

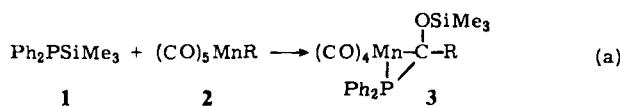
terlegungsnummer CSD 50641, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* **94** (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 384.
- [7] H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **101** (1968) 272.
- [8] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Clegg, G. M. Sheldon, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1006.
- [9] M. Draganjac, E. Simhon, L. T. Chan, M. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucounanis, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3321.
- [10] M. Spangenberg, W. Bronger, *Z. Naturforsch. B* **33** (1978) 482.
- [11] A. Müller, J. Schimanski, U. Schimanski, *Angew. Chem.* **96** (1984) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 159.

Reaktionen von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan mit Alkyl(pentacarbonyl)mangan; Synthese der Ylidkomplexe $(CO)_4MnCR(OSiMe_3)PPh_2$ unter Beteiligung einer CO-Einschiebung**

Von *George D. Vaughn, K. Alex Krein* und
*John A. Gladysz**

Da die Insertion von CO in Alkyl-Metall-Bindungen ein Schlüsselschritt vieler katalytischer Prozesse ist^[1], besteht erhebliches Interesse daran, diese Reaktion kinetisch und/oder thermodynamisch zu begünstigen^[2,3]. Kürzlich wurde gezeigt, daß Lewis-Säuren^[2] und Liganden mit Lewis-sauren Zentren^[3] die schnelle Umwandlung von Alkyl(carbonyl)metall-Verbindungen in Acylmetall-Derivate bewirken. Wir fanden nun, daß der Ligand **1**^[4] mit den Alkyl(carbonyl)mangan-Verbindungen **2** zu neuartigen Ylidkomplexen **3** reagiert [Gl. (a)]^[5], wobei die Bildung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung die Reaktion begünstigt.

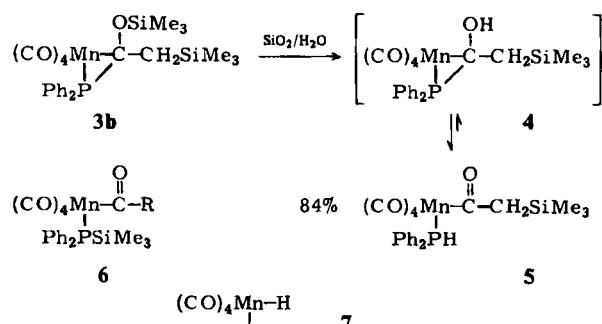


a, R = Me; **b**, R = CH_2SiMe_3 ; **c**, R = Ph; **d**, R = 2-Naphthyl

Die Reaktion von **1** mit **2a** (Molverhältnis 1:1.1) in CH_2Cl_2 ergab innerhalb von 12 h den Komplex **3a** in 75% Ausbeute (Tabelle 1)^[6]. Die Komplexe **3b-d** wurden in

Benzol hergestellt (**3b**: 25°C, 52% Ausbeute; **3c** und **3d**: Rückfluß, 67 bzw. 42% Ausbeute) (Tabelle 1)^[6].

Folgende Befunde geben Hinweise auf den Mechanismus der Komplexbildung: 1) Die Geschwindigkeit des Verbrauchs von **2a** änderte sich praktisch nicht, wenn **1** durch Triphenylphosphan ersetzt wurde. 2) Wenn man **1** und PPh_3 im Überschuß um **2a** konkurrieren ließ, wurde ca. sechsmal soviel **1** wie PPh_3 verbraucht. 3) **1** und der Benzoylkomplex $(\text{CO})_5\text{MnCOPh}$ reagierten glatt zu **3c** (63% isoliert); der Komplex bildete sich etwa viermal schneller als aus **1** und **2c**. 4) Bei der Passage von **3b** durch feuchtes Silicagel entstand der acyclische Acylkomplex **5^[6]** in 84% Ausbeute. Wir nehmen an, daß sich **5** über den Hydroxy-ylidkomplex **4** bildet, der gegenüber **5** thermodynamisch instabil ist, da die O—H-Bindung schwächer als die O—Si-Bindung ist (103 kcal/mol bzw. 106—127 kcal/mol^[7]). Aus diesen Befunden schließen wir, daß die Reaktion von **1** und **2** zu den Ylidkomplexen **3** über die Acylkomplexe **6** verläuft, die ihrerseits durch Angriff von **1** an den koordinativ ungesättigten Acylkomplexen $(\text{CO})_4\text{MnCOR}$ entstehen^[8].



