

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

	2a ([D ₆]DMSO)	3 (CDCl ₃)		2a ([D ₆]DMSO)	3 (CDCl ₃)	1c (CD ₃ OD)	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	168.1 s
C-2	142.57 d 2.3	148.87 dq 2.1/3.8		168.51 s	168.00 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	108.2 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		
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	162.2 s
C-5	131.16 Dd 165/6.5	129.66 Dd 162/6		166.92 s	164.45 q 3.8		
C-6	128.92* br. s	133.92 br. s	C-4'/4''	151.54 s	139.42 s	154.6 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	115.6 t 4.2
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		
C-9	173.03 d 4.5	187.30 d 4.8	C-6'/6''	171.38 s	166.87 q 3.8	174.8 s	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	125.6 t 8.2	123.6 t 8
				126.33 t 8	123.43 t 8	122.1 t 8.2	120.6 t 8
			C-8'/8''**	131.44 Dd 162/7.2	130.88 Dd 161/7.3	130.3 Dd 160/7.2	130.8 Dd 161/7
				131.46 Dd 162/7.2	130.93 Dd 161/7.3	132.7 Dd 160/7.2	131.0 Dd 161/7
			C-9'/9''**	114.02 Dd 159/4.8	114.32 Dd 161/5	115.6 Dd 160/4.6	114.0 Dd 160/5
				114.16 Dd 159/4.8	114.35 Dd 161/5	116.2 Dd 160/4.6	114.3 Dd 160/5
			C-10'/10''	156.47 tt 9/2.7	160.57 m	158.6 m	160.1 m
				156.59 tt 9/2.7	160.69 m	158.7 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 ¹³C-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 (¹³C-NMR: δ(9-CO) = 167.12, d, J = 3.5 Hz, in [D₆]DMSO).

Der Pilz vermag 2a noch weiter abzubauen; in Bisnor-badiochinon 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 Xerocomsäure 1a als biogenetischem Vorläufer von Badiion A 2a wurde ein Stück Huthaut an einem Maronenröhring entfernt und das darunter liegende weiße Fleisch mit wäßriger Xerocomsäure-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.

Badiion A 2a ist auch der Hutfarbstoff des Kiefernsteinpilzes (*Boletus pinicola* Vitt.). Interessanterweise wird es beim Flockenstielligen Hexenröhring [*Boletus erythropus* (Fr. ex Fr.) Pers.] durch Badiion B 2b ersetzt, das sich biogenetisch von Variiegatsäure 1b^[7] ableitet.

Eingegangen am 9. Februar 1984 [Z 704]

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

[2] W. Steglich, W. Furtner, A. Prox, *Z. Naturforsch. B23* (1968) 1044.

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

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

[5] W. Steglich, H. Besl, K. Zipfel, *Z. Naturforsch. B29* (1974) 96.

[6] UV (MeOH). 4a: λ_{max} = 260, 367, 406 nm (sh); 5a: 250 (sh), 307, 356, 415 nm (sh); 6a: 265 (sh), 278, 312, 354, 422 nm. - ¹H-NMR ([D₆]DMSO). 4a:

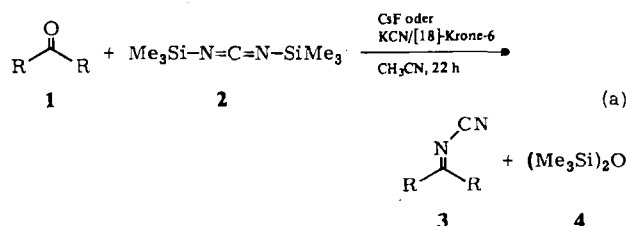
δ = 6.76, 6.79, 7.09, 7.12 (jeweils d, J = 8.9 Hz, 8 H), 7.39 (s, 1 H), 9.04, 9.44 (jeweils d, J = 0.9 Hz, 2 H); 5a: 6.45 (s, 1 H), 6.73, 6.75, 7.05, 7.08 (jeweils d, J = 8.5 Hz, 8 H), 7.89 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 8.33 (dd, J = 8.2 und 1.5 Hz, 1 H), 8.53 (d, J = 1.5 Hz, 1 H), 9.46, 9.50, 17.56, 17.83 (jeweils br. s, 4 OH); 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-Cyanimin und zu N,N'-Dicyanchinondiimin, einer neuen Klasse von Elektronenacceptoren**

Von Alexander Aumüller und Siegfried Hünig*

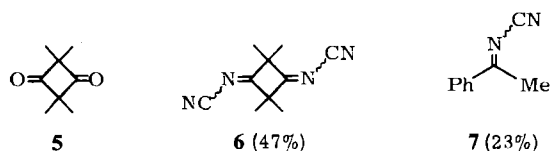
N-Cyanimine 3 sind aus Alkenen und Cyanazid^[1] sowie aus bestimmten Carbodiimiden und Isothiocyanaten^[2] zugänglich. Ketone 1 als Edukte erforderten bisher mehrere Zwischenstufen^[3]. Wir beschreiben hier die einstufige Umwandlung $\text{>C=O} \rightarrow \text{>C=N-CN}$, die sich auf (nicht enolisierende) 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 Fluorenon (75%)^[5] in 3 umwandelt.



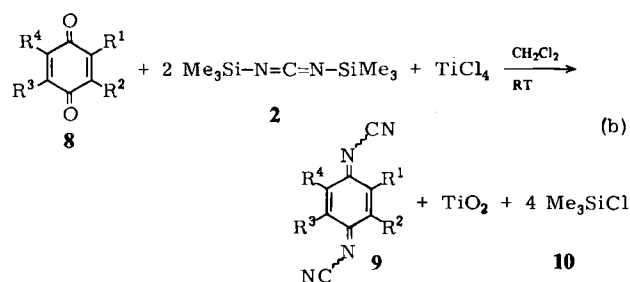
[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. A. Aumüller, Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

Die Reaktion versagt unter diesen basischen Bedingungen aber z. B. bei **5** (Säurespaltung) sowie bei Chinonen **8**, die zur 1,4-Addition neigen und leichter reduzierbar sind als Anthrachinon **8i**, das mit **2** und CsF 62% **9i** liefert.



Titantetrachlorid als Hilfsreagens vermeidet diese Störung. Mit ihm ist z. B. **6** (47%, Fp = 143–144°C) glatt herstellbar, und selbst das enolisierbare Acetophenon liefert noch 23% **7**^[3a], während *N*-Cyancyclohexanimin^[1] nicht nachweisbar ist. Vermutlich werden die Silylreste in Gegenwart von TiCl₄ nicht als **4**, sondern als **10** abgespalten [vgl. Gl. (b)].



Die erstmalige Synthese der *N,N'*-Dicyanchinondiimine **9**^[6] zählt zu den wenigen Kondensationsreaktionen an der Carbonylgruppe der Chinone **8**. Die ausgewählten Beispiele **9a–i** demonstrieren die breite Palette der tolerierten Chinonsubstituenten hinsichtlich Potentialveränderung und Raumbedarf (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und elektrochemische Daten der *N,N'*-Dicyanchinondiimine **9a–i**.

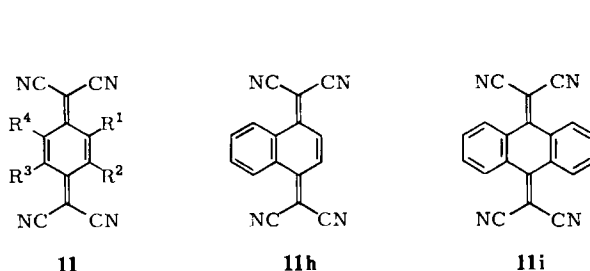
9	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%] [a]	Arbeitsvorschrift	Fp [°C]	E ₁ [V] [b]	E ₂ [V] [b]	lg K _{SEM}
a	H	H	H	H	64	[6b]	165	−0.26	+0.38	10.90
b	Me	H	Me	H	75	[6a]	320–321	−0.44	+0.17	10.30
c	Me	Me	Me	Me	49	[6a]	125–127	−0.40	+0.05	7.49
d	<i>t</i> Bu	H	<i>t</i> Bu	H	58	[6c]	241	−0.50	+0.16	11.20
e	OMe	H	OMe	H	84	[6c]	265	−0.45	+0.15	10.12
f	OMe	OMe	OMe	OMe	59	[6d]	172–173	−0.38	+0.21	9.90
g	Cl	Cl	Cl	Cl	26	[6e]	258	+0.16	+0.76	10.12
h	H	H	−(CH=CH) ₂ −		41	[6b]	255	−0.38	+0.28	11.19
i	−(CH=CH) ₂ −		−(CH=CH) ₂ −		34	[6d]	225–226	−0.46	−0.11	6.07

[a] Nach Umkristallisation. [b] In CH₂Cl₂, [nBu₄N]BF₄ als Leitsalz; Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl in CH₃CN.

