

- nen, daß man über systematische Fehler erst dann reden kann, wenn die Statistik in Ordnung ist.
- [92] S. Forsén, R. A. Hoffman, *Acta Chem. Scand.* 17, 1787 (1963); *J. Chem. Phys.* 39, 2892 (1963); 40, 1189 (1964); R. A. Hoffman, S. Forsén, *ibid.* 45, 2049 (1966).
- [93] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 760 (1967).
- [94] B. E. Mann, *J. Magn. Reson.* 21, 17 (1976); 25, 91 (1977); *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 626.
- [95] C. L. Perrin, E. R. Johnston, *J. Magn. Reson.* 33, 619 (1979).
- [96] F. W. Dahlquist, K. J. Longmuir, R. B. Du Vernet, *J. Magn. Reson.* 17, 406 (1975).
- [97] J. R. Alger, J. H. Prestegard, *J. Magn. Reson.* 27, 137 (1977).
- [98] I. D. Campbell, C. M. Dobson, R. G. Ratcliffe, R. J. P. Williams, *J. Magn. Reson.* 29, 397 (1978).
- [99] G. Bodenhausen, R. Freeman, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* 23, 171 (1976); G. A. Morris, R. Freeman, *ibid.* 29, 433 (1978).
- [100] M. F. Grenier-Loustalot, R. K. Harris, C. J. Macdonald, *Third European Experimental NMR Conference*, Elsinore, Dänemark 1977.
- [101] Die sorgfältige Wahl der Temperatur ist kritisch. Bei zu langsamem Austausch ist die Relaxation zu schnell, um den Magnetisierungstransfer noch anzuzeigen; bei zu hohen Temperaturen wird die Sättigung durch schnelle Weiterwanderung auch in die anderen Positionen stärker transferiert.
- [102] B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6441 (1979); J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71, 4546 (1979).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Indolfarbstoffe aus Fruchtkörpern des Schleimpilzes *Arcyria denudata*^{1,2}

Von Wolfgang Steglich, Bert Steffan, Lothar Kopanski und Gert Eckhardt¹

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Schleimpilze sind entwicklungsgeschichtlich sehr tiefstehende Organismen, die weder dem Pflanzen- noch dem Tierreich eindeutig zugeordnet werden können^[1]. Ihre zierlichen Fruchtkörper (Sporangien) haben oft lebhafte Farben, über deren chemische Natur bisher kaum etwas bekannt ist^[2].

Aus 2 g der roten Fruchtkörper von *Arcyria denudata* (L.) Wettstein erhielten wir einen roten methanolischen Extrakt, der durch Chromatographie an Sephadex LH-20 (Eluens:

Methanol) in drei rote und zwei gelbe Hauptfraktionen getrennt wurde (siehe Tabelle 1).

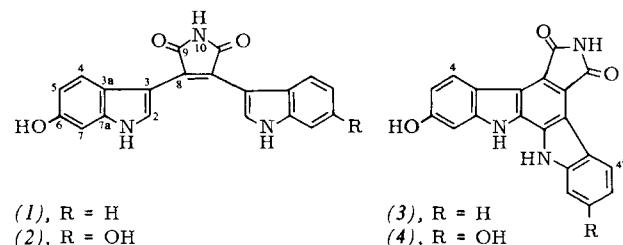
Arcyriarubin C zeigt im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 2) nur einen halben Satz von Signalen und muß daher symmetrisch gebaut sein. Nach den IR-Banden bei 1755

Tabelle 1. Farbstoffe aus *Arcyria denudata*, durch Rechromatographie gereinigt. Summenformeln wurden durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt [a].

