

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

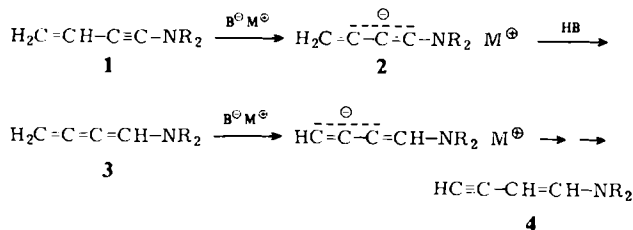


Tabelle 1. Herstellung von Butatrienylaminen **3** aus Buteninyllaminen **1**.

	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 (CH₃, 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 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)