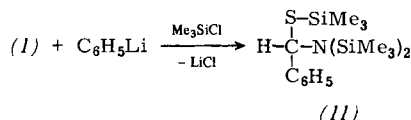


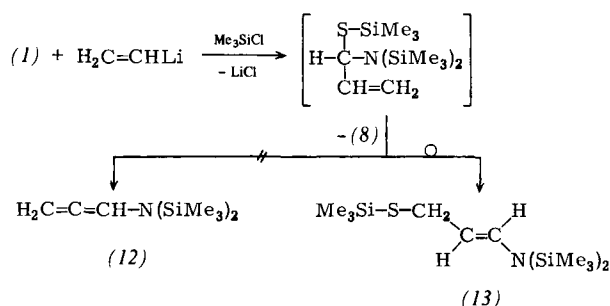
unter Eliminierung von Trimethylsilanthiol (8) in die *N,N*-Bis(trimethylsilyl)enamine (9) zerfallen. (8) kondensiert unter H₂S-Abspaltung sofort zu Hexamethyldisilathian (10)^[6].

(9) liegt ausschließlich in der *E*-Form vor. Eine Enamin-Imin-Tautomerie durch Metallotropie, wie sie bei stannylsubstituierten Enaminen gefunden wurde^[7], konnten wir nicht nachweisen.

Der vorgeschlagene Mechanismus der Bildung von (9) wird gestützt durch die Isolierung von (11) bei der Umsetzung von (1) mit Phenyllithium.



Bei der Umsetzung von (1) mit Vinylolithium entstand nicht das Propadienylamin (12), sondern durch Allylumlagerung das Enamin (13) (siehe Tabelle 1).



Arbeitsvorschrift^[8]

N,N-Bis(trimethylsilyl)thioformamid (1) nach Gl. (a): 50 mmol (2) werden in 50 ml Pentan suspendiert. Nach Zutropfen der

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63163-68-8 / (2): 58065-66-0 / (3): 29392-46-9 / (4): 4039-32-1 / (5a): 917-54-4 / (5b): 811-49-4 / (5c): 109-72-8 / (6a): 63163-69-9 / (6b): 63163-70-2 / (6c): 63163-71-3 / (7a): 63163-72-4 / (7b): 63163-73-5 / (7c): 63163-74-6 / (8): 18338-27-7 / (9a): 63163-75-7 / (9b): 63163-76-8 / (9c): 63163-77-9 / (10): 3385-94-2 / (11): 63163-78-0 / (13): 63163-79-1 / Me₃SiCl: 75-77-4 / C₆H₅Li: 591-51-5 / ¹³C: 14762-74-4 / CH₂=CHLi: 917-57-7.

- [1] H. Ahlbrecht, D. Liesching, *Synthesis* 1976, 746.
- [2] a) W. Walter, H.-W. Lüke, J. Voß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1808; b) W. Walter, H.-W. Lüke, *Angew. Chem.* 87, 420 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 427 (1975).
- [3] R. Mayer, J. Orgis, *Z. Chem.* 4, 457 (1964).
- [4] E. Schaumann, W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3562 (1974); zit. Lit.
- [5] P. Beak, J. Yamamoto, C. J. Upton, *J. Org. Chem.* 40, 3052 (1975); E. Schaumann, B. Kasper, unveröffentlicht.
- [6] ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 4.0.
- [7] B. de Jeso, J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* 122, C1 (1976).
- [8] Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet.
- [9] (9a) läßt sich durch Destillation nicht von (10) trennen.

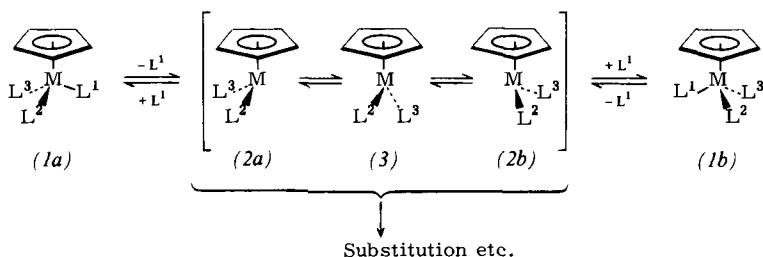
Ungesättigte Organometall-Zwischenstufen: Elektronenstruktur und Strukturodynamik von (η⁵-C₅H₅)₂Mn(CO)₂^[**]

Von Peter Hofmann^[*]

Organometallische „Halbsandwich“-Molekülfragmente vom Typ (C_nH_n)ML₂ (n = 4, 5, 6, 7) mit nur 16 Elektronen in der Valenzschale spielen eine wichtige Rolle als Zwischenstufen in der metallorganischen Chemie. Dies gilt im besonderen für die Chemie optisch aktiver CpML¹L²L³-Systeme^[1]. Beim Mechanismus (Schema 1) der in manchen Fällen unter Retention verlaufenden S_N1-Substitution solcher Moleküle (1a, b) über chirale Zwischenstufen (2a, b) kommt der Elektronenstruktur und dem dynamischen Verhalten (Inversion) dieser durch thermische oder photochemische Dissoziation erzeugten 16-Elektronen-Spezies entscheidende Bedeutung zu.

