

Abb. 2. Teilbereich des H,C-COLOC-Spektrums von *rac*-1 für die olefinischen Kohlenstoffatome und die Carbonylgruppen im Protonenbereich der Methylgruppen. Spektrometer: Bruker WH 270. Meßbedingungen: 150 mg in 2 mL $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ (5 : 1); $\Delta_1 = \Delta_2 = 40$ ms; spektrale Breite in $\omega_1 = 1850$ Hz, in $\omega_2 = 3625$ Hz. Gesamtdauer eines Scans 1.5 s, 140 Inkremente von 1 K mit je 192 Scans. Gesamte Aufnahmezeit: 12 h. Die Phasen der 90° - ^1H -Pulse wurden unabhängig voneinander in 90° -Schritten gegen die Empfängerphase (ϕ_{det}) gezykelt ($\phi_1 = k \cdot 90^\circ$, $\phi_{\text{det}} = -k \cdot 90^\circ$, $k = 0, 1, 2, \dots$ und $\phi_3 = m \cdot 90^\circ$, $\phi_{\text{det}} = -m \cdot 90^\circ$, $m = 0, 1, 2, \dots$; $\phi_2 = \phi_4 = \phi_5 = 0$).

dungen durch NOE-Differenz-Spektroskopie geschaffen^[7]. Man beachte die Schärfe der Kreuzsignale 3-c und 5-c, die aus der homonuclearen Protonenentkopplung resultiert.

Das Spektrum von *rac*-2 (Abb. 3) läßt zwei Konformere in Lösung erkennen, von denen das dominierende die im Kristall ermittelte Konformation hat. Dies konnte durch Lösen der Substanz bei -80°C in CD_2Cl_2 und sofortige ^1H -NMR-Messung bewiesen werden^[9]. Die beim Erwärmen auftretende neue Konformation entsteht durch die sterische Rotationshinderung um die Einfachbindung zwischen C4 und C5^[7]. Das H,C-COLOC-Spektrum der dominierenden Konformation läßt sich völlig analog wie dasjenige des Isomers *rac*-1 interpretieren.

Das hier vorgestellte Verfahren zur Verwendung von H,C-Kopplungen über zwei und drei Bindungen wird man vorteilhaft zur Zuordnung von quartären Kohlenstoffatomen benutzen, deren Nachbarschaft damit bestimmbar wird. Bei der Anwendung auf aliphatische Kohlenstoffatome empfehlen wir die Verwendung eines „low-pass-J-Filters“^[10] zur Unterdrückung der direkten C-H-Kreuzsignale^[11]. Die neue Pulssequenz ermöglicht eine bequeme und im Unterschied zur konventionellen H,C-COSY-Sequenz auch für das ganze Experiment gültige Optimierung der Delays. Sie ist daher besonders für die Untersuchung komplizierterer Moleküle geeignet, bei denen man wegen Substanzmangel oder kurzen Relaxationszeiten auf Intensitätsmaximierung besonderen Wert legen muß.

Die Empfindlichkeit des Experiments ist ähnlich wie bei der Relayed-H,C-COSY-Technik zwischen der von H-COSY und 2D-INADEQUATE anzusetzen.

Eingegangen am 24. Februar,
in veränderter Fassung am 22. März 1984 [Z 722]

- [1] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 478.
- [2] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542.
- [3] A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 368; G. A. Morris, L. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4703.
- [4] G. Eich, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3731; P. H. Bolton, G. Bodenhausen, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 139; H. Kessler, M. Bernd, H. Kogler, J. Zarbock, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6944.
- [5] H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosli, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 331.
- [6] G. A. Morris, R. R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 760.
- [7] G. Quinkert, U.-M. Billhardt, E. F. Paulus, J. W. Bats, H. Fuess, *Angew. Chem.* 96 (1984) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 6.
- [8] A. J. Waring, M. R. Morris, M. M. Islam, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3274.
- [9] Zur Anwendung dieser Technik siehe z. B. H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1981) 1053.
- [10] H. Kogler, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 157.
- [11] H. Kessler, W. Bermel, C. Griesinger, unveröffentlicht.

