

[5] (5): $\text{P} \ddot{\text{l}}, a = 666.8(1), b = 1111.4(2), c = 1848.3(2) \text{ pm}, \alpha = 103.48(1), \beta = 95.96, \gamma = 96.60^\circ, Z = 2, \rho(\text{ber.}) = 1.364 \text{ g/cm}^3$. 4807 unabhängige Reflexe; $R = 0.046, R_w = 0.059$ für 2915 Reflexe $I > 2\sigma(I)$ [8]. - (6): $\text{P} \ddot{\text{l}}, a = 633.2(3), b = 1615.6(9), c = 2086.4(12), \beta = 103.05^\circ$ (-20°C), $Z = 4, \rho(\text{ber.}) = 1.426 \text{ g/cm}^3$. 3660 unabhängige Reflexe; $R = 0.087, R_w = 0.073$ für 1700 Reflexe $F_0 \geq 3.9 \sigma(F_0)$ [8].

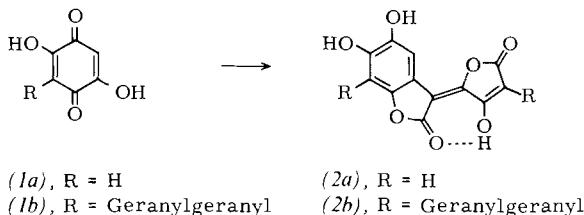
- [6] R. J. Hoare, O. S. Mills, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 653.
 [7] a) J. J. Fitt, H. W. Gschwend, J. Organomet. Chem. 44, 303 (1979); b) F. Cooke, R. Moerck, J. Schwindeman, P. Magnus, J. Org. Chem. 45, 1046 (1980), zit. Lit.; c) siehe z. B. B.-T. Gröbel, D. Seebach, Synthesis 1977, 357.
 [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50046, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Polyamid-katalysierte Dimerisierung von 2,5-Dihydroxybenzochinonen zu 4-Ylidene-tetronsäuren, ein Modell für die Biosynthese des Bovilactons-4,4^{1**}

Von Erhard Jägers und Wolfgang Steglich^{1*}

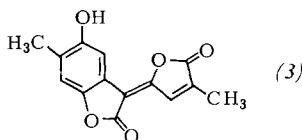
Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Pilzfarbstoffe Bovilacton-4,4 (2b)^[1a] und Variegatobin-4 (1b)^[1b] enthalten einen 4-Ylidene-tetronsäurechromophor^[2] (Tetronsäure ist 3-Hydroxy-2-buten-4-olid). Wie wir fanden, läßt sich die Stammverbindung (2a) leicht herstellen, wenn man 2,5-Dihydroxybenzochinon (1a) mit acetyliertem Polyamid-6 in inerten Lösungsmitteln erhitzt. So er-



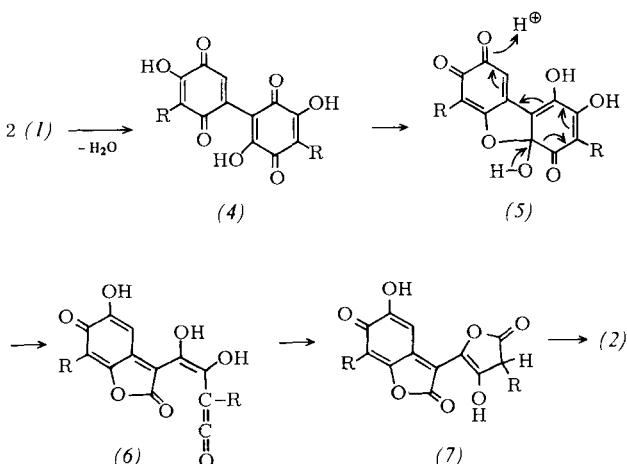
gibt die Umsetzung in siedendem Essigester das Dilacton (2a)^[3] nach 2 d in 68% Ausbeute. Hierbei können 17% unumgesetztes (1a) zurückgewonnen werden, was bei der schneller verlaufenden Dimerisierung mit Polyamid-6-Pulver [(10 h, 68% (2a)] wegen irreversibler Bindung an das Polymer^[4] nicht möglich ist. Führt man die Reaktion mit acetyliertem Polyamid bei Raumtemperatur durch, so lassen sich nach 14 d Rühren 8% (2a) isolieren.

