

senen Apparatur mit CO<sub>2</sub>-Rückflußkühler mit überschüssigem Hexafluoracetone unter intensivem Rühren umgesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm; bei sehr schnellem Einleiten des Hexafluoracetons muß gekühlt werden. Danach werden die flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird unter Eiskühlung in 131 g (1 mol) Chinolin eingebracht und unter intensivem Rühren mit 38.1 g (250 mmol) POCl<sub>3</sub> versetzt. Man läßt anschließend 4–6 h bei Raumtemperatur stehen und kondensiert das entstandene (2) im Hochvakuum ab. Zur Reinigung wird fraktionierend kondensiert oder über eine kleine Kolonne destilliert; Ausbeute 21.4 g (65%) (2).

Eingegangen am 2. April 1973 [Z 822a]

[1] W. J. Chambers, C. W. Tullock u. D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2337 (1962).

[2] W. J. Chambers, US-Pat. 3117996 (1964); Chem. Abstr. 60, 6745e (1964).

[3] W. J. Middleton u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).

[4] D. M. Gale, W. J. Middleton u. C. G. Krespan, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3617 (1966).

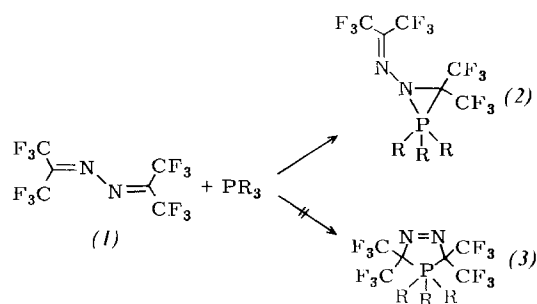
[5] F. J. Weigert, J. Fluorine Chem. 1, 445 (1972).

## Synthese von 1,2λ<sup>5</sup>-Azaphosphiridinen<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Klaus Burger, Josef Fehn und Willy Thenn<sup>[\*]</sup>

Für Azine<sup>[2]</sup>, die sich von aromatischen Aldehyden, Cyclohexanon, Cyclopentanon<sup>[3,4]</sup> und Hexafluoracetone<sup>[5]</sup> ableiten, ist der Typ der „criss-cross“-Addition charakteristisch; es sind aber auch Beispiele für 1,2-<sup>[6]</sup> und 1,4-Additionen<sup>[7]</sup> bekannt. Einem Addukt aus Azin und Phosphorchloridit wird Fünfringstruktur zugeschrieben<sup>[8]</sup>.

Hexafluoracetoneazin (1)<sup>[9]</sup> reagiert bei 0°C in wasserfreiem Hexan mit Phosphiten und mit Tris(dimethylamino)phosphan zu 1:1-Addukten (2) (Tabelle 1). Die Verbindungen sind von beträchtlicher thermischer Stabilität.



Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (2a) und (2b) zeigen Signale dreier äquivalenter P-Alkoxyreste [(CCl<sub>4</sub>, TMS intern) (2a): δ = 3.75 ppm (d), J<sub>PH</sub> = 11.7 Hz]. Auch die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren [(CF<sub>3</sub>COOH extern) (2a): δ = -0.32 (m), -12.45 ppm (breit); (2b): -0.78 (m), -12.65 ppm (breit)] liegen im Bereich der Erwartungswerte<sup>[10]</sup>. Diese Daten sprechen gegen das Produkt einer 1,4-Addition (3), das lediglich ein Signal ergeben sollte, und machen eine 1,2-Addition zu (2) wahrscheinlich.

Für die Bildung des bisher noch nicht beschriebenen 1,2λ<sup>5</sup>-Azaphosphiridinsystems<sup>[11]</sup> sprechen ferner die <sup>13</sup>C-NMR-

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dr. J. Fehn und  
Dipl.-Chem. W. Thenn  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Spektren<sup>[12]</sup>. Eine eindeutige Molekül-Massenlinie, das Fehlen einer Stickstoffabspaltung sowie das Auftreten der Fragmente m/e = [M - (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN]<sup>+</sup> mit der Intensität 100%, für (2b), m\* = 220.4 (494 → 330), sind ein weiteres Argument für die Struktur (2).

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (2), IR-Aufnahmen als Film mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

Verb.	R	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]	IR [cm <sup>-1</sup> ]
(2a)	OCH <sub>3</sub>	83/12	96	1720 [a]
(2b)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96/12	90	1725 [a]
(2c)	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56·10 <sup>-3</sup>	57	1720 [a]

[a] νC=N in einer (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=N-Gruppe [10].

## 1-Hexafluorisopropylimino-2,2,2-trimethoxy-3,3-bis-(trifluormethyl)-1,2λ<sup>5</sup>-azaphosphiridin (2a)

Zu einer Lösung von 6.56 g (20 mmol) Hexafluoracetoneazin (1) in 40 ml wasserfreiem Hexan werden unter Rühren bei 0°C langsam 2.48 g (20 mmol) Trimethylphosphit getropft. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur wird fraktioniert; Ausbeute 8.7 g (96%) (2a).

