

Tabelle. Vinyltrifluormethansulfonate, dargestellt nach Methode 1 und 2.

Keton oder Aldehyd	Trifluormethansulfonat [a]	Reaktionszeit (Tage)		Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	NMR (Vinyl-H, τ)	IR νC=C (cm⁻¹)
		Meth. 1	Meth. 2				
<chem>(CH2)n=O</chem>	<chem>(CH2)n-C(=O)OTf</chem>						
n = 3	n = 3	2		40	21–23/0.5	4.41 (m, 1H)	1660 (CCl ₄)
n = 4	n = 4	6		50	78–80/12	4.22 (m, 1H)	1690 (CCl ₄)
n = 5	n = 5	3		45	71–73/4	4.10 (t, 1H)	1680 (CHCl ₃)
n = 6	n = 6	14	10	40	84–87/4	4.36 (t, 1H)	1680 (CCl ₄)
<chem>C1(C)CCC(=O)C1</chem>	<chem>C1(C)CCC(=O)C1OTf</chem>						
		14		28	74–76/5	—	1710 (Film)
<chem>C1CCCCC1=O</chem>	<chem>C1CCCCC1=OOTf</chem>						
		8		35	196–197/760	—	1695 (CCl ₄)
<chem>C6H5-C(=O)CH3</chem>	<chem>C6H5-C(=O)CH2OTf</chem>						
		10		40	46–47/0.5	4.59; 4.50 (2d, 2H)	1650 (Film)
<chem>(CH3)2CH-C(=O)CH3</chem>	<chem>(CH3)2C=C(CH3)OTf</chem>	2 Std.		18	40–45/10	—	1701 (Film)
<chem>(C6H5)2CH-C(=O)H</chem>	<chem>(C6H5)2C=C(H)OTf</chem>			10	45	138–140/2.5 (s, 1H)	1630 (Film)

[a] OTf = OSO₂CF₃.

Auf die gleiche Weise können auch acyclische Trifluormethansulfonate aus acyclischen Ketonen oder Aldehyden gewonnen werden (Tabelle).

Außer den in der Tabelle angegebenen Ketonen wurden 2,5-Dimethylcyclopentanon, p-Chloracetophenon, Adamantylmethylketon und 1,1-Diphenylaceton zu den Vinyltrifluormethansulfonaten umgesetzt.

Bei Solvolysereaktionen reagieren Alkyltrifluormethansulfonate ca. 10⁴–10⁵-mal schneller als die entsprechenden Alkylarylsulfonate^[2]. Während die von Stang und Summerville^[3] sowie von Jones und Maness^[4] auf andere Weise erstmalig dargestellten acyclischen Vinyltrifluormethansulfonate zu den energetisch günstigen linearen Vinylketionen^[5] solvolyser können^[6], wäre bei den hier erhaltenen cyclischen Vinyltrifluormethansulfonaten^[7] die Möglichkeit gegeben, nichtlineare Vinylketionen zu erzeugen.

Eingegangen am 6. März 1970,

in veränderter Form am 17. April 1970 [Z 203]

[*] Th. E. Dueber und Prof. Dr. P. J. Stang

Department of Chemistry
University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112 (USA)

W. D. Pfeifer (Nato Fellow),
R. H. Summerville (National Science Foundation
Predoctoral Fellow),

M. A. Imhoff (National Institute of Health Fellow) und
Prof. Dr. P. v. R. Schleyer, Department of Chemistry,
Princeton University, Princeton, N. J. 08540 (USA)

Dipl.-Chem. K. Hummel, Dipl.-Chem. S. Bocher,
Dr. C. E. Harding
(Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung) und
Prof. Dr. M. Hanack

Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund (Grant No. 1801-G1) unterstützt. Wir danken Herrn Dr. R. L. Hansen, Minnesota Mining and Manufacturing Co., für die Überlassung des Bariumtrifluormethansulfonats.

[1] Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurde aus Bariumtrifluormethansulfonat durch Umsetzung mit rauchender Schwefelsäure und anschließende mehrmalige Destillation über P₂O₅ gewonnen. J. Burdon, J. Farazman, M. Stacey u. J. C. Tatlow, J. chem. Soc. (London) 1957, 2574.

[2] R. L. Hansen, J. org. Chemistry 30, 4322 (1965); A. Streitwieser jr., C. L. Wilkins u. E. Kielmann, J. Amer. chem. Soc. 90, 1598 (1968); T. M. Su, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, ibid. 91, 5386 (1969).

[3] P. J. Stang u. R. Summerville, J. Amer. chem. Soc. 91, 4600 (1969).

[4] W. M. Jones u. D. D. Maness, J. Amer. chem. Soc. 91, 4314 (1969).

[5] R. Sustman, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 91, 5350 (1969).

[6] Übersicht: M. Hanack, Accounts chem. Res., im Druck.

