

- [7] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2205 (1942).
 [8] W. B. Brown u. M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. 54, 416 (1958).
 [9] R. D. Snow u. F. E. Frey, Ind. Eng. Chem. 30, 176 (1938).
 [10] F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Nature 162, 705 (1948).
 [11] L. Rotinjanz, Z. Phys. Chem. 62, 609 (1908); R. F. Bacon u. R. Fanelli, J. Amer. Chem. Soc. 65, 639 (1943).
 [12] S. Bywater u. D. J. Worsfold, J. Polymer Sci. 58, 571 (1962).
 [13] D. J. Worsfold u. S. Bywater, J. Polymer Sci. 26, 299 (1957).
 [14] H. Hopff u. H. Lüssi, Makromol. Chem. 62, 31 (1963).
 [15] H. Hopff, H. Lüssi u. L. Borla, Makromol. Chem. 81, 268 (1965).
 [16] W. Kern u. V. Jaacks, J. Polymer Sci. 48, 399 (1960).
 [17] A. M. North u. D. Richardson, Polymer 6, 333 (1965).
 [18] K. J. Ivin u. J. Léonard, Polymer 6, 621 (1965).
 [19] P. H. Plesch u. P. H. Westermann, J. Polymer Sci. C 16, 3837 (1968).
 [20] C. Aso, S. Tagami u. T. Kunitake, J. Polymer Sci. A-1, 7, 497 (1969).
 [21] V. C. E. Burnop u. K. G. Latham, Polymer 8, 589 (1967).
 [22] V. E. Shashoua, W. Sweeny u. R. F. Tietz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 866 (1960).
 [23] J. Brandrup u. E. H. Immergut: Polymer Handbook. Interscience, New York 1966; 2. Aufl. 1973.
 [24] F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Quart. Rev. Chem. Soc. (London) 12, 61 (1958).
 [25] Y. Ohtsuka u. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4167 (1966).
 [26] N. Yoda u. A. Miyake, J. Polymer Sci. 43, 117 (1960).
 [27] V. C. E. Burnop, Polymer 6, 411 (1965).
 [28] W. K. Busfield u. D. Merigold, Makromol. Chem. 138, 65 (1970).
 [29] W. K. Busfield, Polymer 7, 541 (1966).
 [30] W. K. Busfield, R. M. Lee u. D. Merigold, Makromol. Chem. 156, 183 (1972).
 [31] T. Miki, T. Higashimura u. S. Okamura, J. Polymer Sci. A-1, 8, 157 (1970).
 [32] K. J. Ivin u. J. Léonard, Eur. Polymer J. 6, 331 (1970).
 [33] J. Léonard u. S. L. Malhotra, J. Polymer Sci. A-1, 9, 1983 (1971).
 [34] I. Mita, I. Imai u. H. Kambe, Makromol. Chem. 137, 169 (1970).
 [35] R. E. Cook, K. J. Ivin u. J. H. O'Donnell, Trans. Faraday Soc. 61, 1887 (1965).
 [36] B. H. G. Brady u. J. H. O'Donnell, Eur. Polymer J. 4, 537 (1968).
 [37] M. Rahman u. K. E. Weale, Polymer 11, 122 (1970).
 [38] K. Chikanishi u. T. Tsuruta, Makromol. Chem. 73, 231 (1964); J. W. C. Crawford, J. Chem. Soc. 1953, 2658.
 [39] V. V. Korshak, A. M. Polyakova u. I. M. Stoletova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1959, 1477; Chem. Abstr. 54, 1368 (1960).
 [40] Y. Okamoto, H. Takano u. H. Yuki, Polymer J. 1, 403 (1970).
 [41] M. Sonntag u. W. Funke, Makromol. Chem. 137, 23 (1970).
 [42] I. Mita, I. Imai u. H. Kambe, Makromol. Chem. 137, 155 (1970).
 [43] H. Sumimoto u. T. Nakagawa, J. Polymer Sci. B7, 739 (1969).
 [44] M. Goodman u. Shih-Chung Chen, Macromolecules 3, 398 (1970).
 [45] T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida u. A. Misono, J. Polymer Sci. B8, 173 (1970).
 [46] R. E. Cook, F. S. Dainton u. K. J. Ivin, J. Polymer Sci. 26, 351 (1957).
 [47] P. C. Wollage u. P. A. Seib, J. Polymer Sci. A-1, 9, 2877 (1971).
 [48] C. C. Tu u. C. Schuerch, J. Polymer Sci. B1, 163 (1963).
 [49] A. D. Jenkins u. A. Ledwith: Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. Wiley, New York 1973, Kapitel 16.
 [50] T. Miki, T. Higashimura u. S. Okamura, J. Polymer Sci. A-1, 8, 157 (1970).
 [51] E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim u. R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3286 (1968).
 [52] N. Calderon, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C7, 105 (1972).
 [53] J. F. Brown u. G. M. J. Slusarczuk, J. Amer. Chem. Soc. 87, 931 (1965).
 [54] H. Jacobson u. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 18, 1600 (1950).
 [55] P. J. Flory u. J. A. Semlyen, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3209 (1966).
 [56] T. Nishimura, T. Yogo, C. Azuma u. N. Ogata, Polymer J. 1, 493 (1970).
 [57] J. E. Hazell u. K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc. 58, 342 (1962); 61, 2330 (1965).
 [58] H. Lüssi, Makromol. Chem. 103, 62 (1967).
 [59] K. Chikanishi u. T. Tsuruta, Makromol. Chem. 81, 198, 211 (1965).
 [60] G. G. Lowry, J. Polymer Sci. 42, 463 (1960).
 [61] A. A. Durgaryan, Vysokomol. Soedin. 8, 790 (1966).
 [62] P. Wittmer, Makromol. Chem. 103, 188 (1967).
 [63] K. J. Ivin u. R. H. Spensley, J. Macromol. Sci., Chem., A1, 653 (1967).
 [64] K. F. O'Driscoll u. F. P. Gasparro, J. Macromol. Sci., Chem., A1, 643 (1967).
 [65] I. Penczek u. S. Penczek, J. Polymer Sci. B5, 367 (1967).

