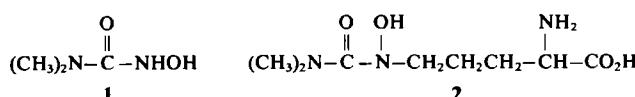


Fruchtkörper zeigen beim Betüpfeln mit wässriger FeCl_3 -Lösung^[2] eine intensiv blauviolette Farbreaktion, die uns veranlaßte, die dafür maßgeblichen Substanzen zu untersuchen.

Nach Extraktion der frischen Pilze^[3] mit Methanol, Ein-dampfen der Lösung und Verteilen des Rückstandes zwischen Wasser und Essigester verbleiben die FeCl_3 -positiven Verbindungen in der wässrigen Phase. Durch wiederholte Gelchromatographie an verschiedenen Trennmedien können zwei Verbindungen rein erhalten werden, welche die Farbreaktion bewirken.

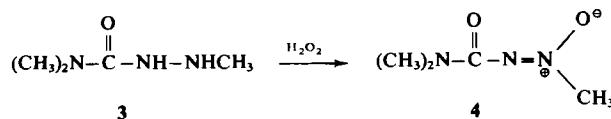
Die in geringeren Anteilen (0.01–0.02%) vorhandene Substanz, $\text{Fp} = 104\text{--}106^\circ\text{C}$, erwies sich als identisch mit $N^{\delta}\text{-Hydroxy-}N,N\text{-dimethylharnstoff}$ **1**^[4], einer bisher in der Natur nicht gefundenen Verbindung.



Das Hauptchromogen, Connatin, $\text{Fp} = 184\text{--}188^\circ\text{C}$ (Zers.), ist im Frischpilz zu 0.20–0.25% enthalten. Aus den spektroskopischen Daten^[5a] folgt die Formel eines $N^{\delta}\text{-Hydroxy-}N^{\omega},N^{\omega}\text{-dimethylcitrullins}$ **2**. Da **2** mit Trifluoressigsäureanhydrid ein 2-Trifluormethyl-5(2H)-oxazolon^[6] [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.68$ (qt, $J = 4.6 + 2.3$ Hz, $\text{CH}-\text{CF}_3$)] liefert, muß die $\alpha\text{-NH}_2$ -Gruppe frei vorliegen. Die terminale Dimethylcarbamoyl-Gruppe gibt sich im EI-MS an Fragmenten m/z 104 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, 4%), 72 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$, 94) und 44 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$, 100%) zu erkennen. Hydrolyse von **2** mit 5proz. H_2SO_4 ergibt (*S*)-3-Amino-1-hydroxy-2-piperidon^[7], während mit 6 n HCl (*S*)- $N^{\delta}\text{-Hydroxyornithin}$ -hydrochlorid^[8] entsteht. Die Schmelzpunkte und Drehwerte beider Verbindungen stimmen mit den Literaturangaben überein, womit für **2** die *S*-Konfiguration bewiesen wird.

$N\text{-Hydroxyaminosäuren}$ wurden bisher noch nicht aus Fruchtkörpern von Pilzen isoliert. $N^{\delta}\text{-Hydroxyornithin}$ -Derivate spielen als Sideramine und Siderochrome beim Eisentransport in Mikroorganismen eine wichtige Rolle^[9].

Ein weiterer Inhaltsstoff, Lyophyllin, $\text{Fp} = 27\text{--}28^\circ\text{C}$, 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-methyloxycarboxamids **4**, die durch Synthese bestätigt wird. Dazu wird in Anlehnung an Mortarini et al.^[10] 1,4,4-Trimethylsemicarbazid **3** mit 90proz. H_2O_2 /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*-Cyanazoxybenzoësäure (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 FeSO_4 wirkt viel schwächer, da Fe^{II} zur Komplexierung 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**: $[\alpha]_{D}^{20} + 28.5$ ($c = 1.0$, H_2O); Molmasse 219 (kryoskopisch); Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ (FAB-MS); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.55$ (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); $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 24.4$ (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. Bagdolla, Hoechst AG, für die FAB-MS-Messungen; – b): **4**: IR (CCl_4): 2970 (w), 1703 (vs), 1520 (s), 1430 (m), 1392 (s), 1349 (m), 1265 (m), 1155 (s), 550 cm^{-1} (m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.88$, 3.02, 4.18 (jeweils s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 35.4$ (qq, $J = 140 + 3$ Hz), 57.4 (q, $J = 144$ Hz), 158.2 (br. s); MS: m/z 131 (M^+ , $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, 5.7%), 72 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}$, 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. Scutti, *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 Frömlberg, Jerry L. Atwood und William E. Hunter

