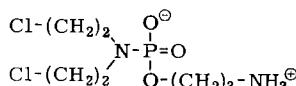
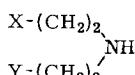


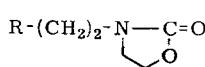
(1)



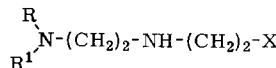
(2)



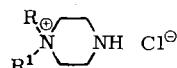
(3), X = Y = Cl
(5), X = Cl, Y = Br
(6), X = OH, Y = Cl



(4), R = Cl
(7), R = NR¹R²



(8), X = Cl
(9), X = OH



(10)

kundären Aminen zu (7) und anschließender Aufspaltung des Oxazolidonringes mit HCl oder KOH entstehen u.a. Chloräthylaminoäthyl- und Hydroxyäthylaminoäthyl-amine (8) und (9). Verbindungen vom Typ (8) lassen sich leicht intramolekular zu Monopiperaziniumsalzen (10) quaternisieren.

[VB 841]

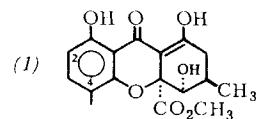
Mutterkorn-Farbstoffe

B. Franck, Kiel [1]

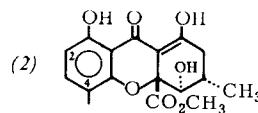
GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 5. Juni 1964

Die Mutterkorn-Farbstoffe Secalonsäure A, Secalonsäure B und Ergoflavin sind symmetrische Dimerisierungsprodukte der Monomeren (1), (2) und (3) mit 2.2'- bzw. 4.4'-Verknüpfung [2, 3]. Zusätzlich ließen sich drei ähnliche, hellgelbe Farbstoffe kristallisiert, rein und einheitlich isolieren, die wir als Secalonsäure C, Ergochrysin A und Ergochrysin B bezeichnen. Sie stellen nach Analysen, IR-, UV-, KMR-, Massen-Spektren und spez. Drehung die unsymmetrischen Dimerisierungsprodukte von (1), (2) und (3) dar.

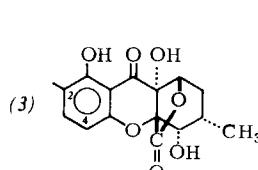
Eine zweite Gruppe von Mutterkorn-Farbstoffen bilden die mit T. Reschke [4] isolierten Anthrachinoncarbonsäuren Endocrocin (4) und Clavorubin. Für Clavorubin konnte jetzt die Struktur einer 3-Methyl-1.5.6.8-tetrahydroxyanthrachinon-2-carbonsäure (5) ermittelt und durch Synthese bestätigt werden.



Secalonsäure A: 1-1



Secalonsäure B: 2-2



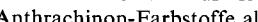
Ergoflavin: 3-3



Secalonsäure C: 1-2

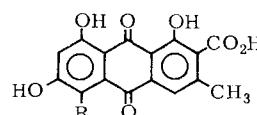


Ergochrysin A: 1-3



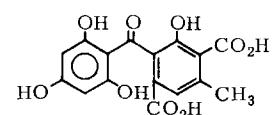
Ergochrysin B: 2-3

Endocrocin kommt sowohl für die 80 bisher bekannten natürlichen Anthrachinon-Farbstoffe als auch für die 6 hellgelben Mutterkorn-Farbstoffe als biogenetische Vorstufe in Betracht [5]. Im Gegensatz zu den Anthrachinonen würden sich diese Mutterkorn-Farbstoffe jedoch durch eine oxydative



(4), R = H

(5), R = OH



(6)

Ringöffnung (4) → (6) → (1), (2), (3) nach Art der Baeyer-Villiger-Oxydation vom Endocrocin ableiten. Anschließend könnten aus (1), (2) und (3) durch Phenoloxydation die sechs dimeren Mutterkorn-Farbstoffe entstehen.

[VB 836]

[1] Unter Mitarbeit von G. Baumann, U. Ohnsorge u. I. Zimmer.

[2] B. Franck, E. M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. G. Baumann, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 441 (1964); B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).

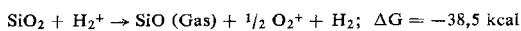
[3] J. W. ApSimon, I. A. Corran, N. G. Creasey, K. Y. Sim u. W. B. Whalley, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 209.

[4] B. Franck u. T. Reschke, Chem. Ber. 93, 347 (1960).

[5] T. A. Geissman, in P. Bernfeld: Biogenesis of Natural Compounds. Pergamon Press, New York 1963, S. 589; S. Gatenbeck, Svensk. kem. Tidskr. 72, 188 (1960).

RUNDSCHEAUF

Die Reduktion von Siliciumdioxyd mit Wasserstoff in einer Mikrowellenentladung beobachtete F. K. McTaggart. Eine SiO₂-Platte wurde in einem Rohr aus Quarzglas im Wasserstoff-Strom der 2450 Megahertz-Strahlung eines Magnetrons ausgesetzt. Bei einer Leistungsaufnahme des Magnetrons von 400 W erreichte die Probe eine Temperatur von 810 °C. Es trat eine Reaktion ein, in deren Verlauf ein schließlich schwarzer Film von annähernd gleichen Mengen Si und SiO₂ an der Rohrwand abgeschieden wurde. Bei 650 W Leistungsaufnahme, entsprechend einer Probentemperatur von 900 °C, verlief die Reaktion noch rascher. Die Geschwindigkeit der SiO₂-Wegführung betrug unter diesen Bedingungen 75 mg/h. Als Primärreaktion erscheint der Angriff eines H₂⁺-Ions auf SiO₂ unter Bruch einer Si—O-Bindung wahrscheinlich:



/ Nature (London) 201, 1320 (1964) / -Ko.

[Rd 88]

Die Bildung von Peroxynitrit durch Oxydation von Chloramin, Hydroxylamin und Nitrohydroxamat untersuchten G. Yagil und M. Anbar. Läßt man Sauerstoff durch eine 2-10⁻³ M Lösung von Chloramin oder eine 10⁻³ M Lösung von Hydroxylamin in 1 M NaOH strömen, so bildet sich nach Ausweis des UV-Spektrums Peroxynitrit, ONO₂[·]. Höhere Konzentrationen an Peroxynitrit konnten durch Reaktion zwischen Hydroxylamin (ca. 1 M) in Natriummethylat-Lösung und Sauerstoff erhalten werden, wobei auch die Bildung von H₂O₂ nachgewiesen wurde. Mischungen von Hypochlorit und Chloramin oder von Hypochlorit und Hydroxylamin führen in Gegenwart von Sauerstoff gleichfalls zu Peroxynitrit, ebenso die Reaktion zwischen O₂ und einer alkalischen Nitrohydroxamat-Lösung. Wie Ionenaustrauschversuche ergaben, existiert Peroxynitrit in alkalischer Lösung als einfach geladenes Anion. Für die Säuredissoziationskonstante wurde pK < 6 gefunden. Als Zwischenstufe aller Bildungsreaktionen wird eine Stickstoff-Spezies der Oxydationszahl