

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 $MgSO_4$ 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), $J_{2,3} = 6.0$, $J_{5,6} = 7.0 \text{ Hz}$, $K_p = 110 \text{ }^{\circ}\text{C}/0.0014 \text{ Torr}$, 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 $(e)^2(t_2)^2$ mit tetraedrischer Koordination zu erwartende magnetische Moment von $\geq 4.9 \mu_B$ wurde zwar an Mischkristallen dieser Verbindung mit K_3PO_4 gefunden, an K_3CoO_4 selbst jedoch beobachteten wir wesentlich niedrigere Werte, offenbar wegen Wechselwirkungen zwischen den CoO_4^{3-} -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 $RbO_{0.7}$ und $CoO_{1.5}$ 4 Std. auf $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ oder 46 Std. auf $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. 3 : 1-Gemische von $CsO_{0.5}$ und $CoO_{1.5}$ 2 bis 3 Std. auf $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die nach Abschrecken auf Raumtemperatur erhaltenen schwarzen Produkte von einheitlichem Aussehen zeigten gegenüber Wasser die gleichen Reaktionen wie K_3CoO_4 . Auch die durch die Umsetzung bewirkten Gewichtsveränderungen entsprachen der Bildung von Rb_3CoO_4 sowie von Cs_3CoO_4 ; die aus den Dichten 3.90 bzw. $4.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ berechneten Molvolumina 97 bzw. 112 cm^3 ordnen sich dem Molvolumen von K_3CoO_4 ($d = 2.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $v_M = 88 \text{ cm}^3$) 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 K_3CoO_4 ähnlich, wie die Zusammenstellung der effektiven Momente zeigt:

	μ_{eff} (in μ_B)		
	90 °C	195 °C	293 °C
K_3CoO_4	1.18	1.70	2.08
Rb_3CoO_4	1.35	1.74	2.07
Cs_3CoO_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, $B_{10}H_{14}$, 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

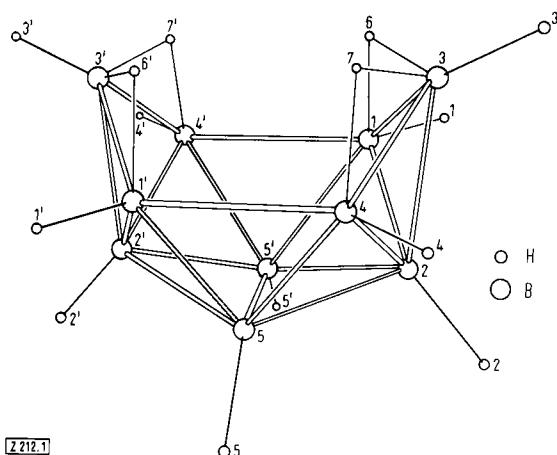


Abb. 1. Strukturformel von $B_{10}H_{14}$.

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 ^{11}B und 2H synthetisiert^[2]; während der Neutronen^[3]- und der Röntgenbeugungsmessungen kühlten wir derartige Kristalle auf $-160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 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].

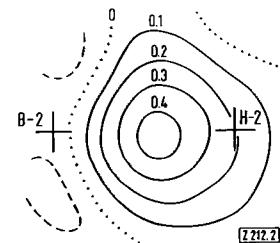


Abb. 2. Längsschnitt durch eine endständige B—H-Bindung in der Differenzsynthese (Konturen in Intervallen von $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$).

Die wesentlichen Ergebnisse sind in den Abbildungen 2 bis 4 wiedergegeben. Abb. 2 zeigt die starken lokalen Anhäufungen von Bindungselektronen in einer normalen kovalenten Bindung zwischen B und H, wie sie auch alle anderen endständigen B—H-Bindungen des Moleküls erkennen lassen. Abb. 3 zeigt ebenfalls in erster Näherung, daß auch in den

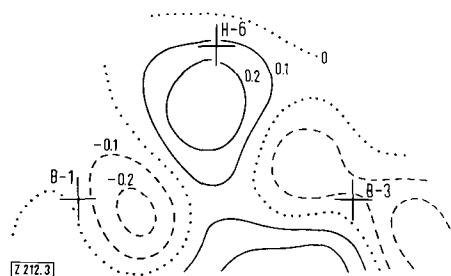


Abb. 3. Schnitt durch eine Dreizentrenbindung B—H—B in der Differenzsynthese (Konturen in Intervallen von 0.1 e/Å^3).

Dreizentrenbindungen B—H—B je ein in der Nähe des H-Atoms liegendes Dichtemaximum von Bindungselektronen auftritt; es ist im Gegensatz zu den Dichteminima gleicher Größe als reell zu betrachten, da es in allen vier B—H—B-Brücken der asymmetrischen Einheit an der gleichen Stelle

Metall und auch die gleichen Abstände aufweisen, sei dahingestellt. Ballungspunkte der Gerüst-Elektronen fanden wir außerhalb dieses Schnittes und zwar hauptsächlich auf der Verbindungslinie B-2—B-3 (näher an B-3 als an B-2) und — schwächer — auf der Flächenmitte des Dreiecks B-2—B-5—B-5'. Sie treten wiederum einheitlich an allen chemisch äquivalenten Stellen der asymmetrischen Einheit auf und entsprechen etwa der von Lipscomb^[8] postulierten Elektronenverteilung. Hingegen finden wir für eine „zentrale“ Dreizentrenbindung im Dreieck B-1'—B-4—B-5 und seinem chemischen Äquivalent in der asymmetrischen Einheit nur schwache Andeutungen. Auch die B—H—B-Brücken sind, wie schon Abb. 3 zeigt, keine reinen „offenen“ Dreizentrenbindungen, bei denen sich die Bindungselektronen auf die Verbindungsstrecken B—H—B konzentrieren müßten.