Anhand des Modellsystems CpMn(CO)₂, dessen Entstehung bei der Photolyse von Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)man-

Schema 1

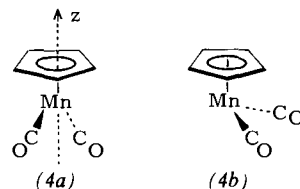


äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan wird 1 h gerührt, dann werden 50 mmol Trimethylchlorsilan zugegeben. Man rührt noch ca. 10 h, saugt vom Lithiumchlorid ab, engt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Pentan um. – Synthese von (1) nach Gl. (b): Zu 0.1 mol (3) wird eine Lösung von 0.1 mol (4) in Hexan getropft. Nach 3 h Rühren gibt man 0.1 mol Trimethylchlorsilan hinzu und arbeitet wie oben angegeben weiter.

Synthese der *N,N*-Bis(trimethylsilyl)enamine (9) und (13) und der Silylthioverbindung (11): Zu 25 mmol (1) in 20 ml Pentan werden bei –45°C 25 mmol Organolithiumverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel zugetropft. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur werden 25 mmol Trimethylchlorsilan zugesetzt. Man saugt vom Niederschlag ab und destilliert das Produktgemisch^[9].

Eingegangen am 21. April 1977 [Z 721]

gan („Cymantren“) nachgewiesen wurde^[2], lassen sich die Fragen nach „planarer“ (4a) oder „pyramidaler“ (4b) Grundzustandsgeometrie und nach eventuellen Energiebarrieren in



[*] Dr. P. Hofmann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Schema 1 ($L^2 = L^3 = \text{CO}$, $M = \text{Mn}$) mit Molekülorbital-Berechnungen^[3, 5] und störungstheoretischen Argumenten klären.

Zur Konstruktion der Valenz-MOs eines „planaren“ CpMn(CO)_2 ($4a$) als Ausgangspunkt eignet sich am besten die Analyse der Wechselwirkung zwischen den MOs von das Gesamtmolekül aufbauenden Fragmenten, z. B. zwischen den Orbitalen eines Mn(CO)_2^+ -Teilsystems und dem C_5H_5^- -Liganden^[6]. Ein entsprechendes Diagramm gibt das linke Drittel von Abbildung 1 wieder, wobei die MOs des Metallcarbonylfragments^[7] nur qualitativ in ihrem Beitrag am Metallzentrum dargestellt sind.

Auffallend und relevant ist der geringe Energieabstand zwischen HOMO und LUMO. Wie die berechneten Konturdiagramme

zum „pyramidalen“ Minimum. Für 18-Elektronensysteme wie CpCo(CO)_2 ergibt sich aus dem Walsh-Diagramm eine planare Struktur, wie dies experimentell bei allen derartigen Molekülen gefunden wird.

Die energetisch entscheidende Absenkung des HOMO beim Schritt ($4a$) \rightarrow ($4b$), d. h. die Inversionsbarriere und daher die konfigurative Stabilität eines 16-Elektronensystems (C_nH_n) ML_2 , hängt demnach empfindlich vom Abstand zum LUMO in der planaren Geometrie ab^[9]. Metall, Liganden L und C_nH_n -Ring zeigen deshalb ausgeprägten und voraussehbaren Einfluß auf Grundzustandsstruktur und Inversionsverhalten solcher Molekülbruchstücke.

