

[vgl. dazu (8)]. Auf die nahe Verwandtschaft zur „von-Richter-Carboxylierungsreaktion“<sup>[10]</sup> (Nucleophil: CN<sup>−</sup>; anionische Austrittsgruppe: NO<sub>2</sub><sup>−</sup>; hypothetische Zwischenstufe (13); Lösungsmittel Äthanol!) sei hingewiesen.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 778]

[1] Heterine, 11. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 10. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, R. Nürnberg, J. Schulz u. R. Stabba, Tetrahedron Letters 1967, 4273.

[3] Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 77, 557 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 543 (1965).

[4] Wahrscheinlich entsteht neben 4- auch 5-Piperidino-pyrimidin, entzieht sich aber infolge großer Zersetzlichkeit dem direkten Nachweis.

[5] (5) und (7a) sind unter den Bedingungen der Konkurrenzversuche sowie der Gaschromatographie beständig.

[6] R. Nürnberg, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1968.

[7] Th. Kauffmann, H. Fischer, R. Nürnberg, M. Vestweber u. R. Wirthwein, Tetrahedron Letters 1967, 2911, 2917.

[8] Vgl. Th. Kauffmann u. R. Nürnberg, Chem. Ber. 100, 3427 (1967).

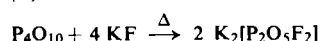
[9] F. G. Bordwell, B. B. Lampert u. W. H. McKellin, J. Amer. chem. Soc. 71, 1702 (1949).

[10] J. F. Bunnett u. R. E. Zahler, Chem. Reviews 49, 382 (1951).

## Darstellung von Dikalium-difluorodiphosphat durch thermische Reaktion von Tetraphosphordekaoxid mit Kaliumfluorid

Von H. Falius<sup>[\*]</sup>

Salze der Difluorodiphosphorsäure, H<sub>2</sub>[P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>], wurden erstmalig aus entsprechenden Estern dargestellt<sup>[1]</sup>; diese Synthese geht von POCl<sub>2</sub>F aus und verläuft über mehrere Stufen. Die thermische Reaktion zwischen P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und KF führt hingegen in kurzer Zeit (ca. 1 Std.) direkt zu K<sub>2</sub>[P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>] (1).



Wird ein stöchiometrisch zusammengesetztes, unter Feuchtigkeitsausschluß hergestelltes inniges Gemenge der beiden Komponenten erhitzt, setzt schon bei relativ niedriger Temperatur unter plötzlicher Verflüssigung des Gemisches spontan Reaktion ein. Das Erhitzen wird dann sofort beendet. Die Schmelze erstarrt zu einem spröden Glas, das sich nach Zerstoßen leicht in Wasser mit praktisch neutraler Reaktion löst. Durch fraktionierendes Fällen mit Äthanol läßt sich (1) rasch kristallin erhalten.

Die Umsetzung verläuft nicht nur nach der angegebenen Gleichung. Neben Difluorodiphosphat entstehen in etwa gleichen Mengen: [PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>−</sup> (2), [PO<sub>3</sub>F]<sup>2−</sup> (3), [P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>5−</sup>, [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>3−</sup> und [P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>4−</sup>. Es laufen also auch Reaktionen wie P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> + 4 KF → 2 K[PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>] + 2/n(KPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 3, 4) ab. Die Isolierung von (1) ist aber deshalb einfach, weil es bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts allein kristallin anfällt; die Polyphosphate bilden Öle, die Fluoromonophosphate bleiben in Lösung.