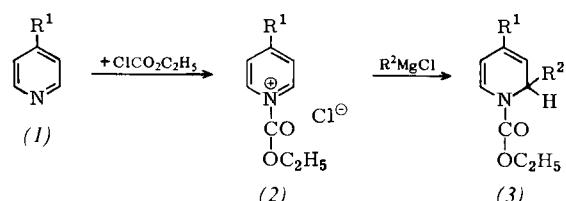
[7] Die Darstellung cyclischer Vinyltosylate und -mesylate beschreiben N. Frydman, R. Bixon, M. Sprecher u. Y. Mazur, Chem. Commun. 1969, 1044.

Einstufige Synthese von 2-substituierten N-Äthoxycarbonyl-1,2-dihydropyridinen [**]

Von Gideon Fraenkel, J. W. Cooper und C. M. Fink [*]

Pyridinderivate reagieren nur langsam und in schlechten Ausbeuten mit Grignardverbindungen^[1]. Auch N-Acylpyridiniumsalze lassen sich nur schlecht von Grignardverbindungen alkylieren^[2].

Wir fanden jetzt, daß Pyridinderivate (1) mit Äthylchlorformiat und Grignardverbindungen zu 2-Alkyl-1-äthoxycarbonyl-1,2-dihydropyridinen (3) reagieren. Wir nehmen an, daß die Reaktion über das Pyridiniumchlorid (2) verläuft.



	R ¹	R ²
(a)	CH ₃	n-C ₄ H ₉
(b)	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ C
(c)	CH ₃	C ₆ H ₅
(d)	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
(e)	H	n-C ₄ H ₉

(3b) reagiert in Hexan mit n-Butyllithium zu einer roten Lösung, in der NMR-spektroskopisch ¹³I 2,4-Di-tert.-butyl-1,2-dihydropyridyl-1-lithium festgestellt wurde. Beim Er-

hitzen der Lösung geht es in 2,4-Di-tert.-butylpyridin über. Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum von (3b) deutet auf die Anwesenheit zweier Rotationsisomerer.

1-Äthoxycarbonyl-2,4-di-tert.-butyl-1,2-dihydropyridin (3b)

In eine Mischung aus 1.01 g (7.5 mmol) 4-tert.-Butylpyridin und 20 ml einer 0.75 M Lösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid (1,5 mmol) in Tetrahydrofuran werden bei 0 °C innerhalb von 10 min 0.81 g (7.5 mmol) Äthylchlorformiat getropft. Nach Hydrolyse der Reaktionsmischung bei 0 °C mit 1 ml Wasser wird filtriert und der weiße Niederschlag mit THF gewaschen. Waschflüssigkeit und Filtrat werden mit MgSO₄ getrocknet und im Vakuum destilliert. UV: $\lambda_{\text{max}} = 2921 \text{ Å}$, IR: $\tilde{\nu} = 3000, 1700, 1365, 1300-1275 \text{ cm}^{-1}$, NMR: $\tau = 5.43, 5.70, 4.70, 3.27$ (H-2, H-3, H-5 bzw. H-6), $J_{2,3} = 6.0$, $J_{5,6} = 7.0 \text{ Hz}$, $K_p = 110^\circ\text{C}/0.0014 \text{ Torr}$, Ausb. 55%.

Eingegangen am 7. April 1970 [Z 207]

[*] Prof. Dr. G. Fraenkel, Dr. J. W. Cooper und C. M. Fink
Department of Chemistry, The Ohio State University
140 West, 18th Avenue, Columbus, Ohio 43210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

[1] N. Goetz-Luthy, J. Amer. chem. Soc. 71, 2254 (1949); W. v. E. Doering u. P. Z. Pasternack, ibid. 72, 145 (1950); R. A. Benkeser u. D. S. Holton, ibid. 73, 5861 (1951).

[2] A. D. Miller u. R. Levine, J. org. Chemistry 22, 168 (1957).

[3] G. Fraenkel u. J. W. Cooper, Tetrahedron Letters 1968, 1825.

Magnetisches Verhalten von Alkalimetall-tetroxocobaltaten(v)

Von Claus Brendel und Wilhelm Klemm [*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einigen Jahren berichteten wir über Kalium-tetroxocobaltat(v)^[1]. Das für Co^v der 3d-Elektronenkonfiguration (e)²(t₂)² mit tetraedrischer Koordination zu erwartende magnetische Moment von $>4.9 \mu_B$ wurde zwar an Mischkristallen dieser Verbindung mit K₃PO₄ gefunden, an K₃CoO₄ selbst jedoch beobachteten wir wesentlich niedrigere Werte, offenbar wegen Wechselwirkungen zwischen den CoO₄³⁻-Gruppen.

