

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]

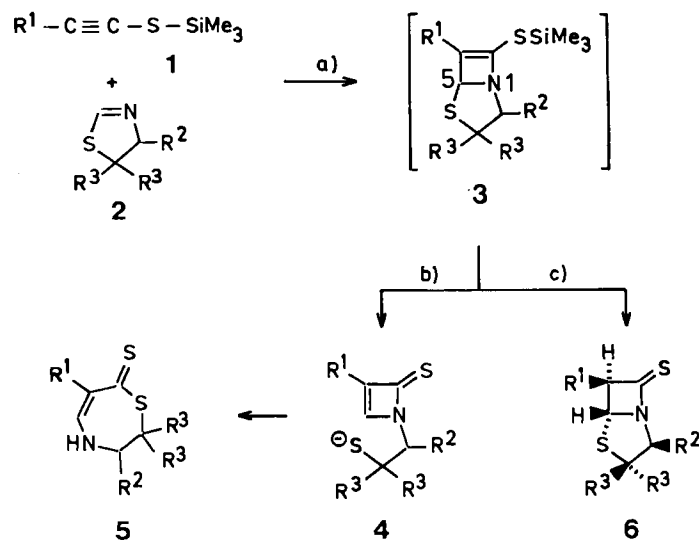
- [1] a) H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107; b) H. Brunner, J. Wachter, H. Wintergerst, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 77.
 [2] A. L. Rheingold, M. L. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.
 [3] Ein äquimolares 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)₂Mo₂P₂S₃ 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 ließe^[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.

Thiolactame als Teil eines Penicillin-Gerüsts („Thiope-nam-Derivate“) durch Reaktion der leicht zugänglichen und gegenüber Nucleophilen hochreaktiven Alkynyl(silyl)sulfide **1a**, **b**^[4] mit den 4,5-Dihydrothiazolen **2a**, **b** und (*S*)-**2c**^[5] erhalten lassen.

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und einige NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6**.

| Pro- dukt | Ausb. [%] | Fp [°C] | $\delta(=CH)$ | $\delta(H-5)$ | $\delta(H-6)$ | $\delta(^{13}C=S)$ |
|--------------|--------------|----------------|-----------------|---------------|---------------|--------------------|
| 5a | 60 | 123 | 6.89 (d, 8.4) | — | — | 217.5 [b] |
| 5b | 77 | 150 | 6.89 (d, 9) | — | — | 212.7 [b] |
| 5c | 74 | Öl | 6.97 (d, 9) [b] | — | — | [c] |
| 5d | 50 | 135 | 7.05 (br. s) | — | — | [c] |
| 5e | 79 | 129 (Zers.) | 7.03 (d, 9) | — | — | [c] |
| 6a | 80 | Öl | — | 2.82 (d, 1.5) | 5.13 (d, 1.5) | 215.0 |
| 6b | 55 | 64 | — | 2.93 (d, 1.2) | 5.53 (d, 1.2) | 212.2 |

[a] Mit Angabe der Multiplizität, $^3J_{HH}$ [Hz]; in $CDCl_3$, wenn nicht anders angegeben. [b] In $(CD_3)_2SO$. [c] Nicht vermessen.

Die Alkine **1** reagieren mit den Heterocyclen **2** bei Raumtemperatur zu Addukten, die als Silylthio-Derivate **3** zu formulieren sein dürften. Desilylierung durch Hydrolyse, Caesiumfluorid oder Silicagel führt nicht zum Thiope-nam-System **6**, sondern unter Öffnung der S4—C5-Bindung über **4** zu Dihydro-1,4-thiazepinthonen **5**.

Diese Umlagerung ist für Penicilline bekannt^[6]. Dagegen läßt sich ausgehend vom *tert*-Butyl-substituierten Sulfid **1a** durch gleichzeitige Einwirkung von Caesiumfluorid und Ultraschall die Ringöffnung unterdrücken. Die Konstitution der mit **2a** bzw. (*S*)-**2c** stereochemisch einheitlich erhaltenen Thiopenam-Verbindungen **6a** bzw. **6b** wird durch die spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und durch die Röntgen-Strukturanalyse von **6b** bewiesen (Abb. 1)^[7].

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß die Carbonsäure-Funktion und H-5 wie in natürlichen Penicillinen *cis*-orientiert sind, während H-5 und H-6 die schon aufgrund

der relativ kleinen $^3J_{HH}$ -Kopplung (Tabelle 1) erwartete *trans*-Anordnung aufweisen; insgesamt ergibt sich so die (2*S*,5*R*,6*R*)-Konfiguration. Der N1—C7-Abstand (136.3(4) pm) ist kürzer als bei 33 röntgenographisch untersuchten Penam-Derivaten (Mittelwert 139.5 ± 2.6 pm^[8]). Die dadurch nahegelegte verstärkte Ringspannung in **6** wird durch eine flachere Stickstoffpyramide bestätigt: der Abstand von N1 zur Ebene C2—C5—C7 (3.61 pm) ist kleiner als bei entsprechenden β -Lactamderivaten (mittlerer Abstand 3.94 pm^[8]).

