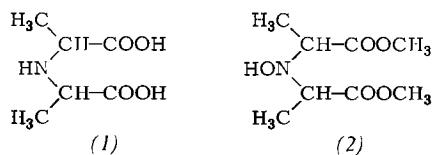


schwert, da wegen zu geringer Flüchtigkeit kein Massenspektrum und wegen des Paramagnetismus keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.

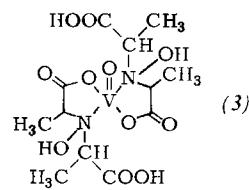
Bei der Hydrolyse von Amavadin in 6 N Salzsäure trat vor allem L-Alanin auf. In 1 N Natronlauge entstanden neben Alanin Natriumpyruvat und Acetaldehyd. Die Reduktion von Amavadin mit Zink/Essigsäure ergab α,α' -Iminodipropionsäure (1). Die Identität aller Abbauprodukte



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 alkalischerem Medium erhalten. Schließlich konnte bei der Methanolysen des Amavadins mit Methanol/H₂SO₄ ein Dimethylester C₈H₁₅NO₅ isoliert werden, der aufgrund der Massenspektren und Abbaureaktionen als N-Hydroxy- α,α' -iminodipropionsäuredimethylester (2) identifiziert wurde.

N-Hydroxy- α,α' -iminodipropionsäure konnte durch Umsetzung von Hydroxylammoniumchlorid mit α -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 einer makromolekulare Komponente fixiert ist und diese lockere Fixierung bei der Isolierung gelöst wird^[21].

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^[3].

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

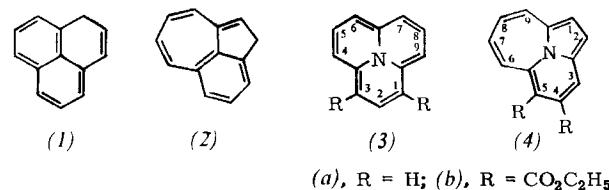
Eingegangen am 3. April 1973 [Z 823]

- [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.

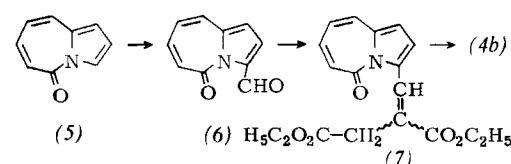
Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylester^[**]

Von *Wilhelm Flitsch* und *Bernhard Müter* [**]

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



Leaver et al.^[4] 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 π -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-Olefinition des 2-Pyrrolcarbaldehyds mit 3-Methoxycarbonyl-2-propenyliden-triphenylphosphoran und anschließende basenkatalysierte Cyclisierung erhielten^[5]. Durch Vilsmeier-Reaktion überführten wir (5) in (6) [gelbe Nadeln, Fp = 112°C aus Benzin, 70% Ausb., IR: $\nu_{CO} = 1665, 1650 \text{ cm}^{-1}$], aus dem wir durch 24 h Erhitzen mit 1,2-Bis(äthoxycarbonyl)äthyliden-triphenylphosphoran^[7] in Benzol (7) darstellten [gelbes Öl, 50% Ausb., IR: $\nu_{CO} = 1735, 1710, 1670 \text{ cm}^{-1}$]. Durch 2 h Erhitzen in Pyridin/Piperidin

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

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

(10:1) gelang der Ringschluß zum Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylester (9b-Azabenz[cd]azulen-4,5-dicarbonsäure-diäthylester) (4b) [violette Nadeln, $F_p=87^\circ\text{C}$ aus Benzin, 50% Ausb., IR: $\nu_{\text{CO}}=1726, 1709\text{ cm}^{-1}$]^[6].

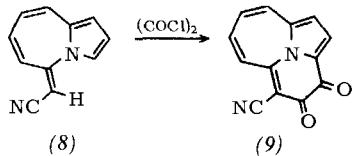
Im NMR-Spektrum von (4b) finden sich die Signale für die Ringprotonen trotz der beiden Estergruppen bei sehr hohem Feld. Der Einfluß der Estergruppen auf die chemische Verschiebung wird bei einem Vergleich der Verbindungen (3a) und (3b) deutlich (Tabelle 1).

Tabelle 1. ^1H -NMR-Spektren (τ -Werte) der Verbindungen (3a) [4] in $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$, (3b) [4] in CDCl_3 und (4b) in CS_2 .

Verb.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H
(3a)	7.93	6.35	7.93	7.93	6.35	7.93	7.93	6.35	7.93
(3b)	—	2.84	—	3.23	3.86	4.77	4.77	3.86	3.23
(4b)	4.82	4.94	4.00	—	—	5.52	—	—	6.52

Cycl[4.3.2]azine sind also ebenso wie die isomeren Cycl[3.3.3]azine stark paratrop. Symmetribedingte Unterschiede zwischen beiden Systemen wird man erst dem NMR-Spektrum von (4a) entnehmen können. Jedoch wird die für das nicht alternierende System (4) erwartete ungleichmäßige Ladungsverteilung im Perimeter schon an den Eigenschaften der beiden Estergruppen deutlich: Im IR-Spektrum finden sich zwei ν_{CO} -Banden, und mit 5-proz. methanolischer Natriummethanolatlösung wird in der Siedehitze lediglich eine Estergruppe umgeestert.