	R _f [b]	Farbe	Ausb. [%]	Fp [°C]
Arcyriarubin B (1)	0.33	rot	0.4	154–155
Arcyriarubin C (2) [c]	0.21	rot	1.5	205–206
Arcyriafavin B (3)	0.33	blaßgelb [d]	0.05	350
Arcyriafavin C (4)	0.21	blaßgelb [d]	0.05	350
Arcyroxepin A (5) [b]	0.42	rot [e]	0.3	268–270

[a] (1) C₂₀H₁₃N₃O₃; (2) C₂₀H₁₃N₃O₄; (3) C₂₀H₁₁N₃O₃; (4) C₂₀H₁₁N₃O₄; (5) C₂₀H₁₁N₃O₃. [b] Kieselgel-DC-Platten Merck 60 F₂₅₄ (Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-ethylester/Ameisensäure 10:5:3). [c] Es liegen korrekte Elementaranalysen vor. [d] Bei 366 nm starke hellgelbe Fluoreszenz. [e] Über NH₂-Dämpfen reversibler Farbumschlag nach Violett.

und 1705 cm⁻¹ liegt eine Maleinimid-Einheit vor, wie durch die ¹³C-NMR-Signale bei $\delta = 175.3$ und 129.2 bestätigt wird^[3]. Aus Aufspaltung und Lage der Arensignale sowie aus den mit 2-H gekoppelten NH-Protonen bei $\delta = 10.42$ im ¹H-NMR-Spektrum folgt, daß das Maleinimid mit zwei (5- oder 6-Hydroxy)indol-3-yl-Gruppen substituiert ist. Eine Entscheidung zugunsten von (2) bringt das ¹³C-NMR-Spektrum: Die Lage des C-7-Signals bei $\delta = 97.7$ ist nur mit einer 6-Stellung der OH-Gruppe vereinbar^[4].



Arcyriarubin B besitzt Konstitution (1), in Einklang mit allen spektroskopischen Daten.

Arcyriafavin C besteht wie (2) aus zwei gleichen Teilen. Das Fehlen des 2,2'-H-Signals und die ungewöhnlich tiefe Lage des 4,4'-H-Signals bei $\delta = 8.93$ sind nur mit Struktur (4) vereinbar. Sie wird durch Umwandlung von (2) in (4) bestätigt.

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. B. Steffan, Dipl.-Chem. L. Kopanski, Dr. G. Eckhardt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Pilzpigmente, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. F. Oberwinkler, Tübingen, und Dr. H. Neubert, Bühl/Baden, für die Bestimmung der Arten. – 35. Mitteilung: H. Besl, A. Bresinsky, L. Kopanski, W. Steglich, Z. Naturforsch. C 33, 820 (1978).

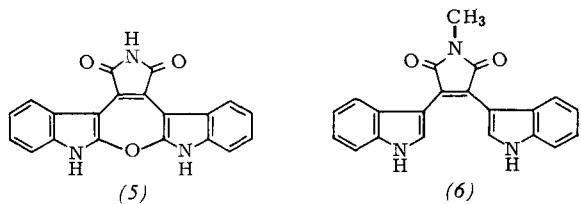
Tabelle 2. Spektroskopische Daten der *Arcyria*-Farbstoffe.