Über die Eigenschaften von (1) lagen bisher keine Angaben vor. Die farblosen, doppelbrechenden Kristalle (d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 2,34) werden beim Erhitzen zerstört; dabei entstehen (2), (3), [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>4−</sup> (4) und [(PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>n−</sup>. In neutraler wäßriger Lösung ist das Anion beständig. Beim Erwärmen tritt in saurer Lösung Hydrolyse zu [PO<sub>4</sub>]<sup>3−</sup> und (4) ein, in alkalischer Lösung zu (3). Difluorodiphosphat gibt mit keinem Metall-Kation schwerlösliche Niederschläge, auch nicht mit Nitron.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der wäßrigen Lösung von (1) zeigt ein 1:1-Dublett mit J<sub>PF</sub> = 943 Hz und δ = +17,8 ± 1,0 ppm bezogen auf 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern; das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum hat ebenfalls die für ein AA'XX'-System zu erwar-

tende Struktur mit J<sub>PF</sub> = 940, J<sub>PP</sub> = 2,5, J<sub>PF'</sub> = −8, J<sub>FF'</sub> = 0 Hz und δ = +72,6 ppm bezogen auf CFCl<sub>3</sub>, extern. IR-Spektrum: 1295 st, 1160 st, 1120 m, 1045 (Sch), 1007 sst, 869 sst, 834 sst, 736 sst, 530 sst, 490 m, 463 m, 397 m, 307 st, 163 s(br), 145 s(br), 134 s(br), 98 m, 84 m. Wegen der Zuordnung und der auftretenden Kopplungen s.<sup>[2]</sup> Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Zusammensetzung (1).

Typischer Ansatz: 14,2 g P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (0,05 mol) und 11,6 g KF (0,2 mol) werden, wie beschrieben, erhitzt. Zur Lösung des Reaktionsproduktes in 25 ml H<sub>2</sub>O gibt man langsam 50 ml Äthanol, wobei ein Öl ausfällt. Weitere Zugabe von 30 ml Äthanol zur abdekantierten Lösung bewirkt wieder Bildung von wenig Öl mit wenig Kristallen. Durch eine dritte Fällung mit 75 ml Äthanol entstehen Kristalle, die aus wenig Wasser mit Äthanol umgefällt werden. Die Ausbeute (1 g = 4%) ist zwar nicht groß, doch stehen die Ausgangssubstanzen preiswert zur Verfügung. Aus analogen Ansätzen mit NaF läßt sich das Na-Salz wegen seiner Löslichkeitseigenschaften nicht isolieren.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 789]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Falius  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] C. Stölzer u. A. Simon, Chem. Ber. 93, 1323, 2578 (1960); 96, 288 (1963).

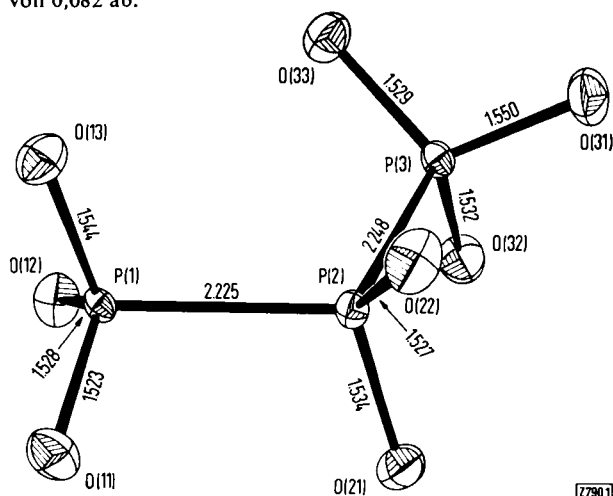
[2] C. Stölzer u. A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. 339, 30, 38 (1965).

## Die Struktur des Anions [O<sub>3</sub>P–P(O<sub>2</sub>)–PO<sub>3</sub>]<sup>5−</sup> im Pentanatriumtriphosphat(IV,III,IV)-14-Wasser

Von D. Mootz und H. Altenburg<sup>[\*]</sup>

Pentanatriumtriphosphat(IV,III,IV)-14-Wasser, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·14 H<sub>2</sub>O (1), mit drei in einer Kette direkt verbundenen Phosphoratomen wurde zuerst von Blaser und Worms dargestellt<sup>[1]</sup>. Falius berichtete über eine einfachere Isolierung aus dem bei der Oxidation von rotem Phosphor mit Chlorit in saurem Medium anfallenden Reaktionsgemisch<sup>[2]</sup>. Nachdem eine unvollständige Kristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> eines Salzes der P<sub>6</sub>-Ringsäure, Cs<sub>6</sub>[(PO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]·xH<sub>2</sub>O (2), und eine genauere<sup>[4]</sup> des Diammoniumdihydrogenhypophosphats, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (3), bekannt geworden sind, erschien es interessant, auch die Struktur von (1) röntgenographisch zu bestimmen.

