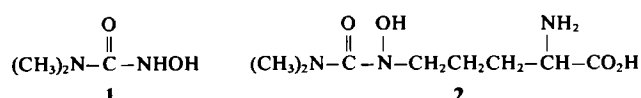


Fruchtkörper zeigen beim Betüpfeln mit wäßriger FeCl<sub>3</sub>-Lösung<sup>[2]</sup> eine intensiv blauviolette Farbreaktion, die uns veranlaßt, die dafür maßgeblichen Substanzen zu untersuchen.

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

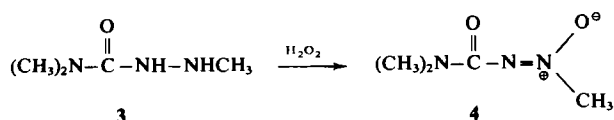
Die in geringeren Anteilen (0.01–0.02%) vorhandene Substanz, Fp = 104–106°C, erwies sich als identisch mit *N'*-Hydroxy-*N,N*-dimethylharnstoff 1<sup>[4]</sup>, einer bisher in der Natur nicht gefundenen Verbindung.



Das Hauptchromogen, Connatin, Fp = 184–188°C (Zers.), ist im Frischpilz zu 0.20–0.25% enthalten. Aus den spektroskopischen Daten<sup>[5a]</sup> folgt die Formel eines *N*<sup>6</sup>-Hydroxy-*N*<sup>ω</sup>,*N*<sup>ω</sup>-dimethylcitrullins 2. Da 2 mit Trifluoressigsäureanhydrid ein 2-Trifluormethyl-5(2*H*)-oxazolone<sup>[6]</sup> [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.68 (qt, *J* = 4.6 + 2.3 Hz, CH–CF<sub>3</sub>)] liefert, muß die α-NH<sub>2</sub>-Gruppe frei vorliegen. Die terminale Dimethylcarbamoyl-Gruppe gibt sich im EI-MS an Fragmenten *m/z* 104 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4%), 72 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NO, 94) und 44 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N, 100%) zu erkennen. Hydrolyse von 2 mit 5proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt (*S*)-3-Amino-1-hydroxy-2-piperidon<sup>[7]</sup>, während mit 6*N* HCl (*S*)-*N*<sup>6</sup>-Hydroxyornithin-hydrochlorid<sup>[8]</sup> 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*<sup>6</sup>-Hydroxyornithinderivate spielen als Sideramine und Siderochrome beim Eisentransport in Mikroorganismen eine wichtige Rolle<sup>[9]</sup>.

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<sup>[5b]</sup> 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.<sup>[10]</sup> 1,4,4-Trimethylsemicarbazid 3 mit 90proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/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)<sup>[11]</sup> isoliert, der tumorhemmende Eigenschaften zugeschrieben werden. Einfache aliphatische Azoxyverbindungen und diesem Strukturtyp angehörende Naturstoffe wie Cycasin<sup>[12]</sup> oder Elaiomycin<sup>[13]</sup>

wirken stark mutagen. Da auch *N*-Hydroxyharnstoffe in den DNA-Stoffwechsel eingreifen<sup>[14]</sup>, 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<sup>[15]</sup>.

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<sub>4</sub> wirkt viel schwächer, da Fe<sup>II</sup> zur Komplexbildung mit 1 und 2 erst zu Fe<sup>III</sup> 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: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 28.5 (*c* = 1.0, H<sub>2</sub>O); Molmasse 219 (kryoskopisch); Summenformel C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FAB-MS); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): 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); <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O): 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 (CCl<sub>4</sub>): 2970 (w), 1703 (vs), 1520 (s), 1430 (m), 1392 (s), 1349 (m), 1265 (m), 1155 (s), 550 cm<sup>–1</sup> (m); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.88, 3.02, 4.18 (jeweils s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.4 (qq, *J* = 140 + 3 Hz), 57.4 (q, *J* = 144 Hz), 158.2 (br. s); MS: *m/z* 131 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 5.7%), 72 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>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. 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 Carbenion-Zentrums kann in Ausnahmefällen eine gewin-

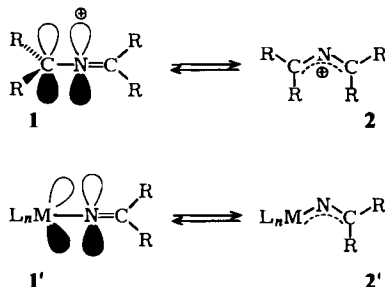
[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, W. Frömberg  
Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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.

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

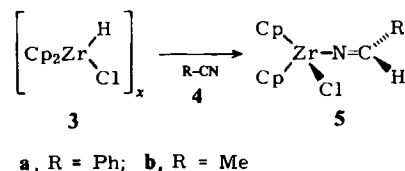
Bei ungeladenen Metallkomplexen läßt sich die bevorzugte Grundzustandsstruktur experimentell jedoch viel einfacher als beim Carbeniumionen-System bestimmen.



Die C-substituierten (Methylenamido)zirconocenchloride 5a und 5b haben wir als feuchtigkeitsempfindliche gelbe Festkörper in hohen Ausbeuten durch Hydrozirconierung von Benzonitril bzw. Acetonitril erhalten<sup>[3]</sup>. 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.  $1700\text{ cm}^{-1}$ ); bei Schiff-Basen mit  $\geq C=N=CHR$ -Gruppe erscheint diese Bande bei geringfügig kleineren Wellenzahlen<sup>[4]</sup>. Die NMR-Signale von H und C aus der  $-N=CHR$ -Gruppe im Komplex sind denen vieler organischer Vergleichssysteme sehr ähnlich<sup>[4]</sup>:  $^1H$  [ $^{13}C$ ] ( $[D_6]$ 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

ganden. Die  $Cp(\text{zentr.}), Zr, Cp'(\text{zentr.})$ -Ebene ist orthogonal zur  $C(\text{arom.}), Cl, H1$ -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 Zirkoniumverbindung überhaupt<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6]</sup>.

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 Zirkonium 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<sup>[7]</sup>.



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  $\pi$ -Systemen zu Verbindungen führt, die ähnlich wie resonanzstabilisierte Carbokationen reagieren.

Eingegangen am 23. August 1983 [Z 528]

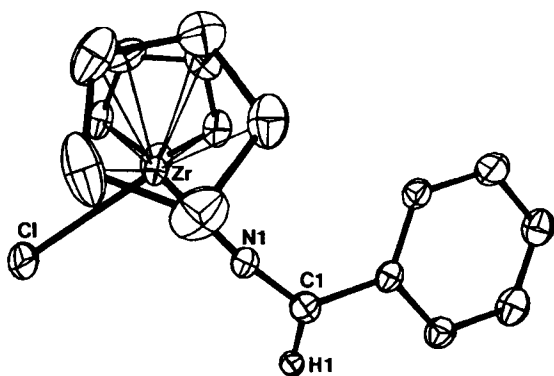


Abb. 1. Molekülstruktur von 5a im Kristall. Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 7.456(6)$ ,  $b = 12.655(7)$ ,  $c = 16.305(8)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.09(6)^\circ$ ,  $V = 1534.6\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , 1695 beobachtete Reflexe,  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.041$ . Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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 ( $Cp$ ,  $^1H$  [ $^{13}C$ ] ( $[D_6]$ 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-

- [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,  $F_p = 124^\circ C$  (Zers.); 5b: 81% Ausbeute,  $F_p = 106^\circ C$  (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. Kropp, 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.