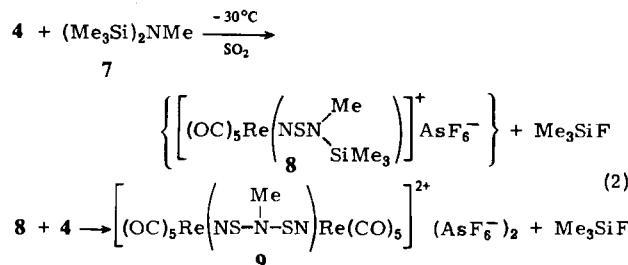
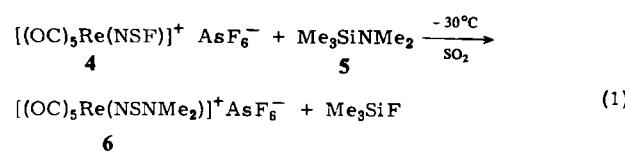


Pentacarbonylrhenium-Komplexe mit Thiazylamid-Liganden**

Von *Gabriele Hartmann, Rüdiger Mews** und *George M. Sheldrick*

Während *N,N'*-Dialkylschwefeldiimide R-NSN-R' 1 und *N,N*-Dialkyl(thionitroso)amine RR'N-NS 2 seit längerem bekannt sind, konnten die zu diesen beiden Verbindungsklassen isomeren *N,N*-Dialkyl(thiaazy)amide NS-NRR' 3 bisher nicht nachgewiesen werden. Durch Ligandenaustausch gelingt es, 1^[5] und 2^[6] in Übergangsmetallkomplexe einzubauen. Komplexe mit Thiaazylamiden als Liganden sind durch Fluorsubstitution in an Übergangsmetall koordiniertem Thiaazylfluorid zugänglich. Als besonders geeignet für solche Umsetzungen hat sich das auch in Lösung sehr stabile Kation [Re(CO)₅(NSF)]^{+[9]} erwiesen:



Reaktion (1) führt bei -30°C in flüssigem SO_2 quantitativ zu 6, wobei die Struktur des Ausgangskomplexes 4 erhalten bleibt. Bei höheren Temperaturen treten Nebenreaktionen auf. In Reaktion (2) setzt sich 4 mit dem bis-silylierten Amin 7 bei -30°C zunächst auf analoge Weise um. Das nicht rein isolierbare Produkt 8 bildet mit überschüssigem

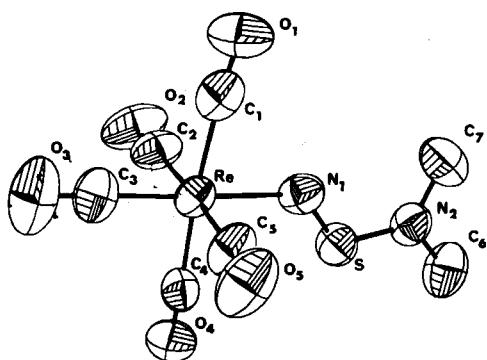


Fig. 1. Struktur des einkernigen Kations $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NSiMe}_2)]^+$ in Kristallen von 6. Alle Atome (außer H) sind als Schwingungsellipsoide dargestellt (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 6 kristallisiert orthorhombisch, Pbca , $a = 1136.8(4)$, $b = 2497.6(6)$, $c = 1139.8(4)$ pm, $Z = 8$, $\mu = 9.84$ mm $^{-1}$ (Mölk.). Strukturbestimmung aus Diffraktometriedaten nach der Patterson-Methode. Verfeinerung mit absorptions- und extinktionskorrigierten Struktur faktoren von 2173 Reflexen [$F > 4\sigma(F)$] bis $R = 0.044$.

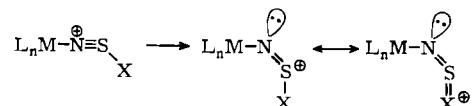
[*] Prof. Dr. R. Mews, G. Hartmann, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

4 einen zweikernigen Komplex 9, der Methylbis(thiacyl)amid als Brückenligand enthält. Sind 4 und 7 nur im Molverhältnis 1:1 vorhanden, so erfolgt oberhalb -15°C ein Angriff des Anions AsF_6^- auf das Kation in 8, und es entstehen noch nicht eindeutig identifizierte Produkte.

An Einkristallen von **6** (aus Aceton/n-Pentan) wurde die Struktur des komplexen Kations röntgenographisch bestimmt (Fig. 1).