Die Hutfarbstoffe des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*)**

Von *Bert Steffan* und *Wolfgang Steglich**

Professor Sir Derek H. R. Barton
zum 65. Geburtstag gewidmet

Der als Speisepilz geschätzte Maronenröhrling [*Xerocomus badius* (Fr.) Kühn. ex Gilb.] hat eine schokoladenbraune Huthaut. Die Hutfarbstoffe liegen offensichtlich

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

[**] 44. Mitteilung über Pilzpigmente. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. M. Schmitz, Bonn, danken wir für die Röntgenemissionsmessungen und Dr. G. Wolf, Fa. Bruker, Karlsruhe, für Hochfeld-NMR-Messungen. – 43. Mitteilung: W. Steglich, B. Oertel, *Sydowia Ann. Mycol.*, im Druck.

als Salze vor, denn zu ihrer Extraktion mit Methanol/Aceton ist ein Zusatz von etwas Salzsäure notwendig. Die Trennung und Reinigung der Farbstoffe gelingt durch mehrfache Chromatographie an Sephadex LH 20 mit Methanol, wobei neben den Hauptkomponenten Badion A **2a** und Norbadion A **4a** auch Bisnorbadionchinon A **5a** und *O*-Methylpulvichinon A **6b** erhalten werden. Die Pigmente lassen sich auf TLC-Platten leicht an ihrer Farbreaktion mit Ammoniakdämpfen erkennen (Tabelle 1).

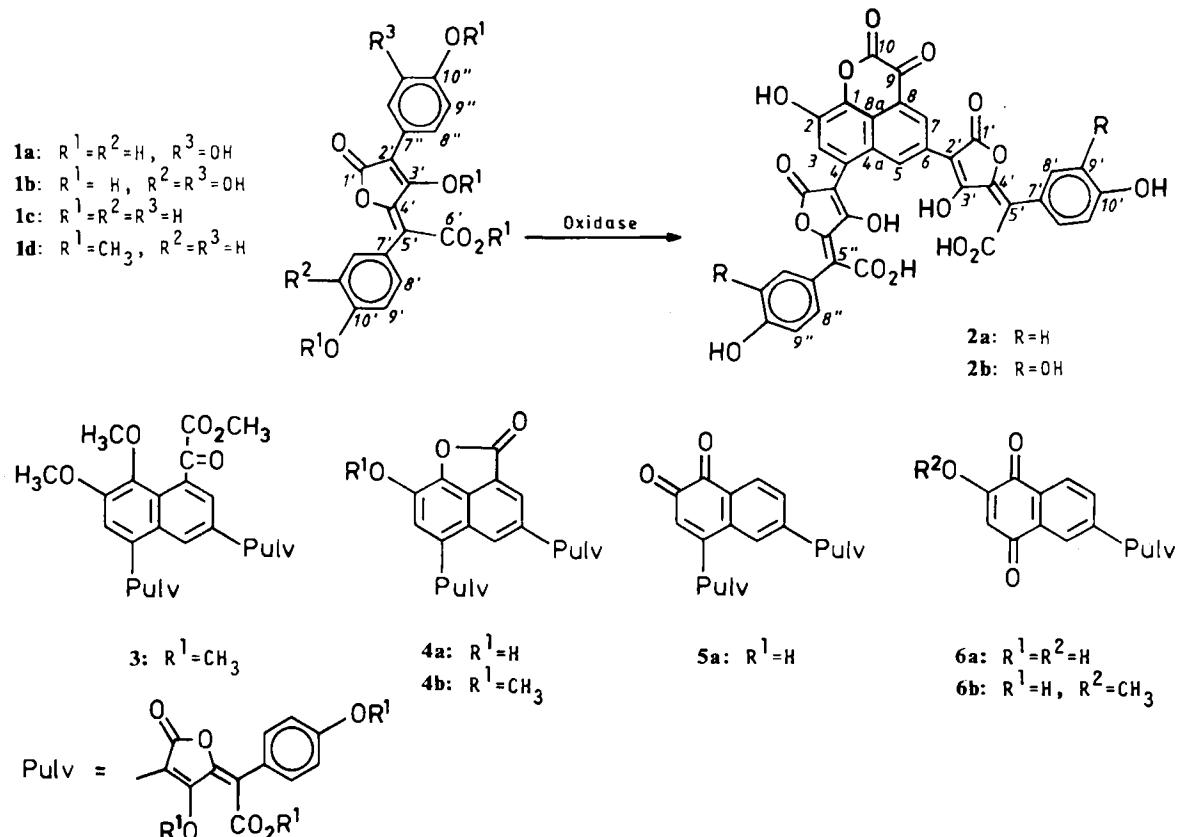


Tabelle 1. Dünnenschichtchromatographische Charakterisierung der Hutfarbstoffe.

