a)	H	H		[f]	92	(5a)	74 [c]	85
(3b)	CH ₃	H		[f]	72	(5b)	101 [c]	88

[a] Bezogen auf die Ausgangsaddukte; bei (4e) auf (1).

[b] Aus Hexan.

[c] Sublimiert.

[d] Daneben 35 % des isomeren Addukts.

[e] Zur Pyrrolsynthese diente das Rohprodukt.

[f] Die Hydrochloride wurden in die freien Basen umgewandelt und diese ohne Reinigung verwendet.

polaren Lösungsmittel (Benzol, CCl_4) an etwa der 10-fachen Menge neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Aktivität 1) unter Wasserabspaltung in die Pyrrol-2-carbonsäure-Derivate (4) bzw. (5) über (Tabelle 1). Die Produkte fallen in hoher Reinheit an. Es ist möglich, die Rohprodukte der Dien-synthese direkt zur Wasserabspaltung einzusetzen.

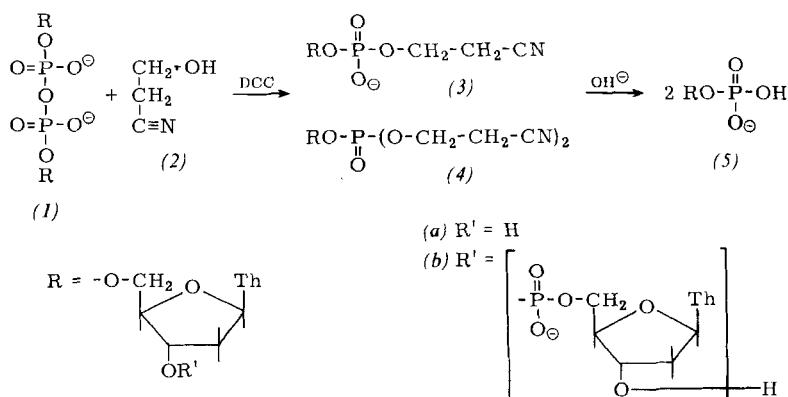
Eingegangen am 9. März 1964 [Z 704]

Selektive Hydrolyse von Pyrophosphat-Bindungen neben Phosphorsäurediester-Bindungen in Polynucleotiden

Von Dr. H. Schaller

Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin
Madison, Wis. (USA)
und Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen

Dinucleosidpyrophosphate (1a) können durch Reaktion mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 2-Cyanäthanol (2) und alkalische Hydrolyse der entstehenden Phosphorsäuredi- und -triester, (3a) bzw. (4a), zu 2 Mol Mononucleotid (5a) gespalten werden [1].



Diese Methode eignet sich auch zur selektiven Hydrolyse von Pyrophosphat-Bindungen in Polynucleotiden (1b), wie sie am Ende einer Polymerisation mit DCC [2] oder ähnlichen Reagentien vorliegen. Die zweifach veresterten Phosphatgruppen in der Polynucleotidkette werden zwar zum Teil ebenfalls verestert, jedoch bei der Alkalibehandlung unverändert zurückhalten, da die β -Eliminierung der Cyanäthylgruppe aus dem Triester sehr rasch verläuft [1].

Zu einem Polymerisationsansatz von Thymidylsäure (2 mMol) mit DCC (4 mMol) in Dimethylformamid (0,9 ml) und Pyridin (0,1 ml), wurden nach Ende der Reaktion 20 mMol (2) und 5 mMol DCC gegeben. Nach 3 Tagen wurde wie üblich aufgearbeitet [3] und zusätzlich mit NH_3 (10 h, 25 °C) behan-