

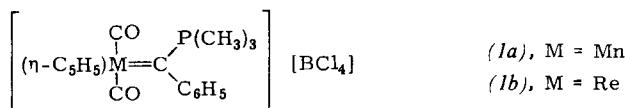
- [6] Zur Fragment-Betrachtungsweise metallorganischer Systeme vgl. *M. Elian, R. Hoffmann*, Inorg. Chem. 14, 1058 (1975); *R. Hoffmann, P. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. 98, 598 (1976); *J. W. Lauher, R. Hoffmann*, ibid. 98, 1729 (1976).
- [7] Zur qualitativen Ableitung der MOs eines C_2 -M(CO)₂-Fragments vgl. *J. K. Burdett*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 1974, 1599.
- [8] Die Modellbewegung entspricht variablen 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

[η -C₅H₅(CO)₂Re=C(C₆H₅)P(CH₃)₃][BCl₄]^{**}

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 -Ketenyldeutschen^[2], zweikernigen Verbindungen mit brückenbildendem Ylidliganden^[3], neutralen oder kationischen metallsubstituierten Phosphorylienen^[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 Phosphoryliids bewiesen (vgl. Abb. 1).

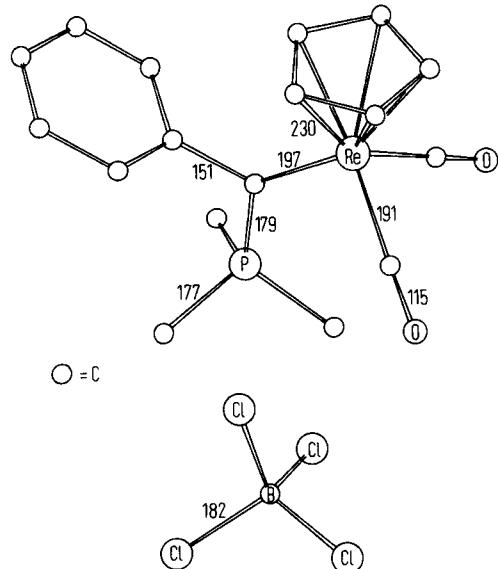


Abb. 1. Struktur des Ylid-Komplexes (1b) (Abstände in pm).

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 ¹³C-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(C₆H₅)₂ gefundene Wolfram-Carbenkohlenstoff-Bindung (213–215 pm^[7]) und lässt sich ebenfalls als d(M)_π-p(C)_π-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 C₅H₅(CO)₂Re-Teil und der (CH₃)₃P-Gruppe beruhen.

Die Phosphor-Methylenkohlenstoff-Bindung in (1b) ist mit 179(1) pm deutlich länger als die entsprechende Bindung in (C₆H₅)₃P=CH₂ 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 / ¹³C: 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 (1 σ , Syntex P21/XTL); monoklin, Raumgruppe P2₁/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 C₅H₅-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 („Azetidinon-thiazoline“) (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) kondensiert [Ausbeute 67%; IR (Film): 1725 (C=O), 1635 und 1550 cm⁻¹ (je C=N); ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.37$ (s, CH), 7.42 (s, SCH₃), 8.33 (s, CH₃)]. 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.