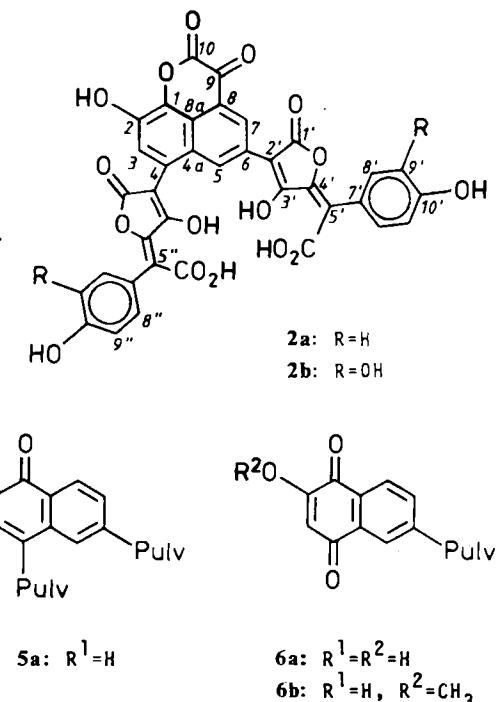
Farbstoff	R _F [a]	Farbe	Farbe über NH ₃	Anteil [b]
2a	0.83 (I)	braun	grün	100
4a	0.89 (I)	gelbbraun	lachsfarben	30
5a	0.83 (I)	braun	violett	10
6b	0.24 (II)	gelbbraun	rotviolett	2

[a] I: DC-Alufolien Aluminiumoxid 150 F₂₅₄ Merck, mit gesättigter ethanolischer Ascorbinsäurelösung imprägniert (Laufmittel: Methylethylketon/Ameisensäure/Wasser = 15:3:2); II: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck (Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-ethylester/Ameisensäure = 10:5:3). [b] Bezogen auf **2a** = 100.

Badion A **2a** bildet schwarzbraune, metallisch glänzende Mikrokristalle, die sich ohne definierten Schmelzpunkt oberhalb 250°C zersetzen und mit keiner der gebräuchlichen MS-Techniken (EI, FD, FAB) Molekülionen liefern. Nach Elementaranalyse und Röntgenemissionspektrum enthalten sowohl **2a** als auch **4a** Kalium, das sich auch durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nur schwer entfernen lässt. Die rotbraune Lösung von **2a** in Methanol zeigt Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 260$, 368 und 482 nm (sh). Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO) er-

kennt man neben Signalen für zwei *p*-Hydroxyphenylreste ein Singulett bei $\delta = 7.31$ (1H) und zwei 1.5 Hz-Dubletts bei ungewöhnlich tiefem Feld ($\delta = 9.06$ und 9.26, 2H). Methylierung mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in Aceton liefert ein zitronengelbes Nonamethyllderivat **3**, Fp = 255–257°C, das nach dem hochaufgelösten MS die Summenformel C₄₅H₃₈O₁₇ hat.

Für **2a** folgt daraus ein C₃₆-Gerüst, was eine Biogenese durch oxidative Dimerisierung von Xerocomssäure **1a**



(C₁₈H₁₂O₇) nahelegt. **1a** wurde bereits früher aus dem Maronenröhrling isoliert^[1] und als ein Prinzip erkannt, das die Bläuing des Fleisches bei Verletzung der Fruchtkörper bewirkt^[2]. Tatsächlich findet man durch Vergleich der gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren von **2a** und **3** mit denen von Atromentinsäure **1c** und deren Permethyllderivat **1d**, daß **2a** zwei Pulvinsäure-Teilstrukturen enthält (Tabelle 2). Durch systematische Selektiventkopplungen unter besonderer Berücksichtigung der Fernkopplungen ergibt sich, daß sich in **3** die beiden Pulvinsäure-Einheiten in 4,6-Stellung an einem Naphthalingerüst befinden, das in 1,2-Stellung zwei Methoxygruppen und in 8-Stellung einen CH₃O₂C–CO-Rest trägt. Da **2a** im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum ([D₆]Aceton, 170 K) in dem für phenolische OH-Gruppen charakteristischen Bereich zwischen $\delta = 9.5$ –11 nur Signale für drei Protonen bei $\delta = 9.51$, 9.63 und 10.70 aufweist^[3], muß es als Naphtho[1,8-*bc*]pyrandon **2a** vorliegen^[4]. Bei der Methylierung von **2a** zu **3** öffnet sich demnach der Lactonring. Die Formel **2a** erklärt zwangslässig die tiefe Lage der NMR-Signale von H-5 und H-7, da diese Protonen sowohl dem entschirmenden Effekt der 9-Carbonylgruppe als auch dem des coplanaren Pulvinsäurerestes an C-6 ausgesetzt sind^[5].

Norbadion A **4a** liefert bei der Methylierung ein Heptamethyllderivat C₄₂H₃₂O₁₅ **4b**, Fp = 247–249°C. **4a** zeigt an-

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten von **2a**, **3**, **1c** und **1d** (100.62 MHz, δ -Werte, Lösungsmittel als interner Standard).

