

$(xy)^2(xz)^{1.5}(yz)^{1.5}(z^2)^2$ . Dieses Ergebnis ist wichtig bezüglich des SCF-Grundzustands von FeP. Es ist anzunehmen, daß jegliche Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem  $^3A_{2g}$ -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  $^3A_{2g}$ - 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-Deformationsdichtevertteilung  $\Delta\rho(r)$  ist definiert als die Differenz zwischen einer molekularen Elektronendichtevertteilung 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 Buteninylaminen

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

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

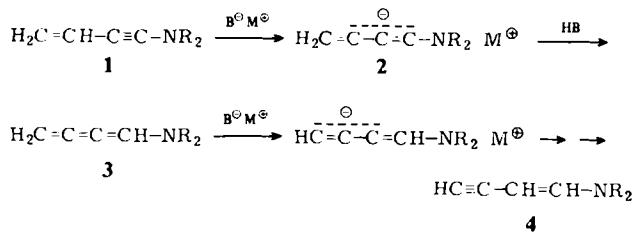


Tabelle 1. Herstellung von Butatrienylaminen **3** aus Butenylaminen **1**.

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

[a] Spektrale Daten von **3a** (repräsentativ für **3b–e**): <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 20proz. Lösung, TMS int.):  $\delta$  = 2.73 (CH<sub>3</sub>, s), 3.90 (CH<sub>2</sub>, m), 6.18 (CH, t,  $J$  = 6.3 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 122.8 (C1), 127.6 (C2), 162.2 (C3), 67.3 (C4), 40.0 (CH<sub>3</sub>); IR (ohne Lösungsmittel): 2065 (s, C=C=C), 1635 cm<sup>-1</sup> (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

[\*] Prof. Dr. L. Brandsma, Drs. P. E. van Rijn, H. D. Verkrijssse  
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)

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-inylamine **1**<sup>[2,3]</sup> mit *n*BuLi/*t*BuOK (1:1)<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>. 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**<sup>[5]</sup>.

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<sup>[1]</sup>.

Eingegangen am 28. Juni 1982 [Z 77]

- [1] W. Verboom, R. H. Everhardus, J. W. Zwicker, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 325.  
 [2] L. Brandsma, H. D. Verkrijssse: *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 Röhren bei –90 °C wurden 0.18 mol *t*BuOH in 30 mL Diethylether unter kräftigem Röhren eingespritzt. Anschließend ließ man auf –25 °C aufwärmen. Im Fall von R = CH<sub>3</sub> 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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und anschließendes Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Filtrieren und Einen 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.

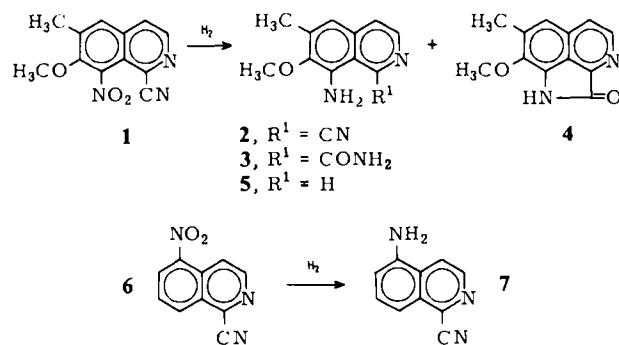
## Katalytische Hydrogenierung von 7-Methoxy-6-methyl-8-nitro-1-isochinolincarbonitril zu ungewöhnlichen Produkten

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

Aus den Kristallstrukturen von 1,8-disubstituierten Naphthalinen mit nucleophilen Gruppen (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) 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<sup>[1]</sup>. Über die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse ist wenig bekannt.

[\*] 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)

Wir berichten nun über die katalytische Hydrogenierung<sup>[2]</sup> der Titelverbindung **1** in Gegenwart von 10% Pd/C (in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF), 3 h), bei der neben den Aminen **2** (43%), **3** (13%)<sup>[3]</sup> und **5** (17%) das neuartige tricyclische Lactam 8-Methoxy-7-methylpyrrolo[2,3,4-ij]isoquinolin-2(1H)-on **4** (5.7%)<sup>[3]</sup> entsteht. Reduktion von **1** in Gegenwart von PtO<sub>2</sub> (wasserfreies DMF, 4 h) ergab 8.0% **2**, 22% **3** sowie Spuren **4** und **5**. – **3** ließ sich mit conc. HCl (Rückfluß, 30 min in Ethanol) quantitativ in **4** umwandeln.



