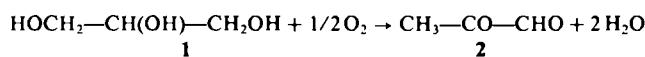


stellung von Pyrethrum-Insektiziden<sup>[1]</sup>. Industriell wird 2 in erster Linie aus 1,2-Propandiol hergestellt<sup>[2]</sup>.

Ein neuer einfacher Zugang zu **2** ist die Gasphasen-Oxidation von Glycerin **1** an speziell entwickelten Heterogenkatalysatoren zwischen 300 und 350 °C<sup>[3]</sup>. Primär entsteht vermutlich 1,3-Dihydroxyaceton, das sich sofort unter Wasserabspaltung in **2** umlagert<sup>[4]</sup>.



Als Reaktor dient ein von außen beheiztes, senkrecht angeordnetes Glasrohr (Durchmesser: 2 cm; Länge: 15 cm), das unten den Katalysator (15 cm<sup>3</sup>) und darüber eine Schicht aus Glaskugeln (Verdampfungszone) enthält. In die Verdampfungszone pumpt man von oben ein Gemisch aus Glycerin und Wasser. Der entstehende Dampf wird mit vorgeheiztem Stickstoff und Sauerstoff oder Luft gemischt und über den Katalysator geleitet. Die Verweilzeiten betragen 0.2 bis 0.5 s. Die Produkte werden in einer Kühlfaile kondensiert und durch HPLC analysiert.

Als katalytisch aktive Elemente eignen sich Vanadium, Molybdän, Silber und Zinn, insbesondere Kombinationen aus Vanadium und Silber. Die Elemente werden aus Lösungen ihrer Salze auf oberflächenarme Aluminosilikat-Träger aufgebracht, getrocknet und im Sauerstoffstrom oxidiert<sup>[3]</sup>.

Zwei charakteristische Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Als Neben- und Folgeprodukte entstehen vor allem Acrolein, Formaldehyd und Kohlendioxid.

Tabelle 1. Oxidation von Glycerin 1 in der Gasphase zu 2-Oxopropanal 2. Katalysator-Träger: Aluminosilicat (BET-Oberfläche ca.  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Wasseraufnahme 30 Gew.-%).

	Versuch 1	Versuch 2
Katalysator [a]	3.2% V + 6.8% Ag	5% V + 5% Ag
Reaktionstemperatur [ $^{\circ}$ C]	350	300
Molverhältnis O <sub>2</sub> : 1	2 : 1	2 : 1
Molverhältnis H <sub>2</sub> O : 1	5.1 : 1	5.1 : 1
2 - RZA [b]	186	193
2 - Selektivität [%]	55	72

[a] Angaben in Gew.-%. [b] Raum-Zeit-Ausbeute [ $\text{g } \text{Z}/(\text{dm}^3 \text{ Katalysator} \cdot \text{h})$ ].

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 136]

- [1] H. J. Sanders, A. W. Taff, *Ind. Eng. Chem.* **46** (1954) 414.
  - [2] Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1973, Band VII/2a, S. 707f; B. K. Howe, F. R. F. Hardy, D. A. Clarke, DOS 1923048 (1969), Laporte Chemicals; H. Baltes, E. I. Leupold, DOS 3012004 (1981), Hoechst.
  - [3] H. Baltes, E. I. Leupold, DOS 2927524 (1981), Hoechst.
  - [4] M. Fedorunko, J. Königstein, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34** (1969) 3881.

# **Metallinduzierte Decarboxylierung von Diketen – ein neuer Weg zu Allen-Komplexen<sup>[1]</sup>**

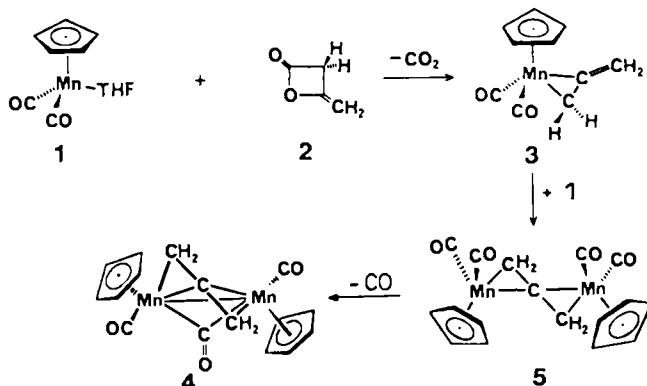
*Von Wolfgang A. Herrmann\*, Josef Weichmann,  
Manfred L. Ziegler und Heike Pfisterer  
Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet*

