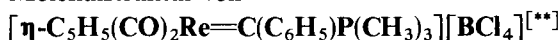


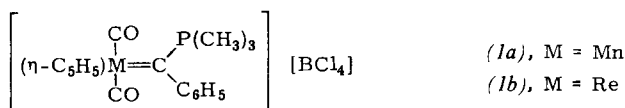
- [6] Zur Fragment-Betrachtungsweise metallorganischer Systeme vgl. M. Elian, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 1058 (1975); R. Hoffmann, P. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 598 (1976); J. W. Lauher, R. Hoffmann, ibid. 98, 1729 (1976).
- [7] Zur qualitativen Ableitung der MOs eines C_2v - $M(CO)_2$ -Fragments 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 und Rhenium^[1] setzen sich in Abhängigkeit vom Liganden in „trans-Stellung“ des Carbinliganden mit Trimethylphosphan zu η^1 - und η^2 -Ketenylidderivaten^[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).

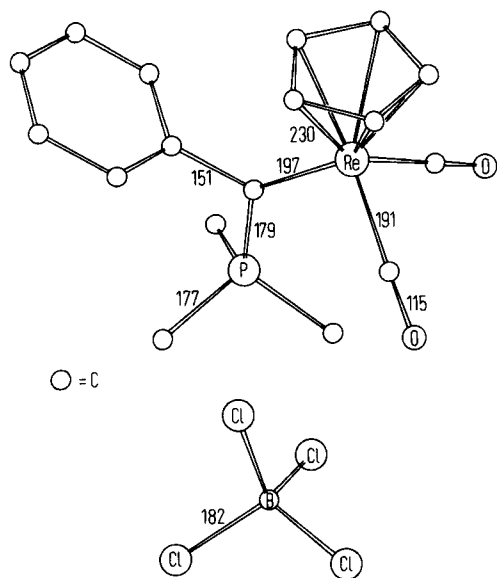


Abb. 1. Struktur des Ylid-Komplexes (1b) (Abstände in pm).

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 $d(M)-\pi-p(C)_\pi$ -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^[*]

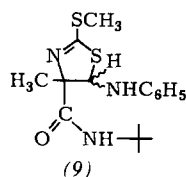
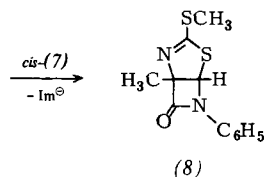
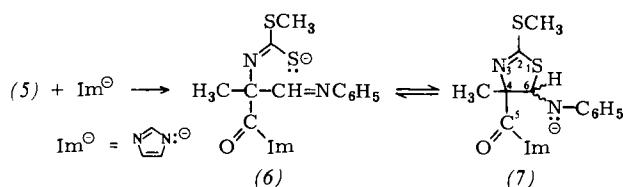
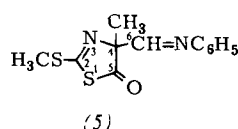
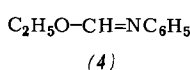
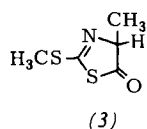
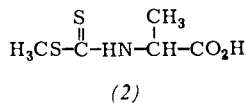
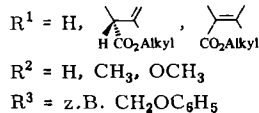
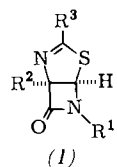
4-Thia-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one („Azetidinonthiazoline“) (1) sind von Nutzen für die Cephalosporin- sowie Penicillin-Synthese^[1], denn der Thiazolin-Ring schützt Acylamino- und Thio-Gruppe und fixiert sie zugleich in cis-Stellung. Es gelang uns jetzt, eine Verbindung dieses Typs in nur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

sich (5) in das β -Lactam^[5] (8) um, Ausbeute 88 %. Die IR-Daten [(Film): 1750 (C=O), 1540 cm⁻¹ (C=N)], das ¹H-NMR-Spektrum [(CDCl₃): τ =4.39 (s, 5-H), 7.49 (s, SCH₃), 8.26 (s, CH₃)] sowie der Verlust von Phenylisocyanat im Massenspektrum^[6] belegen die Struktur (8).



Vermutlich wird primär das Thiazolinon (5) zum Acylimidazolid (6) geöffnet, das sich im Gleichgewicht mit seinen (diastereomeren) cyclischen Tautomeren (7) befindet, von denen nur *cis*-(7) zum Bicyclus (8) reagiert. Als Hinweis auf diesen Verlauf werten wir, daß das irreversibel eintretende *tert*-Butylamin mit (5) (30 min bei 25°C, in Dichlormethan) das 5-Amino- Δ^2 -thiazolin-4-carboxamid^[5, 7] (9) liefert.

Versuche sind in Gang, die β -Lactam-Synthese auch auf solche Formimidsäureester (4) zu erweitern, welche am Stickstoff entweder zur Cyclisierung geeignete oder gegen Wasserstoff austauschbare Gruppen tragen.

4-Methyl-2-methylthio-4-(*N*-phenylimino)methyl- Δ^2 -1,3-thiazolin-5-on: Eine Lösung von 8.1 g (0.05 mol) frisch destilliertem^[8] (3)^[3], 7.5 g (0.05 mol) (4)^[4] und 0.8 g (20 mol-%) Pyridin in 100 ml wasserfreiem Benzol destilliert man während 18 h an einer 50-cm-Füllkörper-Kolonne und nimmt am Kolonnenkopf pro min ca. 10 ml Benzol-Ethanol-Gemisch ab. Durch Hinzufießen von Benzol läßt man das Volumen nicht unter 50 ml sinken. Schnelle Destillation des Rückstandes über eine kurze Destillierbrücke ergibt 8.8 g (67 %) (5), K_p =145 bis 148°C/0.05 Torr, als viskoses Öl.