Die unerwartete Bildung des Lactams **4** kann man durch die Annahme erklären, daß das Sauerstoffatom der Nitrogruppe von **1** auf das Kohlenstoffatom der Cyanogruppe übertragen wird<sup>[4]</sup>. Um diese Annahme zu prüfen, untersuchten wir die katalytische Hydrogenierung von **2** und von 5-Nitro-1-isoquinoliniccarbonitril **6**. Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung von **1**<sup>[2]</sup> ließ sich **2** nicht weiter hydrieren und konnte sogar in 81% Ausbeute zurückgewonnen werden. Aus **6** entstand 5-Amino-1-isoquinoliniccarbonitril **7** in 72% Ausbeute, aber kein Amid.

Diese Befunde stützen den vorgeschlagenen Mechanismus. – Schließlich weisen wir noch darauf hin, daß sich durch diese Reaktion die Orientierung bei der Nitrierung von 7-Methoxy-6-methylisoquinolin-Derivaten ohne Korrelationsmethoden oder spektroskopische Analysen eindeutig festlegen läßt<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 20. Juli 1981,  
in veränderter Fassung am 23. September 1982 [Z 197]

[1] G. Procter, D. Britton, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 471, zit. Lit.

[2] 259 mg (1.06 mmol) **1** wurden in 10 mL wasserfreiem DMF mit 201 mg 10 proz. Pd/C hydriert (3 h). Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Solvens verblieben 225 mg Rohprodukt, das bei der Chromatographie an 7 g Silicagel (Kieselgel 60) 97 mg (43%) **2** ergab, *Fp* = 137.5–138.5 °C (*n*-Hexan). Durch Elution mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1) und *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1:1:2) wurden 84 mg Eluat erhalten, die sich durch präparative Dünnschichtchromatographie an Silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 1:1) in 31 mg (13%) **3**, *Fp* = 104.5–106.0 °C (Benzol) [3], 13 mg (5.7%) **4**, *Fp* = 262.5–264.0 °C (Aceton) [3] und 34 mg (17%) **5**, *Fp* = 78.0–79.0 °C (*n*-Hexan), zerlegen ließen.

[3] **3**: IR (KBr): 1560, 1630, 1658, 3340 cm<sup>-1</sup>; UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.59$ ), 252 (4.42), 323 (sh, 3.50), 365 (3.58); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.37$  (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 5.60 (br. s, 2 H, D<sub>2</sub>O-austauschbar), 6.56 (br. s, 1 H, D<sub>2</sub>O-austauschbar), 6.95 (s, 1 H), 7.43 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.52 (br. s, 1 H, D<sub>2</sub>O-austauschbar), 8.13 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1 H); MS: *m/z* 231 ( $M^+$ , 63%), 216 (54), 199 (100), 171 (57). – **4**: IR (KBr): 1490, 1590, 1635, 1690, 3190 cm<sup>-1</sup>; UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.39$ ), 259 (4.35), 345 (3.17), 392 (3.40); <sup>1</sup>H-NMR ( $D_3$ Pyridin):  $\delta = 2.37$  (s, 3 H), 4.27 (s, 3 H), 7.25 (s, 1 H), 7.64 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1 H), 8.92 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1 H), 11.84 (s, 1 H, D<sub>2</sub>O-austauschbar); MS: *m/z* 214 ( $M^+$ , 100%), 199 (63), 171 (56), 116 (15).

[4] H. Moll, H. Musso, H. Schröder, *Angew. Chem.* 75 (1963) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 212; H. Musso, H. Schröder, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1526.

[5] S. F. Dyke in S. Coffey: *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1976, Vol. IV, Part F, Kap. 27.

