

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

Tabelle 1. Eigenschaften der Pyryliumsalze (1).

	Ar	Hexachlorostannat		Perchlorat		
		Fp [$^\circ\text{C}$] (Zers.)	Ausb. [%]	Fp [$^\circ\text{C}$]	λ_{max} [m μ]	log ϵ_{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-Absorptionsspektren 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 Diastereomere 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 ($R_F = 0,64$)

Tabelle 1. Eigenschaften der diastereomeren Secalonsäuren A und B $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ ($M = 638,6$).

	A	B
Fp [$^\circ\text{C}$] (aus CHCl_3)	246–247 (Zers.)	254–256 (Zers.)
$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl_3)	-76°	$+196^\circ$
$[\alpha]_D^{20}$ (Pyridin)	-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.

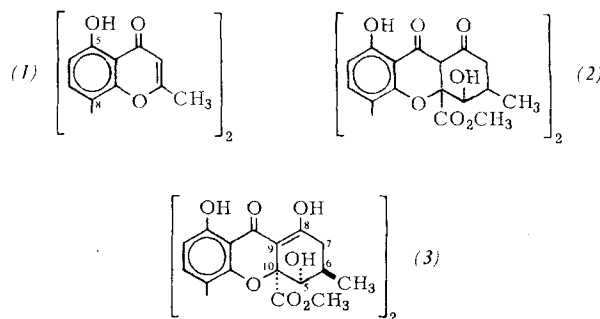
[8] Die von A. Stoll u.a. [3] aus schweizerischem Mutterkorn isolierte und kürzlich strukturell untersuchte [6] Chrysergon-säure erwies sich, wie schon ihr niedriger Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = 3^\circ$) in Pyridin zeigt [3], als ein Gemisch der Secalonsäuren A und B.

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 Kresotinsäuremethylester) und durch Ozon-Abbau (zu α -Hydroxy- β -methylglutarsäure und Methylbernsteinsäure) bestätigen. Jedoch ist das β -Dicarbonyl-System in den Secalonsäuren zur vinylgen 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