

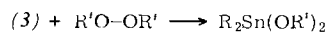
Verb.	Darstellung	¹ H-NMR [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]
(3)	aus (2): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -20°C [b]		95	132
(5a)	aus (3): mit Ac ₂ O/Et ₃ N/ <i>p</i> -Dimethylamino-pyridin [6], 24 h bei -30°C; aus CH ₂ Cl ₂ bei -20°C mit Petroläther gefällt	3.85	71	72 (Zers.)
(5b)	aus (4a): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 5 h bei -20°C [b]		89	
	aus (3): mit K ⁺ OTBu/Methylfluorsulfat in THF, 5 h bei -120°C [c]	4.61	86	105
	aus (4b): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -20°C [c]		80	
(6a)	aus (5a): wie (5b) aus (4b)	3.37	85	152
	aus (4a): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:2) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -25°C		85	
(6b)	aus (5b): wie (5b) aus (4b)	3.96	70	142
	aus (4b): wie (6a) aus (4a)		81	

[c] Aus Methanol kristallisiert.

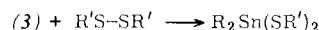
Eingegangen am 25. August 1975 [Z 318]

$$\begin{array}{lcl}
 (\text{R}_2\text{Sn})_n \xrightarrow{h\nu} \text{R}_2\dot{\text{S}}\text{n}-(\text{R}_2\text{Sn})_{n-2}-\dot{\text{S}}\text{nR}_2 & \longrightarrow & \text{R}_2\dot{\text{S}}\text{n}-(\text{R}_2\text{Sn})_{n-3}-\dot{\text{S}}\text{nR}_2 \\
 (1) & (2) & + \text{R}_2\text{Sn} \\
 & \longrightarrow & n \text{ R}_2\text{Sn} \\
 & (3) & \text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9
 \end{array}$$
$$R' = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$$
$$(3) + \begin{cases} \text{R}_3^1\text{SnH} & \rightleftharpoons \text{R}_3^1\text{SnSnR}_2\text{H} & (\nu_{\text{Sn-H}} = 1785 \text{ cm}^{-1}) \\ \text{R}_2^1\text{SnH}_2 & \longrightarrow \text{HR}_2^1\text{SnSnR}_2\text{H} & (\text{Kp} = 86^\circ\text{C} / 0.001 \text{ Torr}) \\ \text{R}_4^1\text{Sn} & \longrightarrow \text{R}_3^1\text{SnSnR}_2\text{R}' & (\text{Kp} = 69^\circ\text{C} / 0.002 \text{ Torr}) \\ \text{R}_3^1\text{SnSnR}_3^1 & \longrightarrow \text{R}_3^1\text{Sn}(\text{R}_2\text{Sn})\text{SnR}_3^1 & (\text{Kp} = 120^\circ\text{C} / 10^{-5} \text{ Torr}) \end{cases}$$
$$R = n\text{-C}_4\text{H}_9; R' = \text{CH}_3$$

Angew. Chem. / 87. Jahrg. 1975 / Nr. 23

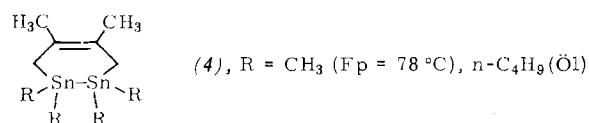


R = CH₃, n-C₄H₉; R' = t-C₄H₉, C₆H₅CO

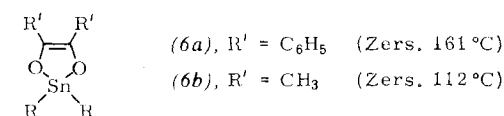
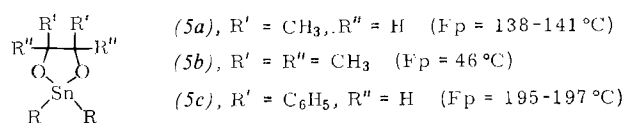


R = CH₃, n-C₄H₉; R' = C₂H₅, t-C₄H₉, C₆H₅, C₆H₅CO

Carbonylverbindungen reagieren mit (3) lebhafter als mit Stannylradikalen. Aus Acet- oder Benzaldehyd^[5] sowie aus



Aceton entsteht dabei das entsprechende 1,3,2-Dioxastannolan (5), aus Benzil oder Biacetyl das entsprechende 1,3,2-Dioxastannolen (6) [R = n-C₄H₉]:



Alle Umsetzungen wurden bei 20-24 °C in Benzol unter Luftausschluß ausgeführt, wobei das Reaktionsgemisch (das als Stannyl-Quelle fungierende Cyclostannan (1) und Substrat) im Duran-Kolben von außen mit Tageslichtlampen belichtet wurde. Die Versuchsdauer, 2-76 h, nimmt bei Innenbelichtung beträchtlich ab. Die Produkte wurden anhand von Vergleichspräparaten, NMR- und IR-Spektroskopie, unbekannte zusätzlich durch Elementaranalyse identifiziert.