Eingegangen am 2. April 1973 [Z 822b]

[1] Phosphorheterocyclen mit pentakoordiniertem Phosphor. 2. Mitteilung. – I. Mitteilung: K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).

[2] D. Kolb u. D. Korunčev in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1967, 4. Aufl., Bd. 10/2, S. 86 ff.

[3] J. R. Bailey u. N. H. Moore, J. Amer. Chem. Soc. 39, 279 (1917); J. R. Bailey u. A. T. McPherson, ibid. 39, 1322 (1917).

[4] M. Häring u. T. Wagner-Jauregg, Helv. Chim. Acta 40, 852 (1957); T. Wagner-Jauregg u. L. Zirnigibl, Chimia 22, 436 (1968).

[5] T. P. Forshaw u. A. E. Tipping, J. Chem. Soc. C 1971, 2404.

[6] St. Goldschmidt u. B. Acksteiner, Liebigs Ann. Chem. 618, 173 (1958).

[7] C. G. Overberger u. A. V. Di Giulio, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6562 (1958).

[8] N. A. Razumova, A. A. Petrov, A. Kh. Voznesenskaya u. K. T. Novitskii, Zh. Obshch. Khim. 36, 244 (1966); Chem. Abstr. 64, 15913 g (1966).

[9] K. Burger, J. Fehn u. W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 6 (1973).

[10] W. J. Chambers, C. W. Tullock u. D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2337 (1962); W. J. Middleton u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).

[11] L. L. Muller u. J. Hamer: 1,2-Cycloaddition Reactions. Wiley, New York 1967, S. 107 ff.

[12] J. Firl u. K. Burger, noch unveröffentlicht.

## Strukturmittlung der Vanadiumverbindung des Fliegenpilzes, Amavadin<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Kneifel und Ernst Bayer<sup>[\*]</sup>

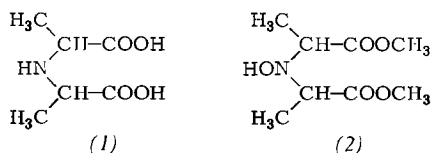
Aus dem Fliegenpilz, *Amanita muscaria*, isolierten wir eine blaßblaue vanadiumhaltige Verbindung<sup>[1]</sup>, die wir Amavadin nennen. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>VO<sub>11</sub>·H<sub>2</sub>O. Als Molekulargewicht wurde 415 bestimmt<sup>[1]</sup>. Nach den ESR- und IR-Spektren liegt vierwertiges Vanadium in Form einer >VO-Gruppe vor<sup>[1]</sup>. Es gelingt nicht, die komplexbildenden organischen Liganden des Amavadins in freier Form abzuspalten und zu isolieren. Die Konstitutionsaufklärung wird zudem er-

[\*] Dr. H. Kneifel und Prof. Dr. E. Bayer  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

[\*\*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

schwert, da wegen zu geringer Flüchtigkeit kein Massenspektrum und wegen des Paramagnetismus keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.

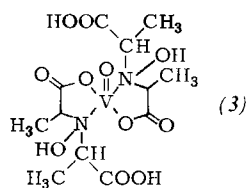
Bei der Hydrolyse von Amavadin in 6N Salzsäure trat vor allem L-Alanin auf. In 1N Natronlauge entstanden neben Alanin Natriumpyruvat und Acetaldehyd. Die Reduktion von Amavadin mit Zink/Essigsäure ergab  $\alpha,\alpha'$ -Iminodipropionsäure (1). Die Identität aller Abbauprodukte



wurde durch Massenspektrometrie, Kernresonanz, Herstellung von Derivaten und Vergleich mit authentischen Substanzen nachgewiesen. Unter der Annahme, daß ein Iminodipropionsäurederivat mit der nachgewiesenen Vanadylgruppe einen 2:1-Komplex ergibt und die sechste Koordinationsstelle durch Wasser besetzt ist, verbleibt noch die Zuordnung eines zusätzlichen Sauerstoffs je Iminodipropionsäure. Iminodipropionsäure ist nicht der eigentliche Komplexbildner, wie der Vergleich von Amavadin mit synthetisierten Vanadylkomplexen von (1) zeigte.

Erste Hinweise auf die zusätzliche Sauerstofffunktion wurden durch den ESR-spektroskopischen Nachweis eines Nitroxylradikals bei Oxidation in alkalischem Medium erhalten. Schließlich konnte bei der Methanolyse des Amavadins mit Methanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Dimethylester C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> isoliert werden, der aufgrund der Massenspektren und Abbaureaktionen als N-Hydroxy- $\alpha,\alpha'$ -iminodipropionsäuredimethylester (2) identifiziert wurde.