Da in Rubidium- und Cäsium-tetroxocobaltat(v) solche Wechselwirkungen geringer sein sollten, haben wir nun auch das magnetische Verhalten dieser Verbindungen untersucht. Zu ihrer Darstellung wurden im geschlossenen Rohr unter $\approx 0.5 \text{ atm O}_2$ 3 : 1-Gemische von Rb₂O_{0.7} und CoO_{1.5} 4 Std. auf 350 °C oder 46 Std. auf 280 °C bzw. 3 : 1-Gemische von Cs₂O_{0.5} und CoO_{1.5} 2 bis 3 Std. auf 300 °C erhitzt. Die nach Abschrecken auf Raumtemperatur erhaltenen schwarzen Produkte von einheitlichem Aussehen zeigten gegenüber Wasser die gleichen Reaktionen wie K₃CoO₄. Auch die durch die Umsetzung bewirkten Gewichtsveränderungen entsprachen der Bildung von Rb₃CoO₄ sowie von Cs₃CoO₄; die aus den Dichten 3.90 bzw. 4.65 g · cm⁻³ berechneten Molvolumina 97 bzw. 112 cm³ ordnen sich dem Molvolumen von K₃CoO₄ ($d = 2.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $v_M = 88 \text{ cm}^3$) gut zu. Ob die drei Verbindungen isotyp sind, läßt sich aufgrund der Debyogramme nicht entscheiden.

Das magnetische Verhalten der neuen Tetroxocobaltate(v) ist dem von K₃CoO₄ ähnlich, wie die Zusammenstellung der effektiven Momente zeigt:

	μ_{eff} (in μ_B)		
	90 °C	195 °C	293 °C
K ₃ CoO ₄	1.18	1.70	2.08
Rb ₃ CoO ₄	1.35	1.74	2.07
Cs ₃ CoO ₄	1.82	2.03	2.33

Es ergibt sich daraus, daß — wie erwartet — die μ_{eff} -Werte von der K- zur Cs-Verbindung hin zunehmen, d. h. daß die Anionen-Wechselwirkungen vermindert werden; von dem für Co^v zu erwartenden Moment ist aber auch μ_{eff} der Cs-Verbindung bei Raumtemperatur noch weit entfernt.

Eingegangen am 20. April 1970 [Z 216]

[*] C. Brendel und Prof. Dr. W. Klemm
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[1] C. Brendel u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 320, 59 (1963).

Zur Verteilung der Bindungselektronen in Dekaboran-14

Von Rudolf Brill, Hans Dietrich und Hinrich Dierks [*]

Dekaboran-14, B₁₀H₁₄, hat die in Abb. 1 angegebene Struktur^[1] mit B—H- und B—B-Bindungen sowie Wasserstoffbrücken zwischen je zwei Boratomen und ist daher ein geeignetes Objekt zur experimentellen Untersuchung der solchen

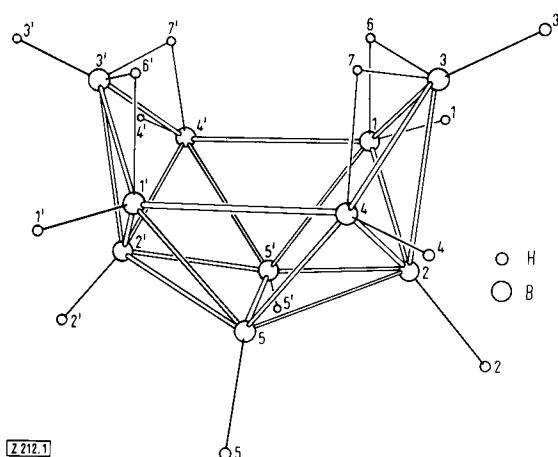


Abb. 1. Strukturformel von B₁₀H₁₄.

Bindungsverhältnissen entsprechenden Elektronenverteilung. Möglichst hoher Genauigkeit wegen war es erforderlich, die exakten Orts- und Schwingungsparameter der Atomkerne durch Neutronenbeugung zu bestimmen. Dazu wurde die Verbindung mit den Isotopen ¹¹B und ²H synthetisiert^[2]; während der Neutronen^[3]- und der Röntgenbeugungsmessungen kühlten wir derartige Kristalle auf -160°C ab^[3-5], um den Einfluß der Wärmeschwingungen zu vermindern.

Eine erste Differenzsynthese der Röntgendiffraktionsdaten gründete sich auf die aus den Messungen mit Neutronen resultierenden Parameter der Atomkerne und atomare Streufaktoren für ungeladene Atome^[6] (erste Näherung). In zweiter Näherung wurden die atomaren Streufaktoren den durch die Bindung verursachten Elektronenverschiebungen angeglichen, wodurch eine weitere Verfeinerung der Elektronendichte zu erreichen war^[7].

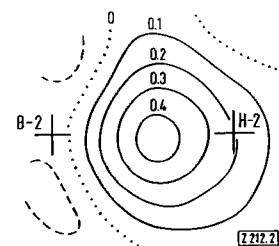


Abb. 2. Längsschnitt durch eine endständige B—H-Bindung in der Differenzsynthese (Konturen in Intervallen von $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$).