	2a ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)	3 (CDCl_3)		2a ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)	3 (CDCl_3)	1c (CD_3OD)	1d (CDCl_3)
C-1	130.60 d 7.1	142.41 dq 6.8/3.8		C-1'/1"	168.50 s	167.40 s	168.7 s
C-2	142.57 d 2.3	148.87 dq 2.1/3.8			168.51 s	168.00 s	168.1 s
C-3	121.86 D 162	119.55 D 160		C-2'/2"	95.30 d 4.8	102.70 d 5	105.0 t 4.3
C-4	127.96 dd 5/1.5	123.80 dd 4.8/1.9			93.44 dd 4.3/4.0	106.20 t 4.8	108.2 t 4.3
C-4a	125.67 dd 8.6/1.2	128.01 dd 8/1.2		C-3'/3"	166.72 s	163.65 q 3.8	160.8 s
C-5	131.16 Dd 165/6.5	129.66 Dd 162/6			166.92 s	164.45 q 3.8	162.2 s
C-6	128.92* br. s	133.92 br. s		C-4'/4"	151.54 s	139.42 s	140.3 s
C-7	126.09 Dd 165/7.4	128.23 Dd 164/7.3			151.89 s	139.79 s	
C-8	125.29* br. s	125.01 br. s		C-5'/5"	117.89 t 3.9	117.09 t 4.2	118.3 t 4.0
C-8a	119.94 dd 6.8/7.3	126.74 dd 6.7/6.6			117.93 t 3.9	117.69 t 4.2	115.6 t 4.2
C-9	173.03 d 4.5	187.30 d 4.8		C-6'/6"	171.38 s	166.87 q 3.8	167.4 q 4
C-10	154.75 s	161.19 q 3.8			172.23 s	166.96 q 3.8	
				C-7'/7"	126.16 t 8	123.29 t 8	123.6 t 8
					126.33 t 8	123.43 t 8	120.6 t 8
				C-8'/8"**	131.44 Dd 162/7.2	130.88 Dd 161/7.3	130.8 Dd 160/7.2
					131.46 Dd 162/7.2	130.93 Dd 161/7.3	130.0 Dd 161/7
				C-9'/9"**	114.02 Dd 159/4.8	114.32 Dd 161/5	115.6 Dd 160/4.6
					114.16 Dd 159/4.8	114.35 Dd 161/5	114.0 Dd 160/5
				C-10'/10"	156.47 tt 9/2.7	160.57 m	158.6 m
					156.59 tt 9/2.7	160.69 m	160.5 m

3: 1-OCH₃ (60.5, Q, $J=146.4$ Hz), 2-OCH₃ (56.7, 145.0), 10-OCH₃ (52.9, 148.1), 3'/3"-OCH₃ (60.8/61.8, 148.4/148.4), 6'/6"-OCH₃ (52.7/52.8, 147.6/147.6), 10'/10"-OCH₃ (55.32/55.33, 144.2/144.2); **1d**: 3'-OCH₃ (60.9, Q, $J=147.7$ Hz), 6'-OCH₃ (52.7, 147.7), 10'/10"-OCH₃ (55.3, 144.6)

* Zuordnungen vertauschbar. ** Signale stehen für die doppelte Anzahl C-Atome.

nähernd das gleiche ^1H -NMR-Spektrum wie **2a**^[6] und hat nach den ^{13}C -NMR-Daten ebenfalls ein Dihydroxynaphthalin-Gerüst mit zwei Pulvinsäure-Seitenketten. Die Seitenkette in 8-Stellung ist jedoch um ein Kohlenstoffatom verkürzt und bildet mit der 1-OH-Gruppe ein γ -Lacton (^{13}C -NMR: δ (9-CO)=167.12, d, $J=3.5$ Hz, in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$).

Der Pilz vermag **2a** noch weiter abzubauen; in Bisnoradiochinos A **5a**^[6] fehlt die Seitenkette in 8-Stellung, und die Hydroxygruppen sind oxidiert.

Pulvichinon A **6a** kann man sich aus **5a** durch oxidativen Verlust der Pulvinsäurekette in 4-Stellung entstanden denken. Das braunrote Pigment wird als Methylether **6b** isoliert, der sich wahrscheinlich erst während der Extraktion mit angesäuertem Methanol bildet.

