

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.

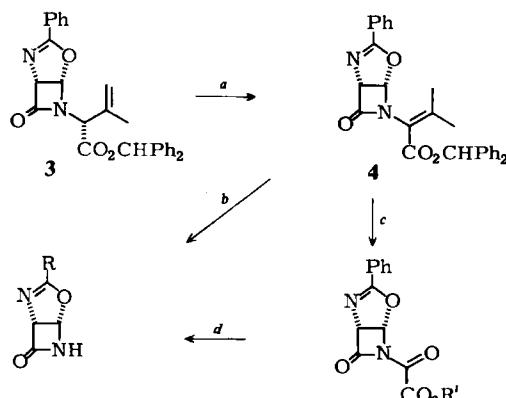
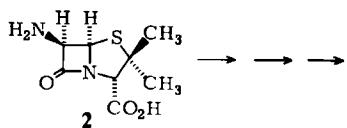
Synthese des chiralen Bausteins (*1R,5S*)-3-Phenyl-4-oxa-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on aus 6-Aminopenicillansäure

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.