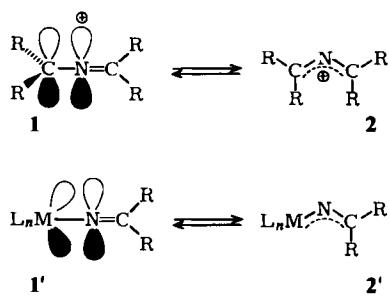
Dialkylidenammonium-Ionen haben im allgemeinen eine lineare Heteroallen-Struktur (**1**, sp-hybridisierter Stickstoff). Nur bei extremer Stabilisierung des Carbeniumionen-Zentrums kann in Ausnahmefällen eine gewin-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, W. Frömlberg
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.

kelte Heteroallyl-Struktur (**2**, z. B. $R = NR_2$) günstiger sein^[1]. Ersatz von CR_2^+ in **1/2** durch ein isolobales Metallfragment^[2a] mit Elektronendefizit, z. B. durch die Cp_2ZrCl -Einheit^[2b], führt zu Systemen, die als **1'** oder **2'** vorliegen können.

Bei ungeladenen Metallkomplexen lässt sich die bevorzugte Grundzustandsstruktur experimentell jedoch viel einfacher als beim Carbeniumionen-System bestimmen.



Die C-substituierten (Methylenamido)zirconocenechloride **5a** und **5b** haben wir als feuchtigkeitsempfindliche gelbe Festkörper in hohen Ausbeuten durch Hydrozirconierung von Benzonitril bzw. Acetonitril erhalten^[3]. Im IR-Spektrum von **5a** und **5b** tritt neben den typischen Absorptionen des gewinkelten Metallocens eine starke $-C=N$ -Valenzschwingungsbande auf (in Toluol; $\nu = 1678$ bzw. 1700 cm^{-1}); bei Schiff-Basen mit $\geqslant C-N=CHR$ -Gruppe erscheint diese Bande bei geringfügig kleineren Wellenzahlen^[4]. Die NMR-Signale von H und C aus der $-N=CHR$ -Gruppe im Komplex sind denen vieler organischer Vergleichssysteme sehr ähnlich^[4]: ^1H [^{13}C] ([D₆]Benzol), **5a**: $\delta = 9.0$ [167.3 (d, $J = 168 \text{ Hz}$)]; **5b**: $\delta = 8.3$ [167.5 (d, $J = 168 \text{ Hz}$)]. Auffallend ist, daß sich eine chemische Differenzierung der Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden an der Zirconoceneinheit, wie sie für eine Metalla-allyl-Struktur **2'** zu erwarten wäre, NMR-spektroskopisch selbst bei tiefen

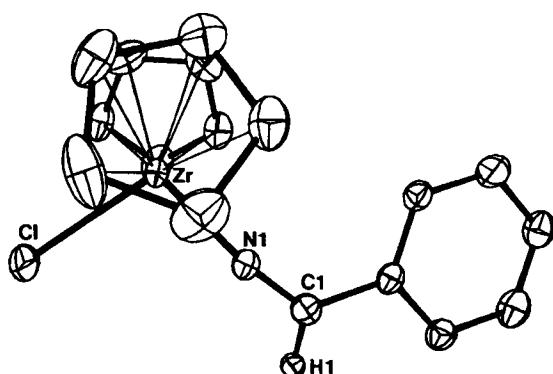


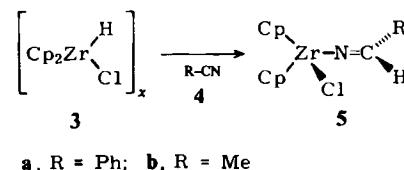
Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall. Raumgruppe P₂/*c*; $a = 7.456(6)$, $b = 12.655(7)$, $c = 16.305(8) \text{ \AA}$, $\beta = 94.09(6)^\circ$, $V = 1534.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, 1695 beobachtete Reflexe, $R = 0.034$, $R_w = 0.041$. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50559, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Temperaturen weder für **5a** (Cp , ^1H [^{13}C] ([D₆]Benzol): $\delta = 5.9$ [111.1]) noch für **5b** ($\delta = 5.8$ [110.7]) nachweisen läßt.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **5a** (Abb. 1, Kristalle aus Toluol) bestätigt die chemische Äquivalenz der Cp-Li-