N-Hydroxy- $\alpha,\alpha'$ -iminodipropionsäure konnte durch Umsetzung von Hydroxylammoniumchlorid mit  $\alpha$ -Brompropionsäure bei pH=10 und anschließende Reinigung durch Ionenaustauschchromatographie an schwach basischem Harz AG 3X4 (Biorad) hergestellt werden. Die Reaktion dieser Verbindung mit Vanadylsulfat in Wasser ergab einen Komplex (3), der mit Amavadin im chromatographischen Verhalten, in der Elektronenspinresonanz, im Elektronenspektrum sowie in der Lage der IR-Absorptionen übereinstimmte. Der synthetische Komplex unterscheidet sich lediglich in der Chiralität vom natürlichen Komplex,



dessen beide optisch aktive Kohlenstoffatome in der L-Konfiguration vorliegen (s. o.).

Es ist nicht auszuschließen, daß im Pilzmycel von *Amanita muscaria* Amavadin in Form eines Metallproteids an eine makromolekulare Komponente fixiert ist und diese lockere Fixierung bei der Isolierung gelöst wird<sup>[2]</sup>.

Amavadin ist die erste natürlich vorkommende Vanadiumverbindung, deren Struktur aufgeklärt wurde. Sie zeigt keine offenliegende Ähnlichkeit mit dem allerdings bisher nicht völlig aufgeklärten Blutfarbstoff der Tunicaten, dem Hämovanadin<sup>[3]</sup>.

Bemerkenswert ist auch die Struktur des Komplexbildners, der als Ligand sowohl bei natürlichen als auch bei synthetischen Chelaten neu ist.

Eingegangen am 3. April 1973 [Z 823]

[1] E. Bayer u. H. Kneifel, Z. Naturforsch. 27b, 207 (1972).

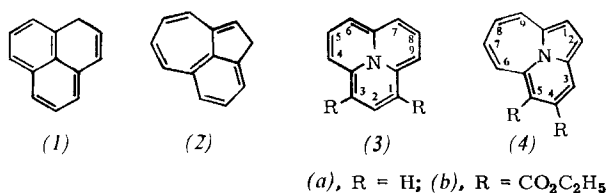
[2] E. Bayer, H. Kneifel u. P. Krauss, noch unveröffentlichte ESR-spektroskopische Befunde.

[3] H. J. Bielig, E. Bayer, H. D. Dell, G. Rohns, H. Möllinger u. W. Rüdiger in H. Peeters: Protides of the Biological Fluids. Elsevier, Amsterdam 1967, S. 197ff.

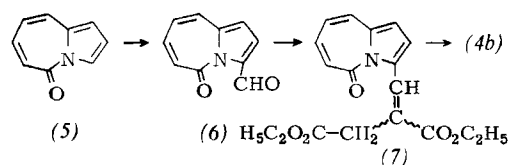
## Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylester<sup>[\*\*]</sup>

Von Wilhelm Flitsch und Bernhard Mütter<sup>[\*]</sup>

In den tricyclischen Arenen (1) und (2) sowie in den entsprechenden Cyclazinen (3) bzw. (4) bestehen Möglichkeiten zur Ausbildung eines 12  $\pi$ -Perimeters, die diese Verbindungen in die Nähe antiaromatischer Systeme rücken. Phenalen (1)<sup>[2a]</sup> besitzt ebenso wie das isoelektronische 2H-Benz[cd]azulen (2) ein nichtbindendes Molekülorbital<sup>[1,2b]</sup>, so daß beide Verbindungen unbeschadet unterschiedlicher Symmetrien<sup>[3]</sup> Kationen, Anionen und Radikale bilden<sup>[2]</sup>. Symmetriebedingte Unterschiede zwischen beiden Resonanzsystemen manifestieren sich vor allem in den chemischen Eigenschaften der Verbindungen<sup>[2]</sup>.



Leaver et al.<sup>[4]</sup> beschrieben das dem (1)-Anion entsprechende Cycl[3.3.3]azin (3a), welches entgegen früheren Erwartungen paratrop ist. Zu einem Vergleich tricyclischer Arene und Hetarene mit einem 12  $\pi$ -Perimeter fehlt nun noch das dem (2)-Anion entsprechende Cycl[4.3.2]azin (4a), von dem wir hier das erste Derivat vorstellen.



Die Synthese des Esters (4b) gelang ausgehend vom 3a-Azaazulen-4-on (5), das wir durch Wittig-Olefinierung des 2-Pyrrolcarbaldehyds mit 3-Methoxycarbonyl-2-propenyliden-triphenylphosphoran und anschließende basenkatalysierte Cyclisierung erhielten<sup>[5]</sup>. Durch Vilsmeier-Reaktion überführten wir (5) in (6) [gelbe Nadeln, Fp=112°C aus Benzin, 70% Ausb., IR:  $\nu_{\text{CO}}$ =1665, 1650 cm<sup>-1</sup>], aus dem wir durch 24 h Erhitzen mit 1,2-Bis-(äthoxycarbonyl)äthyliden-triphenylphosphoran<sup>[7]</sup> in Benzol (7) darstellten [gelbes Öl, 50% Ausb., IR:  $\nu_{\text{CO}}$ =1735, 1710, 1670 cm<sup>-1</sup>]. Durch 2 h Erhitzen in Pyridin/Piperidin

[\*] Prof. Dr. W. Flitsch und Dipl.-Chem. B. Mütter  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orléans-Ring 23

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.