Die Bindungslängen N1–S (144.7 pm) und S–N2 (158.1 pm) weisen den neuen Liganden als Thiacylamid aus, der Re–N1-Abstand (216.1 pm) entspricht einer Einfachbindung. Der Winkel M–N–S in **6** ist mit 130° erheblich kleiner als in Komplexen anderer Thiacylderivate ($[M(NSF)_6]^{2-}$: $M=Co^{[8a]}$ 170.5°, $M=Ni^{[8b]}$ 168.6°; $[Ni[NSON(CF_3)_2]_6]^{2-}[^{110]}$ 161.7°), der Abstand N1–S in den letztgenannten Komplexen ist etwas kürzer (140–144 pm). Die Verkleinerung des Winkels und die Zunahme des Abstandes N1–S kann durch Zunahme des sp^2 -Charakters des koordinierenden Stickstoffatoms erklärt werden:



Eingegangen am 29. November 1982,
in veränderter Fassung am 5. April 1983 [Z 212].
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 945-956.

- [5] Übersicht: K. Vrieze, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 145.
 - [6] H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 591.
 - [8] a) B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 91 (1979) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 231; *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 141; b) G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1191.
 - [9] R. Mews, C. S. Liu, *Angew. Chem.* 95 (1983) 156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 158.
 - [10] G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, im Druck

Münzmetall-Komplexe von Hexaphenylcarbodiphosphoran – Organometallverbindungen mit der Koordinationszahl 2

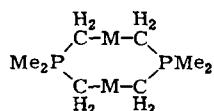
Von *Hubert Schmidbaur**, *Christian E. Zybill*,
Gerhard Müller und *Carl Krüger*

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Während bei Gold der Oxidationsstufe +1 in metallorganischen Verbindungen die Koordinationszahl 2 in aller Regel nicht überschritten wird, ist diese niedrige Koordinationszahl bei den leichteren „Münzmetallen“ außerordentlich selten^[1]. Unter den wenigen Kupfer-Verbindungen mit einfachen aliphatischen Liganden, deren Struktur gesichert ist, befindet sich neben dem Trimethylsilylmethylkupfer(I)-Tetramer^[2] auch der zweikernige Ylid-Komplex **1a**^[3a], in dem zwei lineare CH_2CuCH_2 -Gruppen parallel angeordnet sind. Die entsprechenden Silber- und

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. C. E. Zybill
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. G. Müller
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

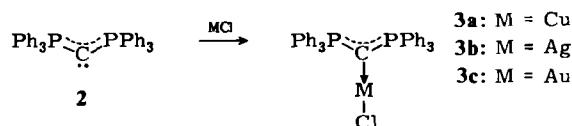
Gold-Verbindungen **1b** bzw. **1c** haben eine analoge Struktur^[3b].



1a: M = Cu
1b: M = Ag
1c: M = Au

Wir berichten nun über die Synthese von Münzmetall-Komplexen des Doppelylids^[4] Hexaphenylcarbodiphosphoran **2**, in denen durch den spezifischen (insbesondere sterischen) Effekt des neuen Liganden in allen Fällen die streng lineare Zweifachkoordination gewahrt bleibt, obwohl der zweite Ligand ein donorfähiges Halogenid ist.

Suspensionen von wasserfreiem CuCl oder AgCl in Tetrahydrofuran werden bei Zugabe einer Lösung von **2** im gleichen Solvens rasch klar, und aus den Mischungen kristallisieren beim Abkühlen die Reaktionsprodukte **3a** bzw. **3b**. Zur Herstellung von **3c** geht man vorteilhaft von (CO)AuCl aus, wobei CO frei wird.



Alle drei Präparate^[5a] sind nicht luftempfindlich und bis ca. 200°C stabil. Lösungen von **3a**, **3b** und **3c** in CD₂Cl₂ zeigen ³¹P^{[1]H}-NMR-Singulettssignale bei $\delta = 16.5$, 16.5 bzw. 13.7. In den ¹³C-NMR-Spektren ist das Signal des ylidischen C-Atoms nicht beobachtbar; die Phenyl-Signale entsprechen den Erwartungen [z. B. **3b**: $\delta = 132.6$, AA'X, $N = 95.7$ Hz, C-1; 127.9 (4.9), C-2; 132.3, br, C-3; 130.8 (4.9), C-4].

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3a** zeigt^[5b], daß im Kristall diskrete Moleküle vorliegen, zwischen denen es keine ungewöhnlich kurzen Kontakte gibt (Fig. 1).

