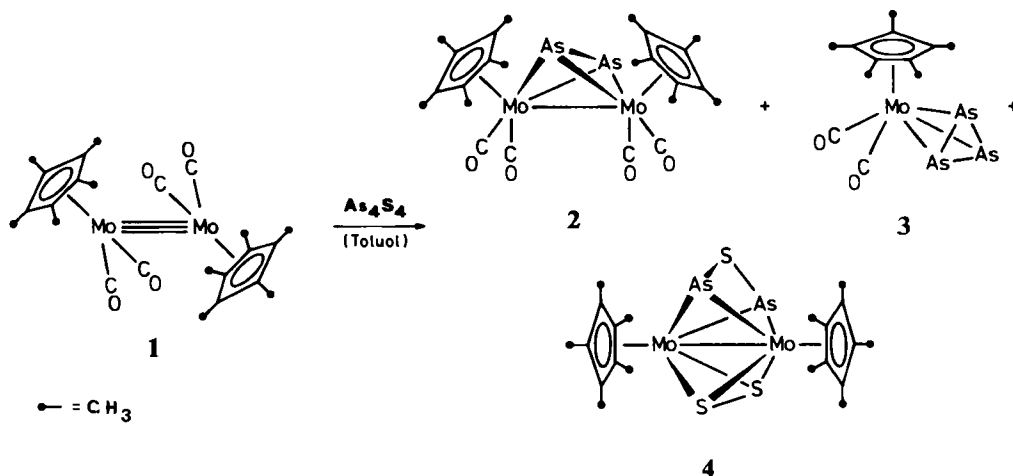


um Verbesserung ansetzen müssen. Dagegen kann das Problem, Edukte **4** mit hoher Enantiomerenreinheit zu gewinnen, als gelöst betrachtet werden: Die konstanten *ee*-Werte von 90–93% bei **8a–d** belegen, daß **4** mindestens diesen *ee*-Wert aufweist. Die Konstanz der *ee*-Werte bei **8** zeigt weiterhin, daß die Chiralitätsübertragung von **4** auf **8** zwingend ist.

Eingegangen am 8. Februar,
in veränderter Fassung am 6. April 1984 [Z 702]

- [1] T. Herold, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 768; H. C. Brown, P. K. Jadhav, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2092; J. Otera, Y. Kawasaki, H. Mizuno, Y. Shimizu, *Chem. Lett.* 1983, 1529.
[2] M. M. Midland, S. B. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2330; T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada, *ibid.* 104 (1982) 4963; *J. Org. Chem.* 48 (1983) 281; D. J. S. Tsai, D. S. Matteson, *Organometallics* 2 (1983) 236.
[3] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555.
[4] D. S. Matteson, *Organometallics* 3 (1984), im Druck; wir danken Prof. Matteson für die Vorab-Information; vgl. D. S. Matteson, R. Ray, R. R. Rocks, D. J. S. Tsai, *ibid.* 2 (1983) 1536; D. S. Matteson, K. M. Sadhu, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2077.
[5] D. S. Matteson, persönliche Mitteilung.
[6] R. W. Hoffmann, B. Landmann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3209.
[7] J. Jacques, C. Gros, S. Bourcier in H. B. Kagan: *Stereochemistry*, Bd. 4, Thieme, Stuttgart 1977.
[8] Siehe z. B. H. Keul, K. Griesbaum, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2049.



Ligandenerzeugung aus dem As₄S₄-Käfig durch [C₅Me₅(CO)₂Mo]₂: Bildung von (C₅Me₅)₂Mo₂(CO)₄(μ,η²-As₂), C₅Me₅(CO)₂Mo(η³-As₃) und (C₅Me₅)₂Mo₂As₂S₂**

Von Ivan Bernal, Henri Brunner, Walter Meier, Heike Pfisterer, Joachim Wachter* und Manfred L. Ziegler