(1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P  $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturanalyse (3332 unabhängige Daten; Präzessionskamera mit Molybdänstrahlung) folgte üblichen Methoden (Pattersonfunktion, Fouriersynthesen, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Lokalisierung der Wasserstoffatome mit der Differenz-Fouriertechnik) und schloß mit einem R-Faktor von 0,082 ab.



[Z 790]

Die Abbildung zeigt das Anion mit atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden und Bindungslängen<sup>[5]</sup>. Die geschätzten Standardabweichungen betragen ca. 0,005 Å für P–P und 0,010 Å für P–O. Damit weichen die beiden P–P–Abstände nicht signifikant von ihrem Mittelwert 2,237 Å ab, wenngleich der beobachtete Unterschied sich mit der annähernd gestaffelten Konformation (siehe Abbildung!) der kürzeren und der annähernd ekliptischen Konformation der längeren Bindung korrelieren ließe. In (2) wurde für den P–P–Bindungsabstand  $2,20 \pm 0,05$  Å (Mittelwert) gefunden, in (3)  $2,170 \pm 0,003$  Å. Die relative Aufweitung in (1) hängt möglicherweise mit der höheren elektrischen Ladung des Anions zusammen [5/3 Elektronen pro P-Atom in (1) gegenüber 1 Elektron in (2) und (3)].

Die P–O–Abstände sind im Rahmen der Genauigkeit alle gleich groß mit einem Mittelwert von 1,533 Å. Die Bindungswinkel betragen  $109,9 \pm 0,2^\circ$  für P–P–P,  $103,3$  bis  $111,1^\circ$  für P–P–O und  $110,8$  bis  $115,8^\circ$  für O–P–O. Die Na<sup>+</sup>-Ionen bilden als mehr oder weniger verzerrte NaO<sub>6</sub>-Oktaeder durch Ecken- und Kanten- und in einem Fall auch durch eine Flächenverknüpfung gewellte Schichten. Unter Mitwirkung aller Protonen nehmen acht der vierzehn Wassermoleküle an je drei und die restlichen sechs an je zwei Wasserstoffbrücken teil.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 790]

[\*] Doz. Dr. D. Mootz und Dipl.-Chem. H. Altenburg  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[1] B. Blaser u. K.-H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 300, 250 (1959).

[2] H. Falus, Z. anorg. allg. Chem. 326, 79 (1963). Wir danken Herrn Dozent Dr. Falus für eine Probe der Substanz.

[3] J. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 306, 30 (1960).

[4] A. Wilson u. H. McD. McGeachin, Acta crystallogr. 17, 1352 (1964).

[5] Wir danken Herrn Dr. R. D. Rosenstein, Pittsburgh, für die Ausführung der der Abbildung zugrundeliegenden Berechnung mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).

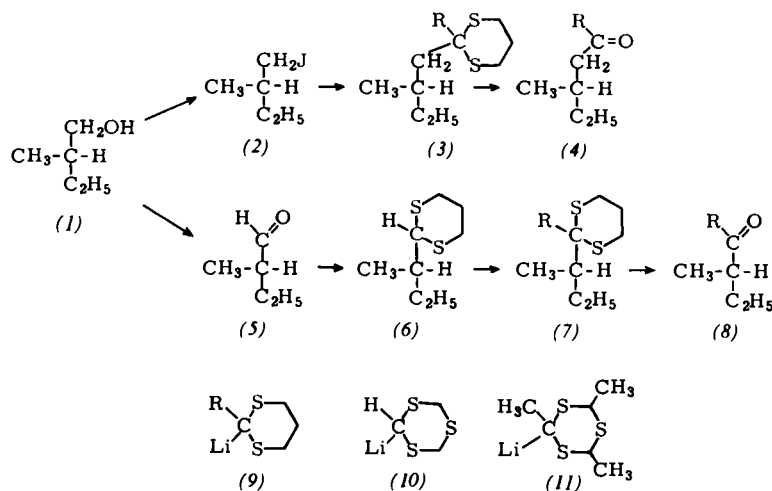
## Herstellung von (S)-(2-Methylbutyl)- und (S)-(sek. Butyl)-ketonen aus optisch aktivem 2-Methylbutanol nach der Dithian-Methode

