

Durch kombinierte fraktionierte Fällung von wäßrigen Lösungen solcher Präparate mit Aceton, Silbernitrat und Hexamminkobalt(III)-chlorid gelingt es darüber hinaus, das Hexameta- und das Pentametaphosphat in Substanz zu isolieren und das Hexametaphosphat in Form der kristallinen Hexamminkobalt(III)-, Barium- und Silber-Salze zu isolieren und das $\text{Na}_6[\text{P}_6\text{O}_{18}]$ und sein Hydrat $\text{Na}_6[\text{P}_6\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ rein herzustellen. (Die Debyogramme dieser Salze sind eindeutig von allen anderen Phosphaten verschieden.)

Einen Beweis für die Ringstruktur des Hexametaphosphates liefert die Titration der freien Hexametaphosphorsäure mit $n/10$ Natronlauge; die Titrationskurve läßt nur stark saure ($\text{P}-\text{OH}$)-Gruppen erkennen. Schwach saure ($\text{P}-\text{OH}$)-Endgruppen, wie sie kettenförmigen Phosphaten eigen sind, wurden nicht gefunden. (Eine verdünnte wäßrige Lösung der freien Säure läßt sich durch Reaktion von Natrium-hexametaphosphat mit Wofatit KPS in der H-Form herstellen.)

Der endgültige Konstitutionsbeweis ließ sich, wie schon beim Trimeta- [4] und Tetrametaphosphat [5], durch alkalische Ringspaltung erbringen. Dabei geht Hexametaphosphat in Hexaphosphat über, das jedoch zu einem kleinen Teil durch sekundäre Hydrolyse zu niederen Polyphosphaten abgebaut wird.

Das Grahamsche Salz wird seit 1849 [6] in der chemischen Literatur hartnäckig als „Natriumhexametaphosphat“ bezeichnet. Dieser Name hat nun nicht nur seinen Sinn verloren, sondern ist unrichtig, irreführend und daher zu vermeiden.

Eingegangen am 14. Oktober 1963 [Z 601]

[1] J. R. Van Wazer u. E. Karl-Kroupa, J. Amer. chem. Soc. 78, 1772 (1956); J. F. McCullough, J. R. Van Wazer u. E. G. Griffith, ibid. 78, 4528 (1956).

[2] J. P. Ebel, Bull. Soc. Chim. France 20, 991 (1953).

[3] H. Rudy u. F. Ruf, persönliche Mitteilung.

[4] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 258, 33 (1949).

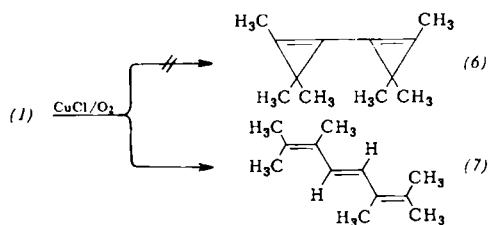
[5] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 260, 255 (1949).

[6] Th. Fleitmann, Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 78, 233 (1849).

werden. Der Strukturbeweis von (2) gründet sich auf das NMR-Spektrum, das bei $8,99 \tau$ (brückenständige Protonen), $9,12 \tau$ (brückenständige Methylgruppen) und bei $8,80 \tau$ und $8,89 \tau$ (geminale Methylgruppen) je ein Singulett zeigt. (Flächenverhältnis 2:6:6:6). Die Signale von (3) liegen etwas nach höheren Feldstärken verschoben. ($\tau = 9,02; 9,12; 8,82; 8,91$). UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 216 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 250$.

Der Extinktionskoeffizient ist etwa doppelt so groß wie der des Bicyclo-[0.1.2]-pentans [2]. ($\lambda_{\text{max}} = 216 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 137$). Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 912 cm^{-1} (stark) und 1070 cm^{-1} (schwach). Die thermische Isomerisierung (390°C) von (2) und (3) führt vermutlich über das noch nicht gefaßte Cyclohexadien-1,4 (4) unter Abspaltung von zwei Methylgruppen zu Durol (5) (40 %).

Der C–H-Bindung in (1) kommt 44 % s-Charakter zu [3]. Die erwartete, für Acetylene typische oxydative Kupplung tritt jedoch bei (1) nicht ein. Vielmehr erfolgt unter katalytischem Einfluß von Cu(I) - oder Cu(II) -Ionen eine Dimerisierung zu Hexamethyl-hexatrien (7) vom $\text{Fp} = 47^\circ\text{C}$, wobei beide Dreiringe geöffnet werden. (Ausb. 60 %). Doppelbindungsbanden bei 1790 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} , starke Bande bei 950 cm^{-1} . Das NMR-Signal der Vinylprotonen liegt bei



3,38 %. Die Methylgruppen ($8,21 \tau$) erscheinen als verbreiterte Bande, die nicht mehr aufgelöst werden kann. Das UV-Spektrum zeigt ein Hauptmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,75$.

