

bindungen, die im Hinblick auf elektrooptische Anwendungen verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen. Wir berichten hier erstmals über den Einfluß analoger Konstitutionsänderungen auf die flüssigkristallinen Eigenschaften *discotischer* Systeme.

Wir haben die ersten *discotischen* Flüssigkristalle aus alicyclischen, gesättigten Verbindungen – die drei Hexa-*O*-alkanoyl-*scyllo*-inosite **1a–c**, perhydrierte Analoga bekannter Benzolderivate^[1] –, synthetisiert^[5]. Ihre Phasenumwandlungsdaten enthält Tabelle 1; ihre Phasenumwandlungstemperaturen sind in Abbildung 1 zur Veranschaulichung der Breiten ihrer Mesophasenbereiche in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkylreste dargestellt.

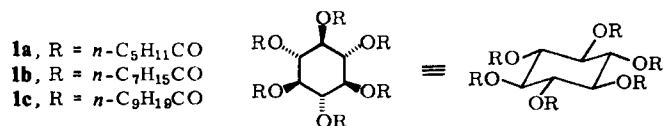


Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [a] und -enthalpien [b] (ΔH) der Cyclohexanderivate **1a–c**.

| | Fp [°C] (K → D) | Klärp. [°C] (D → I) | stabiler Mesophasenbereich ΔT [°C] | ΔH [kJ/mol] | |
|-----------|--------------------|------------------------|---|---------------------|-------|
| | | | | K → D | D → I |
| 1a | 68.5 | 199.5 | 131.0 | 21.15 | 8.84 |
| 1b | 75.5 | 198.5 | 123.0 | 43.30 | 9.47 |
| 1c | 84.0 | 188.7 | 104.7 | 53.07 | 10.28 |

[a] Polarisationsmikroskop mit Mettler-Heiztisch FP 2. [b] D.S.C. Du Pont 1090; Phasenübergänge kristallin → *discotisch* (K → D) und *discotisch* → isotrop (D → I).

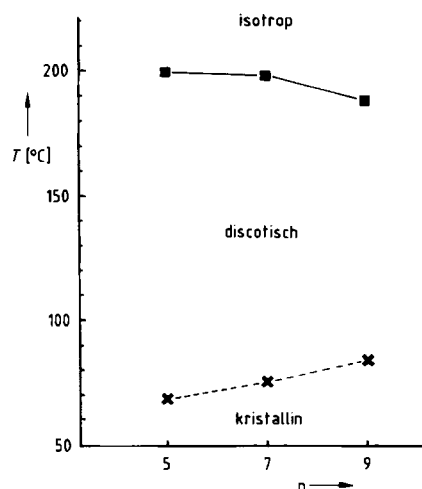


Abb. 1. Phasenumwandlungstemperaturen der Hexa-*O*-alkanoyl-*scyllo*-inosite **1a–c** (x kristallin → *discotisch*; ■ *discotisch* → isotrop) in Abhängigkeit von der Anzahl n der Alkylkohlenstoffatome der Reste R in 1.

Im Unterschied zu **1a** und **1c** sind deren Benzolanaloga nicht flüssigkristallin; lediglich das Benzolanalogon von **1b** weist einen kleinen Mesophasenbereich ($\Delta T \approx 6^\circ\text{C}$) auf^[1]. Auch das entsprechend **1a** hexasubstituierte Triphenylen bildet keine Flüssigkristalle^[6]; die in der Substitution mit **1b** und **1c** vergleichbaren Derivate dieses Ringsystems zeigen nur etwa halb so breite Mesophasenbereiche ($\Delta T \approx 60$ bzw. $\approx 50^\circ\text{C}$)^[6]. Diese Vergleiche demonstrieren, daß hexasubstituierte Cyclohexanderivate wie **1** analogen Benzol- und sogar Triphenylderivaten sowohl hinsichtlich Bildung als auch Breite (ΔT) thermodynamisch stabiler Mesophasen weit überlegen sind.

Die Betrachtung von Kalottenmodellen zeigt, daß die Benzolabkömmlinge^[1] im Mittelteil deutlich weniger raumerfüllend sind als die entsprechenden Cyclohexanverbindungen **1a–c**, die eine ideale Scheibenform haben. Nach unseren Befunden kann der Kern einer Verbindung,

die *discotische* Flüssigkristalle bildet, sowohl ungesättigt als auch gesättigt sein; wichtiger für die Bildung *discotischer* Mesophasen sind Raumerfüllung (minimaler Totraum), Planarität und Starrheit eines Moleküls.