## [Ta<sub>4</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>: Ein vierkerniges Fluorooxotantalat(v) mit Adamantan-Skelett

Von Jean Sala-Pala, Jacques-E. Guerchais\* und Anthony J. Edwards

Van Wazer et al.<sup>[1]</sup> regten vor beinahe 20 Jahren zur Untersuchung von Verbindungsreihen an, die sich vom kleinsten Molekül – dem *neso*-Molekül – bis zu unendlichen *makro*-Molekülen erstrecken und deren Gerüst nicht aus Kohlenstoffatomen besteht. In der 5. Gruppe sind unter diesem Aspekt vor allem Verbindungen der Hauptgruppenelemente, speziell Phosphor, bearbeitet worden<sup>[2]</sup>. Über Tantalverbindungen, speziell Fluorotantalate, ist nur wenig bekannt<sup>[3]</sup>. Wir haben bei der Hydrolyse von Et<sub>4</sub>N[TaF<sub>6</sub>] Produktgemische mit recht komplizierten <sup>19</sup>F-NMR-Spektren<sup>[4]</sup> erhalten, welche die Bildung von Anionen nahelegen, die aus den folgenden Einheiten aufgebaut sind: [TaF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> („*neso*-Molekül“), [TaF<sub>5</sub>O<sub>1/2</sub>]<sup>-</sup> (Endgruppe), [TaF<sub>4</sub>(O<sub>1/2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (Mittelgruppe) und [TaF<sub>3-x</sub>(O<sub>1/2</sub>)<sub>3+x</sub>]<sup>-</sup> ( $x = 0 \dots 3$ ; Verzweigungsgruppen).

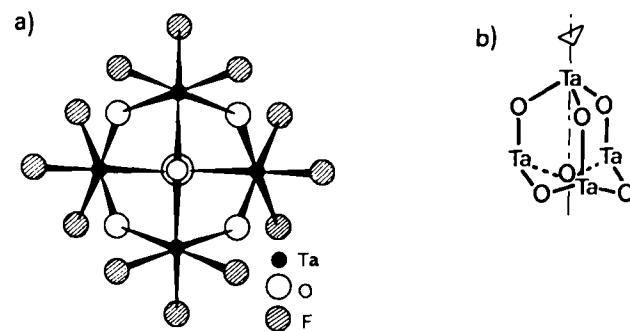


Fig. 1. a) Struktur des Anions von (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Ta<sub>4</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>] **1** im Kristall (Projektion entlang [001]). Abstände und Winkel (Durchschnittswerte): Ta—O 1.93, Ta—F 1.97, Ta...Ta 3.61 Å; TaOTa 139, OTaO 91, FTaF 87°; b) Adamantan-Skelett von Ta<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.

Wir berichten nun über den Komplex (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Ta<sub>4</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>] **1**, dessen Anion aus vier *fac*-[TaF<sub>3</sub>(O<sub>1/2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Verzweigungsgruppen besteht; der Komplex (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ta<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O]**2** mit einem Anion aus zwei Endgruppen ist bekannt<sup>[4]</sup>.

**1**, durch Hydrolyse von **2** hergestellt, ist hygroskopisch; sein IR-Spektrum stimmt praktisch mit dem von **2** überein [880 cm<sup>-1</sup>, vs,  $\nu$ (TaOTa); 500 cm<sup>-1</sup>, s,  $\nu$ (TaF)]. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum wird auch bei tiefer Temperatur nur ein scharfes Signal beobachtet [(CDCl<sub>3</sub>, Standard: CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\delta = 50.0 \pm 0.5$ ], was die Äquivalenz aller F-Atome nahelegt. Figur 1a zeigt das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup>. [Ta<sub>4</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> hat ein Adamantan-Skelett aus vier Ta- und sechs O-Atomen (Fig. 1b), so daß die Struktur mit der von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (H-Form) verglichen werden kann<sup>[2]</sup>. Jedes Ta-Atom ist jedoch von drei *facial* angeordneten Brücken-O-Atomen umgeben; das Oktaeder wird von drei jeweils terminalen Fluoratomen vervollständigt. Die P-Atome in P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> sind dagegen pseudotetraedrisch koordiniert.

## Experimentelles

Eine Lösung von **2**<sup>[4]</sup> in Acetonitril, das weniger als 1% Wasser enthält, wird 24 h unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>-

[\*] Prof. Dr. J. E. Guerchais, Dr. J. Sala-Pala

Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire  
associé au C.N.R.S. N° 322, Faculté des Sciences et Techniques  
F-29283 Brest-Cedex (Frankreich)

Dr. A. J. Edwards

Department of Chemistry, The University of Birmingham  
P.O. Box 363, Birmingham B15 2TT (England)