(2a) stimmt im Absorptionsspektrum mit dem von Posternak^[5] hergestellten Dilacton (3) überein^[3]; eine genaue Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums bestätigte die angegebene Konstitution^[1a].



Als ersten Schritt der Bildung von (2a) nehmen wir eine Kondensation von (1a) zum Dibenzochinon (4) an, das dann unter Posternak-Umlagerung^[5] reagiert. Dabei kön-

nen das Dienon (5), das Keten (6)^[6] und das Tautomer (7) als Zwischenstufen formuliert werden.



Die Art der Polyamid-Katalyse ist noch nicht bekannt. Da die Dimerisierung auch mit frisch nachacetyliertem acetyliertem Polyamid gelingt, kann die Wirkung nicht allein auf basische Zentren zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung interessant, daß beim Erhitzen von (1a) in organischen Lösungsmitteln mit dem difunktionellen Katalysator 2-Pyridon^[7] langsam (2a) gebildet wird, nicht aber bei Zugabe von Triethylamin, Piperidin oder Salzsäure.

Das gemeinsame Vorkommen von (2b) und Bovichinon-4 (1b)^[8] in Fruchtkörpern des Kuhrlings, *Suillus bovinus*, läßt vermuten, daß der vorgeschlagene Reaktionsverlauf auch bei der Biosynthese von (2b) eine Rolle spielt. Tatsächlich erhält man beim Kochen von (1b) mit Polyamid-6 in Essigester in glatter Reaktion (2b); allerdings sind bis zu 28% Umsatz 3 d erforderlich^[9].

Arbeitsvorschrift

0.56 g (1a) werden in 15 mL Essigester mit 2.5 g acetyliertem Polyamid-6 (MN-Polyamid SC 6-AC, Macherey & Nagel, Düren) 2 d unter Rückfluß erhitzt. Man dampft ein, extrahiert den Rückstand mit Essigester im Soxhlet und gewinnt durch Chromatographie an acetyliertem Polyamid mit Essigester 0.079 g unumgesetztes (1a) zurück, gefolgt von 0.35 g (2a).

Eingegangen am 8. Juli 1981 [Z 938]

- [1] a) E. Jägers, W. Steglich, Liebigs Ann. Chem., im Druck; b) W. Steglich, W. Furtner, A. Prox, Z. Naturforsch. B 25, 557 (1970).
 [2] G. Pattenden, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 35, 133 (1978).
 [3] (2a): $\text{Fp} = 290^\circ\text{C}$ (Zers.); UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 272$ ($\lg \epsilon = 4.10$), 290 (4.04), 360 (4.04), 450 nm (4.12); IR (KBr): 1785, 1745, 1650, 1629 cm^{-1} ; ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 5.85, 6.65, 7.25$ (jeweils s, 3 H), 10.25 (br., OH); MS: m/z 262 (75%, M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$), 192 (100, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5$); (3): $\lambda_{\text{max}} = 269$ ($\lg \epsilon = 3.99$), 288 (4.02), 361 (4.15), 450 (3.73).
 [4] Vgl. H. Endres, Z. Anal. Chem. 181, 331 (1961).
 [5] T. Posternak, R. G. Huguemin, W. Alcalay, Helv. Chim. Acta 39, 1564 (1956). Die Umlagerung der Dibenzochinone wurde säurekatalysiert durchgeführt.
 [6] Vgl. z. B. H. W. Moore, R. J. Wickholm in S. Patai: The Chemistry of Quinonoid Compounds, Part 1, Wiley, London 1974.
 [7] C. G. Swain, J. F. Brown, Jr., J. Am. Chem. Soc. 74, 2538 (1952); H. C. Beyerman, W. M. van den Brink, Proc. Chem. Soc. 1963, 266; H. T. Openshaw, N. Whittaker, J. Chem. Soc. C 1969, 89.
 [8] P. C. Beaumont, R. L. Edwards, J. Chem. Soc. C 1969, 2398.
 [9] Reaktionszeit und Ausbeute gelten für synthetisches (1b) mit sterisch nicht einheitlicher Seitenkette. Interessanterweise wird natürliches Bovichinon-4 mit all-(E)-Geranylgeranyl-Seitenkette vom Polyamid erheblich langsamer dimerisiert.

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dr. E. Jägers

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 39. Mitteilung über Pilzpigmente. - 38. Mitteilung: E. Jägers, B. Steffan, R. von Ardenne, W. Steglich, Z. Naturforsch. C 36, 488 (1981).