

daß die Achsen der Hybridorbitale von 1 um jeweils 21.3° gegenüber den direkten Kernverbindungslinien nach außen gebogen sind, wie dies dem Modell der *bent bonds* von Coulson^[4] entspricht. Dieses Resultat wird experimentell durch Röntgen-Elektronendichtebestimmungen^[5] sowie theoretisch durch quantenchemische Rechnungen bestätigt^[4].

Es fällt auf, daß die experimentell bestimmten CCC-Bindungswinkel bei 2 und 3 größer sind (2: 111.4° , 3: 112.4°) als der Tetraederwinkel, daß die entsprechenden Interorbitalwinkel jedoch nur eine minimale Aufweitung zeigen. Bei 1 ist eine umgekehrte, dem Betrag nach etwas stärkere Abweichung festzustellen: Die gegenüber 109.45° erzwungene Verkleinerung des CCC-Bindungswinkels auf 60° bewirkte ein Nachgeben des CCC-Interorbitalwinkels auf nur 102.6° .

Unabhängig davon, ob der CCC-Bindungswinkel verkleinert oder gespreizt ist, haben die Hybridorbitale aller drei Kohlenwasserstoffe offensichtlich die starke Tendenz, den Idealwert des Tetraederwinkels soweit wie energetisch möglich beizubehalten und das *orbital following* auf ein Minimum zu beschränken. Dies Verhalten scheint, zumindest für gesättigte Kohlenwasserstoffe, allgemeingültig zu sein.

Wie wir fanden, lassen sich die CC-Kopplungskonstanten von Aliphaten gut durch die (mit den Daten von neun symmetrischen Verbindungen gewonnene) lineare Beziehung

$$^1J_{CC} = 658 \cdot s_1 \cdot s_2 - 7.9$$

darstellen. Setzt man in diese Gleichung die aus den $^1J_{CH}$ -Werten über den Summensatz^[2b] ermittelten s_{CC} -Werte der Tabelle 2 ein, so ergibt sich $^1J_{CC}$ für 1 zu 13.2, für 2 zu 33.5 und für 3 zu 33.2. Die (nur geringen) Abweichungen dieser Daten von den gemessenen (Tabelle 1) bilden ein Maß für die Nichtkontakt-Anteile an $^1J_{CC}$. Bei 1, 2 und 3 wird somit die ^{13}C - ^{13}C -Kopplung in der Tat weit überwiegend durch den Fermi-Kontakt-Mechanismus vermittelt.

Eingegangen am 15. Mai 1981,
in veränderter Fassung am 28. Juli 1982 [Z 195]

[1] I. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 11 (1977) 1.

[2] a) N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1471; b) Th. Förster, *Z. Phys. Chem.* B43 (1939) 58.

[3] W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 899.

[4] M. D. Newton: *Strained Organic Molecules* in H. F. Schaefer: *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York 1977, S. 242.

[5] P. Coppens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.

ab-initio-Berechnung der Elektronen-Deformationsdichten in Porphyrinen

Von Marc Bénard*

Zwar gibt es schon eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Studien zur Elektronen-Deformationsdichteverteilung^[1] in Organometallverbindungen, doch wurde über die erste experimentelle Untersuchung an Porphyrinen (*meso*-Tetraphenylporphinatocobalt(II), CoTPP) erst kürzlich von Stevens berichtet^[4]. Wir beschreiben nun erste Ergebnisse von ab-initio-SCF-Berechnungen der Deforma-

tionsdichteverteilung in „low spin“-Cobalt(II)-porphyrin (CoP) sowie in „intermediate spin“-Eisen(II)-porphyrin (FeP), die als Modellverbindungen für CoTPP bzw. FeTPP betrachtet werden.

Bei CoP wurden die Berechnungen für den Grundzustand 2A_1 vorgenommen. Bei FeP ist noch ungeklärt, welche Elektronenkonfiguration dem Grundzustand zuzuordnen ist; sich widersprechende experimentelle Untersuchungen ergaben, daß der Grundzustand entweder eine $^3A_{2g}$ -Konfiguration $(xy)^2(xz)^1(yz)^1(z^2)^{2[13]}$ oder eine 3E_g -Konfiguration $(xy)^2(xz)^{1.5}(yz)^{1.5}(z^2)^{1[14]}$ hat, oder daß eine Spin-Bahn-Kopplung dieser beiden Zustände^[15] auftritt. Wir berichten hier nur über die Deformationsdichteverteilung im $^3A_{2g}$ -Zustand. Ein Vergleich der berechneten Ergebnisse mit denen von Röntgenbeugungs-Studien, die sicherlich bald vorliegen werden, sollte Klarheit über die Art des Grundzustands bringen.

