

Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 635-641 (1986)

Darstellung von Acylderivaten des 4-Phenyl-2-azetidinons und ihre Reaktion mit Aminen

Hans-Joachim Bergmann und Hans-Hartwig Otto*

Pharmazeutisches Institut, LS Pharmazeutische Chemie, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 9, D-7800 Freiburg

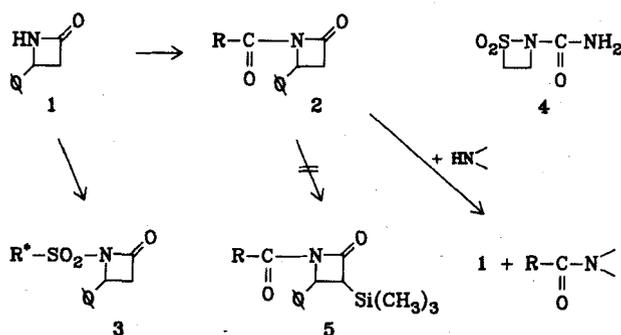
Eingegangen am 13. Juni 1985

Die Titelverbindung läßt sich zu **2** bzw. **3** acylieren. Über einige Eigenschaften von **2** und **3** wird berichtet. Von **3a** wird die Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt.

Synthesis of Acyl Derivatives of 4-Phenyl-2-azetidinone and Their Reactions with Amines

The title compound **1** can be acylated yielding **2** or **3**. The reaction of **2** with secondary amines and the X-ray structure analysis of **3a** are reported.

Acylierungen von β -Lactamen sind in der Literatur in großer Zahl bekannt. Dabei spielt die Acylierung an C-3 eine besondere Rolle, da durch anschließende Reduktion der Acylderivate α -Hydroxyalkylverbindungen vom Thienamycin-Typ zugänglich sind¹⁾. Die Acylierung am Stickstoff gelingt in Gegenwart tertiärer Amine²⁾, über N-Grignard-Verbindungen³⁾ oder auch aus N-Silyl- β -lactamen⁴⁾ und Säurechloriden. In einer früheren Mitt. konnten wir zeigen, daß die Reaktion von 4-Phenyl-2-azetidinon (**1**) mit Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Aldehyden ausschließlich zu N-substituierten Derivaten führt⁵⁾, obwohl unter diesen Bedingungen auch C-3 deprotoniert werden kann. Es lag daher nahe, auch das Verhalten von **1** bei Acylierungen zu untersuchen, worüber hier berichtet werden soll.



2a	R = CH ₃	3a	R* = CH ₃	$\phi = \text{C}_6\text{H}_5$
2b	R = C(CH ₃) ₃	3b	R* = C ₆ H ₅	
2c	R = C ₆ H ₅	3c	R* = 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	
2d	R = 4-O ₂ N-C ₆ H ₄	3d	R* = 4-O ₂ N-C ₆ H ₄	
2e	R = ClCH ₂			

Wird **1** in THF bei -78° mit Butyllithium (n-Buli) und anschließend mit einem Carbonsäurechlorid versetzt, so erhält man in Ausbeuten von 60–80 % d.Th. ausschließlich die am Stickstoff acylierten Verbindungen **2**. Dabei fallen **2a** und **2e** als destillierbare Flüssigkeiten, alle übrigen **2** als kristalline Verbindungen an. Die Verwendung von n-Buli ist der von LDA vorzuziehen, da letzteres mit Säurechloriden Diisopropylamide bildet. Sorgfältige Analyse (DC) der Reaktionsansätze gab keinen Hinweis auf eine Acylierung an C-3 selbst bei Verwendung eines 5fachen Überschusses von n-Buli und Säurechlorid.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** sind charakterisiert durch das AMX-System der Protonen an C-3 und C-4, wie es auch bei anderen N-Derivaten von **1** gefunden wird⁵⁾. Die IR-Spektren zeigen zwei Carbonylbanden und zwar zwischen 1670 und 1715 cm^{-1} eine starke Bande für das Acyl-Carbonyl und zwischen 1775 und 1795 cm^{-1} eine sehr intensive β -Lactam-Carbonylbande, woraus auf hohe Reaktivität (d.h. großes Acylierungspotential) von **2** geschlossen werden könnte⁶⁾. Trotzdem zeigt keine der dargestellten Verbindungen antibiotische Aktivität⁷⁾.