Bisher konnte der Typ der von **1** gebildeten Mesophase noch nicht klassifiziert werden. Vorläufige mikroskopische Beobachtungen von **1** zwischen gekreuzten Polarisatoren deuten jedoch auf hexagonale, columnare Phasen hin. Beim Erwärmen der Verbindungen **1** über die Schmelzpunkte werden viskose, stark doppelbrechende Phasen erhalten, deren Texturen an smektische Phasen erinnern. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten unter die Umwandlungstemperaturen (I → D) bilden sich wenig doppelbrechende finger- oder fächerförmige Bereiche in vorwiegend schwarzer Umgebung mit offenbar zur Deckglasoberfläche planparalleler Orientierung der Moleküle.

Wegen ihrer schwachen UV-Absorption (z. B. **1b**: $\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm}$ ($\epsilon = 357 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) bieten sich die *scyllo*-Inosite **1** als anisotrope, *discotische* Matrices zum spektroskopischen Studium aromatischer Moleküle an.

Eingegangen am 17. August,
in veränderter Fassung am 10. Oktober 1983 [Z 518]

- [1] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* 9 (1977) 471; b) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. Phys. Paris* 40 (1979) C3–120.
- [2] a) J. Billard, in W. Helfrich, G. Heppke: *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order*, Springer, Berlin 1980, S. 383; b) S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 63 (1981) 171; c) C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete, A. M. Levelut, *ibid.* 71 (1981) 111; d) S. Chandrasekhar, *Adv. Liq. Cryst.* 5 (1982) 47; e) C. Destrade, H. Gasparoux, P. Foucher, N. H. Tinh, J. Malthete, J. Jacques, *J. Chim. Phys.* 80 (1983) 137; f) A. M. Levelut, *ibid.* 80 (1983) 149; g) S. Chandrasekhar, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* 309 (1983) 93; h) D. Goldfarb, Z. Luz, H. Zimmermann, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [3] a) C. Eaborn, N. H. Hartshorne, *J. Chem. Soc.* 1955, 549; b) J. D. Bunning, J. W. Goodby, G. W. Gray, J. E. Lydon in [2a], S. 397; G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 63 (1981) 3; J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78 (1982) 713.
- [4] a) H.-J. Deutscher, F. Kuschel, S. König, H. Kresse, D. Pfeiffer, A. Wiegeleben, J. Wulf, D. Demus, *Z. Chem.* 17 (1977) 64; b) R. Eidenschink, *Kontakte* 1979, 15; c) K. Praefcke, D. Schmidt, R. Eidenschink, DOS DE 3 100 142 A 1 (7. Jan. 1981); *Chem. Abstr.* 97 (1982) P 227 627 m.
- [5] Arbeitsvorschrift am Beispiel der Synthese von **1b**: 180 mg (1 mmol) *scyllo*-Inositol werden mit Octanoylchlorid (geringer Überschuß) in Trifluoressigsäure 2 h bei Raumtemperatur gerührt; nach zweimaliger Flash-Chromatographie des Rohproduktes an 30 g Silicagel 60 (230–400 mesh, Merck) mit Hexan/Essigsäureethylester (20 + 1) und zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (ca. 5 + 1) werden 690 mg (74%) reines **1b** als farblose, feine Nadeln erhalten. Weitere Daten für **1b**: IR (CHCl₃): $\nu = 1762 \text{ cm}^{-1}$ (CO); ¹H-NMR (CDCl₃, Bruker WM 400): $\delta = 0.87$ (t, $J \approx 7 \text{ Hz}$, 18 H, CH₃), 1.19–1.31 (m, 48 H, CH₂), 1.45–1.55 (m, 12 H, β -CH₂), 2.19 (t, $J \approx 7.5 \text{ Hz}$, 12 H, α -CH₂), 5.25 (s, 6 H, *tert*-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, Varian CFT 20): $\delta = 14.0$ (q, CH₃), 22.6, 24.9, 29.0, 29.2, 31.7, 34.0 (t, 6 CH₂), 70.0 (d, Ring-C), 172.2 (s, CO). Analog erhält man **1a** und **1c**, deren Strukturen wie bei **1b** durch spektroskopische und elementaranalytische Daten gesichert sind.
- [6] C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthete, *J. Phys. Paris* 40 (1979) C3–17.

Ungewöhnliche Inhaltsstoffe des Blätterpilzes *Lyophyllum connatum* (Agaricales)**

Von Burkhard Fugmann und Wolfgang Steglich*

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Der Weiße Rasling, *Lyophyllum connatum* (Schum. ex Fr.) Sing., gilt als guter und ergiebiger Speisepilz^[1]. Die

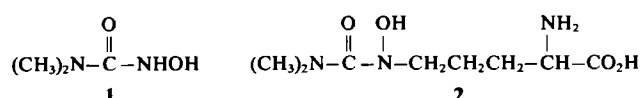
[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. B. Fugmann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. B. F. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Fruchtkörper zeigen beim Betüpfeln mit wäßriger FeCl₃-Lösung^[2] eine intensiv blauviolette Farbreaktion, die uns veranlaßt, die dafür maßgeblichen Substanzen zu untersuchen.