Die berechnete Deformationsdichteverteilung für diejenige Ebene von CoP, die das Metallatom und einen Pyrrolring enthält, ist in Figur 1 (rechts) gezeigt; die entsprechende Verteilung, die Stevens aus Röntgen-Daten durch eine Multipol-Deformationsdichte-Verfeinerung^[4] erhielt, gibt Figur 1 (links) wieder. Die Differenzen zwischen beiden sind nirgends größer als $0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ausgenommen in großer Nähe der Atomkerne. Eine solche Übereinstimmung der Deformationsdichten kann durch eine statische theoretische Untersuchung kaum verbessert werden.

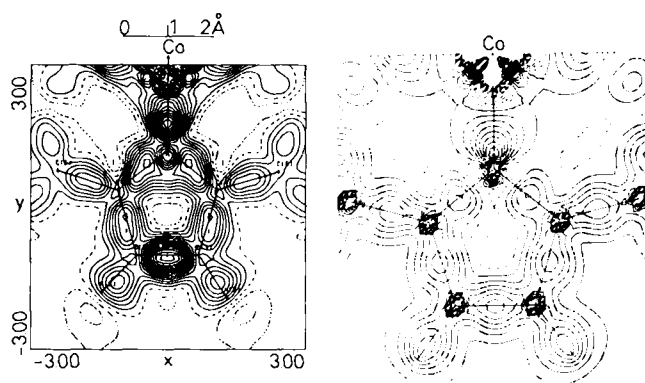


Fig. 1. Rechts: Berechnete Elektronen-Deformationsdichteverteilung für CoP in der Ebene eines Pyrrolrings; Konturintervalle $0.10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Negativ-Konturlinien sind gestrichelt. – Links: Beobachtete Elektronen-Deformationsdichteverteilung (modellhaft) für CoTPP; Konturintervalle $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Null- und Negativ-Konturlinien sind gestrichelt. Wiedergegeben nach Lit. [4] mit Erlaubnis des Autors.

Die Betrachtung dieser Ebene ist jedoch nicht von Bedeutung dafür, zu entscheiden, welcher Grundzustand beim FeP vorliegt, denn die Orbitalbesetzung in der xy-Ebene ist für die $^3A_{2g}$ - und die 3E_g -Konfiguration ähnlich. Vielmehr sollte die Besetzungszahl des d_{z^2} -Orbitals beim FeP herangezogen werden: Sie ist 2 für die $^3A_{2g}$ - und 1 für die 3E_g -Konfiguration. Die Deformationsdichte sollte deshalb entlang der z-Achse in den beiden Fällen unterschiedlich sein. Zwei Schnitte durch die berechnete Deformationsdichteverteilung, die jeweils die z-Achse und eine Winkelhalbierende von NFeN-(oder xOy-)Winkeln enthalten, ergaben folgendes:

Die berechnete Dichteverteilung für den $^3A_{2g}$ -Zustand von FeP zeigt vier Akkumulationsbereiche: zwei sind entlang der z-Achse lokalisiert und die beiden anderen entlang der Linie senkrecht zu Oz, die Winkel NFeN halbierend (in xy-Richtung). Diese vier Bereiche ähneln sich in Höhe und Ausdehnung und entsprechen den gefüllten d_{xy} - und d_{z^2} -Orbitalen in der Konfiguration

[*] Prof. Dr. M. Bénard
E.R. no 139 du C.N.R.S., Laboratoire de Chimie Quantique,
Université L. Pasteur, Institut Le Bel
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

$(xy)^2(xz)^{1.5}(yz)^{1.5}(z^2)^2$. Dieses Ergebnis ist wichtig bezüglich des SCF-Grundzustands von FeP. Es ist anzunehmen, daß jegliche Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem 3A_g -Zustand und dem 3E_g -Zustand die Peakhöhe entlang der z-Achse reduzieren wird, nicht jedoch in xy-Richtung. Jede signifikante Dissymmetrie bezüglich dieser beiden Richtungen – sollte sie im Experiment gefunden werden – spräche dann für eine Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem 3A_g - und dem 3E_g -Zustand.