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 741]

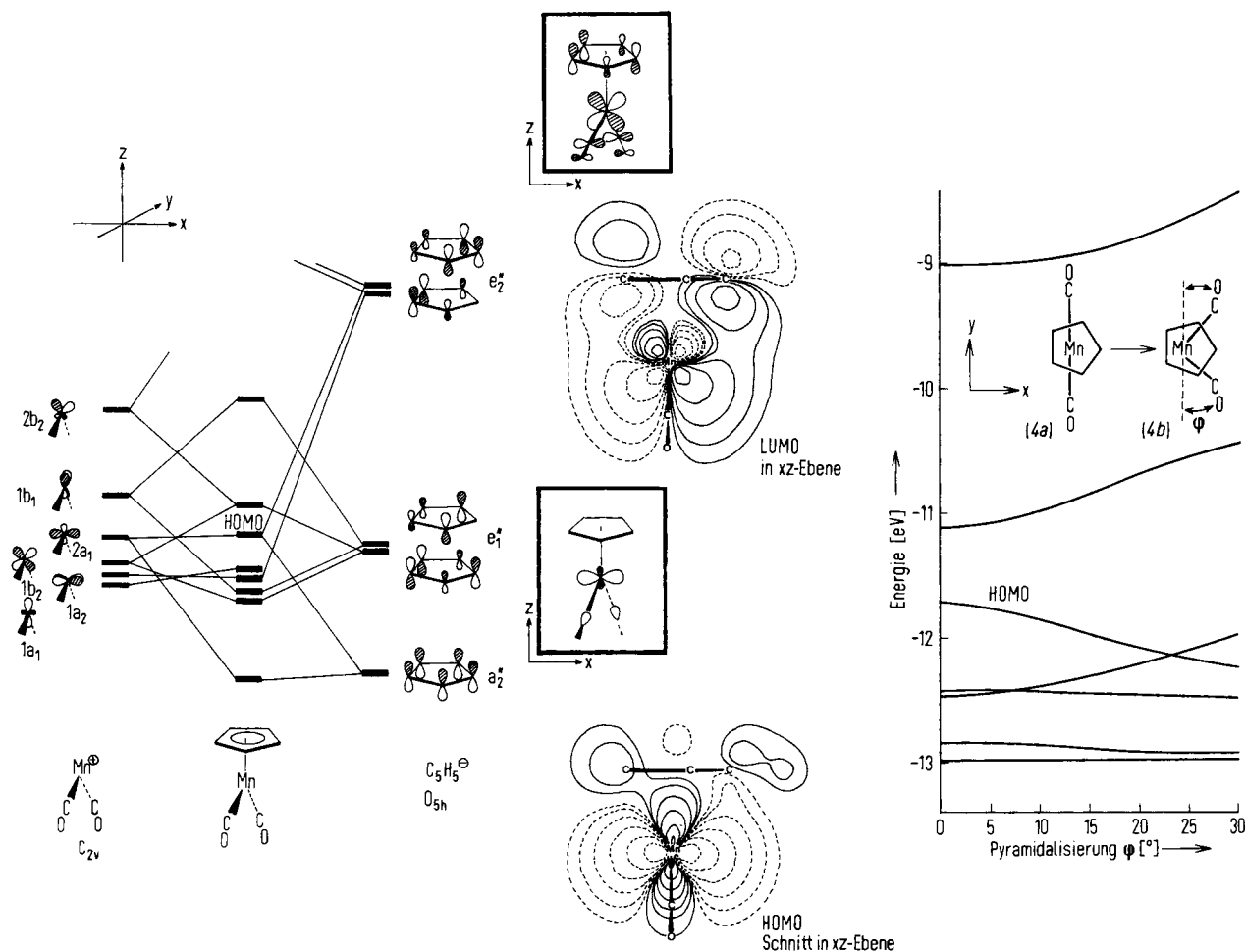


Abb. 1. Links: Wechselwirkungsdiagramm zur Konstruktion der MOs von „planarem“ CpMn(CO)_2 ($4a$). – Mitte: HOMO (unten) und LUMO (oben) für ($4a$); Konturlinien bei Werten von 0,4, 0,2, 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125 für die Wellenfunktion. – Rechts: Berechnetes Walsh-Diagramm für die Pyramidalisierung ($4a$) \rightarrow ($4b$).

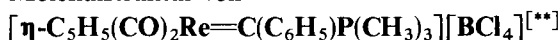
gramme zeigen (Abb. 1, Mitte), ist das HOMO als nichtbindendes Elektronenpaar am Metall aufzufassen (ca. 90 % Mn-Anteil), das LUMO besitzt hauptsächlich d_{xz} -Charakter am Mangan und hohen $\pi^*\text{-CO}$ -Anteil. Die Modellrechnung eines Walsh-Diagrammes^[8] für den Übergang zur „pyramidalen“ Geometrie ($4b$) zeigt (Abb. 1, rechtes Drittel) das nach störungstheoretischen Überlegungen zu erwartende starke Anwachsen des HOMO-LUMO-Abstandes. Die beiden Grenzorbitale, im „planaren“ System von verschiedener Pseudosymmetrie, beginnen beim Übergang ($4a$) \rightarrow ($4b$) zu mischen, Energieanstieg des oberen, Absenkung des unteren Niveaus sind die Folge, Rehybridisierung am Metall, Ladungsverschiebung in die CO-Gruppen, Stärkung der Mn—C- und Schwächung der C—O-Bindungen begleiten die Gesamtstabilisierung bis

CAS-Registry-Nummern:
 CpMn(CO)_2 : 38548-46-8.