Eingegangen am 5. August 1975 [Z 305]

[1] A. Schwarz, Dissertation, Universität Dortmund 1975.

[2] U. Schröder u. W. P. Neumann, Angew. Chem. 87, 247 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 246 (1975).

[3] Zur Darstellung siehe W. P. Neumann: Die Organische Chemie des Zinns. Enke, Stuttgart 1967; The Organic Chemistry of Tin. Wiley, London 1970.

[4] J. Pedain, Dissertation, Universität Gießen 1965, S. 50.

[5] Versuche von Th. Holtzmann in unserem Laboratorium.

Seco-anthrachinone aus Emodin^{[1][**]}

Von Burchard Franck und Bernd Berger-Lohr^[*]

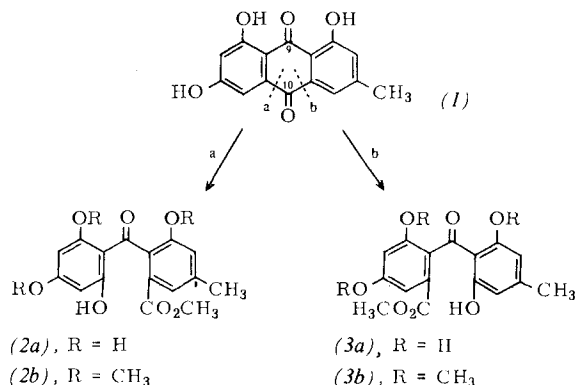
Emodin (1) – seinerseits aus acht Molekülen Essigsäure gebildet – ist eine Schlüsselverbindung für die Biosynthese zahlreicher, biologisch aktiver Stoffwechselprodukte aus Schimmelpilzen^[2,3]. Einige dieser Pilzinhaltsstoffe entstehen

[*] Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. B. Berger-Lohr
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

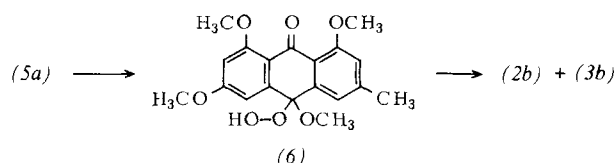
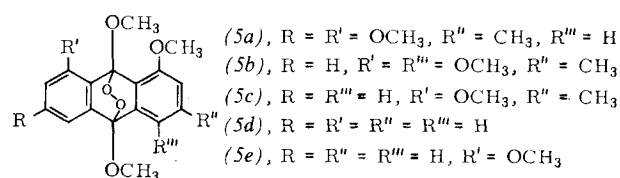
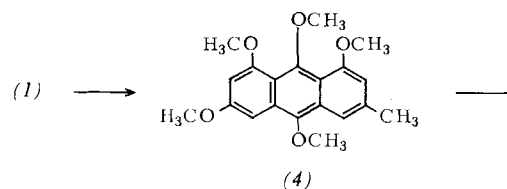
durch oxidative Ringöffnung des Anthrachinon-Grundgerüsts^[1,3,4]. In Anlehnung an diese Biosynthesereaktion konnten wir Emodin (1) jetzt in vitro mit hohen Ausbeuten in „Seco-anthrachinone“ vom Typ (2) und (3)^[3] überführen.

In vivo werden bei der „Oxygenolyse“^[1] des Emodins (1) die Bindungen a und b beiderseits C-10 gespalten. Von den dabei gebildeten Benzophenonen (2a) und (3a) ergibt (2a) durch intramolekulare Phenoloxidation und anschließende Umwandlungen die Mycotoxine der Ergochromgruppe, z. B.



Secalonsäure A^[3], während (3a) durch Methylierung und Chlorierung in die Naturstoffe Sulochrin^[4] und Dihydrogeodin^[1] sowie durch oxidative Kondensation in das Antibiotikum Geodin^[1] übergeht.

[4+2]-Cycloaddition des aus Emodin (1) erhältlichen, zugleich als Sensibilisator dienenden hellgelben Leukopentamethyläthers (4)^[5] (Fp = 126 °C) mit Singulett-Sauerstoff (O₂, λ > 350 nm, +10 °C in Äther, 25 min) führte mit 73 % Ausbeute zum Endoperoxid (5a)^[5]; farblose Prismen vom Fp = 174 °C (Zers.); MS: m/e = 374 (1.3 %, M⁺), 342 (100 %, M⁺ - O₂); UV (Äther): λ_{max} = 297, 281, 231 nm. Aus (5a) ließ sich das



Hydroperoxid (6)^[5], das Ausgangsmaterial für die ringöffnende, säurekatalysierte Umlagerung, durch partielle Ketalhydrolyse (0.2 N wäbr. HCl/Dioxan 1:4, 2 h, 20 °C) mit 88 % Ausbeute gewinnen; hellgelbe Prismen vom Fp = 182 °C (Zers.); MS: m/e = 360 (5 %, M⁺), 327 (18, M⁺ - OOH); UV (Äthanol): λ_{max} = 343, 293 nm; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.70 (s, 1 H, OOH).