	UV [nm] in CH ₃ OH	IR [cm ⁻¹] in KBr	¹ H-NMR [a] in CD ₃ COCD ₃	¹³ C-NMR [b] in CD ₃ OD
(1)	$\lambda_{\max} = 465$ (log ϵ 3.77), 392 (sh, 3.57), 281 (3.93)	3440 br. s, 2960 m, 1760 m, 1715 s, 1630 w, 1538 s	6.24 (dd, $J = 8.7 + 2.1$ Hz, 5-H); 6.72 (d, 8.7 Hz, 4-H); 6.85 (d, 2.1 Hz, 7-H); 6.72-7.05 (m, 5', 6', 7'-H); 7.42 (,d", 8 Hz, 4'-H); 7.73 (d, 2.7 Hz, 2-H); 7.82 (d, 2.9 Hz, 2'-H); 9.63 (br. s, 10-NH); 10.52 (br. s, 1'-NH); 10.78 (br. s, 10-NH)	97.7 (C-7); 107.7 (C-3/3'); 110.8 (C-5); 112.3 (C-7'); 120.7 (CH); 120.9 (C-3a); 122.7 (CH); 123.0 (CH); 123.2 (C-4); 127.3 (C-3a'); 128.9 (C-2/8'); 129.7 (C-2'); 129.9 (C-8); 137.8 (C-7a'); 138.9 (C-7a); 154.5 (C-6); 175.3 (C-9/9').
(2)	$\lambda_{\max} = 474$ (log ϵ 3.76), 283 (3.93)	3430 br. s, 1755 w, 1705 s, 1625 m, 1535 s	6.27 (dd, $J = 8.4 + 2.2$ Hz, 5,5'-H); 6.79 (d, 8.4 Hz, 4,4'-H); 6.85 (d, 2.2 Hz, 7,7'-H); 7.66 (d, 2.5 Hz, 2,2'-H); 9.51 (br. s, 10-NH); 10.42 (br. s, 1,1'-H)	97.7 (C-7); 107.8 (C-3); 110.9 (C-5); 121.0 (C-3a); 123.3 (C-4); 128.7 ($J = 190$ Hz, C-2); 129.2 (C-8); 138.8 (C-7a); 154.4 (C-6); 175.3 (C-9)
(3)	$\lambda_{\max} = 414$ (log ϵ 3.19), 323 (4.11), 280 (3.75), 271 (3.70), 2.29 (4.07)	3420 br. s, 2955 s, 2880 m, 1750 w, 1705 s, 1620 br. m	6.93 (dd, $J = 8.6 + 2.1$ Hz, 5-H); 7.16 (d, 2.1 Hz, 7-H); 7.24-7.80 (m, 5', 6', 7'-H); 8.96 (d, 8.6 Hz, 4-H); 9.15 (verbr. d, 7.9 Hz, 4'-H); 9.64 (br. s, 10-NH); 11.65 (br. s, 1,1'-NH)	92* (C-3); 112.4 (CH); 116.1 (CH); 123*; 124.5*; 125.9 (CH); 133*, 143.2 (C-7a); 153.2* (C-2); 177.0 (C-9)
(4)	$\lambda_{\max} = 422$ (log ϵ 3.34), 330.5 (4.29), 318 (sh, 4.09); 280 (3.70); 270 (3.66); 255 (sh, 3.77); 229 (4.14)	3420 br. s, 2960 s, 2880 m, 1740 w, 1710 s, 1635 br. s	6.89 (dd, $J = 8.4 + 2.2$ Hz, 5,5'-H); 7.13 (d, 2.2 Hz, 7,7'-H); 8.93 (d, 8.4 Hz, 4,4'-H); 9.56 (br. s, 10-NH); 11.92 (br. s, 1,1'-NH)	
(5)	$\lambda_{\max} = 471$ (log ϵ 3.68); 362 (3.51), 283 (sh, 3.83), 273 (3.82), 226 (4.44)	3420 br. s, 1760 w, 1710 vs, 1625 w, 1510 m, 735 s	7.0-7.40 (m), 9.82 (br. s, 1,1'-NH); 11.22 (sehr br. s, 10-NH)	

[a] 90-MHz; δ -Werte, TMS int. [b] Die mit einem Stern bezeichneten Signale sind durch Koaleszenz verbreitert; Zuordnung der Signale aus gekoppelten Spektren durch Selektiventkopplung und Inkrementrechnung.

tigt, die bereits beim kurzen Erwärmen in konz. Schwefelsäure eintritt. Arcyriastavine (3) besitzt nur eine OH-Gruppe, so daß im ¹H-NMR-Spektrum ein zusätzliches Tieffeldsignal bei $\delta = 9.15$ zu sehen ist.

Besonders interessant ist das dritte rote Pigment, C₂₀H₁₁N₃O₃, das auf DC-Platten über NH₃-Dämpfen einen reversiblen Farbumschlag nach Violett zeigt. Es enthält nach dem IR-Spektrum das Maleinimid-System und ist symmetrisch gebaut. Das Absorptionsspektrum ähnelt stark dem der Vergleichsverbindung (6), die durch Kondensation von Indolylmagnesiumiodid mit 1-Methyl-3,4-dibrommaleinimid in Benzol unter Zusatz von etwas Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 25 °C in 60% Ausbeute zugänglich ist^[5]. Im 400MHz-¹H-NMR-Spektrum des Pigments sind drei Protonen des Benzolringes deutlich zu erkennen [$\delta = 7.18$ (,,t", $J = 8$ Hz); 7.32 (br. „d“, 8 Hz); 7.38 (,,d“, 8 Hz)], während Signalform und -lage des vierten außerordentlich stark von den Aufnahmebedingungen abhängen^[6]. Da die Indol-NH-Protonen an einem Singulett bei $\delta = 9.82$ zu erkennen sind, ein Signal für die 2,2'-H jedoch fehlt, kann das dritte Sauerstoffatom nur die beiden Indolringe verbinden, so daß sich für das von uns Arcyroxepin A genannte Pigment die Formel (5) ergibt.