Im Hinblick auf einen möglichen Ausbau der Reaktion nach Gl. (a) interessieren folgende Beobachtungen: 1) Der Komplex **3a** ist gegenüber CO (20–25 bar) in CD_3CN oder Benzol inert. 2) **1** reagiert mit dem Hydrid $(\text{CO})_5\text{MnH}$ in Hexan zum *cis*-Komplex **7** (76% Ausbeute)^[6]. **7** ist in He-

Tabelle 1. Spektroskopische Charakterisierung der Ylidkomplexe 3. Kopplungskonstanten J in Hz.

Verb.	IR [cm ⁻¹] (ν(C=O)) [a]	¹ H-NMR (δ-Werte) [b]	CO	¹³ C-NMR[c, d] andere C	³¹ P[¹ H]-NMR [e]
3a	2054 ms, 1980 s, 1962 vs, 1943 vs	2.14 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$, 3 H), 0.14 (s, 9 H) [f]	226.5 (s), 221.1 (d, $J = 12.6$) [d], 219.3 (d, $J = 20.5$), 216.9 (d, $J = 15.6$) [f]	68.7 (d, $J = 10.2$, MnC) [d], 32.2 (s, CCH ₃), 1.8 (s, SiC) [f]	7.91 [f]
3b	2053 m, 2048 ms, 1978 m, 1974 ms, 1962 s, 1956 s, 1941 vs	2.02 (dd, $J_{\text{HH}} = 15.2$, $J_{\text{HP}} = 16.5$, 1 H), 1.79 (dd, $J_{\text{HH}} = 15.2$, $J_{\text{HP}} = 1.1$, 1 H), 0.07 (s, 9 H), 0.03 (s, 9 H)	224.9 (s), 220.0 (br s), 218.9 (d, $J = 16.6$), 216.8 (d, $J = 16.6$)	73.6 (d, $J = 37.0$, MnC), 36.2 (s, CH ₂), 1.4 (s, SiC), 0.2 (s, SiC)	11.7
3c	2057 ms, 1983 s, 1966 vs, 1945 vs	-0.13 (s, 9 H)	225.0 (s), 219.5 (d, $J = 12.9$), 217.8 (d, $J = 18.0$), 214.8 (d, $J = 17.8$)	76.9 (d, $J = 25.4$, MnC), 0.5 (s, SiC)	5.93
3d	2057 ms, 1983 s, 1967 vs, 1945 vs	-0.15 (s, 9 H)	224.9 (s), 219.5 (d, $J = 10.3$), 217.7 (d, $J = 17.9$), 214.9 (d, $J = 15.5$)	76.4 (d, $J = 25.5$, MnC), 0.6 (s, SiC)	7.37

[a] In Hexan. [b] 300 MHz, in CD_2Cl_2 , RT, Standard CHDCl_2 (5.32). [c] 75 MHz, in CD_2Cl_2 , -20°C , Standard CD_2Cl_2 (53.8). [d] Alle Kopplungen mit Phosphor. [e] 121 MHz, in CD_2Cl_2 , RT, Standard H_3PO_4 (extern). [f] In CD_3CN , Standard Me_4Si .

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, G. D. Vaughn, K. A. Krein
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8205730) unterstützt. K. A. K. dankt dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund für ein Summer Research Fellowship.

xan gegenüber CO (ca. 23 bar) inert (25°C , 3 d), nicht jedoch in stärker polaren Lösungsmitteln. – Die Reaktion nach Gl. (a) bietet eine bequeme neue Methode^[5] für die Synthese einer Vielfalt potentiell nützlicher Ylidkomplexe, die sich auf andere Übergangsmetalle übertragen lassen sollte.

Eingegangen am 18. November 1983 [Z 625]

[1] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980, Kap. 5; b) C. Masters: *Homogeneous Transition-metal Catalysis—a Gentle Art*, Chapman and Hall, London 1981, S. 89–135.