(C₅Me₅)₂Mo₂X₄ (X = S, Se), chalkogenidreiche Zweikernkomplexe, lassen sich durch vollständigen Austausch der CO-Gruppen in dem eine Mo≡Mo-Bindung enthaltenenden [C₅Me₅(CO)₂Mo]₂ **1** bei der Reaktion mit elementarem Schwefel oder Selen herstellen^[1]. Da auch für (C₅H₅)₂Mo₂As₂ ein ähnliches Aufbauprinzip gefunden wurde^[2], sollte eine Kombination von Arsen mit Schwe-

fel bzw. Selen zu bisher unbekannten Arsenid/Chalkogenid-Liganden führen. In der Tat ist der in organischen Lösungsmitteln mäßig lösliche Realgar (As₄S₄) als Synthesereagens geeignet. Überraschenderweise entsteht bei seiner Umsetzung mit **1** auch ein η³-As₃-Komplex, der zu den noch wenig erforschten monosubstituierten Derivaten des gelben Arsens gehört.

Aus einem äquimolaren Gemisch von **1** und As₄S₄ in Toluol bilden sich beim Erhitzen^[3] die beiden arsenhaltigen Komplexe **2** und **3** sowie der arsen- und schwefelhaltige Komplex **4**; ein nur schwefelhaltiger Komplex konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung aller Produkte ist durch Elementaranalysen (C, H, As, S) und Massenspektren gesichert. Die spektroskopischen Daten von **2** [IR: ν_{CO} = 1976, 1913, 1897, 1823 cm⁻¹ (Toluollösung); ¹H-NMR: δ_{CH₃} = 1.98 (CDCl₃)] deuten auf einen tetraedrischen Mo₂As₂-Cluster, wie er bereits für (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₄(μ,η²-As₂) röntgenographisch untersucht wurde^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3**^[5] zeigt das Mo-Atom an der Spitze eines Tetraeders mit einem praktisch gleichseitigen As₃-Dreieck als Basis (vgl. Abb. 1). Eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch die Atome As1, Mo, C2 und C3 halbiert die Bindungen As2–As2'

und C6–C6' sowie den Winkel C1–Mo–C1'. Wie in As₃Co(CO)₃ sind die As–As-Abstände (2.375 Å) kürzer als im freien As₄-Molekül^[6]. Um diesen Befund zu erklären, wurde eine Verringerung der gegenseitigen Abstoßung der freien Elektronenpaare durch Elektronendichteübertragung auf das zentrale Metallatom und die weiteren Liganden postuliert^[6] oder eine Zunahme bindender und Abnahme antibindender Wechselwirkungen innerhalb des As₃-Rings durch die Koordination am Metall^[7]. Die experimentelle Bestätigung für eine erhöhte Ladungsdichte am Zentralmetall ergibt sich erstmals bei **3** durch Vergleich mit dem isoelektronischen Komplex C₅Me₅Mo(CO)₂NO^[8]. Entsprechend finden wir in **3** einen „schiefer“ angeordneten C₅Me₅-Ring, in dem die zum As₃-Liganden *cis*-ständigen Atome C6 und C6' einen um 0.12 Å längeren Abstand zu Mo aufweisen als C2, und um mindestens 0.065 Å längere Mo–C-Abstände für die Carbonylliganden. In Einklang damit sind die um über 20 cm⁻¹ niedrigeren ν_{CO}-Frequenzen [1964, 1904 cm⁻¹ (KBr)] bei **3**.

Keine Einkristalle ließen sich bis jetzt von dem luftempfindlichen rotvioletten Komplex **4** gewinnen. Auch das IR-Spektrum – schwache Absorptionen bei 422 und 388 cm⁻¹ deuten auf Mo-Ligand-Brückenfunktionen – läßt

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, W. Meier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. I. Bernal
Department of Chemistry, University of Houston (USA)

Prof. Dr. M. L. Ziegler, H. Pfisterer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] 9. Mitteilung über Reaktivität der M-M-Mehrfachbindung in Metallcarbonylderivaten. – 8. Mitteilung: J. Wachter, J. G. Riess, A. Mitschler, *Organometallics*, im Druck.