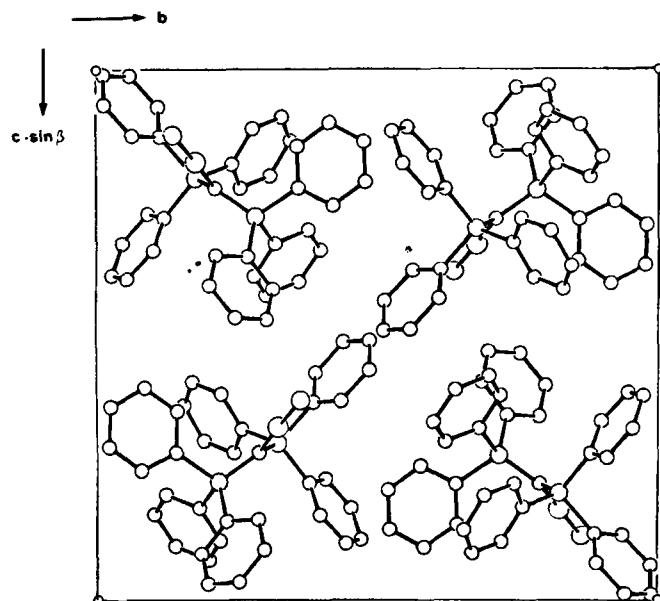


Fig. 1. Projektion eines Ausschnitts aus dem Kristallgitter des Kupferkomplexes **3a**.

Die Ligandenanordnung am Kupferatom ist mit Cl–Cu–C1 = 178.2(1)° praktisch linear, jene am ylidischen Kohlenstoffatom (C1) trigonal-planar. C1 befindet sich nur 0.056 Å außerhalb der Ebene CuP1P2, während

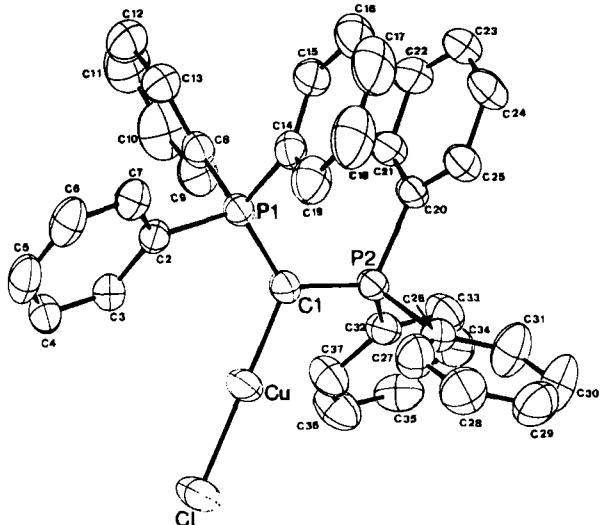
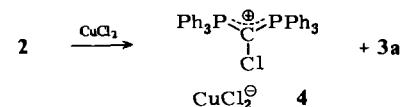


Fig. 2. Molekülstruktur von **3a** im Kristall [5b]. Einige Abstände und Winkel sind im Text angegeben.

das Chloratom unter Berücksichtigung der Standardabweichung in der Ebene liegt (Fig. 2). Die Winkel P1–C1–Cu und P2–C1–Cu sind jedoch stark verschieden (122.1(1) bzw. 113.7(1)°); P1–C1–P2 beträgt 123.8(1)° und ist somit kleiner als der entsprechende Winkel in **2**. Der besonders interessierende Abstand C1–Cu entspricht mit 1.906(2) Å einer Cu–C(sp²)-Bindung, wie sie beispielsweise auch im Bis(mesityl)kupfer(1–)-Ion vorliegt (1.915(9) Å^[6a]).

Die Verbindungen **3** eignen sich vorzüglich für die Synthese weiterer niederkoordinierter Organometallderivate.

Die Umsetzung von wasserfreiem CuCl₂ mit **2** führt nicht zu Cu^{II}-Koordinationsverbindungen, sondern unter Reduktion des Kupfers und oxidativer Halogenierung des Carbodiphosphorans zum Salz **4**^[5a] [$\delta(\text{P}) = 26.8$, s; $\delta(\text{PCP}) = 19.2$, t, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 113.3$ Hz^[6b]; $\nu(\text{CuCl}_2) = 385$ cm⁻¹].



Dieses Verhalten von **2** steht im Gegensatz zu dem einfacher Ylide, die bei vergleichbaren Bedingungen unter oxidativer Kupplung zu Bisphosphoniumsalzen reagieren^[6c].

