

$(xy)^2(xz)^{1.5}(yz)^{1.5}(z^2)^2$. 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].

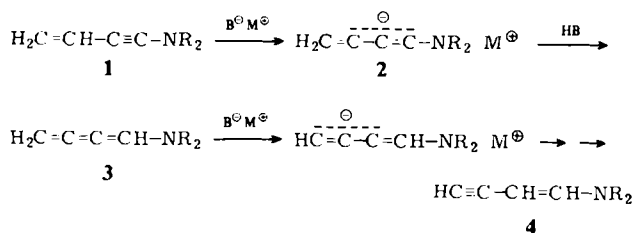


Tabelle 1. Herstellung von Butatrienylaminen **3** aus Buteninyllaminen **1**.

	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) ₅ —	—	1.609	86	9
3e	—(CH ₂) ₆ —	—	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, 5J = 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 Umlagerung **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

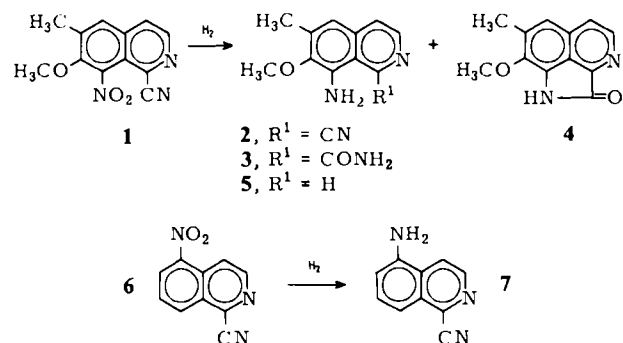
Aus den Kristallstrukturen von 1,8-disubstituierten Naphthalinen mit nucleophilen Gruppen (N(CH₃)₂, OH, OCH₃, NO₂) an der einen *peri*-Position und elektrophilen Gruppen (CO, CN) an der anderen läßt sich eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den nucleophilen und elektrophilen Zentren ableiten^[1].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

Wir berichten nun über die katalytische Hydrogenierung^[2] der Titelverbindung **1** in Gegenwart von 10% Pd/C (in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF), 3 h), bei der neben den Aminen **2** (43%), **3** (13%)^[3] und **5** (17%) das neuartige tricyclische Lactam 8-Methoxy-7-methylpyrrolo[2,3,4-*ij*]isochinolin-2(1*H*)-on **4** (5.7%)^[3] entsteht. Reduktion von **1** in Gegenwart von PtO₂ (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 Cyangruppe übertragen wird^[4]. Um diese Annahme zu prüfen, untersuchten wir die katalytische Hydrogenierung von **2** und von 5-Nitro-1-isochinolin-3-carbonitril **6**. Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung von **1**^[2] ließ sich **2** nicht weiter hydrieren und konnte sogar in 81% Ausbeute zurückgewonnen werden. Aus **6** entstand 5-Amino-1-isochinolin-3-carbonitril **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-methylisochinolin-Derivaten ohne Korrelationsmethoden oder spektroskopische Analysen eindeutig festlegen läßt^[5].

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% 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, *F_p* = 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 (CH₂Cl₂/Aceton, 1:1) in 31 mg (13%) **3**, *F_p* = 104.5–106.0 °C (Benzol) [3], 13 mg (5.7%) **4**, *F_p* = 262.5–264.0 °C (Aceton) [3] und 34 mg (17%) **5**, *F_p* = 78.0–79.0 °C (*n*-Hexan), zerlegen ließen.
 [3] **3**: IR (KBr): 1560, 1630, 3340 cm⁻¹; UV (EtOH): λ_{max} = 212 nm (lgε = 4.59), 252 (4.42), 323 (sh, 3.50), 365 (3.58); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 5.60 (br. s, 2 H, D₂O-austauschbar), 6.56 (br. s, 1 H, D₂O-austauschbar), 6.95 (s, 1 H), 7.43 (d, *J* = 8 Hz, 1 H), 7.52 (br. s, 1 H, D₂O-austauschbar), 8.13 (d, *J* = 8 Hz, 1 H); MS: *m/z* 231 (*M*⁺, 63%), 216 (54), 199 (100), 171 (57). – **4**: IR (KBr): 1490, 1590, 1635, 1690, 3190 cm⁻¹; UV (EtOH): λ_{max} = 217 nm (lgε = 4.39), 259 (4.35), 345 (3.17), 392 (3.40); ¹H-NMR ([D₄]Pyridin): δ = 2.37 (s, 3 H), 4.27 (s, 3 H), 7.25 (s, 1 H), 7.64 (d, *J* = 8 Hz, 1 H), 8.92 (d, *J* = 8 Hz, 1 H), 11.84 (s, 1 H, D₂O-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. 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.

