

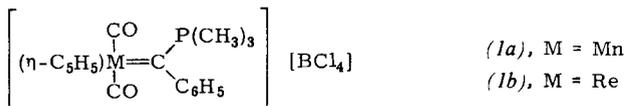
- [6] Zur Fragment-Betrachtungsweise metallorganischer Systeme vgl. *M. Elian, R. Hoffmann, Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975); *R. Hoffmann, P. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc.* **98**, 598 (1976); *J. W. Lauher, R. Hoffmann, ibid.* **98**, 1729 (1976).
- [7] Zur qualitativen Ableitung der MOs eines  $C_2v$ - $M(CO)_2$ -Fragments vgl. *J. K. Burdett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, 1599.
- [8] Die Modellbewegung entspricht variablem  $\varphi$  (vgl. Abb. 1, rechtes Dreieil) 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<sup>[\*]</sup>

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



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

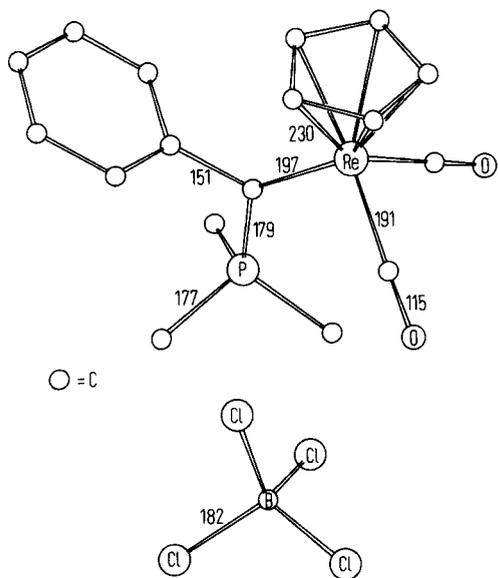


Abb. 1. Struktur des Ylid-Komplexes (1b) (Abstände in pm).

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

[\*] 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<sup>[7]</sup>) 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<sup>[8]</sup>; 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,  $\beta=104.2^\circ$ ,  $V=2239.6 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $R=0.039$ . 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 $\beta$ -Lactam-Ringschluß<sup>[\*\*]</sup>

Von Edgar Raude und Dieter Hoppe<sup>[\*]</sup>

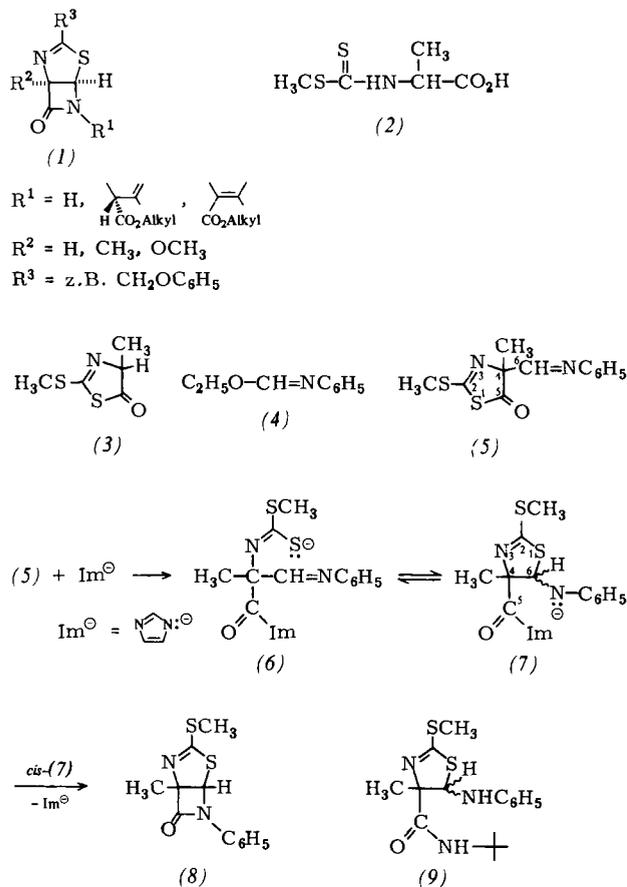
4-Thia-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one („Azetidionthiazolin“) (1) sind von Nutzen für die Cephalosporin-sowie Penicillin-Synthese<sup>[1]</sup>, denn der Thiazolin-Ring schützt Acylamino- und Thio-Gruppe und fixiert sie zugleich in cis-Stellung. Es gelang uns jetzt, eine Verbindung dieses Typs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