ganden. Die $Cp(\text{zentr.}), Zr, Cp'(\text{zentr.})$ -Ebene ist orthogonal zur $C(\text{arom.}), C1, H1$ -Ebene angeordnet. Auffallendstes Merkmal der Molekülstruktur von **5a** ist die nahezu lineare Zr-N1-C1-Einheit ($170.5(5)^\circ$). Die $C=N$ -Bindung ist mit $1.259(7) \text{ \AA}$ etwas kürzer als übliche $C=N(sp^2)$ -Doppelbindungssysteme. Der Metall-Stickstoff-Abstand ist außergewöhnlich kurz: Mit $2.013(5) \text{ \AA}$ findet sich in **5a** die unseres Wissens bisher kürzeste Zr-N-Bindung für eine molekulare Zirconiumverbindung überhaupt^[5]. Trotz dieser ausgeprägten Zr-N1-Wechselwirkung haben der N1-Zr-Cl-Winkel ($101.1(2)^\circ$) und die Zr-Cl-Bindungslänge ($2.497(2) \text{ \AA}$) die übliche Größenordnung^[6].

Damit ist **5a** als Organometallverbindung mit Heteroallen-Struktur vom Typ **1'** mit sp-hybridisiertem Stickstoff aufzufassen. Anders als beim Carbeniumionen-Zentrum in **1** mit trivalentem Kohlenstoff könnte der Einbau der isolobalen Cp_2ZrCl -Einheit mit tetravalentem Zirconium prinzipiell zu stereoisomeren Heteroallen-Systemen führen. Bei der Umsetzung der Nitrile **4** mit **3** wird jedoch offensichtlich jeweils nur ein Isomer gebildet. In **5a** sind Cl und H1 *cis* zur linearen Zr-N1-C1-Einheit angeordnet; Hydrozirconierungen verlaufen im allgemeinen mit *cis*-Stereochemie^[7].



a, $R = \text{Ph}$; **b**, $R = \text{Me}$

Die Ähnlichkeit der Strukturchemie des positiv geladenen organischen Systems **1** mit der elektrisch neutralen Organometallverbindung **5** lässt uns hoffen, weitere Beispiele für eine „Kationenchemie ohne Ladung“ zu finden. Wir prüfen zur Zeit, ob die Resonanzwechselwirkung elektronisch ungesättigter gewinkelter Metalloceneinheiten mit organischen π -Systemen zu Verbindungen führt, die ähnlich wie resonanzstabilisierte Carbokationen reagieren.

Eingegangen am 23. August 1983 [Z 528]

- [1] E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 99; *ibid.* 95 (1983) 247 bzw. 22 (1983) 252; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 264; siehe auch A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 95 (1983) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 545; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710.
- [2] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711; b) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729; P. Hofmann, P. Stauffert, N. E. Schore, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2153.
- [3] **5a**: 92% Ausbeute, $F_p = 124^\circ\text{C}$ (Zers.); **5b**: 81% Ausbeute, $F_p = 106^\circ\text{C}$ (Zers.); siehe auch P. Etievant, G. Tainturier, B. Gautheron, *C. R. Acad. Sci. Sér. C* 283 (1976) 233; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1978, 292.
- [4] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, *Angew. Chem.* 94 (1982) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 690; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 155, zit. Lit.; vgl. auch M. R. Collier, M. F. Lappert, J. McMeeking, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 689.
- [5] a) R. V. Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2368; b) R. D. Sanner, J. M. Manriquez, R. E. Marsh, J. E. Bercau, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8351.
- [6] G. Erker, K. Kropf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* 2 (1983), im Druck.
- [7] P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 373; D. W. Hart, T. F. Blackburn, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 679; J. A. Labinger, D. W. Hart, W. E. Seibert, J. Schwartz, *ibid.* 97 (1975) 3851.