Das durch Umsetzen von Trimethylacrolein mit 1-Brom-2,3-dimethyl-buten-2 nach Wittig anfallende Produkt ist mit (7) identisch.

Eingegangen am 17. Oktober 1963 [Z 603]

[1] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 2015 (1961) u. persönliche Mitteilung.

[2] R. Criegee u. A. Rimmel, Chem. Ber. 90, 414 (1957).

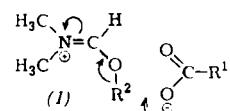
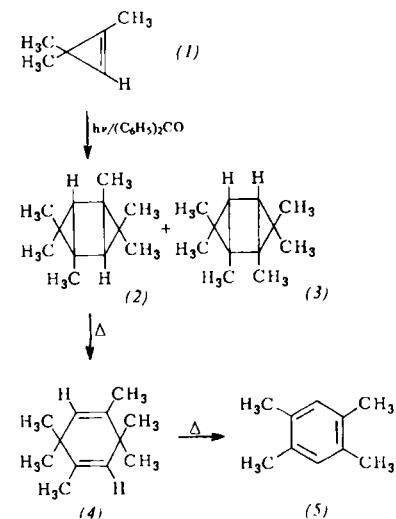
[3] G. L. Closs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 152.

N,N-Dimethylformamid-dineopentylacetal: ein Reagens zur Veresterung von Carbonsäuren mit Benzylalkoholen

Von H. Büchi, Katharina Steen und Prof. Dr. A. Eschenmoser

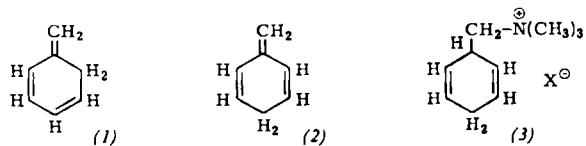
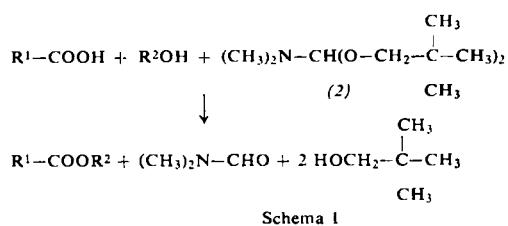
Organisch-chemisches Laboratorium
der ETH Zürich (Schweiz)

Die Ergebnisse stereochemischer [1] und kinetischer [2] Untersuchungen stützen die Vorstellung, daß bei der Veresterung [1,3] von Carbonsäuren mit Meerweinschen Acetaten des Dimethylformamids [4] der geschwindigkeitslimitierende Reaktionsschritt in der Alkylierung des Carboxylat-Anions durch ein Alkoxy-immonium-Ion des Typs (1) be-



steht [5], wobei diese beiden Partner zusammen mit dem Alkohol R^2OH im Gleichgewicht mit den Addukten stehen. Dieses Reaktionsbild läßt erwarten, daß das DMF-dineopentylacetal (2) – wegen der relativen Reaktionsträgheit des

Immonium-Ions [(1), $R^2 = \text{Neopentyl}]$ im S_N2 -Alkylierungsschritt – eine nach Schema 1 ablaufende Veresterung von Carbonsäuren mit solchen Alkoholen vermitteln kann, deren Alkoxy-immonium-Ionen (1) rasch alkylieren. Wir haben diese Möglichkeit an einigen Aminosäure-Derivaten für p-Dodecyl-benzylalkohol (3) und p-Methoxy-benzylalkohol (4) geprüft; die Resultate sind in Tabelle I mitgeteilt.



Letzteres wird mit gepulvertem KOH erhitzt, und die entstandenen Dämpfe in gekühlten Äther geleitet.

Man erhält eine Lösung mit UV-Absorption bei 242 m μ mit Schulter bei 247 m μ , $\log \epsilon$ 4,4 (Berechnung der Konzentration durch Umlagerung in Toluol); außerdem entsteht Toluol. Mit Spuren von Mineralsäure verschwindet die Absorption bei 242 m μ , wobei sich die Toluol-Menge erhöht. (2) ließ sich durch präparative Gaschromatographie soweit anreichern, daß ein NMR-Spektrum aufgenommen werden

Tabelle 1. Veresterung von Carbonsäuren mit 1,1 Äquivalenten (3) oder (4) durch 1,3 Äquivalente (2) bei Raumtemperatur.