Eingegangen am 22. März,
in veränderter Fassung am 6. September 1982 [Z 196]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1845–1852

[1] Die Elektronen-Deformationsdichteverteilung $\Delta\rho(r)$ ist definiert als die Differenz zwischen einer molekularen Elektronendichteverteilung und der Überlagerung sphärisch gemittelter Atomverteilungen.

[4] E. D. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5087.

[13] H. Goff, G. N. La Mar, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3641.

[14] T. Kitagawa, J. Teraoka, *Chem. Phys. Lett.* 63 (1979) 443.

[15] J. Mispelter, M. Momenteau, J. M. Lhoste, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2003.

Herstellung von Butatrienylaminen aus Buteninyllaminen

Von Lambert Brandsma*, Peter E. van Rijn,
Hermann D. Verkruijsse und Paul von R. Schleyer

Obwohl die Butatrienylamine (Cumulenamine) **3** als Zwischenstufe bei der basekatalysierten Umlagerung der 3-Buten-1-inyllamine (Eninamine) **1** in die Isomere **4** auftreten müssen, gelang es bisher nicht, **3** nachzuweisen^[1].

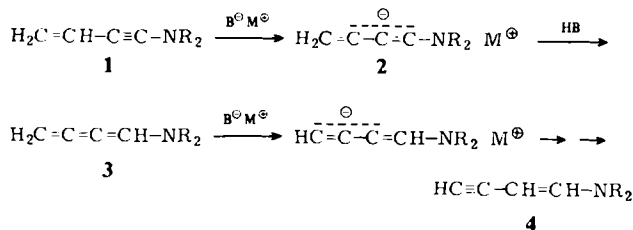


Tabelle 1. Herstellung von Butatrienylaminen **3** aus Buteninyllaminen **1**.

	2R	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}	Ausb. [%]	Verun- reinigung trans-4 [%]
3a [a]	2CH ₃	30/0.03 (70/10)	1.640	78	4
3b	2C ₂ H ₅	45/0.03	1.598	66	3
3c	2(CH ₃) ₂ CH	—	1.549	89	9
3d	—(CH ₂) ₃ —	—	1.609	86	9
3e	—(CH ₂) ₄ —	—	1.613	82	8

[a] Spektrale Daten von **3a** (repräsentativ für **3b–e**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄, 20proz. Lösung, TMS int.): δ = 2.73 (CH₃, s), 3.90 (CH₂, m), 6.18 (CH, t, 3J = 6.3 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆, TMS int.): δ = 122.8 (C1), 127.6 (C2), 162.2 (C3), 67.3 (C4), 40.0 (CH₃); IR (ohne Lösungsmittel): 2065 (s, C=C=C=C), 1635 cm⁻¹ (s, C=C).

Offenbar verläuft die Isomerisierung **3** → **4** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid oder mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erheblich schneller als die Bildung von **3**. Mit einer stärkeren Base sollte es aber

möglich sein, **1** zu **2** zu deprotonieren und **2** unter kinetisch kontrollierten Bedingungen zu **3** zu protonieren. Wir berichten nun über die Isolierung der ersten Butatrienylamine des Typs **3** (Tabelle 1).

Durch Deprotonierung der leicht zugänglichen 3-Buten-1-inyllamine **1**^[2,3] mit *n*BuLi/*t*BuOK (1:1)^[4] in Hexan/Tetrahydrofuran (THF) bei tiefen Temperaturen und Protonierung der dabei entstandenen Spezies **2** (M=K) mit *t*BuOH entstanden Butatrienylamine **3**. Bei Aufarbeitung in Abwesenheit von Wasser ließen sich **3a** und **3b** isolieren^[5]. Bei den höher siedenden Derivaten **3c–e** führte dieses Verfahren zu *cis*- und *trans*-**4** sowie zu Polymeren. Sehr rasche wäßrige Aufarbeitung (Wasser katalysiert die Umwandlung **3** → *trans*-**4**) ermöglichte jedoch die Isolierung von rohem **3c–e**^[5].