Die Arcyriastavine sind mit Staurosporin strukturell verwandt, einem Antibioticum und Antihypertensivum, das kürzlich aus *Streptomyces staurosporeus* isoliert worden ist^[7]. Im Plattendiffusionstest zeigen (1), (2) und (5) eine mittlere Hemmwirkung gegen *Bacillus brevis* und *B. subtilis*^[8].

Eingegangen am 26. März 1980 [Z 464]

[1] Vgl. K. Mägdefrau in E. Strasburger: Lehrbuch der Botanik. 31. Aufl. Gustav Fischer, Stuttgart 1979, S. 596.

[2] Carotinoide in *Lycogala epidendron*: S. Liaaen Jensen, Phytochemistry 4, 925 (1965).

[3] Vgl. 3-Methylmaleinimid: $\delta(\text{CO}) = 173.2$, $\delta(\text{C-3}) = 128.2$; M.-T. Chenon, R. J. Pugmire, D. M. Grant, R. P. Panzica, L. B. Townsend, J. Heterocycl. Chem. 10, 427 (1973).

[4] Vgl. z. B. M. Shamma, D. M. Hindenlang: Carbon-13 NMR Shift Assignments of Amines and Alkaloids. Plenum Press, New York 1979.

[5] (6): Fp = 276-278 °C; UV (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 465$ (log ϵ 3.90), 371 (3.74), 284 (sh, 4.10), 276 (4.14), 248 (sh, 4.23); IR (KBr): 3460 m, 3320 m, 1760 w, 1690 vs, 1615 w, 1535 s, 755 vs, 745 vs; ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 3.10$ (s, CH₃); 6.64 (,t", $J = 8$ Hz); 6.94 (,d", 8 Hz); 7.00 (,,t", 8 Hz); 7.42 (,d", 8 Hz); 7.87 (d, 2.8 Hz), 10.80 (br. s); ¹³C-NMR (CD₃OD): $\delta = 107.3$ (C-3), 111.9 (C-7), 120.2 (CH), 122.2 (CH), 122.5 (CH), 126.6 (C-3a), 128.3 (C-8), 129.5 (C-2), 137.2 (C-7a), 173.6 (C-9).

[6] Wir danken Dr. W. E. Hull, Fa. Bruker, Karlsruhe, für die Aufnahme der Spektren.

[7] A. Furusaki, N. Hashiba, T. Matsumoto, A. Hirano, Y. Iwai, S. Ōmura, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 800.

[8] T. Anke, unveröffentlicht.

Eintopfsynthese für substituierte Semibullvalene

Von Dörte Paske, Richard Ringshandl, Ingeborg Sellner, Heinz Sichert und Jürgen Sauer^[1]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der ersten Synthese eines Moleküls mit „fluktuernder“ Struktur durch Doering und Roth^[11] sind diese Verbindungen immer wieder untersucht worden^[2]. Wir berichten über eine Eintopfsynthese für 2,4,6,8-tetrasubstituierte Semibullvalene (5), die über Diazasoutene (4) verläuft.

Die hohe Reaktivität von 1,2,4,5-Tetrazinen gegenüber Cyclopropenonen macht 3,4-Diazanorcaradiene leicht zugänglich^[3]. Wir konnten die Ausbeute der Synthese von (2)^[4] verbessern, so daß es im g-Maßstab erhältlich ist.

Setzt man (2) mit symmetrischen Tetrazinen (1) um, so kann man Semibullvalene (5) isolieren (siehe Tabelle 1). Bei der Umsetzung von (1b) und (1c) lassen sich NMR-spektroskopisch die Diazanorcaradiene (3) nachweisen; sie wandeln

[*] Prof. Dr. J. Sauer, D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, Dipl.-Chem. H. Sichert
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg