

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 161/7
					131.46 Dd 162/7.2	130.93 Dd 161/7.3	132.7 Dd 160/7.2
				C-9'/9***	114.02 Dd 159/4.8	114.32 Dd 161/5	131.0 Dd 161/7
					114.16 Dd 159/4.8	114.35 Dd 161/5	115.6 Dd 160/4.6
				C-10'/10"	156.47 tt 9/2.7	160.57 m	114.0 Dd 160/4.6
					156.59 tt 9/2.7	160.69 m	158.6 m
						160.7 m	160.1 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 ^{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: $\delta(9\text{-CO})=167.12$, 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 biogetischem 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 biogetisch von Variegatsäure **1b**^[7] ableitet.

Eingegangen am 9. Februar 1984 [Z 704]

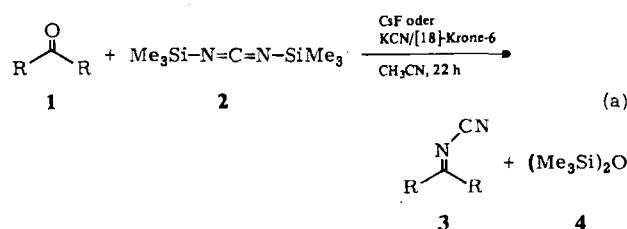
$\delta=6.76, 6.79, 7.09, 7.12$ (jeweils d, $J=8.9$ Hz, 8 H), 7.39 (s, 1 H), 9.04, 9.44 (jeweils d, $J=0.9$ Hz, 2 H); **5a**: 6.45 (s, 1 H), 6.73, 6.75, 7.05, 7.08 (jeweils d, $J=8.5$ Hz, 8 H), 7.89 (d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 8.33 (dd, $J=8.2$ und 1.5 Hz, 1 H), 8.53 (d, $J=1.5$ Hz, 1 H), 9.46, 9.50, 17.56, 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'-Dicyanochinondiiminen, 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 $>\text{C}=\text{O} \rightarrow >\text{C}=\text{N}-\text{CN}$, 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.



[*] 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.

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

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

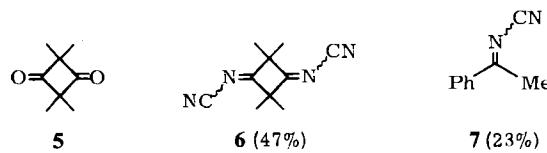
[3] R. Herrmann, B. Steffan, W. Steglich, unveröffentlicht.

[4] Ein gelbes Pigment mit einem Naphtho[1,8-bc]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.

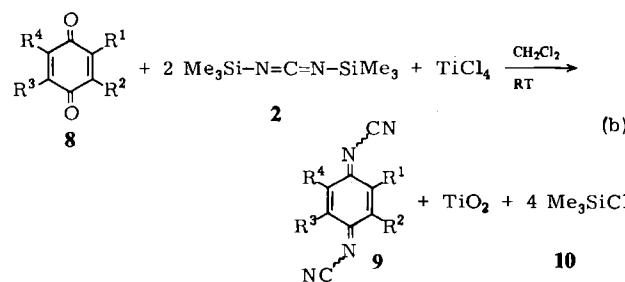
[5] W. Steglich, H. Besl, K. Zipfel, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 96.

[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**:

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.

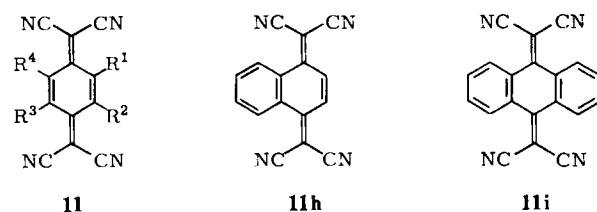


Titanetrachlorid als Hilfsreagens vermeidet diese Störung. Mit ihm ist z. B. **6** (47%, $F_p = 143\text{--}144^\circ\text{C}$) glatt herstellbar, und selbst das enolisierbare Acetophenon liefert noch 23% **7^[3a]**, während *N*-Cyancyclohexanimin^[1] nicht nachweisbar ist. Vermutlich werden die Silyreste in Gegenwart von TiCl_4 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).

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 Dicyanmethylenderivaten 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. Horsewood, 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 CH_2Cl_2 gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß nacheinander TiCl_4 und eine Lösung von **2** in CH_2Cl_2 (beide Reagentien im 2- bis 25fachen Überschub). Die Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) verfolgt. – Aufarbeitung: a) Die Reaktionsmischung wird über eine kurze Kieselgel-Säule (10 cm Kieselgel Woelm 0.063–0.200) filtriert; mit CH_2Cl_2 wird nachgewaschen (**9b**, **9c**). – b) Die Reaktionsmischung wird auf Petrolether (30–

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

9	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%] [a]	Arbeits- vorschrift	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	tBu	H	tBu	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 CH_2Cl_2 , $[\text{nBu}_4\text{N}] \text{BF}_4^-$ als Leitsalz; Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl in CH_3CN .

Nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) 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* \rightleftharpoons *anti*) auf ≈ 12 kcal/mol herab.

9a-i bilden zweistufige, reversible Redoxsysteme, in denen die thermodynamische Stabilität der Radikalationen – gemessen an den $\lg K_{\text{SEM}}$ -Werten – die der Chinonsysteme **8** häufig noch übertrifft. Wegen der chemischen Analogie zwischen den Gruppen $=\text{C}(\text{CN})_2$ und $=\text{N}-\text{CN}$ ^[71] kommt den Systemen **9** („DCNQI“) als Alternative zu Derivaten des Tetracyanchinodimethans („TCNO“) **11**, $\text{R}^1-\text{R}^4=\text{H}$,

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 $MgSO_4$ getrocknet; man fällt das Produkt mit Petrolether (9d, 9e). - d) Nach Zusatz von CH_2Cl_2 wird kurz mit gekörneter 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. Hüning, 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. Hüning, unveröffentlicht.