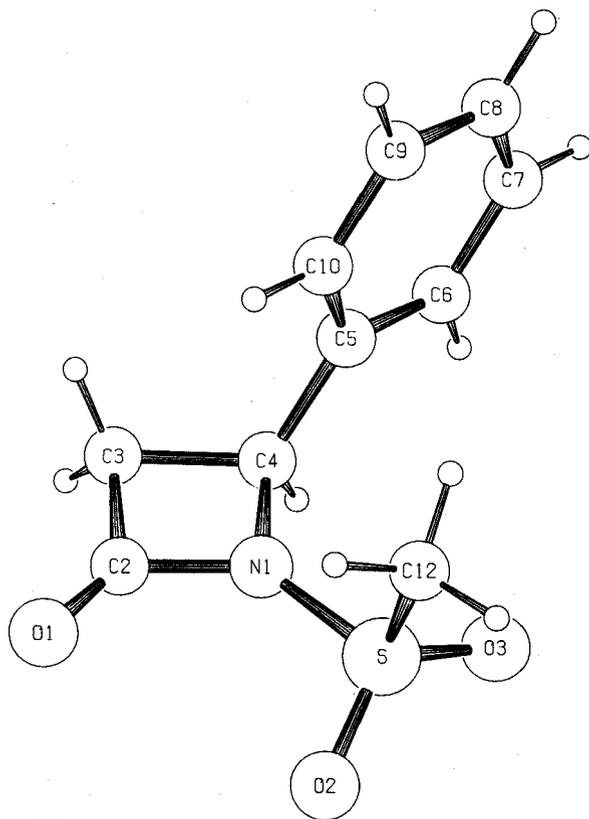


Abb. 1: Perspektivische Darstellung von **3a**

Durch analoge Reaktion von **1** mit Sulfonylchloriden konnten die Sulfonamide **3** erhalten werden, die eine Kombination von Sulfonamid und β -Lactam darstellen. Auch in ihren IR-Spektren findet sich die Absorption des Lactam-Carbonyls bei 1780–1800 cm^{-1} , jedoch zeigen auch sie keine antibiotische Aktivität⁷⁾.

Interessant erscheint uns ein Vergleich der sulfonylierten β -Lactame mit dem vor kurzem erstmals beschriebenen⁸⁾ acylierten β -Sultam **4**. Während **4** einen planaren Thiazetidining und eine aus dessen Ebene ausgelenkte Carbamoylgruppe besitzt, zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abb. 1) einen planaren β -Lactamring (Summe der Innenwinkel 360°) und das S-Atom in der Ebene dieses Ringes (Summe der Winkel am Stickstoff 360°). Auf Grund der relativ kurzen C-2-N-Bindung (1.40 Å) sind die Innenwinkel an C-3 und C-4 mit $88.3(2)^\circ$ und $86.1(2)^\circ$ deutlich kleiner als 90° . Das führt zu einer Winkelaufweitung zwischen den Bindungen der an diese C-Atome gebundenen Substituenten, was sich im Diederwinkel der vicinalen Protonen zeigt und mit den Kopplungskonstanten des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ ($J_{3,4} = 3.8 \text{ Hz}$, $J_{3',4} = 6 \text{ Hz}$) übereinstimmt. S-N-Bindung (1.64 Å), S-O-Bindung (1.41 Å) und die Winkel O-S-N (107.4 bzw. 106.3°) zeigen gegenüber anderen Sulfonamiden keine auffälligen Abweichungen⁹⁾. Abb. 1 zeigt die Molekülgeometrie von **3a** mit der verwendeten Numerierung, die Tab. 1–5 enthalten die Kristalldaten, Atomparameter, anisotrope thermische Parameter, Bindungslängen und Bindungswinkel.

