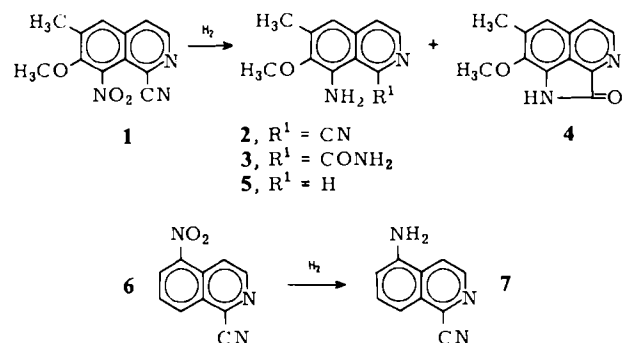


Wir berichten nun über die katalytische Hydrogenierung^[2] der Titelverbindung **1** in Gegenwart von 10% Pd/C (in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF), 3 h), bei der neben den Aminen **2** (43%), **3** (13%)^[3] und **5** (17%) das neuartige tricyclische Lactam 8-Methoxy-7-methylpyrrolo[2,3,4-*ij*]isochinolin-2(1*H*)-on **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, *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 (CH₂Cl₂/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, 3340 cm⁻¹; UV (EtOH): λ_{max} = 212 nm ($\lg \epsilon$ = 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 ($\lg \epsilon$ = 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. Guerschais* 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).

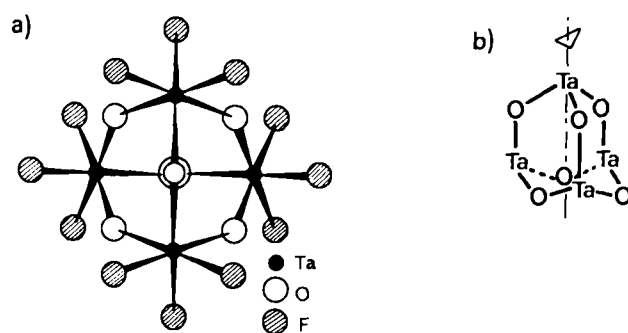


Fig. 1. a) Struktur des Anions von (Et₄N)₄[Ta₄F₁₂O₆] **1** im Kristall (Projektion entlang [001]). Abstände und Winkel (Durchschnittswerte): Ta—O 1.93, Ta—F 1.97, Ta...Ta 3.61 Å; TaOTa 139, OTaO 91, FTaF 87°; b) Adamantan-Skelett von Ta₄O₆.

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. Guerschais, 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)

Schutz). Nach dem Abkühlen bildeten sich langsam schwarze, analysenreine Kristalle von **1**, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 20%.

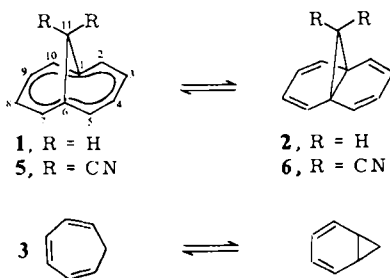
Eingegangen am 24. Februar 1982 [Z 198]

- [1] K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 802.
 [2] Siehe z. B. F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980; A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975.
 [3] R. Ritchie, G. Mitra, *J. Fluorine Chem.* **6** (1975) 291; A. I. Nikolaev, V. Ya. Kuznetsov, A. G. Babkin, *Zh. Neorg. Khim.* **22** (1977) 2380; E. G. Il'in, M. E. Ignatov, Yu. A. Buslaev, *Koord. Khim.* **4** (1978) 571; S. G. Sakharov, Yu. V. Kokunov, M. P. Gustyakova, I. I. Moiseev, Yu. A. Buslaev, *ibid.* **5** (1979) 1811.
 [4] J. C. Dewan, A. J. Edwards, J. Y. Calves, J. E. Guerchais, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 978; J. Sala-Pala, J. Y. Calves, J. E. Guerchais, S. Brownstein, J. C. Dewan, A. J. Edwards, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1545; J. Sala-Pala, J. E. Guerchais, A. J. Edwards, unveröffentlicht.
 [5] Orthorhombische Kristalle, Raumgruppe Fmm2; $a = 16.56(1)$, $b = 17.95(1)$, $c = 22.43(2)$ Å. Patterson-Fourier-Technik; 1599 unabhängige Reflexe, $R = 0.055$. Die Moleküldaten werden durch weitgehende Fehlordnung der C-Atome im Kation beeinflusst.

Theoretische Untersuchungen zur Valenztautomerie zwischen 1,6-Methano[10]annulen und Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen

Von Dieter Cremer* und Bernhard Dick

1,6-Methano[10]annulen **1** muß aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften als Hückel-Aren mit delokalisiertem π -Elektronenzustand beschrieben werden^[1a-d]. Untersuchungen von C-11-substituierten 1,6-Methano[10]annulen legen jedoch nahe, daß **1** sich in Lösung zum valenztautomeren Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen **2** umwandeln kann^[1c,d]. Es besteht die Möglichkeit einer schnellen, reversiblen Valenztautomerie vom Typ $1 \rightleftharpoons 2$, ähnlich wie sie für das System Cycloheptatrien **3** – Norcaradien **4** angenommen wird^[1e-g].



