

senen Apparatur mit CO_2 -Rückflußkühler mit überschüssigem Hexafluoraceton 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_3 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).

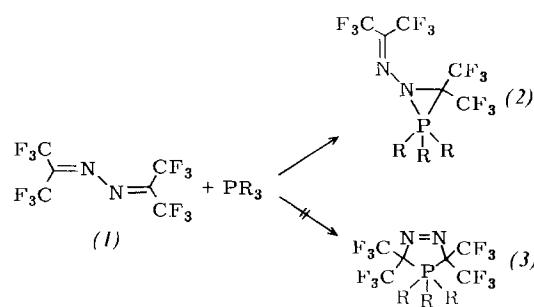
Eingegangen am 2. April 1973 [Z 822a]

- [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 1,2 λ^5 -Azaphosphiridinen^{[1][**]}

Von Klaus Burger, Josef Fehn und Willy Thenn^[*]

Für Azine^[2], die sich von aromatischen Aldehyden, Cyclohexanon, Cyclopentanon^[3,4] und Hexafluoraceton^[5] ableiten, ist der Typ der „criss-cross“-Addition charakteristisch; es sind aber auch Beispiele für 1,2^[6] und 1,4-Additionen^[7] bekannt. Einem Addukt aus Azin und Phosphorchloridit wird Fünfringstruktur zugeschrieben^[8]. Hexafluoracetonazin (1) 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (2a) und (2b) zeigen Signale dreier äquivalenter P -Alkoxyreste [$(\text{CCl}_4, \text{TMS intern})$ (2a): $\delta = 3.75$ ppm (d), $J_{\text{PH}} = 11.7$ Hz]. Auch die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren [$(\text{CF}_3\text{COOH}$ extern) (2a): $\delta = -0.32$ (m), -12.45 ppm (breit); (2b): -0.78 (m), -12.65 ppm (breit)] liegen im Bereich der Erwartungswerte^[10]. 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 1,2 λ^5 -Azaphosphiridinsystems^[11] sprechen ferner die $^{13}\text{C-NMR}$ -

Spektren^[12]. Eine eindeutige Molekül-Massenlinie, das Fehlen einer Stickstoffabspaltung sowie das Auftreten der Fragmente $m/e = [\text{M} - (\text{CF}_3)_2\text{CN}]^+$ 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	K_p [°C/Torr]	Ausb. [%]	IR [cm^{-1}]
(2a)	OCH_3	83/12	96	1720 [a]
(2b)	OC_2H_5	96/12	90	1725 [a]
(2c)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	56/10 ⁻³	57	1720 [a]

[a] $\text{vC}=\text{N}$ in einer $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}$ -Gruppe [10].

1-Hexafluorisopropylimino-2,2,2-trimethoxy-3,3-bis-(trifluormethyl)-1,2 λ^5 -azaphosphiridin (2a)

Zu einer Lösung von 6.56 g (20 mmol) Hexafluoracetonazin (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. Kolbah 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. Zirngibl, 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. 107ff.

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

Strukturermittlung der Vanadiumverbindung des Fliegenpilzes, Amavadin^[**]

Von Helmut Kneifel und Ernst Bayer^[*]

Aus dem Fliegenpilz, *Amanita muscaria*, isolierten wir eine blaßblaue vanadiumhaltige Verbindung^[1], die wir Amavadin nennen. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{VO}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Als Molekulargewicht wurde 415 bestimmt^[1]. Nach den ESR- und IR-Spektren liegt vierwertiges Vanadium in Form einer $\geq \text{VO}$ -Gruppe vor^[1]. Es gelingt nicht, die komplexbildenden organischen Liganden des Amavadins in freier Form abzuspalten und zu isolieren. Die Konstitutionsaufklärung wird zudem er-

[*] 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.

[*] 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.