Nach Extraktion der frischen Pilze^[3] mit Methanol, Eindampfen der Lösung und Verteilen des Rückstandes zwischen Wasser und Essigester verbleiben die FeCl₃-positiven Verbindungen in der wäßrigen Phase. Durch wiederholte Gelchromatographie an verschiedenen Trennmedien können zwei Verbindungen rein erhalten werden, welche die Farbreaktion bewirken.

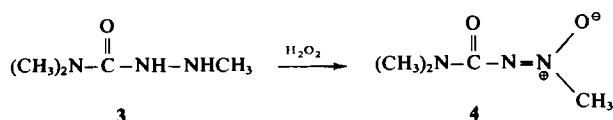
Die in geringeren Anteilen (0.01–0.02%) vorhandene Substanz, Fp = 104–106°C, erwies sich als identisch mit *N'*-Hydroxy-*N,N*-dimethylharnstoff 1^[4], einer bisher in der Natur nicht gefundenen Verbindung.



Das Hauptchromogen, Connatin, Fp = 184–188°C (Zers.), ist im Frischpilz zu 0.20–0.25% enthalten. Aus den spektroskopischen Daten^[5a] folgt die Formel eines *N*⁶-Hydroxy-*N*^ω,*N*^ω-dimethylcitrullins 2. Da 2 mit Trifluoressigsäureanhydrid ein 2-Trifluormethyl-5(2*H*)-oxazolone^[6] [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.68 (qt, *J* = 4.6 + 2.3 Hz, CH–CF₃)] liefert, muß die α-NH₂-Gruppe frei vorliegen. Die terminale Dimethylcarbamoyl-Gruppe gibt sich im EI-MS an Fragmenten *m/z* 104 (C₃H₈N₂O₂, 4%), 72 (C₃H₆NO, 94) und 44 (C₂H₆N, 100%) zu erkennen. Hydrolyse von 2 mit 5proz. H₂SO₄ ergibt (*S*)-3-Amino-1-hydroxy-2-piperidon^[7], während mit 6*N* HCl (*S*)-*N*⁶-Hydroxyornithin-hydrochlorid^[8] entsteht. Die Schmelzpunkte und Drehwerte beider Verbindungen stimmen mit den Literaturangaben überein, womit für 2 die *S*-Konfiguration bewiesen wird.

N-Hydroxyaminosäuren wurden bisher noch nicht aus Fruchtkörpern von Pilzen isoliert. *N*⁶-Hydroxyornithinderivate spielen als Sideramine und Siderochrome beim Eisentransport in Mikroorganismen eine wichtige Rolle^[9].

Ein weiterer Inhaltsstoff, Lyophyllin, Fp = 27–28°C, kann aus dem lipophilen Anteil des Rohextraktes durch zweimalige präparative DC (Silicagel, Essigester) in 0.04% Ausbeute isoliert werden. Aus den spektroskopischen Daten^[5b] und der hydrierenden Spaltung zu *N,N*-Dimethylharnstoff ergibt sich für Lyophyllin die Struktur eines *N,N*-Dimethyl-methylazoxycarboxamids 4, die durch Synthese bestätigt wird. Dazu wird in Anlehnung an Mortarini et al.^[10] 1,4,4-Trimethylsemicarbazid 3 mit 90proz. H₂O₂/Maleinsäureanhydrid in Dichlormethan (1 h 0°C, 3 h 40°C) oxidiert. Die in 50% Ausbeute erhaltene Verbindung 4 erwies sich als identisch mit dem Naturstoff. Aussagen über die Stereochemie sind noch nicht möglich.



Lyophyllin ist das erste Alkylazoxycarboxamid. Aus Kulturen von *Calvatia*-Arten (Boviste) wurde *p*-Cyanazoxybenzoesäure (Calvatsäure)^[11] isoliert, der tumorhemmende Eigenschaften zugeschrieben werden. Einfache aliphatische Azoxyverbindungen und diesem Strukturtyp angehörende Naturstoffe wie Cycasin^[12] oder Elaiomycin^[13]

wirken stark mutagen. Da auch *N*-Hydroxyharnstoffe in den DNA-Stoffwechsel eingreifen^[14], ist vor dem Genuß des Weißen Raslings zu warnen. 1 kg Pilze enthalten immerhin 400 mg Lyophyllin 4 und mehr als 2 g Connatin 2^[15].