Nach experimentellen sowie theoretischen Schätzungen^[2] ist **4** um 4–12 kcal/mol gegenüber **3** destabilisiert. Das Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ ist demnach weit zur Seite des Cycloheptatriens verschoben. Ein Nachweis der Norcaradienkomponente gelang bisher nur indirekt. So reagiert **3** ebenso wie **1** mit Dienophilen zu Diels-Alder-Produkten, was auf eine vorgeschaltete Umlagerung $3 \rightarrow 4$ bzw. $1 \rightarrow 2$ hindeutet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich die Norcaradienkomponente erst im Moment des reaktiven Stoßes mit dem Dienophil bildet^[2a].

Um diese Fragen zu klären, haben wir das Energieprofil des Valenztautomerie-Prozesses $1 \rightleftharpoons 2$ bzw. $3 \rightleftharpoons 4$ durch ab-initio-Rechnungen bestimmt und daraus die Energiedifferenz $\Delta E = E(2) - E(1)$ bzw. $\Delta E = E(4) - E(3)$ abgelei-

tet^[3]. Nach Berücksichtigung von Schwingungs- und Entropieeffekten ergeben sich für die Unterschiede in den freien Enthalpien ΔG^0 Werte von 4.5 bzw. 5.6 kcal/mol, was Konzentrationen von etwa 0.05% **2** bzw. 0.01% **4** bei Raumtemperatur entspricht.

Die Valenztautomerisierung von **1** ist ebenso wie die von **3** durch ein asymmetrisches Zweimuldenpotential (Fig. 1) charakterisiert. Ein asymmetrisches Einmuldenpotential, wie es für das 11-Cyan-11-methyl-Derivat von **1** diskutiert worden ist^[4a], kann nach unseren Rechnungen für die Umlagerung $1 \rightarrow 2$ ausgeschlossen werden. Wir finden für die Energiebarrieren ΔE^+ der Hin- und Rückreaktion 7.3 bzw. 2.3 kcal/mol; diese Werte sind um 3 kcal/mol kleiner als die für das Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ berechneten Barrieren. Offensichtlich ist infolge des geringen Abstandes von C-1 und C-6 in **1** (2.26 Å gegenüber 2.50 Å in **3**)^[3] die Bildung der Cyclopropanbindung begünstigt, während in **2** die Wechselwirkung der Walsh-Orbitale des Dreirings mit den π -Orbitalen der Butadieneinheiten bereits die weitaus günstigere π -Konjugation in **1** ahnen läßt.

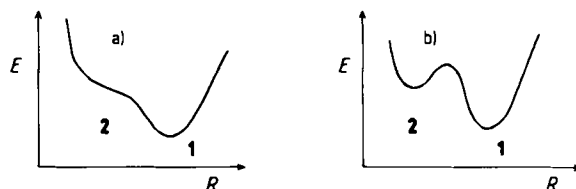


Fig. 1. Schematische Darstellung a) eines asymmetrischen Einmuldenpotentials und b) eines asymmetrischen Zweimuldenpotentials für das Valenztautomerengleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$. R ist der Abstand zwischen C-1 und C-6.

Nach experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Cycloheptatrienen können Substituenten die Lage des Valenztautomerengleichgewichts zur Seite des Norcaradiens verschieben^[4b-e]. So synthetisierte Ciganek 7,7-Norcaradiendicarbonitril als erstes stabiles Norcaradien-Derivat^[4b].

Der elektronische Einfluß der beiden CN-Gruppen berechnet sich im Falle des Cycloheptatriens zu etwa 10 kcal/mol^[3]. Überträgt man diesen Wert auf das System $1 \rightleftharpoons 2$, so läßt sich voraussagen, daß Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen-11,11-dicarbonitril **6** mehr als 5 kcal/mol stabiler als das valenztautomere 1,6-Methano[10]annulen-11,11-dicarbonitril **5** ist. Diese Voraussage wird durch die von Vogel et al.^[5] durchgeführte Synthese von **6** sowie dessen spektroskopische und strukturchemische Eigenschaften bestätigt.

Eingegangen am 13. Juli,
 in veränderter Fassung am 20. September 1982 [Z 92]

- [1] a) E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 228; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **20** (1969) 237; c) H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube, E. Vogel, *Angew. Chem.* **85** (1973) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 570; d) H. Günther, H. Schmickler, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 807; e) G. Maier, *Angew. Chem.* **79** (1967) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 402; f) E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **759** (1972) 1; g) M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7791.
 [2] a) T. Tsuji, S. Teratake, H. Tanida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 2033; b) P. M. Warner, S. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 331; c) M. J. S. Dewar, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 767; d) D. M. Hayes, S. D. Nelson, W. A. Garland, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1255.
 [3] Die Gleichgewichtsgeometrien von **1** bis **4** wurden mit der MNDO-Methode und durch Hartree-Fock (HF)-Rechnungen mit minimaler Basis (STO-3G) bestimmt. Die Potentialkurve für die Umwandlung $1 \rightleftharpoons 2$ wurde durch HF/4-31G-Rechnungen ermittelt. Die absoluten Energien für **1** und **2** berechnen sich zu -421.67075 bzw. -421.66278 Hartree.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Cremer, Dr. B. Dick
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41