[2] J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4766; S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock, D. F. Shriver, *ibid.* 102 (1980) 5093; T. G. Richmond, F. Basolo, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1272; *Organometallics* 1 (1982) 1624; S. J. LaCroce, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2312.

[3] J. A. Labinger, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6856; J. A. Labinger, J. N. Bonfiglio, D. L. Grimmett, S. T. Masuo, E. Shearin, J. S. Miller, *Organometallics* 2 (1983) 733.

[4] G. W. Luther III, G. Beyerle, *Inorg. Synth.* 17 (1977) 186.

[5] Siehe z. B.: N. Bresciani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5642; H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 637; S. Al-Jibori, C. Crocker, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1572; H. H. Karsch, *Angew. Chem.* 94 (1982) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 921; H. Werner, J. Gotzig, *Organometallics* 2 (1983) 547; E. Lindner, K. A. Starz, H. J. Eberle, W. Hiller, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1209; V. C. Gibson, P. D. Grebenik, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1101.

[6] In den 15 eV-Massenspektren von 3a–d traten M^+ und/oder $M^+ - CO$ auf. Die Elementaranalysen waren in Einklang mit den Zusammensetzungen. Geprüft wurden: 3a: C, H; 3c, 3d: C, H, Mn, P, Si. Die anderen neuen Verbindungen wurden ebenso charakterisiert.

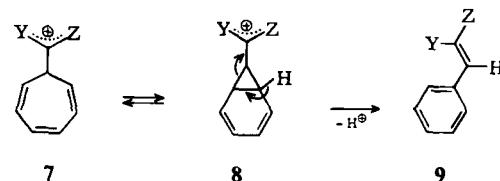
[7] E. A. V. Ebsworth in A. G. MacDiarmid: *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. I, Part 1. Marcel Dekker, New York 1968, S. 46–50; R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 246.

[8] F. Calderazzo, *Angew. Chem.* 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 299.

chromatographischer Reinigung 95% 6-[2,2-Bis(ethylthio)vinyl]-1H-inden 6 als farbloses, nicht destillierbares Öl^[5,7].

Selektive Entkopplungen und Kern-Overhauser-Experimente im 1H -NMR-Spektrum ermöglichen eine eindeutige Signalzuordnung für die Struktur 6^[8]. Die Signale von 1-H₂, 2-H und 3-H bilden ein A_2MX -System, das mit dem entsprechenden Teilspektrum von Inden^[9] nahezu identisch ist. Die Signale der S-Ethylgruppen sind einander sehr ähnlich, aber nicht gleich. Der die Umlagerung auslösende Schritt dürfte die Dissoziation von 3 unter Bildung des kationischen Cycloheptatrienderivates 4 sein, das mit dem Norcaradienderivat 5 im Gleichgewicht steht. Dieses aromatisiert schließlich zu 6. Nimmt man an, daß im Übergangszustand der Dreiringöffnung an C-5 oder C-7 δ^0 -Ladungen auftreten, so wird die regioselektive Öffnung zu 6 verständlich: Die Fünfringdoppelbindung kann sich an der Delokalisierung der Ladung stärker beteiligen, wenn C-5 (und damit C-10) δ^0 -Charakter annimmt.

Der Übergang 5 → 6 ist ein weiteres Beispiel der Cyclopropylmethylkation-Homoallylkation-Umlagerung^[10], die an mehreren Cycloheptatrienen durch die Reaktionsfolge 7 → 8 → 9 verwirklicht ist. Diese Umlagerung findet aller-



Eine neue Umlagerung des Azulengerüstes: Ringkontraktion eines Dihydroazulens zu einem Inden**

Von Siegfried Hünig* und Burkhard Ort

Umlagerungen des Azulengerüstes führen vorwiegend zu Naphthalinderivaten^[2]. Wir beschreiben die erste präparative^[3] Umlagerung, bei der unter Kontraktion des Siebenringes ein Indenderivat entsteht.