ZUSCHRIFTEN

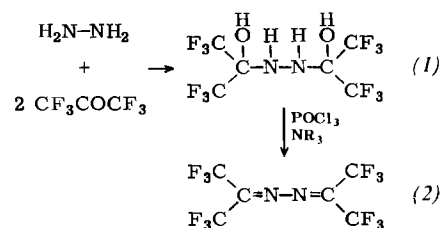
Eine einfache Synthese für Hexafluoracetazin^[**]

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

Die bisher bekannten Synthesen für perfluorierte Azine^[1,2], speziell Hexafluoracetazin (2)^[3-5], sind kompliziert und verlaufen über mehrere Stufen.

Durch direkte Umsetzung von Hydrazin oder Hydrazinhydrat mit überschüssigem Hexafluoraceton erhielten wir das Bis-addukt (1), das mit Phosphoroxidtrichlorid und tert. Amin (z. B. Chinolin) unter Wasserabspaltung bei 0 bis

15°C Hexafluoracetazin (2) ergibt. Alle Daten des Produktes stimmen mit den beschriebenen^[3] überein.



Hexafluoracetazin (2)

3.2 g (100 mmol) Hydrazin oder 5.0 g (100 mmol) Hydrazinhydrat in 100 ml Methylenchlorid werden in einer geschlos-

[*] 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.

senen Apparatur mit CO₂-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) POCl₃ 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).

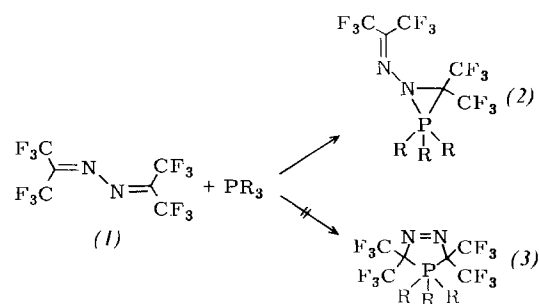
[5] F. J. Weigert, J. Fluorine Chem. 1, 445 (1972).

Synthese von 1,2λ⁵-Azaphosphiridinen^{[1][**]}

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

Für Azine^[2], die sich von aromatischen Aldehyden, Cyclohexanon, Cyclopentanon^[3,4] und Hexafluoracetone^[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].

Hexafluoracetoneazin (1)^[9] 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 ¹H-NMR-Spektren von (2a) und (2b) zeigen Signale dreier äquivalenter P-Alkoxyreste [(CCl₄, TMS intern) (2a): δ = 3.75 ppm (d), J_{PH} = 11.7 Hz]. Auch die ¹⁹F-NMR-Spektren [(CF₃COOH extern) (2a): δ = -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 1,2λ⁵-Azaphosphiridinsystems^[11] sprechen ferner die ¹³C-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^[12]. Eine eindeutige Molekül-Massenlinie, das Fehlen einer Stickstoffabspaltung sowie das Auftreten der Fragmente m/e = [M - (CF₃)₂CN]⁺ 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 ⁻¹]
(2a)	OCH ₃	83/12	96	1720 [a]
(2b)	OC ₂ H ₅	96/12	90	1725 [a]
(2c)	N(CH ₃) ₂	56·10 ⁻³	57	1720 [a]

[a] νC=N in einer (CF₃)₂C=N-Gruppe [10].

1-Hexafluorisopropylimino-2,2,2-trimethoxy-3,3-bis-(trifluormethyl)-1,2λ⁵-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. 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. 107 ff.

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

Strukturmittlung 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 C₁₂H₂₀N₂VO₁₁·H₂O. Als Molekulargewicht wurde 415 bestimmt^[1]. Nach den ESR- und IR-Spektren liegt vierwertiges Vanadium in Form einer >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-

[*] 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.