R ¹ -COOH [Mol/l]		R ² OH	Lösungs- mittel	Zeit [h]	R ¹ -COOR ²		
					Fp [°C]	[α]D [°]	Ausb. [a] [%]
N-DOBC-Phe [b]	0,16	(3)	CH ₂ Cl ₂	46	91	+4,2 (CHCl ₃)	90
N-DOBC-Ala	0,15	(3)	CH ₂ Cl ₂	43	70	-1 (CHCl ₃)	83
N-DOBC-Gly	0,15	(3)	CH ₂ Cl ₂	47	76		86
N-DOBC-Gly-Gly	0,15	(3)	CH ₂ Cl ₂	144	118		72
N-DOBC-Gly-Gly-Gly	0,10	(3)	Benzol	[c]	160		75
N-DOBC-Phe-Ala	0,22	(3)	CH ₂ Cl ₂	53	108	+3,0 (CHCl ₃)	78
N-DOBC-Phe	0,12	(4)	CH ₂ Cl ₂	41	61	-7,6 (C ₂ H ₅ OH)	80
N-DOBC-Val	0,24	(4)	CH ₂ Cl ₂	47	42	-14,3 (C ₂ H ₅ OH)	73
N-DOBC-Gly	0,24	(4)	CH ₂ Cl ₂	47	69		75
N-Z-Gly [b]	0,26	(4)	CHCl ₃	47	61		74
H ₅ C ₆ COOH	0,19	—	CH ₂ Cl ₂	46			96 [d]

[a] Kristallisiertes, dünnenschicht-chromatographisch einheitliches Material.

[b] DOBC = $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$
 $\text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$

[c] Wegen Schwerlöslichkeit 48 h bei 80 °C und anschließend 72 h bei Raumtemperatur behandelt.

[d] Unveränderte Ranzesäure

Das Verfahren hat gegenüber der Verwendung der von (3) oder (4) abgeleiteten DMF-acetale den Vorteil, praktisch nur ein Äquivalent des Alkohols zu benötigen und im optimalen Fall nur flüchtige Nebenprodukte zu liefern.

konnte. Man erkennt das geforderte Protonenverhältnis von 4:2:2. Die vier vinylichen Protonen am Ring geben Signale zwischen 3,7 und 4,5 τ , die Exomethylen-Gruppe bei 5,35 τ und die Protonen am gesättigten Kohlenstoffatom bei 7,06 τ . Eine Verwechslung mit (1) ist ausgeschlossen, da dieses ein Absorptionsmaximum bei 303 $\mu\mu$ aufweist.

Eingegangen am 21. Oktober 1963 [Z 607]

[1] E. C. Horning, *Chem. Rev.*, 33, 89 (1943).

[2] *W. J. Bailey u. R. A. Baylouny, J. org. Chemistry 27, 3476 (1962).*

Verhalten von Säureamiden gegen Natriumhydrazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Ing. J. Sobel

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

- [1] *H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber u. A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 75, 296 (1963).
- [2] *H. Brechbühler*, *Dissertation, ETH Zürich* (1963).
- [3] *H. Vorbrüggen*, *Angew. Chem.* 75, 297 (1963).
- [4] *H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp*, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961).
- [5] *Vgl. E. Cramer u. H.-J. Baldau*, *Chem. Ber.* 92, 370 (1959).

1-Methylen-cyclohexadien-(2,5)

Von Prof. Dr. H. Plieninger und Dipl.-Chem. W. Maijer-Borst

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Existenz der beiden Toluol-Isomeren (1) und (2) schien lange äußerst unwahrscheinlich [1]. Kürzlich wurde jedoch 5-Methylen-cyclohexadien-(1,3) (1) von *W. J. Bailey* und *R. A. Baylouny* [2] als eine Verbindung erkannt, die bei tiefer Temperatur und in verd. Lösung durchaus beständig ist.

Wir haben jetzt das 1-Methylen-cyclohexadien-(2.5) (2) aus 1,4-Dihydrobenzoësäure über das Säurechlorid, Dimethylamid, Reduktion zu N-Dimethyl-1,4-dihydrobenzylamin und Methylierung zum quartären Salz (3) darstellen können.

Wie Versuche mit N-Caproyl-piperidin, N-Benzoyl-piperidin [1], N-Benzyl-pyrrolidon-(2), Glycyl-L-prolin und Glycyl-L-4-hydroxyprolin zeigen, werden N,N-dialkylierte Säureamide [Gruppe $-\text{CO}-\text{N}(\text{Alk})_2$ (1)] durch 1 stdg. Einwirkung von Natriumhydrazid in hydrazinhaltigem Äther bei $\approx 0^\circ\text{C}$ und anschließende Hydrolyse mit Wasser praktisch quantitativ gespalten [2].



Amide (z. B. Pyrrolidon-(2), Diglycyl-glycin bzw. Capron-säureamid, Asparagin) mit den Gruppen $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Alk}$ (2) und $-\text{CO}-\text{NH}_2$ (3), die mesomere Anionen bilden können, sind unter diesen Bedingungen beständig. – Die Erwartung, daß sich dementsprechend Amide, die neben (1) die Gruppe (2) oder (3) enthalten, mit Natriumhydrazid selektiv an (1)