In die Organometall-Chemie hat das leicht zugängliche, technisch wichtige<sup>[2]</sup> Diketen 2 erstaunlicherweise bisher

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. Weichmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, H. Pfisterer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität D-6900 Heidelberg 1

keinen Eingang gefunden. Wir berichten über seine metall-induzierte Decarboxylierung, die übersichtliche und bequeme Synthesen von Allen-Komplexen ermöglicht.

Während die Pyrolyse von Diketen 550 °C erfordert und neben Keten nur Spuren Allen ergibt<sup>[2]</sup>, gelingt die Decarbonylierung unter dem Einfluß von substitutionslabilen Carbonylmetall-Verbindungen bereits unter milden Bedingungen; Allen wird dabei in das Organometall-Substrat inkorporiert. So führt die Umsetzung des Tetrahydrofuran-Komplexes 1 mit 2 im Überschuß bei –30 bis +25 °C unter zügiger CO<sub>2</sub>-Entwicklung in 70% Ausbeute primär zum



einkernigen, durch Totalanalyse, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- sowie Massenspektren charakterisierten neuen  $\eta^2$ -Allen-Komplex 3. Der  $\eta^2$ -Allen-Ligand fluktuiert nicht bezüglich der Metall-Ligand-Bindung [<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C):  $\delta_{\text{CH}_2}$  = 6.19 (1 H), 5.66 (1 H), 2.53 (2 H);  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$  = 4.68 (5 H)]. Neben 3 bilden sich stets die zweikeckigen Derivate 4 (< 3%, bereits bekannt<sup>[7]</sup>) und 5 (< 10%) mit symmetrisch gebundenen, gewinkelten Allen-Brücken (Fig. 1, Tabelle 2).

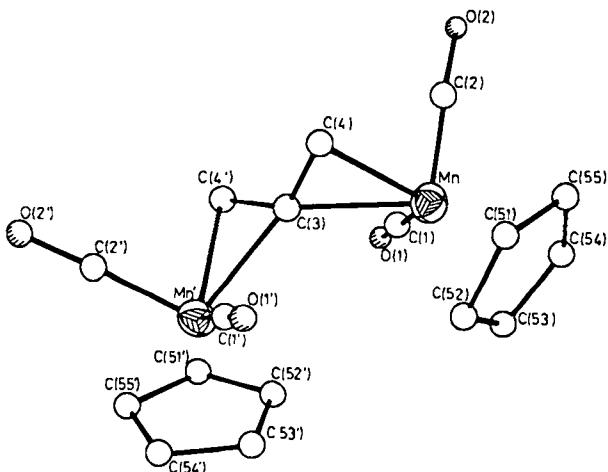


Fig. 1. Struktur des  $\mu(\eta^2:\eta^2)$ -Allen-Komplexes **5** im Kristall.  $R_s = 0.029$ . Die Ebene der V-förmigen Allen-Brücke bildet mit dem MnMn-Vektor einen Winkel von  $48.6^\circ$ . Die  $\eta^2:\eta^2$ -Koordination schließt bei der vorliegenden Stöchiometrie eine Metall-Metall-Bindung aus elektronischen Gründen aus; der Mn–Mn-Abstand ist erwartungsgemäß größer als 380 pm.

**Tabelle 2 (Auszug). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] von 5.**

Mn—C(1) 177.8(6), Mn—C(2) 175.9(6), Mn—C(3) 214.6(3), Mn—C(4) 211.9(6), C(3)—C(4) 140.8(7), C(1)—O(1) 116.2(7), C(2)—O(2) 117.1(8); C(4)—C(3)—C(4') 129.5(0.8), C(1)—Mn—C(2) 87.1(0.3), Mn—C(4)—C(3) 71.8(0.3), Mn—C(3)—Mn' 131.3(0.4).