1-Methyl-3-methylthio-6-phenyl-4-thia-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (8): Die Suspension aus 0.66 g (2.5 mmol) (5), 0.17 g (2.5 mmol) Imidazol und 0.060 g (2.5 mmol) Natriumhydrid in 15 ml wasserfreiem Benzol und 1 ml Tetrahydrofuran erhitzt man unter N₂ bei kräftigem Rühren 5 h zum Sieden. Man saugt vom Ungelösten ab (Feuchtigkeitsausschluß), extrahiert den Rückstand mit heißem Ben-

zol und isoliert aus dem Filtrat 0.58 g (88 %) (8), F_p =126 bis 127°C (aus Methanol).

Eingegangen am 4. Mai,
in veränderter Form am 27. Mai 1977 [Z 750]

CAS-Registry-Nummern:

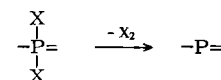
(3): 63148-45-8 / (4): 6780-49-0 / (5): 63148-46-9 / (8): 63148-47-0.

- [1] a) R. D. G. Cooper, F. L. José, J. Am. Chem. Soc. 92, 2575 (1970); b) J. E. Baldwin, F. J. Urban, R. D. G. Cooper, F. L. José, *ibid.* 95, 2401 (1973); c) S. Nakatsuka, H. Tanino, Y. Kishi, *ibid.* 97, 5008, 5010 (1975); H. Tanino, S. Nakatsuka, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 581; d) G. Franceschi, M. Foglio, P. Masi, A. Suarato, G. Palmidessi, L. Bernardi, F. Arcamone, G. Cainelli, J. Am. Chem. Soc. 99, 248 (1977).
- [2] Dargestellt aus Kalium-alaninat, Carbondisulfid und Methyljodid in Anlehnung an: A. H. Cook, G. Harris, I. Heilbronn, G. Shaw, J. Chem. Soc. 1948, 1056.
- [3] J. H. Davies, R. H. Davis, DOS 2205861 (1972), Shell Internationale Research Maatschappij, N. V.; Chem. Abstr. 77, 140039 (1972).
- [4] L. Claisen, Justus Liebigs Ann. Chem. 287, 360 (1895).
- [5] Korrekte C,H-Analysen liegen vor.
- [6] Zu den Massenspektren von (1) vgl. [1 b].
- [7] 4:3-Gemisch der Diastereomere, Ausbeute 74 %. IR (Film): 3360 und 3320 (NH), 1660 und 1460 (N=C=O), 1540 cm⁻¹ (C=N); ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.77 und 5.86 sowie 4.43 und 4.93 (d, J=11 Hz, 5-H und 5-NH).
- [8] (3) dimerisiert beim Aufbewahren zu 2-[(Methylthio)thiocarbonylamino]propionsäure-(4-methyl-2-methylthio-1,3-thiazol-5-yl)ester, bildet sich aber bei der Destillation quantitativ zurück.

1,2,4,3 λ^3 -Triazaphosphole durch reduktive ($\sigma^4 \rightarrow \sigma^2$)-Eliminierung am Phosphor^[1]

Von Alfred Schmidpeter, Jörg Lubert und Helmut Tautz^[2]

Reduktive Eliminierungen, die vom vierfach zum zweifach koordinierten Phosphor führen,



sind an acyclisch gebundenem Phosphor unbekannt und bisher einzig an Phosphabenzolen gefunden worden, dort freilich in großer Zahl^[2]. Sie sind offenbar auf den Phosphor im cyclischen 6 π -System beschränkt und bezeugen die Begünstigung des σ^2 -gegenüber dem σ^4 -Phosphorsystem. Den ersten anderen Fall beobachteten wir nun bei 1,2,4,3-Triazaphospholen. Er zeigt im gleichen Sinne, daß die Aromatizität der Azole in den σ^2 -Phosphaderivaten besser erhalten bleibt als in den σ^4 -Derivaten.

Bei der Erweiterung früherer Untersuchungen^[3] zur Reaktion von Acylhydrazinen mit Phosphorpentachlorid fanden wir, daß an N¹ oder N² monosubstituierte Amidrazon-hydrochloride, z. B. (1) bzw. (2)^[4], mit PCl₅ schon bei 0°C zu 3,3,3-Trichlor-1,2,4,3 λ^5 -triazaphospholinen, wie (3), bzw. ihren Hydrochloriden, wie (4), kondensieren. (3) verliert bei Raumtemperatur weiter HCl und geht in das 1,2,4,3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimere (5) über, während (4) auch noch bei 100°C diesbezüglich stabil ist.

In allen Produkten liegt der Phosphor aufgrund seines Fünfringeinbaus^[5] pentakoordiniert vor; die ³¹P-NMR-Verschiebungen zu hohem Feld (negatives Vorzeichen) belegen das. Erst bei der Substitution von Cl durch O-, N- oder S-gebundene Gruppen entstehen daraus 1,2,4,3 λ^5 -Triazaphosphole mit tetrakoordiniertem Phosphor^[6].

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. J. Lubert, Dipl.-Chem. H. Tautz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2