

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

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) Äthylchloroformiat 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: $\lambda_{\text{max}} = 2921 \text{ \AA}$, IR: $\tilde{\nu} = 3000, 1700, 1365, 1300\text{--}1275 \text{ cm}^{-1}$, 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 $(e)^2(t_2)^2$ 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 $\text{RbO}_{0.7}$ und $\text{CoO}_{1.5}$ 4 Std. auf 350°C oder 46 Std. auf 280°C bzw. 3 : 1-Gemische von $\text{CsO}_{0.5}$ und $\text{CoO}_{1.5}$ 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 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 Debyeogramme 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, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, 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

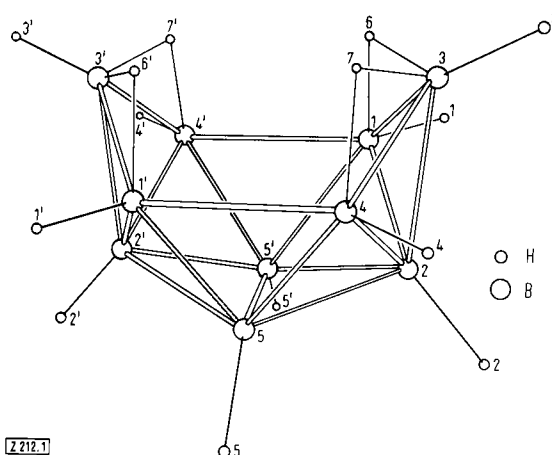


Abb. 1. Strukturformel von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

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°C ab^[3-5], um den Einfluß der Wärmeschwingungen zu vermindern.

Eine erste Differenzsynthese der Röntgendaten 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].

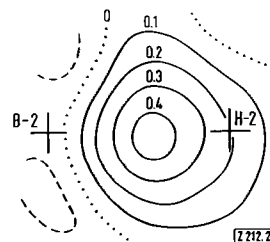


Abb. 2. Längsschnitt durch eine endständige B—H-Bindung in der Differenzsynthese (Konturen in Intervallen von 0.1 e/Å^3).