Die glatt verlaufende Sekundärkomplexbildung der freien C=C-Bindung von **3** an das ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub>-Fragment von **1** unter nachfolgender Decarbonylierung (**1** + **3** → **5**; **5** → **4** + CO) lässt sich verallgemeinern und zur Synthese der bisher seltenen Zweikern-Komplexe mit Allen-Brücken anwenden<sup>[7-9, 12]</sup>.

Als Testfall sei die Umsetzung von Diketen **2** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> angeführt. Analog **3** und **5**<sup>[9]</sup> entsteht bereits bei 25 °C fast quantitativ der Komplex Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) mit  $\eta^1:\eta^3$ -Allen-Brücke, der bisher nur durch Einwirkung von freiem Allen auf Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> bei 50 °C unter Druck zugänglich war<sup>[8]</sup>. – Unser Syntheseweg zu  $\mu$ -Allen-Komplexen eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit zum schrittweisen Aufbau von Derivaten mit unterschiedlichen Metallzentren.

Eingegangen am 3. Mai 1982 [Z 31]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1223-1245

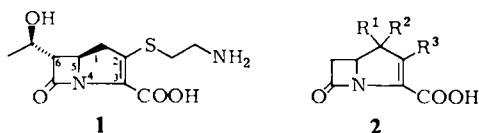
- [1] Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, 40. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium (J. W.)) unterstützt. – 39. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Weichmann, B. Balbach, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Band VII/4, S. 226 ff., Thieme, Stuttgart 1968.
- [7] Röntgen-Strukturanalyse von **4**: L. N. Lewis, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 403; *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1246. – Hiernach bildet sich **4** unübersichtlich aus ( $\mu\text{-C}=\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub> durch H<sup>-</sup>/CH<sup>+</sup>-Addition.
- [8] R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *Chem. Commun.* 1968, 247; vgl. R. E. Davis *ibid.* 1968, 248.
- [9] Erfolglose Versuche zur Synthese von Mangan-Allen-Komplexen (z. B. **3**) aus freiem Allen: Vgl. A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 543.
- [12] A. Kühn, C. Burschka, H. Werner, *Organometallics* 1 (1982) 496, zit. Lit.

### 1-Acetoxy-carbapeneme

Von Wolfgang Koller, Adolf Linkies, Hartmut Pietsch,  
Herbert Rehling und Dieter Reuschling\*

Professor Klaus Weissel zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung des Thienamycins **1**<sup>[1]</sup> wurden zahlreiche 1-unsubstituierte Carbapenem-Derivate synthetisiert<sup>[2]</sup>; über 1-substituierte Systeme **2** ist dagegen wenig bekannt<sup>[3]</sup>. Wir berichten über eine einfache Methode, 1-Acetoxy-carbapeneme herzustellen.