Zum Nachweis der Rolle von Xerocominsäure **1a** als bio-gegenetischem Vorläufer von Badion A **2a** wurde ein Stück Huthaut an einem Maronenröhrling entfernt und das darunter liegende weiße Fleisch mit wäßriger Xerocominsäure-Lösung behandelt. Der gelbe Fleck verfärbte sich innerhalb weniger Minuten blaugrün und wurde allmählich braun. Nach Extraktion des gebildeten Farbstoffs ließ sich **2a** chromatographisch und ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen. Somit scheinen die zur oxidativen Dimerisierung von **1a** notwendigen Enzyme auf der Hutoberfläche fixiert zu sein.

Badion A **2a** ist auch der Hutfarbstoff des Kiefernsteinpilzes (*Boletus pinicola* Vitt.). Interessanterweise wird es beim Flockenstieligen Hexenröhrling [*Boletus erythropus* (Fr. ex Fr.) Pers.] durch Badion B **2b** ersetzt, das sich bio-gegenetisch von Variegatsäure **1b**^[7] ableitet.

Eingegangen am 9. Februar 1984 [Z 704]

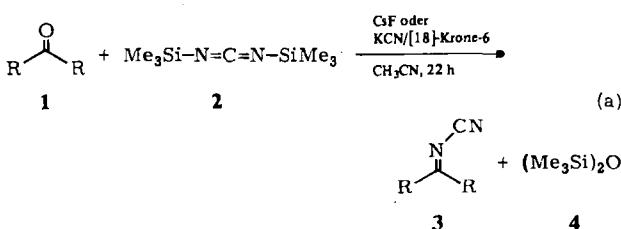
$\delta=6.76, 6.79, 7.09, 7.12$ (jeweils d, $J=8.9$ Hz, 8 H), 7.39 (s, 1 H), 9.04, 9.44 (jeweils d, $J=0.9$ Hz, 2 H); **5a**: 6.45 (s, 1 H), 6.73, 6.75, 7.05, 7.08 (jeweils d, $J=8.5$ Hz, 8 H), 7.89 (d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 8.33 (dd, $J=8.2$ und 1.5 Hz, 1 H), 8.53 (d, $J=1.5$ Hz, 1 H), 9.46, 9.50, 17.56, 17.83 (jeweils br. s, 4OH); **6b**: 3.83 (s, 3 H), 6.28 (s, 1 H), 6.73, 7.07 (jeweils d, $J=8.5$ Hz, 4 H), 7.93 (d, $J=8.3$ Hz, 1 H), 8.56 (dd, $J=8.3$ und 1.6 Hz, 1 H), 8.82 (d, $J=1.6$ Hz, 1 H).

[7] P. C. Beaumont, R. L. Edwards, G. C. Elsworth, *J. Chem. Soc. C* 1968, 2968.

Einstufiger Weg zu *N*-Cyaniminen und zu *N,N'*-Dicyanochinoniminen, einer neuen Klasse von Elektronenacceptoren**

Von Alexander Aumüller und Siegfried Hünig*

N-Cyanimine **3** sind aus Alkenen und Cyanazid^[1] sowie aus bestimmten Carbodiimiden und Isothiocyanaten^[2] zugänglich. Ketone **1** als Edukte erforderten bisher mehrere Zwischenstufen^[3]. Wir beschreiben hier die einstufige Umwandlung $\text{>C=O} \rightarrow \text{>C=N-CN}$, die sich auf (nicht enolisierende) Ketone und auf *p*-Chinone anwenden lässt. Entscheidendes Reagens ist Bis(trimethylsilyl)carbodiimid **2**^[4], das nach Gl. (a) unter Fluorid- oder Cyanidkatalyse z. B. Benzophenon (62–70%)^[5] und Fluoren (75%)^[5] in **3** umwandelt.



[1] W. Furtner, Dissertation, Technische Universität München 1969.

[2] W. Steglich, W. Furtner, A. Prox, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 1044.

[3] R. Herrmann, B. Steffan, W. Steglich, unveröffentlicht.

[4] Ein gelbes Pigment mit einem Naphtho[1,8-*b*]pyrandon-System wurde auch aus dem Kulturfiltrat des phytopathogenen Pilzes *Gremmeniella abietina* isoliert: W. A. Ayer, Y. Hoyano, I. van Altena, Y. Hiratsuka, *Rev. Latinoam. Quím.* 1982, 84.

[5] W. Steglich, H. Besl, K. Zipfel, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 96.

[6] UV (MeOH). **4a**: $\lambda_{\text{max}}=260, 367, 406$ nm (sh); **5a**: 250 (sh), 307, 356, 415 nm (sh); **6a**: 265 (sh), 278, 312, 354, 422 nm. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$). **4a**:

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. A. Aumüller
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen unterstützt.