Eingegangen am 2. Mai 1983 [Z 372]

- [1] Gold, Silber: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Springer, Berlin 1975 und 1980; Kupfer: A. E. Jukes, *Adv. Organomet. Chem.* 12 (1974) 215; F. H. Jardine, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 17 (1975) 116.
- [2] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 24; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *ibid.* 1973, 475.
- [3] a) H. Schmidbaur, J. Adlikofer, M. Heimann, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3697; H. Schmidbaur, J. Adlikofer, W. Buchner, *Angew. Chem.* 85 (1973) 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 415; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrandi, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) C23; - b) H. Schmidbaur, W. Richter, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2656; Y. Yamamoto, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* 96 (1975) 133; 97 (1975) 479; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236; J. Stein, J. P. Fackler, C. Paparizos, H. W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2192.
- [4] H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 620.
- [5] a) Arbeitsvorschrift: Zur Suspension von 82 mg (0.83 mmol) wasserfreiem CuCl in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei 20°C 444 mg (0.83 mmol) 2 in 30 mL THF getropft, wobei sich CuCl fast vollständig auflöst. Nach Filtration kristallisiert bei 0°C **3a** als gelbe Würfel, $F_p = 241^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 486 mg (92%). - Auf analoge Weise erhält man **3b**, aber als

THF-Monoaddukt, $F_p = 234^\circ\text{C}$, Ausb. 90%. – Aus (CO)AuCl und **2** entstehen in THF ebenfalls farblose Kristalle von **3c** als THF-Monoaddukt, Zers. 250°C , Ausb. 87%. – Die Herstellung von **4** erfolgt analog zu der von **3a**. Das Produkt ist in THF schwer löslich und wird aus Dichlormethan umkristallisiert, farblose Würfel (CH_2Cl_2 -Monoaddukt), $F_p = 210\text{--}212^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 63%. – b) Kristalldaten: $C_{31}H_{30}ClCuP_2$ (635.5983); P_2/c , $Z = 4$; $a = 9.540(2)$, $b = 18.741(3)$, $c = 17.935(1)$ Å, $\beta = 100.663(7)$ °, $V = 3151.35$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.3396$ g cm $^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 21^\circ\text{C}$, Scan $\omega = 2.9$, $1.0 < \theta < 28.9^\circ$, 8289 unabhängige Reflexe, davon 2895 unbeobachtet ($I < 2\sigma(I)$); Schweratom-Methoden (SHELX-76), H-Atome beobachtet bei $R = 0.059$; aus 490 verfeinerten Parametern $R = 0.0395$, $R_w = 0.0464$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50442, den Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] a) P. Leoni, M. Pasquali, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 240; b) R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H. D. Wihler, H. Veltmann, *Chem. Ber.* 109 (1976) 58; c) G. A. Bowmaker, C. Dörzbach, H. Schmidbaur, noch unveröffentlicht.

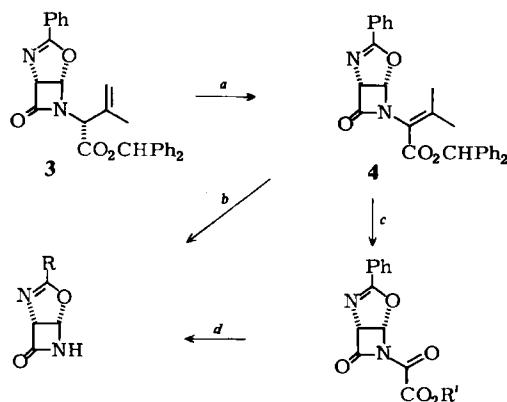
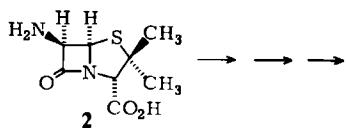
Synthese des chiralen Bausteins (*1R,5S*)-3-Phenyl-4-oxa-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on aus 6-Aminopenicillansäure

Von Dieter Häbich*

Die Isolierung und Strukturaufklärung von Thienamycin und die Entdeckung der Monobactam-Antibiotica geben der Synthese von β -Lactamen erneuten Auftrieb.

Die bisher nicht beschriebenen, an N-6 unsubstituierten chiralen Oxazoline **1** sollten besonders nützliche Bausteine für solche Synthesen sein und sich in Analogie zu entsprechenden Thiazolinen^[5] herstellen lassen. Das Synthesepotential der Verbindungen **1** wurde bereits erkannt. So berichtet Stoodley vom mißglückten Versuch der Isolierung des Enantiomers von **1b** auf einem anderen Weg^[7].