Von D. Seebach und D. Steinmüller[\*]

Da die Racematspaltung von Aldehyden und Ketonen schwierig ist, geht man zur Darstellung optisch aktiver Vertreter meist von anderen optisch aktiven Verbindungen aus. So kann man aus Gärungsamylalkohol (1) über (2) und dessen Metallderivate die Carbonylverbindungen (4) erhalten (Ausbeute (2) → (4) < 50%)<sup>[1]</sup>.

Für den Ersatz des Halogenatoms in (2) durch eine Acylgruppe bietet sich die Dithian-Methode<sup>[2]</sup> an. Zum Beispiel gibt (2) mit dem Li-Dithian (9a) mit 65% Ausbeute die Verbindung (3a) (Kp = 74 °C/0,3 Torr) und daraus durch Hydrolyse<sup>[2]</sup> den Aldehyd (4a). In ähnlicher Weise lassen sich die optisch aktiven Ketone (4b)–(4e) gewinnen. Als „verkappte Acylanionen“ benutzen wir auch die Li-Derivate (10)<sup>[2b]</sup> und (11).

Optisch aktive Ketone vom Typ (8) mit acidem Wasserstoff am Asymmetriezentrum racemisieren (über die Enolform) leicht. Da die zur konventionellen Synthese<sup>[1]</sup> und zur Race-



(a), R = H      (c), R = 1-Cyclohexenyl      (e), R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si  
(b), R = CH<sub>3</sub>      (d), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>      (f), R = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

Ausgangsstoffe [a]	Produkt	Ausb. [b] (%) (% Lit.)	[α] <sub>D</sub> (°) (c ≈ 5, Äther)		[α] <sub>D100</sub> (°) [c]
			exp.	ber. [c]	
(10) + (2)	(4a)	60 [d] (40 [1a])	– 4,5	– 5,3	– 5,2 (Heptan)[1a]
(11) + (2)	(4b)	50 (17–30 [1b])	+ 6,3	+ 7,4	+ 7,9 (CHCl <sub>3</sub> )[1a] + 9,9 (o.Lm.) [1b]
(3), R = Li, + Cyclohexenepoxid	(4c)	40	+ 9,8	+ 11,5	–
(9d) + (2)	(4d)	70 (40 [1c])	+ 16,7	+ 19,6	+ 19,0 (o.Lm.) [1c]
(3), R = Li, + (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	(4e)	60	+ 5,0	+ 5,9	–
(7), R = Li, + CH <sub>3</sub> J	(8b)	55 (15 [1a])	+ 14,6 [e]	+ 24,4	+ 27,4 (CHCl <sub>3</sub> ) [1a] + 30,0 (o.Lm.) [1d]
(7), R = Li, + n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	(8f)	50	+ 13,4	+ 22,4	–

[a] (2): [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +4,8° (o.Lm.) (ca. 85% opt. rein); (6): s. Arbeitsvorschrift.

[b] Die Rohprodukte (3) u. (7) wurden direkt hydrolysiert. Ausbeute bezogen auf einmal dest. Carbonylverbindung.

[c] Berechnet auf opt. reines Ausgangsmaterial (1), (2), (6) oder (8), R = OH; vgl. Arbeitsvorschrift.

[d] Bei der Hydrolyse entsteht zunächst das Dimethylacetal von (4a) zu 80%: Kp = 72 °C/50 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4073, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = +4,3° (c = 11, Äther), das zum freien Aldehyd hydrolysiert wurde.

[e] In CHCl<sub>3</sub>.