Eingegangen am 28. Februar,
ergänzt am 17. April 1984 [Z 726]

- [1] R. B. Morin, M. Gorman: *Chemistry and Biology of β -Lactam Antibiotics*. Academic Press, New York 1982.
- [2] A. van Camp, D. Goossens, M. Moya-Portuguez, J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3081.
- [3] P. W. Wojtkowski, J. E. Dolfini, O. Kocy, C. M. Cimarusti, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5628.
- [4] R. S. Sukhai, J. Meijer, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96 (1977) 179; E. Schaumann, F.-F. Grabley, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3024; E. Schaumann, H. Behr, J. Lindstaedt, *ibid.* 116 (1983) 66; E. Schaumann, J. Lindstaedt, W.-R. Förster, *ibid.* 116 (1983) 509.
- [5] M. D. Bachi, O. Goldberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 1184.
- [6] Übersicht: R. J. Stoodley, *Tetrahedron* 31 (1975) 2321.
- [7] Kristalldaten: hexagonal, R3, $a = 2773.4(1)$, $c = 1081.7(1)$ pm, $Z = 18$ (2 unabhängige, stereochemisch identische Moleküle); $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, 2150 unabhängige Reflexe ($2^\circ < \theta < 60^\circ$, $F_0 > 3\sigma$). Strukturlösung mit MULTAN und Fourier-Methoden; Verfeinerung ohne H-Atome der Methyl-Gruppen: $R = 0.035$, $R_w = 0.035$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50780, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [8] Auswertung der Cambridge Crystallographic Data Files; vgl. F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 2331.

Ein photochemischer Zugang zu makrocyclischen Mono- oder Dilactonen**

Von Gerhard Quinkert*, Gerd Fischer,
Uta-Maria Billhardt, Jürgen Glenneberg, Ulrich Hertz,
Gerd Dürner, Erich F. Paulus und Jan W. Bats
Professor Jan Thesing zum 60. Geburtstag gewidmet

Bestrahlt man 2,4-Cyclohexadien-1-one bei tiefer Temperatur, kann man die resultierenden Dienylketene konservieren und spektroskopisch identifizieren^[1] – jedoch nur, wenn kein starkes Nucleophil zugegen ist. Anderenfalls tritt das charakteristische UV/VIS-Spektrum des betreffenden Dienylketens zugunsten einer neuen Absorption zurück (siehe Abb. 1).

Ist das starke Nucleophil protisch, entsteht letztlich das zugehörige Carbonsäure-Derivat. Ist das starke Nucleophil aprotisch, kann es helfen, die ansonsten zu langsame Addition eines zusätzlich anwesenden schwachen protischen Nucleophils zum entsprechenden Carbonsäure-Derivat zu beschleunigen (siehe Abb. 2 und 3).

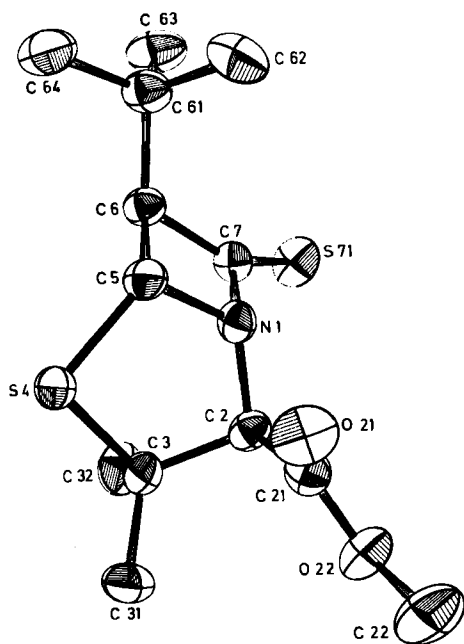


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **6b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Mittelwerte zweier unabhängiger Moleküle): N1—C5 146.8(4), N1—C7 136.3(4), C6—C7 152.7(5), C7—S71 162.6(3), C5—N1—C7 95.6(3), N1—C7—C6 92.0(2).

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. G. Fischer, Dipl.-Chem. U.-M. Billhardt, Dipl.-Chem. J. Glenneberg, Dipl.-Chem. U. Hertz, Dr. G. Dürner
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. E. F. Paulus, Hoechst AG, Frankfurt am Main

Dr. J. W. Bats, Institut für Kristallographie, Universität Frankfurt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG unterstützt. – Abkürzungen: DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan; MOM = Methoxymethyl; THP = Tetrahydropyran; TFE = 2,2,2-Trifluorethanol.