

Durch kombinierte fraktionierte Fällung von wäßrigen Lösungen solcher Präparate mit Aceton, Silbernitrat und Hexaminkobalt(III)-chlorid gelingt es darüber hinaus, das Hexameta- und das Pentametaphosphat in Substanz zu isolieren und das Hexametaphosphat in Form der kristallinen Hexaminkobalt(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 Debyeogramme 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 (P-OH)-Gruppen erkennen. Schwach saure (P-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]

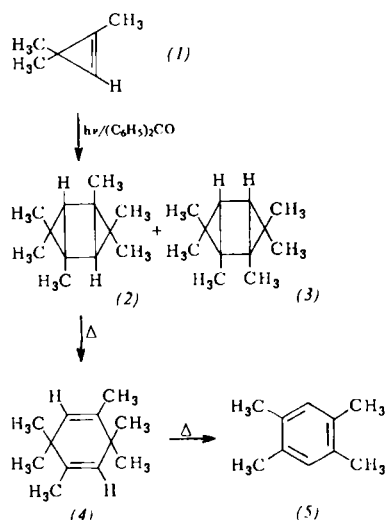
- [1] J. R. Van Wazer u. E. Karl-Kroupa, J. Amer. chem. Soc. 78, 1772 (1956); J. F. McCullough, J. R. Van Wazer u. E. G. Griffith, ibid. 78, 4528 (1956).
 [2] J. P. Ebel, Bull. Soc. Chim. France 20, 991 (1953).
 [3] H. Rudy u. F. Ruf, persönliche Mitteilung.
 [4] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 258, 33 (1949).
 [5] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 260, 255 (1949).
 [6] Th. Fleitmann, Poggendorffs Ann. Physik Chem. 78, 233 (1849).

Photochemische und katalytische Dimerisierung von 1.3.3-Trimethylcyclopropen

Von Dipl.-Chem. H. H. Stechl

Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

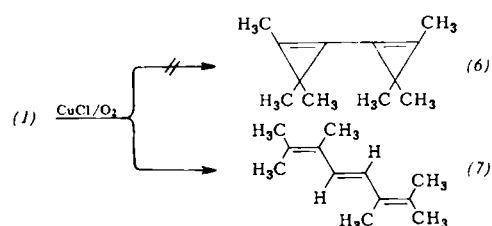
1.3.3-Trimethylcyclopropen (1) [1] in Aceton wird durch Belichtung (Hg-Hochdrucklampe, Hanau) mit Benzophenon als Sensibilisator dimerisiert. Das Dimere (Ausb. 15 % in 48 h) besteht aus einem schwer trennbaren 4:1-Gemisch der tricyclischen Kohlenwasserstoffe (2) und (3), vom Kp = 66°C/17 Torr. Nicht umgesetztes (1) kann wiedergewonnen



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

Der Extinktionskoeffizient ist etwa doppelt so groß wie der des Bicyclo-[0.1.2]-pentans [2]. (λ_{max} = 216 m μ ; ϵ = 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 Durolo (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 Fp = 47°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 τ . Die Methylgruppen (8,21 τ) erscheinen als verbreiterte Bande, die nicht mehr aufgelöst werden kann. Das UV-Spektrum zeigt ein Hauptmaximum bei λ_{max} = 282 m μ ; $\log \epsilon$ = 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]

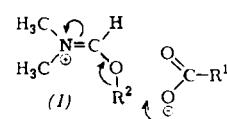
- [1] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 2015 (1961) u. persönliche Mitteilung.
 [2] R. Criegee u. A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).
 [3] G. L. Closs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 152.

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 Acetalen 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