Ein weiteres Cycl[4.3.2]azinderivat (9) konnten wir durch Umsetzung des aus (5) und Cyanmethylen-triphenylphosphoran erhältlichen^[5] 4-Cyanmethylen-3a-azaazulens (8) mit Oxalylchlorid in Benzol (12 h, 25°C) in 10% Ausbeute



erhalten. (9) zerstetzt sich oberhalb von 300°C ohne zu schmelzen. Den Ringprotonen entsprechen die Signale bei $\tau=1.7-2.5$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$). In Einklang damit zeigt die Lage der ν_{CO} -Banden ($1645, 1610\text{ cm}^{-1}$) eine starke Wechselwirkung zwischen den CO-Gruppen und den π -Elektronen des Ringsystems.

Eingegangen am 22. März 1973,
ergänzt am 25. April 1973 [Z 829]

[1] R. Zahradník, Angew. Chem. 77, 1097 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1039 (1965); R. Zahradník u. J. Michl, Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 3529 (1965).

[2] a) Zusammenfassung über Pentalene: D. H. Reid, Quart. Rev. Chem. Soc. 19, 274 (1965); b) V. Boekelheide u. C. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3950 (1966); c) Derivate von (2) beschreiben: K. Hafner u. H. Schaum, Angew. Chem. 75, 90, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 95 (1963); 3, 165 (1964); K. Hafner u. W. Rieper, Angew. Chem. 82, 218 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 248 (1970); E. Galantary, H. Agahian u. N. Paoletta, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3875 (1966); W. K. Gibson, D. Leaver, J. E. Roff u. C. W. Cumming, Chem. Commun. 1967, 214.

[3] (1) bildet z. B. ein alternierendes, (2) ein nicht alternierendes π -System.

[4] D. Farquhar u. D. Leaver, Chem. Commun. 1969, 24.

[5] W. Flitsch, B. Mütter u. U. Wolf, noch unveröffentlicht.

[6] Alle Verbindungen wurden durch Massenspektren und Analysen charakterisiert.

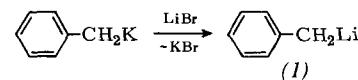
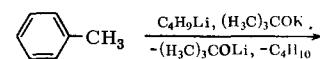
[7] H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961).

Ummetallierung und doppelter Metall-Austausch: ein bequemer Zugang zu Organolithium- Verbindungen vom Benzyl- und Allyl-Typ^[**]

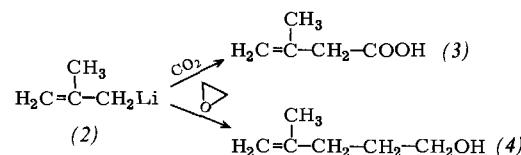
Von Manfred Schlosser und Jürgen Hartmann^[*]

In Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat vermag n-Butyllithium selbst so schwach acide Kohlenwasserstoffe wie Benzol^[1], Arylalkane^[1, 2] und Alkene^[1] zu metallieren^[3]. Zumindest wenn dieser Metall/Wasserstoff-Austausch zu einer mesomeriestabilisierten Organometall-Verbindung führt, enthält der Niederschlag eine reine Organokalium-Verbindung^[2, 4]. Zwar ist ihr anfänglich meist noch Lithium-tert.-butanolat beigemengt; diese Komponente ist jedoch in Benzol und in Toluol hinreichend löslich, so daß sie vollständig ausgewaschen werden kann.

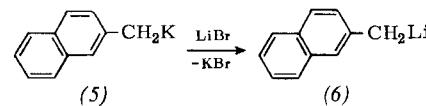
Mit äquivalenter Menge Lithiumbromid^[5] behandelt, geht der reine Organokalium-Rückstand in lösliche Organolithium-Verbindung und unlösliches Kaliumbromid über^[6]. So gelingt es beispielsweise, aus Toluol Benzyllithium (1) (89%) herzustellen, das nach Filtration frei von Begleitstoffen und deshalb auch haltbarer als konventionell bereitetes (1) ist^[7].



Auf gleiche Weise erhielten wir ausgehend von Isobuten reines 2-Methylallyllithium (2), das zur Säure (3) (60%) und zum Alkenol (4) (72%) abgewandelt wurde.



Organometall-Verbindungen mit großem organischem Rumpf, etwa 2-Naphthylmethylkalium (5), sind allerdings zu leicht löslich, um noch ein gezieltes Auswaschen des Alkoholats zu gestatten. In solchen Fällen muß man sich damit begnügen, die Organokalium- oder – gegebenenfalls nach Metallaustausch – die Organolithium-Verbindung (6) in Gegenwart von Lithium-tert.-butanolat zu erhalten^[8].



Die Aktivierung mit Kalium-tert.-butanolat hat einen entscheidenden Vorteil gegenüber der äquivalenten Aktivierung mit Tetramethyläthylendiamin (TMEDA)^[9, 10]. Zahlreiche Umsetzungen – etwa Anlagerungen an enolisierbare Ketone und Nitrile sowie stereoselektive Dien-Polymerisa-

[*] Prof. Dr. M. Schlosser und Dipl.-Chem. J. Hartmann
Institut de Chimie Organique de l'Université
CH-1005 Lausanne, Rue de la Barre 2 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.593.71) unterstützt.