[Ta₄F₁₂O₆]⁴⁻: Ein vierkerniges Fluorooxotantalat(v) mit Adamantan-Skelett

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

Van Wazer et al.^[1] 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^[2]. Über Tantalverbindungen, speziell Fluorotantalate, ist nur wenig bekannt^[3]. Wir haben bei der Hydrolyse von Et₄N[TaF₆] Produktgemische mit recht komplizierten ¹⁹F-NMR-Spektren^[4] erhalten, welche die Bildung von Anionen nahelegen, die aus den folgenden Einheiten aufgebaut sind: [TaF₆]⁻ („*neso*-Molekül“), [TaF₅O_{1/2}]⁻ (Endgruppe), [TaF₄(O_{1/2})₂]⁻ (Mittelgruppe) und [TaF_{3-x}(O_{1/2})_{3+x}]⁻ (*x* = 0...3; Verzweigungsgruppen).

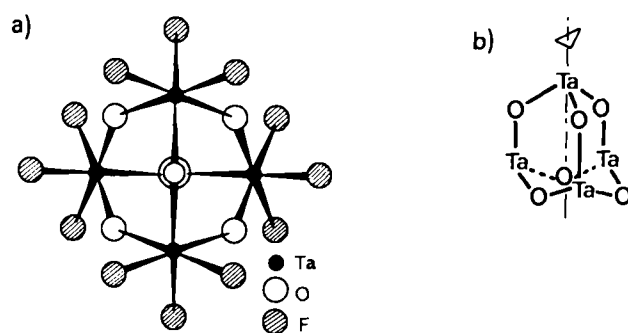


Fig. 1. a) Struktur des Anions von (Et₄N)₄[Ta₄F₁₂O₆] **1** im Kristall (Projektion entlang [001]). Abstände und Winkel (Durchschnittswerte): Ta—O 1.93, Ta—F 1.97, Ta...Ta 3.61 Å; TaOTa 139, OTaO 91, FTaF 87°; b) Adamantan-Skelett von Ta₄O₆.

Wir berichten nun über den Komplex (Et₄N)₄[Ta₄F₁₂O₆] **1**, dessen Anion aus vier *fac*-[TaF₃(O_{1/2})₃]⁻-Verzweigungsgruppen besteht; der Komplex (Et₄N)₂[Ta₂F₁₀O] **2** mit einem Anion aus zwei Endgruppen ist bekannt^[4].

1, durch Hydrolyse von **2** hergestellt, ist hygroskopisch; sein IR-Spektrum stimmt praktisch mit dem von **2** überein [880 cm⁻¹, vs, ν(TaOTa); 500 cm⁻¹, s, ν(TaF)]. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird auch bei tiefer Temperatur nur ein scharfes Signal beobachtet [(CDCl₃, Standard: CF₃CO₂H): δ = 50.0 ± 0.5], was die Äquivalenz aller F-Atome nahelegt. Figur 1a zeigt das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[5]. [Ta₄F₁₂O₆]⁴⁻ hat ein Adamantan-Skelett aus vier Ta- und sechs O-Atomen (Fig. 1b), so daß die Struktur mit der von P₄O₁₀ (H-Form) verglichen werden kann^[2]. Jedes Ta-Atom ist jedoch von drei facial angeordneten Brücken-O-Atomen umgeben; das Oktaeder wird von drei jeweils terminalen Fluoratomten vervollständigt. Die P-Atome in P₄O₁₀ sind dagegen pseudotetraedrisch koordiniert.

Experimentelles

Eine Lösung von **2**^[4] in Acetonitril, das weniger als 1% Wasser enthält, wird 24 h unter Rückfluß erhitzt (N₂-

[*] 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)