

Die glatt verlaufende Sekundärkomplexierung der freien C=C-Bindung von **3** an das $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragment von **1** unter nachfolgender Decarbonylierung ($1 + 3 \rightarrow 5$; $5 \rightarrow 4 + \text{CO}$) läßt sich verallgemeinern und zur Synthese der bisher seltenen Zweikern-Komplexe mit Allen-Brücken anwenden^[7-9, 12].

Als Testfall sei die Umsetzung von Diketen **2** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ angeführt. Analog **3** und **5**^[9] entsteht bereits bei 25°C fast quantitativ der Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_3\text{H}_4)$ mit $\eta^1:\eta^3$ -Allen-Brücke, der bisher nur durch Einwirkung von freiem Allen auf $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 50°C unter Druck zugänglich war^[8]. – Unser Syntheseweg zu μ -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

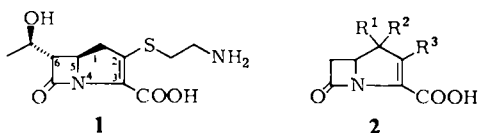
- [1] Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, 40. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium (J. W.)) unterstützt. – 39. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Weichmann, B. Balbach, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
[2] D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Band VII/4, S. 226ff., 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 $(\mu\text{-C}\equiv\text{CH})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ durch H^-/CH^+ -Addition.
[8] R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *Chem. Commun.* 1968, 247; vgl. R. E. Davis *ibid.* 1968, 248.
[9] Erfolgreiche 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 Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

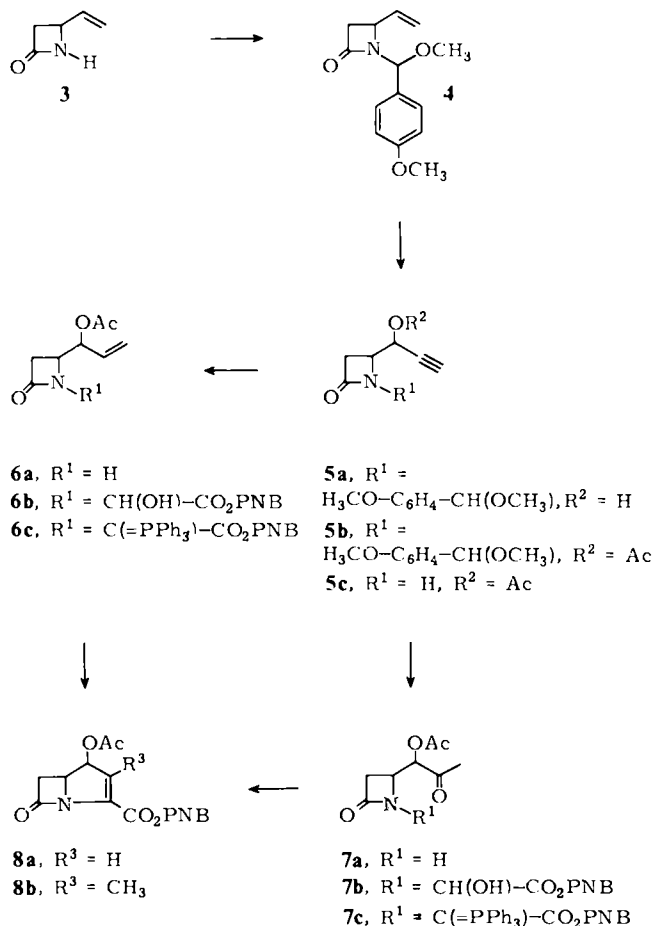
Seit der Entdeckung des Thienamycins **1**^[1] wurden zahlreiche 1-unsubstituierte Carbapenem-Derivate synthetisiert^[2]; über 1-substituierte Systeme **2** ist dagegen wenig bekannt^[3]. Wir berichten über eine einfache Methode, 1-Acetoxy-carbapeneme herzustellen.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{O}, \text{H}/\text{O}-\text{Acyl}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Alkyl}$

Das 4-Vinyl-azetidin-2-on **3** wird nach Umwandlung in die *N*-(4,α-Dimethoxybenzyl)-Verbindung **4** (77%) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1) ozonisiert; nach reduktiver Aufarbeitung setzt man das entstandene Halbacetal des 4-Formyl-azetidin-2-ons mit Lithiumacetylid um. Die Hydroxy-

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 ($\text{SOCl}_2/\text{NET}_3$; $\text{Ph}_3\text{P}/\text{NET}_3$) in die Phosphorane **6c** (60%) bzw. **7c** (87%) umgewandelt



werden. Die Ozonisierung des Phosphorans **6c** in Gegenwart von Trifluoressigsäure^[9] 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** hydrogenolytisch 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

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

- [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. 0 040 494.
[9] J. Ernest, J. Costeli, C. W. Greengrass, W. Holick, D. E. Jackmann, H. R. Pfandler, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8214.