Nach dem ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) liegt **9a** als *syn/anti*-Gemisch vor, während alle 2,5-disubstituierten Derivate (**9b**, **d**, **e**) *anti*-, 2,3-disubstituierte (**9h**) jedoch *syn*-Konfiguration haben. Tetrasubstitution setzt die Umwandlungsbarriere (*syn* ⇌ *anti*) auf ≈ 12 kcal/mol herab.

9a–i bilden zweistufige, reversible Redoxsysteme, in denen die thermodynamische Stabilität der Radikalanionen – gemessen an den lg K_{SEM}-Werten – die der Chinonsysteme **8** häufig noch übertrifft. Wegen der chemischen Analogie zwischen den Gruppen =C(CN)₂ und =N–CN^[7] kommt den Systemen **9** („DCNQI“) als Alternative zu Derivaten des Tetracyanchinodimethans („TCNQ“) **11**, R¹–R⁴=H,

als Acceptorkomponente für elektrisch leitfähige CT-Komplexe erhebliche Bedeutung zu^[8]. Während die dafür erwünschte Planarität bei **9h** gesichert^[8] und bei **9a–g** und **9i**



wahrscheinlich ist, trifft dies bei den zu **9h** und **9i** analogen Dicyanmethylderivaten **11h**^[9] und **11i**^[10] nicht zu, wie die Röntgen-Strukturanalysen dieser Verbindungen zeigen.

Eingegangen am 27. Februar 1984 [Z 723]

- [1] F. D. Marsh, M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4506.
- [2] J. C. Jochims, M. A. Rahmann, *Chem. Ber.* **117** (1984) 502.
- [3] a) A. Shafiee, I. Lalezari, M. Yalpani, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2052; b) P. Horwood, G. W. Kirby, R. P. Sharma, J. G. Sweeny, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 1802.
- [4] L. Birkhofer, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 195.
- [5] Schmelzpunkte und spektrale Daten stimmen mit den Angaben in [3a] bzw. [3b] überein.
- [6] Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von **8** in CH₂Cl₂ gibt man unter Feuchtigkeitsausschluss nacheinander TiCl₄ und eine Lösung von **2** in CH₂Cl₂ (beide Reagentien im 2- bis 25fachen Überschuß). Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (SiO₂/CH₂Cl₂) verfolgt. – Aufarbeitung: a) Die Reaktionsmischung wird über eine kurze Kieselgel-Säule (10 cm Kieselgel Woelm 0.063–0.200) filtriert; mit CH₂Cl₂ wird nachgewaschen (**9b**, **9c**). – b) Die Reaktionsmischung wird auf Petrolether (30–

75°C) gegossen. Man saugt den Niederschlag ab, extrahiert mit Benzol und fällt das Produkt wiederum mit Petrolether (**9a**, **9h**). – c) Nach Schütteln mit Eiswasser wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet; man fällt das Produkt mit Petrolether (**9d**, **9e**). – d) Nach Zusatz von CH₂Cl₂ wird kurz mit gekörnter Aktivkohle gerührt; nach Filtration wird das Produkt mit Petrolether ausgefällt (**9f**, **9i**). – e) Das ausfallende Produkt wird abgesaugt (**9g**).

- [7] a) E. Allenstein, *Chem. Ber.* **101** (1968) 1232; b) H. Köhler, B. Eichler, R. Salewski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970) 183; c) H. Köhler, B. Kotte, *Z. Chem.* **13** (1973) 350.
- [8] Vgl. A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 6.
- [9] F. Iwasaki, *Acta Crystallogr. B* **27** (1971) 1360.
- [10] U. Schubert, A. Aumüller, S. Hünig, unveröffentlicht.