Die Butatrienylamine **3** sind gelbe Flüssigkeiten, die sich bei Raumtemperatur schnell braun färben und viskose Polymere bilden; die Polymerisation wird durch Sauerstoff katalysiert. Auffallend ist der hohe Brechungsindex: n_D^{20} beträgt für **3a** (96% rein) 1.640; zum Vergleich: **1a**: 1.493, **4a**: 1.523^[1].

Eingegangen am 28. Juni 1982 [Z 77]

[1] W. Verboom, R. H. Everhardus, J. W. Zwikker, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 325.

[2] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse: *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes, A Laboratory Manual*, Elsevier, Amsterdam 1981.

[3] W. Verboom, R. H. Everhardus, H. J. T. Bos, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 508.

[4] M. Schlosser: *Polare Organometalle*, Springer, Berlin 1971.

[5] **3a–e**: Zu einer auf –110 °C gekühlten Lösung von 0.05 mol **1** [**1**, **2**] in 30 mL THF fügte man innerhalb von 2–3 min 0.08 mol *n*BuLi in 56 mL Hexan und danach bei –100 bis –90 °C innerhalb von 1 min 0.08 mol *t*BuOK in 20 mL THF. Nach 5 min Rühren bei –90 °C wurden 0.18 mol *t*BuOH in 30 mL Diethylether unter kräftigem Rühren eingespritzt. Anschließend ließ man auf –25 °C aufwärmen. Im Fall von R=CH₃ gab man 50 mL Paraffinöl und einige Siedesteine hinzu. Nach Umkondensieren der Lösungsmittel bei ca. 10 Torr (Badtemperatur ca. 35 °C) in einen auf –70 °C gekühlten Kolben wurde **3a** zusammen mit wenig *t*BuOH bei 0.01–0.6 Torr in einen auf –60 °C gekühlten Kolben kondensiert. Erneute Umkondensation ergab zu 96% reines **3a**. – In den anderen Fällen wurden nach der Protonierung zuerst die Lösungsmittel bei ca. 10 Torr in einen auf –70 °C gekühlten Kolben kondensiert. Der Rückstand wurde mit 120 mL Pentan kräftig geschüttelt und die entstandene Suspension rasch durch eine G2-Glasfritte filtriert. – Bei **3b** wurden danach 40 mL Paraffinöl zum Filtrat gegeben, Pentan bei ca. 20 Torr entfernt und das Produkt wurde aus der verbleibenden Paraffinöl-Emulsion im Hochvakuum umkondensiert. **3b** (97% rein) wurde wie **3a** isoliert. **3c–e** wurden als Rohprodukte (Reinheit 90–92%) durch 30 s Schütteln der Pentanlösungen (–20 °C) mit 150 mL einer 0 °C kalten wäßrigen Lösung von 20 g K₂CO₃ und anschließendes Trocknen über K₂CO₃, Filtrieren und Einengen der Lösungen bei ca. 10 Torr erhalten. Die letzten Spuren Lösungsmittel und *t*BuOH wurden im Hochvakuum (Badtemperatur < 30 °C) entfernt. Beim Umkondensieren entstanden hauptsächlich Polymere.

Katalytische Hydrogenierung von 7-Methoxy-6-methyl-8-nitro-1-isochinolincarbonitril zu ungewöhnlichen Produkten

Von Akinori Kubo*, Naoki Saito, Shinsuke Nakahara
und Ryoichi Iwata

Aus den Kristallstrukturen von 1,8-disubstituierten Naphthalinen mit nucleophilen Gruppen (N(CH₃)₂, OH, OCH₃, NO₂) an der einen *peri*-Position und elektrophilen Gruppen (CO, CN) an der anderen läßt sich eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den nucleophilen und elektrophilen Zentren ableiten^[1]. Über die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse ist wenig bekannt.

[*] Prof. Dr. L. Brandsma, Drs. P. E. van Rijn, H. D. Verkruijsse
Organisch Chemisch Laboratorium, Rijksuniversiteit van Utrecht
Croesestraat 79, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Organisch-chemisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen (Gastdozent 1982 in Utrecht)

[*] Prof. Dr. A. Kubo, N. Saito, S. Nakahara, R. Iwata
Department of Organic Chemistry, Meiji College of Pharmacy
1-35-23 Nozawa, Setagaya-ku, Tokyo 154 (Japan)