1-Acyl-4-methyl- β -lactame lassen sich durch Amine polymerisieren⁴⁾, d.h. es erfolgt nucleophiler Angriff am Lactam-Carbonyl. Da die hohe Carbonylfrequenz in den IR-Spektren von **2** und **3** auf eine gesteigerte Carbonylreaktivität deutet, haben wir das Verhalten von **2** und **3** gegenüber Nucleophilen untersucht. Dabei zeigte sich, daß sekundäre Amine wie Diethylamin, Diisopropylamin und Morpholin nicht den Lactamring öffnen, sondern die Acylgruppe abspalten (Schema). Auch bei dem Versuch, die Lactame **2** mit LDA und Trimethylchlorsilan in **5** zu überführen, wurde Abspaltung der Acylgruppe beobachtet¹⁰⁾. D.h. wie bei acylierten γ -, δ - und ϵ -Lactamen häufig beobachtet⁴⁾, greifen die genannten Nucleophile auch bei **2** bevorzugt an der exocyclischen Carbonylgruppe an.

Wir danken der Chemie Linz AG für Unterstützung und Durchführung der Prüfung auf antibakterielle Aktivität. Den Herrn Drs. *M. Weigle* und *L.J. Todaro*, Roche Research Center, Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J., U.S.A. danken wir für die Ausführung der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe Lit.^{5a)}

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 1 g (15 mmol) Butyllithium (als 15% Suspension in Hexan) in 10 ml THF wird bei -78° eine ebenfalls auf -78° abgekühlte Lösung von 4-Phenyl-2-azetidinon (**1**) in 10 ml THF langsam zugegeben. Nach 10 min Rühren bei dieser Temp. wird eine Lösung von 20–40 mmol Säurechlorid in 20 ml THF zugegeben und dann noch 2 h bei -78° gerührt. Das kalte Reaktionsgemisch wird in etwa 100 ml gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Na_2SO_4), das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand umkristallisiert oder im Kugelrohr destilliert.

1-Acetyl-4-phenyl-2-azetidion (2a): Mit 3.14 g (40 mmol) Acetylchlorid; das Rohprodukt wird im Kugelrohr destilliert, das Destillat erstarrt zu einer wachsartigen Masse; Ausb. 1.1 g (59 %), wachsartig; Schmp. 48–49° (nach Dest.); Sdp. 165°/0.7 Torr. – IR: 3060, 3020, 2960, 2930 (CH), 1785 (CO Lactam), 1695 (CO Acetyl), 1600, 1495 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.96 (dd, \underline{J} = 3.7 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.53 (dd, \underline{J} = 6.1 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.05 (dd, \underline{J} = 3.7 und 6.1 Hz, 1H, H-4), 7.15–7.53 (m, 5H, Aromaten-H). C₁₁H₁₁NO₂ (189.2) Ber. C 60.8 H 5.86 N 7.4 Gef. C 70.0 H 5.95 N 7.3.

1-Pivaloyl-4-phenyl-2-azetidion (2b): Mit 3.6 g (30 mmol) Pivaloylchlorid; Ausb. 1.6 g (70 %), weiße Kristalle; Schmp. 82° (Methanol). – IR: 3060, 3030, 2960, 2870 (CH), 1775 (CO Lactam), 1686 cm⁻¹ (CO Pivaloyl). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 1.22 (s, 9H, CH₃), 2.80 (dd, \underline{J} = 5 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.42 (dd, \underline{J} = 6.4 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.98 (dd, \underline{J} = 3.5 und 6.4 Hz, 1H, H-4), 7.15–7.50 (m, 5H, Aromaten-H). C₁₄H₁₇NO₂ (231.3) Ber. C 72.7 H 7.41 N 6.1 Gef. C 72.5 H 7.36 N 6.0.

1-Benzoyl-4-phenyl-2-azetidion (2c): Mit 4.2 g (30 mmol) Benzoylchlorid; Ausb. 2 g (80 %), weiße Kristalle; Schmp. 157–158° (Methanol). – IR: 3060, 3030, 2920, 2850 (CH), 1795, 1775 (CO Lactam), 1670 (CO Benzoyl), 1605, 1500 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 3.15 (dd, \underline{J} = 4 und –16 Hz, 1H, 3-H *trans*), 3.62 (dd, \underline{J} = 6.5 und –16 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.42 (dd, \underline{J} = 4 und 6.5 Hz, 1H, H-4), 7.33–7.78 (m, 8H, Aromaten-H), 8.03–8.37 (m, 2H, Aromaten-H). C₁₆H₁₃NO₂ (251.3) Ber. C 76.5 H 5.21 N 5.6 Gef. C 76.3 H 5.24 N 5.6.