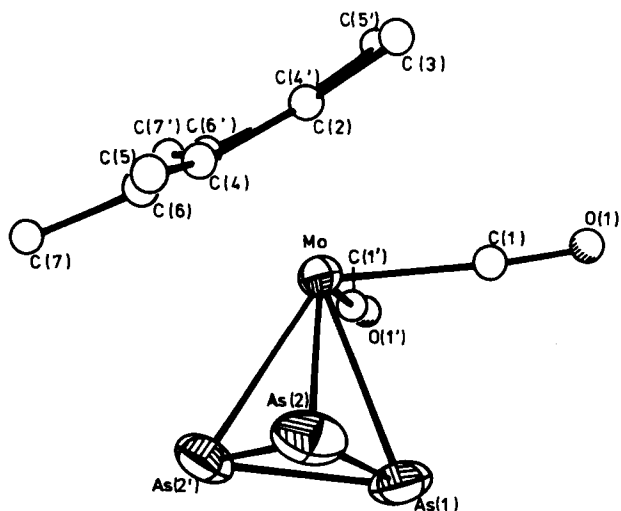


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes 3 im Kristall (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo–As1 270.6(2), Mo–As2 263.9(1), Mo–C1 200.7(7), Mo–C2 227(1), Mo–C4 233(1), Mo–C6 239(1), As1–As2' 237.2(1), As2–As2' 237.7(2); As2–Mo–C1 87.4(2), C1–Mo–C1' 90.5(4), C₅Me₅(cent)–Mo–As₃(cent) 136(2), C₅Me₅(cent)–Mo–C1 96.4(4), As₃(cent)–Mo–C1 113.5(2), As2–As1–As2' 60.2(1), As1–As2–As2' 59.9(0).

sich nicht näher interpretieren, während das ¹H-NMR-Spektrum [δ_{CH_3} = 2.03 in CDCl₃/[D₈]Toluol (1:2) bei –26°C] immerhin für einen symmetrischen Aufbau spricht. In Analogie zu den bereits bekannten Strukturen von (C₅Me₅)₂Mo₂(μ , η^2 -S₂)(μ -S₂)^[1a] und (C₅Me₅)₂Mo₂(μ , η^2 -As₂)(μ , η^2 -As₂)^[2] enthält 4 wahrscheinlich einen μ , η^2 -AsSAs- und einen μ , η^2 -S₂-Liganden, die beide in einer Ebene zwischen den zwei Mo-Atomen liegen sollten. Die Summe der aus allen Liganden stammenden Valenzelektronen beträgt somit pro Mo-Atom 10, was diesem das Erreichen der Edelgaskonfiguration unter Einbeziehung der entsprechenden Metall-d-Orbitale ermöglicht. Diese Vorstellung wird durch Untersuchungen zur Reaktivität gestützt. So läßt sich etwa mit PPh₃ kein labil gebundener Schwefel eliminieren, und S₈ verdrängt bereits unter milden Bedingungen den As₂S-Liganden unter Bildung des blauen Komplexes (C₅Me₅)₂Mo₂(μ , η^2 -S₂)(μ -S₂)^[1a].

Über den Ablauf der As₄S₄-Käfigfragmentierung können wir noch keine Angaben machen, da die Komplexbildung von intaktem Realgar bis jetzt nicht gelungen ist. Die neuen Verbindungen 2–4 scheinen jedoch thermodynamisch relativ stabil zu sein, wie auch der Abbau des strukturell grundverschiedenen P₄S₃ zu C₅Me₅(CO)₂MoP₃, (C₅Me₅)₂Mo₂P₂S₃ etc. nahelegt^[9].

Eingegangen am 27. Februar 1984 [Z 725]