Aoki et al. verwendeten die stereoselektive intramolekulare Ringöffnung *N*-substituierter anellierter Oxazoline zum Aufbau von Oxacephem^[8]. Woodward et al. nutzten



Schema 1. a: kat. NEt_3 , CH_2Cl_2 , 6 h RT (84%). b: KMnO_4 -Aceton-Wasser, pH 7 (19%). c: O_3 , CH_2Cl_2 , -70°C ; Me_2S (70%). d: SiO_2 , CH_3OH , 8 min RT (62%) oder kat. NaOCH_3 , CH_3OH , 15 min RT (46%). e: CF_3COOH , Anisol, CH_2Cl_2 , 20 min 0°C (68%).

[*] Dr. D. Häbich

Chemisch-wissenschaftliches Labor Pharma der Bayer AG
Postfach 101709, D-5600 Wuppertal 1

die Reaktion freier Azetidinone mit Elektrophilen bereits bei der Totalsynthese von Cephalosporin C^[9]. Die Oxazoline **1** sollten Umsetzungen beider Art ermöglichen.

Wir synthetisierten nun (*1R,5S*)-3-Phenyl-4-oxa-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on **1a** (alternativ: 2-Phenyl-3a,5a-dihydroazet[3,2-*d*]oxazol-5-on) sowie einige seiner *N*-substituierten Derivate (Schema 1).

Das *epi*-Secopenicillin **3**, in vier Schritten aus 6-Aminopenicillansäure **2** zugänglich^[10], lässt sich nach Maki et al.^[11] basekatalysiert zu **4** isomerisieren. Die oxidative Abspaltung der Seitenkette zu **1a** gelingt direkt mit Kaliumpermanganat^[5]. Höhere Ausbeuten bringt der Weg über das Oxamid **5**, das durch Ozonolyse von **4** erhalten wird. Methanolyse von **5** in Gegenwart von Silicagel oder Natriummethanolat als Katalysator ergibt das kristalline Oxazolin **1a**, $[\alpha]_D^{20} = 114.8$ (0.836proz. in Aceton).

Erstaunlicherweise kann aus dem Ester **5** die Säure **6** freigesetzt werden, obwohl deren IR-Bande bei 1832 cm^{-1} auf einen sehr reaktiven β -Lactamring hinweist. Kristallines **6** [$F_p = 148\text{--}150^\circ\text{C}$ (Zers.)] ist beständig, in Lösung ($\text{DMSO-D}_2\text{O-NaHCO}_3$) bei 37°C zersetzt sich **6** jedoch innerhalb kurzer Zeit. Weder **6** noch **1a** zeigen antibakterielle Aktivität oder hemmen β -Lactamasen.

Eingegangen am 28. September,
in veränderter Fassung am 8. November 1982 [Z 160]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1035–1044

- [5] E. G. Brain, A. Eglington, J. H. C. Nayler, M. J. Pearson, R. Southgate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 229.
[7] R. J. Stoodley, *Proc. Seventh Workshop Conf. Hoechst, Schloß Reisenburg 1978*, S. 193; R. J. Stoodley in J. Elks: *Recent Advances in the Chemistry of β -Lactam Antibiotics*, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 28 (1977), S. 189.
[8] T. Aoki, M. Yoshioka, S. Kamata, T. Konoike, N. Haga, W. Nagata, *Heterocycles* 15 (1981) 409.
[9] R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gostelli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan, H. Vorbrüggen, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 852.
[10] Y. Hamashima, S. Yamamoto, S. Uyeo, M. Yoshioka, M. Murakami, H. Ona, Y. Nishitani, W. Nagata, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2595.
[11] Y. Maki, N. Mitsumori, M. Sako, M. Suzuki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1981, 2087.

1,1-Dilithioethan**

Von Adalbert Maercker*, Manfred Theis, Alexander J. Kos und Paul von Ragué Schleyer

Als einziges geminales Dilithioalkan war bisher Dilithiomethan **5** bekannt. Es wurde erstmals von West und Rochow^[1a] aus Dibrommethan **2** und Lithium in 6% Ausbeute erhalten. Lagow et al.^[1b] konnten die Ausbeute verbessern, doch entstanden in ihrer speziellen Apparatur stets Gemische von Polylithioverbindungen, die sich nicht trennen ließen. Die beste Synthese für **5** ist die Pyrolyse von salzfreiem Methylolithium **4** nach Ziegler et al.^[1c]. Leider eignet sie sich nicht zur Herstellung höherer Dilithioalkane.

In der Umsetzung von Bis(iodomercurio)methan **6**^[2] mit Lithiumpulver fanden wir jetzt einen Zugang zu **5**, der

[*] Prof. Dr. A. Maercker, M. Theis
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen 21

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. J. Kos
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Professor Dr. D. Seebach, Zürich, danken wir für Diskussionsbeiträge.