

[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. Takanu 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. B* **7**, 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. B* **8**, 173 (1970).

[46] R. E. Cook, F. S. Dainton u. K. J. Ivin, *J. Polymer Sci.* **26**, 351 (1957).

[47] P. C. Wollwage u. P. A. Seib, *J. Polymer Sci. A-1*, **9**, 2877 (1971).

[48] C. C. Tu u. C. Schuerch, *J. Polymer Sci. B* **1**, 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.* **C** **7**, 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. B* **5**, 367 (1967).

ZUSCHRIFTEN

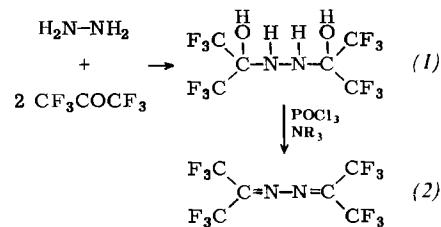
Eine einfache Synthese für Hexafluoracetonazin^[**]

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

Die bisher bekannten Synthesen für perfluorierte Azi-ne^{11, 21}, speziell Hexafluoracetonazin (2)¹³⁻⁵¹, 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 Hexafluoracetonazin (2) ergibt. Alle Daten des Produktes stimmen mit den beschriebenen^[3] überein.



Hexafluoracetonazin (2)

3.2 g (100 mmol) Hydrazin oder 5.0 g (100 mmol) Hydrazinhydrat in 100 ml Methylchlorid 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 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).

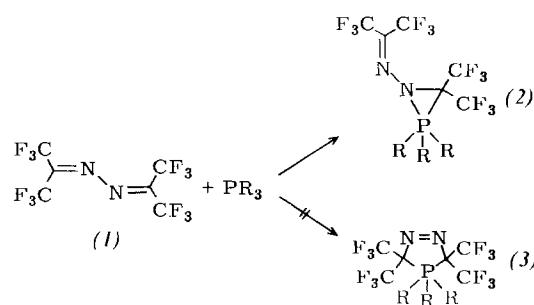
Eingegangen am 2. April 1973 [Z 822a]

[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 [CCl_4 , 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. Kolbahn 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 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.