

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).

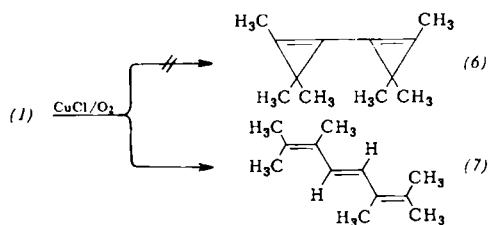
[5] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 260, 255 (1949).

[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  $912 \text{ cm}^{-1}$  (stark) und  $1070 \text{ cm}^{-1}$  (schwach). Die thermische Isomerisierung ( $390^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{Cu(I)}$ - oder  $\text{Cu(II)}$ -Ionen eine Dimerisierung zu Hexamethyl-hexatrien (7) vom  $\text{Fp} = 47^\circ\text{C}$ , wobei beide Dreiringe geöffnet werden. (Ausb. 60 %). Doppelbindungsbanden bei  $1790 \text{ cm}^{-1}$  und  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , starke Bande bei  $950 \text{ cm}^{-1}$ . 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).

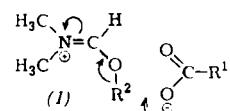
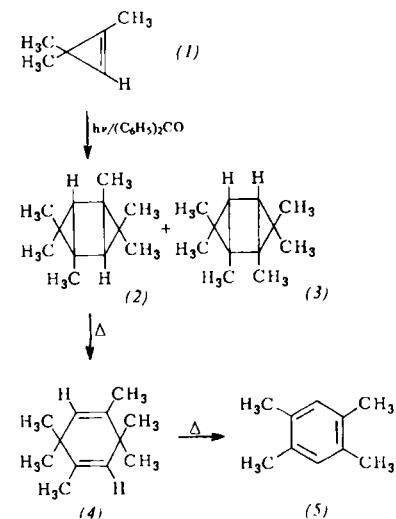
[3] G. L. Closs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 152.

### 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  $\text{R}_2\text{OH}$  im Gleichgewicht mit den Addukten stehen. Dieses Reaktionsbild läßt erwarten, daß das DMF-dineopentylacetal (2) – wegen der relativen Reaktionsträgheit des