- [1] Übersicht: H. Brunner, Fortschr. Chem. Forsch. 56, 67 (1975).
- [2] P. S. Braterman, J. D. Black, J. Organomet. Chem. 39, C 3 (1972).
- [3] MO-Rechnungen vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, ibid. 36, 2179, 3489 (1962); 37, 2872 (1962). Mangan-Parameter: 3d-Funktionen: J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell, W. F. Edgell, At. Data Nucl. Data Tables 36, 1057 (1962); 4s,4p-Funktionen: R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 7240 (1976). Die H_{ii} -Parameter stammen aus einer SCC-Rechnung mit quadratischer Ladungsabhängigkeit [4] an CpMn(CO)_3 .
- [4] H. Basch, A. Viste, H. B. Gray, Theor. Chim. Acta 3, 458 (1965).
- [5] Die MOs des Fragments ($4b$) sind von Bedeutung für das Verständnis der weithin genutzten Fähigkeit des CpMn(CO)_2 -Restes, ungewöhnliche Liganden zu stabilisieren.

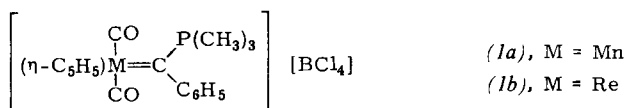
- [6] Zur Fragment-Betrachtungsweise metallorganischer Systeme vgl. M. Elian, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 1058 (1975); R. Hoffmann, P. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 598 (1976); J. W. Lauher, R. Hoffmann, ibid. 98, 1729 (1976).
- [7] Zur qualitativen Ableitung der MOs eines C_2v - $M(CO)_2$ -Fragments vgl. J. K. Burdett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 1974, 1599.
- [8] Die Modellbewegung entspricht variablem φ (vgl. Abb. 1, rechtes Drittel) und konstantem Winkel zwischen der z-Achse und den Mn—C—O-Vektoren.
- [9] Vgl. die MO-Analyse der XR_3 -Inversion: C. C. Levin, J. Am. Chem. Soc. 97, 5649 (1975).

Molekülstruktur von



Von Fritz R. Kreißl und Peter Friedrich^[*]

Neutrale oder kationische Carbonyl-Carbinkomplexe von Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und Rhenium^[1] setzen sich in Abhängigkeit vom Liganden in „trans-Stellung“ des Carbinliganden mit Trimethylphosphan zu η^1 - und η^2 -Ketenyliden^[2], zweikernigen Verbindungen mit brückenbildendem Ylidliganden^[3], neutralen oder kationischen metall-substituierten Phosphoryliden^[4] um. Bei den zuletzt genannten Organometallverbindungen sollte aufgrund spektroskopischer Befunde die Grenzstruktur (1) überwiegen^[4].



Die Gültigkeit dieser Bindungsverhältnisse wurde nun für (1b) durch die unseres Wissens erste Röntgen-Strukturanalyse^[5] eines kationischen Übergangsmetall-substituierten Phosphorylids bewiesen (vgl. Abb. 1).

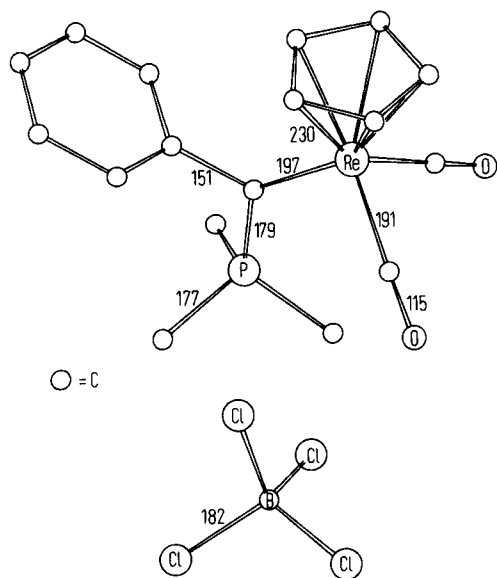


Abb. 1. Struktur des Ylid-Komplexes (1b) (Abstände in pm).