Azulen 1 reagiert schon bei $-70^\circ C$ in Tetrahydrofuran (THF) mit dem aus Trithio-orthoameisensäuretriethylester erzeugten Nucleophil 2^[4]. Hydrolyse ergibt ein 1H -NMRspektroskopisch und chromatographisch einheitliches, farbloses Öl, das 1,6-Dihydroazulenderivat 3^[5,6]. Tropft man zur Lösung von 3 in THF eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat in Acetonitril, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab. Aus der Lösung gewinnt man nach

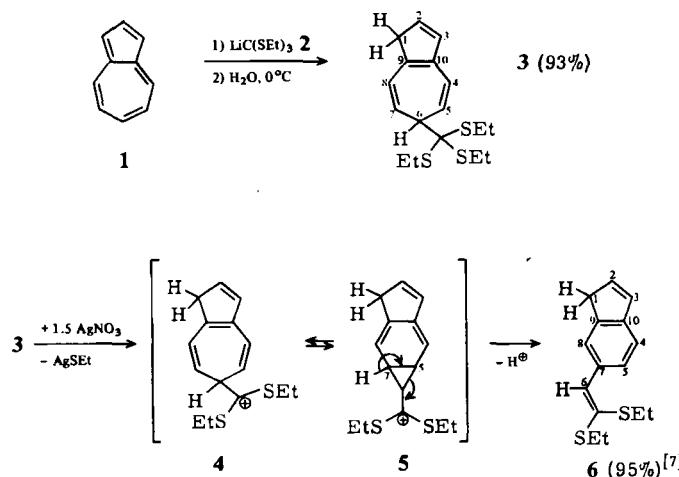
dings nur statt, wenn Y und Z das Carbeniumion nur schwach stabilisieren^[11]. Die hier beschriebene Ringverengung am Azulengerüst erscheint formal als Umkehrung der klassischen Plattnerschen Azulensynthese: Erweiterung des Benzolrings im Indan durch eine C₁-Einheit über eine Norcaradienzwischenstufe^[12].

Eingegangen am 15. November 1983 [Z 621]

CAS-Registry-Nummern:

1: 275-51-4 / 2: 88867-62-3 / 3: 88867-32-5 / 6: 88867-63-4.

[1] Aus der Dissertation von B. Ort, Universität Würzburg 1983.
[2] Übersicht: L. T. Scott, *Acc. Chem. Rev.* 15 (1982) 52.
[3] Soeben wurde die bakterielle Umwandlung eines Dihydroazulens in ein Inden beschrieben: R. Takeda, K. Katoh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4056.
[4] D. Seebach, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3285.
[5] Korrekte Elementaranalyse sowie passende UV-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren liegen vor.
[6] 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.22$ (t; CH_3), 2.08 (tt, $J = 5.6$ und 1.4 Hz; 6-H), 2.76 (q; CH_2), 3.28, 3.32 (AB-System, $J = 24$ Hz; 1-H₂), 5.57, 5.70 (2dd, $J = 9.6$ und 5.5 Hz; 5,7-H), 6.39 (td, $J = 5.5$ und 1.5 Hz; 2-H), 6.51, 6.54 (2d, $J = 9.6$ Hz; 4,8-H), 6.65 (td, $J = 5.5$ und 1.5 Hz; 3-H).
[7] Zur Verdeutlichung der Ringkontraktion wurde die Numerierung der C-Atome von 3 übernommen.
[8] 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.24$, 1.31, 2.83, 2.85 (2t, 2d, $J = 7.2$ Hz; CH_2CH_3), 3.40 (bs; 1-H₂), 6.56 (td, $J = 5.6$ und 2.0 Hz; 2-H), 6.86 (td, $J = 5.6$ und 2.0 Hz; 3-H), 7.10 (s; 6-H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz; 4-H), 7.53 (d, $J = 8.4$ Hz; 5-H), 7.81 (bs; 8-H).
[9] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer, Berlin 1976.
[10] Übersicht: H. G. Richey, Jr. in G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbenium Ions*, Bd. 3, Wiley-Interscience, New York 1972, S. 1201; K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., A. J. Ashe, *ibid.*, S. 1295.
[11] W. Betz, J. Daub, K. M. Rapp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 2089; S. Kohen, S. J. Weininger, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4403; W. A. Bonner, E. K. Raunio, D. M. Bowen, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 912; W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1154.
[12] Übersicht: W. Keller-Schierlein, E. Heilbronner in D. Ginsburg: *Non-benzoid Aromatic Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1959, S. 283.



[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. B. Ort [1]

Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.