Das 4-Methyl-2-methylthio- $\Delta^2$ -1,3-thiazolin-5-on (3), gewonnen durch Cyclodehydratisierung von 2-[(Methylthio)thiocarbonylamino]propionsäure<sup>[2]</sup> (2) mit Dicyclohexylcarbodiimid<sup>[3]</sup>, wurde mit *O*-Ethyl-*N*-phenylformimidat<sup>[4]</sup> (4) unter Pyridin-Katalyse zum Imin<sup>[5]</sup> (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 Natriumimidazol (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  $\beta$ -Lactam<sup>[5]</sup> (8) um, Ausbeute 88%. Die IR-Daten [(Film): 1750 (C=O), 1540 cm<sup>-1</sup> (C=N)], das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [(CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$ =4.39 (s, 5-H), 7.49 (s, SCH<sub>3</sub>), 8.26 (s, CH<sub>3</sub>)] sowie der Verlust von Phenylisocyanat im Massenspektrum<sup>[6]</sup> 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- $\Delta^2$ -thiazolin-4-carboxamid<sup>[5, 7]</sup> (9) liefert.

Versuche sind in Gang, die  $\beta$ -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- $\Delta^2$ -1,3-thiazolin-5-on:** Eine Lösung von 8.1 g (0.05 mol) frisch destilliertem<sup>[8]</sup> (3)<sup>[3]</sup>, 7.5 g (0.05 mol) (4)<sup>[4]</sup> und 0.8 g (20 mol-%) Pyridin in 100 ml wasserfreiem Benzol destilliert man während 18 h an einer 50-cm-Füllkörper-Kolonnen und nimmt am Kolonnenkopf pro min ca. 10 ml Benzol-Ethanol-Gemisch ab. Durch Hinzufließen 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<sub>p</sub>=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 N<sub>2</sub> 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<sub>p</sub>=126 bis 127°C (aus Methanol).

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

CAS-Registry-Nummern:

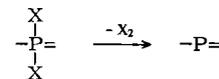
(3): 63148-45-8 / (4): 6780-49-0 / (5): 63148-46-9 / (8): 63148-47-0.

- [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); d) H. Tanino, S. Nakatsuka, Y. Kishi, Tetrahedron Lett. 1976, 581; e) 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<sup>-1</sup> (C=N); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$ =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.

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

Von Alfred Schmidpeter, Jörg Lubert und Helmut Tautz<sup>[\*]</sup>

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



sind an acyclisch gebundenem Phosphor unbekannt und bisher einzig an Phosphorbenzolen gefunden worden, dort freilich in großer Zahl<sup>[2]</sup>. Sie sind offenbar auf den Phosphor im cyclischen 6 $\pi$ -System beschränkt und bezeugen die Begünstigung des  $\sigma^2$ - gegenüber dem  $\sigma^4$ -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  $\sigma^2$ -Phosphorderivaten besser erhalten bleibt als in den  $\sigma^4$ -Derivaten.

Bei der Erweiterung früherer Untersuchungen<sup>[3]</sup> zur Reaktion von Acylhydrazinen mit Phosphorpentachlorid fanden wir, daß an N<sup>1</sup> oder N<sup>2</sup> monosubstituierte Amidrazonhydrochloride, z. B. (1) bzw. (2)<sup>[4]</sup>, mit PCl<sub>5</sub> schon bei 0°C zu 3,3,3-Trichlor-1,2,4,3λ<sup>5</sup>-triazaphospholen, wie (3), bzw. ihren Hydrochloriden, wie (4), kondensieren. (3) verliert bei Raumtemperatur weiter HCl und geht in das 1,2,4,3λ<sup>5</sup>-Triazaphosphol-Dimere (5) über, während (4) auch noch bei 100°C diesbezüglich stabil ist.

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

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