Eingegangen am 7. September 1983 [Z 540]

CAS-Registry-Nummery:

1: 52253-32-4 / 2: 88245-12-9 / 3: 62917-71-9 / 4: 88245-13-0.

- [1] E. Michael, B. Hennig, H. Kreisel: *Handbuch für Pilzfreunde*, Bd. 3, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1979, 3. Aufl., S. 380, und weitere Pilzbestimmungsliteratur.
- [2] Das in der Literatur genannte FeSO₄ wirkt viel schwächer, da Fe^{II} zur Komplexbildung mit 1 und 2 erst zu Fe^{III} oxidiert werden muß.
- [3] Gesammelt im Oktober 1981 an der Karlburg, Karlstadt/Main.
- [4] G. Zinner, G. Isensee, *Arch. Pharm.* 307 (1974) 7.
- [5] a) 2: [α]_D²⁵ + 28.5 (*c* = 1.0, H₂O); Molmasse 219 (kryoskopisch); Summenformel C₈H₁₇N₃O₄ (FAB-MS); ¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 1.55 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 2.75 (s, 6H), 3.05 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.55 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H); ¹³C-NMR (D₂O): δ = 24.4 (tm, *J* = 129 + 4 Hz, C-4), 30.2 (tm, 130 + 3, C-3), 40.0 (qq, 140 + 3.5, C-7), 55.0 (tt, 140 + 3, C-5), 57.0 (dt, 146 + 2, C-2), 168.4 (br. s, C-6), 177.0 (sdt, 4 + 4, C-1); wir danken Prof. Dr. H. Kelker und Dr. B. Bogdoll, Hoechst AG, für die FAB-MS-Messungen; – b) 4: IR (CCl₄): 2970 (w), 1703 (vs), 1520 (s), 1430 (m), 1392 (s), 1349 (m), 1265 (m), 1155 (s), 550 cm^{–1} (m); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.88, 3.02, 4.18 (jeweils s, 9H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.4 (qq, *J* = 140 + 3 Hz), 57.4 (q, *J* = 144 Hz), 158.2 (br. s); MS: *m/z* 131 (*M*⁺, C₈H₉N₃O₂, 5.7%), 72 (C₃H₆NO, 100).
- [6] F. Weygand, W. Steglich, D. Mayer, W. von Philipsborn, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2023.
- [7] Y. Isowa, T. Takashima, M. Ohmori, H. Kurita, M. Sato, K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 1464. Wir danken Prof. Dr. T. Anke, Kaiserslautern, für eine Substanzprobe.
- [8] Y. Isowa, T. Takashima, M. Ohmori, H. Kurita, M. Sato, K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 1461.
- [9] J. B. Neilands in A. Jacobs, M. Worwood: *Iron in Biochemistry and Medicine*, Vol. 2, Academic Press, London 1980, S. 529.
- [10] V. Mortarini, R. Calvino, A. Gasco, B. Ferrarotti, A. Sanfilippo, G. Schioppacassi, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* 15 (1980) 475.
- [11] A. Gasco, A. Serafino, V. Mortarini, E. Menziani, M. A. Bianco, J. C. Scurti, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3431; H. Umezawa, T. Takeuchi, H. Iinuma, M. Ito, M. Ishizuka, Y. Kurakata, Y. Umeda, Y. Nakanishi, T. Nakamura, A. Obayashi, O. Tanabe, *J. Antibiot.* 28 (1975) 87.
- [12] N. I. Sax: *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Van Nostrand-Reinhold, New York 1979, 5. Aufl., S. 528.
- [13] R. Schoental "Toxins Anim. Plant Origin", in A. de Vries, E. Kochva: *Proc. Int. Symp. Anim. Plant Toxins*, Gordon and Breach, New York 1972; *Chem. Abstr.* 82 (1975) 119915k.
- [14] Zum Beispiel R. J. Yu, E. J. van Scott, *J. Invest. Dermatol.* 63 (1974) 279.
- [15] Die Inhaltsstoffe 1, 2 und 4 bleiben auch nach 30 min Kochen der Pilze unverändert.

Hydrozirconierung von Nitrilen: Nachweis einer linearen Heteroallen-Struktur bei (Benzylidenamido)zirconocenchlorid**

Von Gerhard Erker*, Wolfgang Frömberg, Jerry L. Atwood und William E. Hunter

Dialkylidenammonium-Ionen haben im allgemeinen eine lineare Heteroallen-Struktur (1, sp-hybridisierter Stickstoff). Nur bei extremer Stabilisierung des Carbeniumionen-Zentrums kann in Ausnahmefällen eine gewin-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, W. Frömberg
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. W. E. Hunter
Department of Chemistry, University of Alabama (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (G. E.) sowie durch ein NATO Research Grant (No. 0425/83; J. L. A. und G. E.) unterstützt.