

- [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. 1, 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.

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

Von Siegfried Hünig* und Burkhard Ort

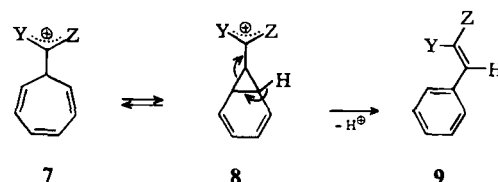
Umlagerungen des Azulengerüsts führen vorwiegend zu Naphthalinderivaten^[2]. Wir beschreiben die erste präparative^[3] Umlagerung, bei der unter Kontraktion des Siebenringes ein Indenderivat entsteht.

Azulen 1 reagiert schon bei -70°C in Tetrahydrofuran (THF) mit dem aus Trithio-orthoameisensäuretriethylester erzeugten Nucleophil 2^[4]. Hydrolyse ergibt ein ^1H -NMR-spektroskopisch 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

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 A₂MX-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^+ -Ladungen auftreten, so wird die regioselektive Öffnung zu 6 verständlich: Die Fünfringdoppelbindung kann sich an der Delokalisation der Ladung stärker beteiligen, wenn C-5 (und damit C-10) δ^+ -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-



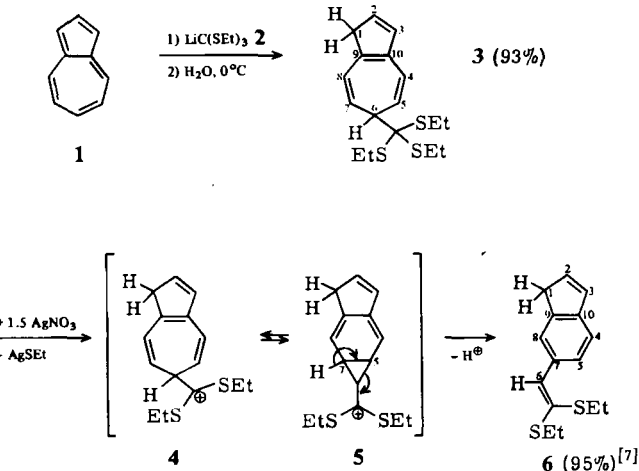
dings nur statt, wenn Y und Z das Carbeniumion nur schwach stabilisieren^[11]. Die hier beschriebene Ringverengung am Azulengerüst erscheint formal als Umkehrung der klassischen Plattnerschen Azulensynthese: Erweiterung des Benzolrings im Indan durch eine C₁-Einheit über eine Norcaradienzwischenstufe^[12].

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. Res.* 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): δ = 1.22 (t; CH_3), 2.08 (tt, J = 5.6 und 1.4 Hz; 6-H), 2.76 (q; SCH_2), 3.28, 3.32 (AB-System, J = 24 Hz; 1-H₂), 5.57, 5.70 (2 dd, 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 (2 d, 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): δ = 1.24, 1.31, 2.83, 2.85 (2 t, 2 d, 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: *Carbocation 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.