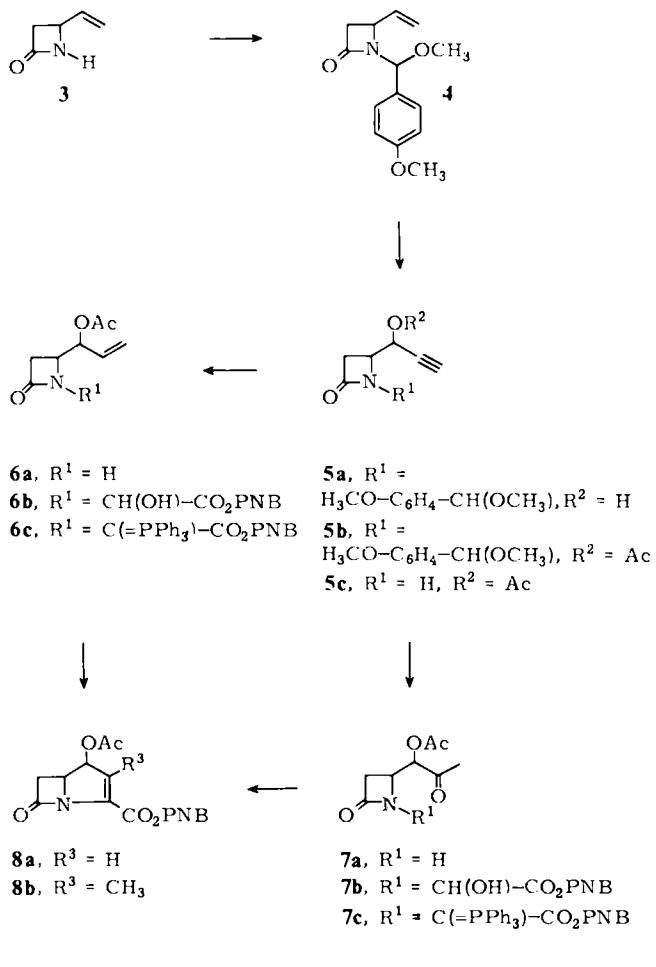


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl, O, H/O-Acyl; R<sup>3</sup> = H, Alkyl

Das 4-Vinyl-azetidin-2-on **3** wird nach Umwandlung in die *N*-(4,α-Dimethoxybenzyl)-Verbindung **4** (77%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (2:1) ozonisiert; nach reduktiver Aufarbeitung setzt man das entstandene Halbacetal des 4-Formyl-azetidin-2-ons mit Lithiumacetylid um. Die Hydroxy-

\* Dr. D. Reuschling, Dr. W. Koller, Dr. A. Linkies, Dr. H. Pietsch,  
Dr. H. Rehling  
Hoechst Aktiengesellschaft  
D-6230 Frankfurt am Main 80

alkinyl-Verbindung **5a** (56%) wird als Acetat **5b** (55%) isoliert. Deblockierung führt zum Azetidin-2-on **5c** (89%), das zu **6a** hydriert (82%) und zu **7a** hydratisiert (80%) werden kann. Aus **6a** und **7a** werden die Glyoxylsäure-Derivate **6b** (81%) bzw. **7b** (63%) hergestellt (PNB = *p*-Nitrobenzyl), die durch Standardmethoden (SOCl<sub>2</sub>/NEt<sub>3</sub>; Ph<sub>3</sub>P/NEt<sub>3</sub>) in die Phosphorane **6c** (60%) bzw. **7c** (87%) umgewandelt



werden. Die Ozonisierung des Phosphorans **6c** in Gegenwart von Trifluoressigsäure<sup>[9]</sup> ergibt nach reduktiver Aufarbeitung und Neutralisation direkt das Carbapenem **8a** (52%). Die intramolekulare Wittig-Reaktion des Ketons **7c** benötigt dagegen schärfere Bedingungen: erst Erwärmen in Toluol (32h) in Gegenwart von Propylenoxid führt zu **8b** (53%). Beim Versuch, die *p*-Nitrobenzylester **8** hydrolytisch zu spalten, erhielten wir nicht die erwarteten Säuren, sondern stets Pyrrol-Derivate.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 134]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1193-1200

- [1] G. Albers-Schönberg, B. H. Arison, O. D. Hensens, J. Hirshfield, K. Hoogsteen, E. A. Kaczka, R. E. Rhodes, J. S. Kahan, F. M. Kahan, R. W. Ratcliffe, E. Walton, L. J. Ruswinkle, R. B. Morin, B. G. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6491.
- [2] Siehe z. B. M. Hatanaka, Y. Yamamoto, H. Nitta, T. Ishimasu, *Tetrahedron Lett.* 1981, 3883, zit. Lit.
- [3] 1-C,C-Substitution: M. Shibuya, S. Keibola, *Tetrahedron Lett.* 1980, 4009; *ibid.* 1981, 3611; B. G. Christensen et al., US-Pat. 4 208 422, US-Pat. 4 262 009, US-Pat. 4 262 011. – 1-C,O-Substitution: R. L. Rosati, Eur. Pat. 0040 494.
- [9] J. Ernest, J. Costeli, C. W. Greengrass, W. Holick, D. E. Jackmann, H. R. Pfaendler, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8214.