Eingegangen am 8. April 1970 [Z 212]

[*] Prof. Dr. R. Brill, Dr. H. Dietrich und Dr. H. Dierks
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4—6

[1] J. S. Kasper, C. M. Lucht u. D. Harker, Acta crystallogr. 3, 436 (1950).

[2] M. Dettke, Dissertation, Technische Universität Berlin 1966.

[3] A. Tippe u. W. C. Hamilton, Inorg. Chem. 8, 464 (1969).

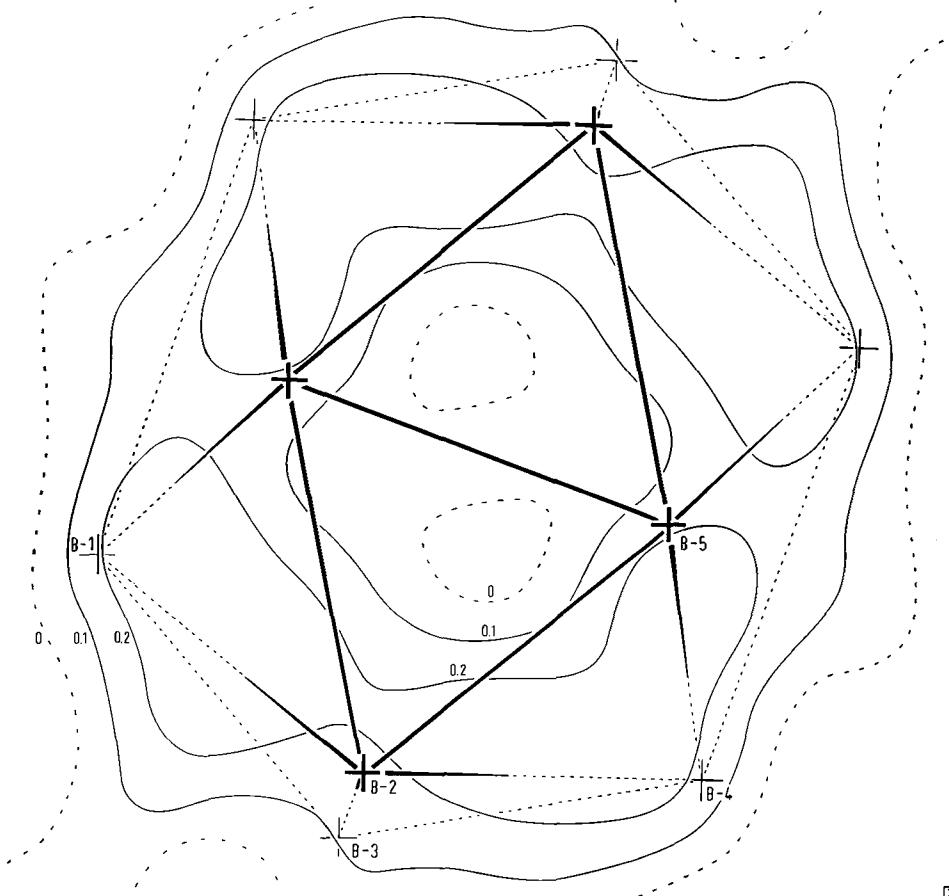


Abb. 4. Schnitt durch das Bor-Skelett eines Moleküls in der Differenzsynthese (Konturen in Intervallen von 0.1 e/Å^3).

erscheint. Die Verteilung der das B-Skelett zusammenhaltenden Elektronen ist erst in zweiter Näherung klar ersichtlich: sie sind auf die Fläche dieses Skeletts verschmiert. Abb. 4 veranschaulicht einen Schnitt etwa durch die Mitte zwischen „Boden“ und „Rand“ des korbförmigen Moleküls. Die Dichte der Bindungselektronen ist hier nur etwa von der gleichen Größe wie im Elektronenuntergrund eines Metallgitters. Wieweit dies damit zusammenhängt, daß die B-Atome im B_{10} -Gerüst ikosaedrisch angeordnet sind wie die Atome im

[4] H. Dietrich, Meßtechnik 76, 303 (1968).

[5] H. Dietrich u. H. Dierks, Meßtechnik, im Druck.

[6] Internat. Tab. X-Ray Crystallogr., Bd. 3, 202. Kynoch Press, Birmingham 1962.

[7] R. Brill, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 1088 (1959); Acta crystallogr. 13, 275 (1960).

[8] W. N. Lipscomb: Boron Hydrides. W. A. Benjamin, New York 1963.