In (1b) ist das Rheniumatom pseudooktaedrisch koordiniert, wobei die Bindungswinkel und die Abstände zu den Carbonylgruppen sowie zum Cyclopentadienylring die üblichen Werte haben^[6].

[*] Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. P. Friedrich
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Der sich bereits im ^{13}C -NMR-Signal des Methylenkohlenstoffatoms [$\delta = 262.2$, $^1J(^{31}P-^{13}C) = 14.7$ Hz] abzeichnende hohe $M=C$ -Doppelbindungsanteil wird durch den Rhenium-Kohlenstoff-Abstand von 197(1) pm bestätigt. Diese Bindung ist kürzer als die von Casey et al. am isoelektronischen Komplex $(CO)_5WC(C_6H_5)_2$ gefundene Wolfram-Carbenkohlenstoff-Bindung (213–215 pm^[7]) und läßt sich ebenfalls als $d(M)-p(C)_\pi$ -Wechselwirkung erklären. Der sp^2 -hybridisierte Methylenkohlenstoff liegt mit Rhenium, Phosphor und C-1 des Phenylsubstituenten nahezu in einer Ebene. Die Aufweitung des durch Re, $C_{Methylen}$ und P gebildeten Winkels auf 128.2° dürfte auf einer sterischen Hinderung zwischen dem $C_5H_5(CO)_2Re$ -Teil und der $(CH_3)_3P$ -Gruppe beruhen.

Die Phosphor-Methylenkohlenstoff-Bindung in (1b) ist mit 179(1) pm deutlich länger als die entsprechende Bindung in $(C_6H_5)_3P=CH_2$ mit 166.1 pm^[8]; innerhalb der Standardabweichung ist sie gut mit den drei $P-C_{Methyl}$ -Abständen [176(2) bis 180(2) pm] vergleichbar und als Einfachbindung anzusehen.

Eingegangen am 27. Mai 1977 [Z 749]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 63181-55-5 / (1b): 63181-57-7 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975); E. O. Fischer, E. W. Meineke, F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 1140 (1977); zit. Lit.
- [2] F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, Angew. Chem. 88, 649 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 632 (1976); F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, ibid. 89, 110 (1977) bzw. 16, 102 (1977); F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Chem. Ber., im Druck.
- [3] F. R. Kreißl, P. Friedrich, T. L. Lindner, G. Huttner, Angew. Chem. 89, 325 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 314 (1977).
- [4] F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, Chem. Ber., im Druck; zit. Lit.
- [5] 1834 Beugungsdaten ($I \geq 3\sigma$, Syntex P21/XTL); monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 1471.5$, $b = 1401.9$, $c = 1119.6$ pm, $\beta = 104.2^\circ$, $V = 2239.6 \cdot 10^6$ pm³; $R = 0.039$. Der C_5H_5 -Ring ist fehlgeordnet.
- [6] E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, Chem. Ber., im Druck.
- [7] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 99, 2127 (1977).
- [8] J. C. J. Bart, Angew. Chem. 80, 697 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 730 (1968).

Ein neuer cis-stereospezifischer β -Lactam-Ringschluß^[**]

Von Edgar Raude und Dieter Hoppe^[*]

4-Thia-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one („Azetidinonthiazoline“) (1) sind von Nutzen für die Cephalosporin- sowie Penicillin-Synthese^[1], denn der Thiazolin-Ring schützt Acylamino- und Thio-Gruppe und fixiert sie zugleich in cis-Stellung. Es gelang uns jetzt, eine Verbindung dieses Typs in nur zwei Stufen aus einem Δ^2 -Thiazolin-5-on zu synthetisieren.

Das 4-Methyl-2-methylthio- Δ^2 -1,3-thiazolin-5-on (3), gewonnen durch Cyclodehydratisierung von 2-[(Methylthio)thiocarbonylamino]propionsäure^[2] (2) mit Dicyclohexylcarbodiimid^[3], wurde mit *O*-Ethyl-*N*-phenylformimidat^[4] (4) unter Pyridin-Katalyse zum Imin^[5] (5) kondensiert [Ausbeute 67 %; IR (Film): 1725 ($C=O$), 1635 und 1550 cm^{-1} (je $C=N$); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.37$ (s, CH), 7.42 (s, SCH_3), 8.33 (s, CH_3)]. Beim Erhitzen mit suspendiertem Natriumimidazolid (in situ hergestellt aus Imidazol und Natriumhydrid) lagert

[*] Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. E. Raude
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.