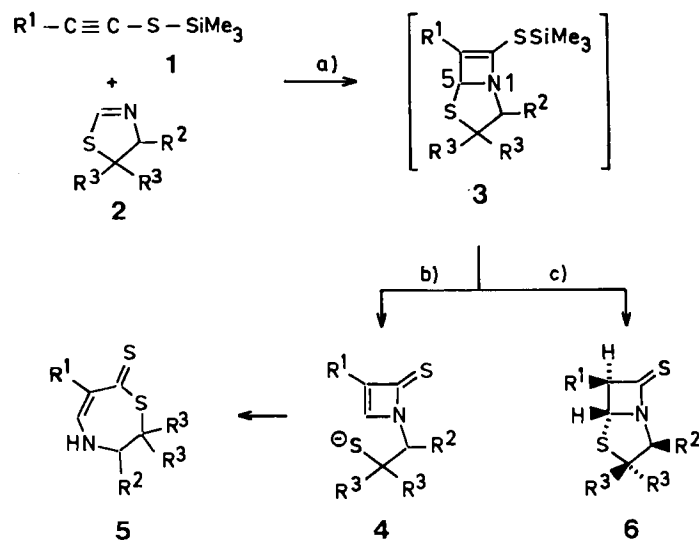
- [1] a) H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107; b) H. Brunner, J. Wachter, H. Wintergerst, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 77.
 [2] A. L. Rheingold, M. L. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.
 [3] Ein äquimolares Gemisch (1.60 mmol) aus [C₅Me₅(CO)₂Mo]₂ 1 und As₄S₄ in 100 mL Toluol wird 17 h bei 100°C gerührt. Nach Einengen auf 10 mL wird filtriert und an SiO₂ (Säule 30 × 4 cm) chromatographiert. Mit Toluol lassen sich eine orange und eine dunkelrote Zone eluieren. Aus der ersten Zone werden durch Niederdruckchromatographie (Merck LiChroprep Si 60) mit Toluol/Pentan (1:2) als Eluens gelbes 3 und oranges 2 in 12 bzw. 4% Ausbeute isoliert. 4 erhält man analysenrein aus der zweiten Zone durch zweimaliges Waschen des rotviolettten Rohprodukts mit je 10 mL Pentan und Chromatographie an SiO₂ mit Toluol/Pentan (2:1) als Eluens in 26% Ausbeute. Die Komplexe 2, 3 bzw. 4 lassen sich aus Et₂O/Pentan (3:1) bzw. Toluol/Pentan (3:1) umkristallisieren.
 [4] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547.

- [5] 3 kristallisiert rhombisch, D_{2h}^h-Pnam, a = 861.1(2), b = 1334.7(5), c = 1355.7(5) pm, V = 1558.1 · 10⁶ pm³, Z = 8. Syntex-Diffraktometer (MoK α), $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 1015 absorptionskorrigierte Reflexe, Patterson-(Mo, As) und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis R_w = 2.7%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50808, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631. Die As–As-Abstände in As₃-Tripeldeckerkomplexen sind geringfügig länger (2.42–2.45 Å): M. DiVaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1757; P. Stoppioni, M. Perruzzini, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C5.
 [7] M. DiVaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
 [8] J. T. Malito, R. Shafir, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1253.
 [9] Die Reaktion von P₄S₃ mit 1 erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die von As₄S₄, als zusätzliches Produkt konnten wir (C₅Me₅)₂Mo₂P₂S isolieren (unveröffentlichte Ergebnisse).

Thiopenam-Derivate aus Alkynyl(silyl)sulfiden und 4,5-Dihydrothiazolen**

Von Ernst Schaumann*, Wolf-Rüdiger Förster und Gunadi Adiwidjaja

Obwohl β -Lactam-Antibiotica^[1] vielfältig modifiziert worden sind, hat man den Austausch der Oxo-Gruppe im Vierring gegen Hetero-Substituenten bisher kaum bearbeitet. Während sich eine Tosylimino-Gruppe leicht einführen ließ^[2], ergab die Schwefelung biologisch aktiver β -Lactame nur sehr geringe Ausbeuten^[3]. Wir prüften, ob sich β -



Schema 1. a) 20°C, 7 d, ohne Lösungsmittel; b) H₂O, CsF oder SiO₂; c) CsF, Ultraschall (20 min), dann H₂O.

	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
1a	<i>t</i> Bu			5a, 6a	<i>t</i> Bu	H	H
1b	Ph			5b	Ph	H	H
2a		H	H	5c	<i>t</i> Bu	COOMe	H
2b		COOMe	H	5d, 6b	<i>t</i> Bu	COOMe	Me
2c		COOMe	Me	5e	Ph	COOMe	Me

* Prof. Dr. E. Schaumann, Dr. W.-R. Förster
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
 Dr. G. Adiwidjaja
 Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Hamburg

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.