

planaren Metallkomplexe und tcnq hergestellt und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden.

Eingegangen am 19. Februar 1982 [Z 151]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1309–1321

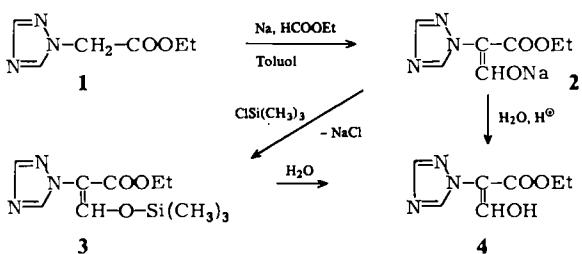
- [1] W. E. Hatfield: *Molecular Metals*, Plenum Press, New York 1979.
- [2] H. Endres in J. S. Miller: *Extended Linear Chain Systems, Bd. III*, Plenum Press, New York 1982, im Druck.
- [4] H. Endres, H. J. Keller, R. Lehmann, A. Poveda, H. H. Rupp, H. van de Sand, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 516.
- [10] J. B. Torrance in [1], S. 7; *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79.
- [11] Triklin, $P\bar{1}$, $a = 379.7(3)$, $b = 755.0(5)$, $c = 1737.1(10)$ pm, $\alpha = 89.24(5)$, $\beta = 92.44(5)$, $\gamma = 94.42(4)$ °, $V = 496 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 1$, $\rho_c = 2.12$ g cm $^{-3}$, $R_w(R) = 0.065$ (0.078) für 2152 Reflexe.

3-Hydroxy-2-(1,2,4-triazol-1-yl)acrylsäure-ethylester und *O*-funktionelle Derivate

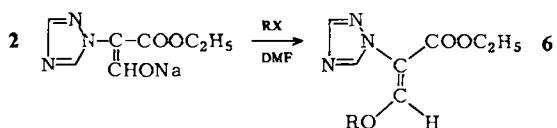
Von Thomas Maier* und Friedrich Cavagna

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Triazolylestergest 1 kann mit Ameisensäure-ethylester formyliert werden^[1]. Durch Ansäuern des Natriumenolats 2 erhält man die 3-Hydroxy-2-(1,2,4-triazol-1-yl)acrylsäureester 4 in guten Ausbeuten. Mit Chlortrimethylsilan reagiert 2 zum Trimethylsilylenolether 3, dessen Hydrolyse, die schon beim Absaugen vom gebildeten Natriumchlorid in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit eintritt, in quantitativer Ausbeute ebenfalls 4 ergibt.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Esters 4 in CDCl_3 und Dimethylsulfoxid (DMSO) zeigt, daß nur die Enole vorliegen. Bei 4 wurde ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch gefunden, daß in DMSO nur die Z-Form existiert, in CDCl_3 , dagegen Z- (ca. 88%) und E-Form (ca. 12%) vorliegen [$^3J(\text{H}, \text{CO}_{trans}) = 8$ Hz, E-Form; $^3J(\text{H}, \text{CO}_{cis}) = 2$ Hz, Z-Form]. In CDCl_3 bilden die OH-Protonen der Z-Form Wasserstoffbrücken mit N2 des Triazolrests und die der E-Form solche mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe.



Alkylierung und Acylierung der Enolate 2 in Dimethylformamid (DMF) geschehen nur am Sauerstoff (Tabelle 1)^[2]; die Produkte 6 sind stets Z-konfiguriert.

[*] Dr. T. Maier, Dr. F. Cavagna
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen 6 (Auszug).

R	Fp [°C]	R	Fp [°C]
H	157–159		94–96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	79–82		74–75
$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	100–102		Öl
$\text{m-C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	Öl		133–135

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 135]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1246–1254

- [1] a) Übersicht zur Formylierung von Methylengruppen: J. Mathieu, J. Weill-Raynal: *Formation of C—C-Bonds, Vol. I, Introduction of a Functional Carbon Atom*, Thieme, Stuttgart 1973, S. 176. b) 2: Zu einer Suspension von 31.05 g (1.35 mol) Natrium in Toluol wird innerhalb 15 min ein Gemisch aus 144.3 g (1.95 mol) Ameisensäure-ethylester, 38.3 g (0.83 mol) Ethanol und 201.5 g (1.3 mol) 1 getropft. Man erwärmt kurz auf 30°C, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt. Die Innentemperatur bleibt 2 h auf 31°C, und Feststoff beginnt sich abzuscheiden. Nach 12 h hat sich eine dicke, gelbliche Masse gebildet. Man röhrt dann noch 6 h bei 60–70°C, saugt nach Abkühlen ab und wäscht mit Diisopropylether. Nach Trocknen erhält man 262.5 g (98.5%) 2, $F_p = 232$ –235°C.
[2] Allgemeine Arbeitsvorschrift für 6: Eine Lösung von 0.1 mol 2 in ca. 5 mL DMF wird innerhalb ca. 5 min tropfenweise mit 0.1 mol der Halogenverbindung (bei Feststoffen mit einer konzentrierten Lösung der Halogenverbindung in DMF) versetzt. Man röhrt 60 min bei Raumtemperatur (bei exothermer Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch sich erwärmen und wieder auf Raumtemperatur abkühlen) und 90 min bei 60–70°C. Nach Abkühlen wird vom Natriumhalogenid abgesaugt, die DMF-Lösung wird im Vakuum eingeengt und mit Aceton versetzt; das ungelöste Natriumhalogenid wird abgesaugt und das Aceton im Vakuum abdestilliert. Die Rohprodukte werden bei Feststoffen mit Diisopropylether und Wasser gewaschen, bei Ölen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{Chloroform}$ (1:1) versetzt; das Produkt wird aus der Chloroformphase isoliert.

Synthese bicyclischer β -Sultame

Von Friedrich Cavagna, Wolfgang Koller*, Adolf Linkies, Herbert Rehling und Dieter Reuschling

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die biologische Aktivität der β -Lactam-Antibiotica hängt von der Reaktivität des β -Lactamringes ab; Ersatz der CO-Gruppe des β -Lactams durch die SO₂-Gruppe führt zu den reaktiveren β -Sultamen. Wir berichten über die Synthese bicyclischer β -Sultame (Schema 1), deren Grundgerüst dem der Penicilline ähnelt.

Mesityloxid wird durch Bromierung des Silylenolethers 1^[2] und nachfolgende Reaktion mit Thiobenzylalkohol regioselektiv zum Benzylthiomesityloxid 2 umgesetzt, das mit *N*-Benzyliden-glycinmethylester^[3] das Addukt 3 bildet; dieses läßt sich mit 2 N Salzsäure in Amin und Benzaldehyd spalten. Nach Extraktion des Aldehyds aus der sauren Lösung cyclisiert das Amin bei Zugabe von K₂CO₃ zum Pyrrolin 4, das mit NaBH₃CN zum Pyrrolidin 5 (Verhältnis der Diastereomere = 4 : 1) reduziert wird. Oxidation von 5 mit Chlor in Gegenwart von Ethanol liefert das Sulfonsäurechlorid 7 und Benzylchlorid; 7 wird ohne Reinigung

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