1-(4-Nitrobenzoyl)-4-phenyl-2-azetidion (2d): Mit 7.42 g (40 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid; Ausb. 1.9 g (63 %), gelbliche Kristalle; Schmp. 110–111° (Methanol). – IR: 3110, 3060, 3030, 2950 (CH), 1790 (CO Lactam), 1675 (CO Benzoyl), 1600, 1500 (Aromat), 1520, 1310 cm⁻¹ (NO₂). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 3.13 (dd, \underline{J} = 4 und –16.6 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.65 (dd, \underline{J} = 6.5 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.37 (dd, \underline{J} = 4 und 6.5 Hz, 1H, H-4), 7.15–7.68 (m, 5H, Aromaten-H), 8.05–8.34 (m, 4H, Aromaten-H). C₁₆H₁₂N₂O₄ (296.3) Ber. C 64.9 H 4.08 N 9.5 Gef. C 64.9 H 4.18 N 9.5.

1-(2-Chloracetyl)-4-phenyl-2-azetidion (2e): Mit 4.52 g (40 mmol) Chloracetylchlorid; das Rohprodukt wird im Kugelrohr destilliert, das Destillat erstarrt zu einer wachsartigen Masse; Ausb. 1.2 g (55 %), wachsartig; Schmp. 63–64° (nach Dest.); Sdp. 180°/0.7 Torr. – IR: 3060, 3030, 3005, 2955 (CH), 1790 (CO Lactam), 1715 (CO Acetyl), 1605, 1495 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 2.97 (dd, \underline{J} = 3.9 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.53 (dd, \underline{J} = 6.2 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.39 (s, 2H, CH₂), 5.06 (dd, \underline{J} = 3.9 und 6.3 Hz, 1H, H-4), 7.22–7.52 (m, 5H, Aromaten-H). C₁₁H₁₀ClNO₂ (223.7) Ber. C 59.1 H 4.51 Cl 15.9 N 6.3 Gef. C 58.8 H 4.69 Cl 15.8 N 6.3.

1-Methylsulfonyl-4-phenyl-2-azetidion (3a): Mit 4.58 g (40 mmol) Methansulfonylchlorid; der Natriumchloridlösung werden 5 ml Eisessig zugegeben. Das Rohprodukt kristallisiert langsam nach Zugabe von Petrolether aus. Die Kristalle werden mit Petrolether nachgewaschen; Ausb. 1.4 g (64 %), weiße Kristalle; Schmp. 110–112° (Petrolether). – IR: 3070, 3040, 3020, 3000, 2960, 2920 (CH), 1790 (CO), 1500 (Aromat), 1350, 1140 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 2.96 (s, 3H, CH₃), 3.10 (dd, \underline{J} = 3.8 und –16 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.63 (dd, \underline{J} = 6 und –16 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.20 (dd, \underline{J} = 3.8 und 6 Hz, 1H, H-4), 7.33–7.63 (m, 5H, Aromaten-H). C₁₀H₁₁NO₃S (225.8) Ber. C 53.3 H 4.92 N 6.2 S 14.2 Gef. C 53.5 H 5.02 N 6.4 S 14.0.

Röntgenstrukturanalyse von 3a

Die Kristalldaten sind in den nachstehenden Tab. aufgeführt. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem HILGER-WATTS-Diffraktometer (Ni-gefilterte Cu K α -Strahlung, Θ –2 Θ scans). Die Maße

des vermessenen Kristalls waren annähernd $0.20 \times 0.25 \times 0.5$ mm, für die Reflexintensitäten wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Insgesamt wurden 1420 Reflexe mit $\Theta < 57^\circ$ gemessen, von denen 1221 unabhängige Reflexe mit Intensitäten ($I < 2.5 \sigma(I)$) für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Struktur wurde mit einem „multi-solution“-Verfahren¹¹⁾ gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. In den letzten Cyclen wurden anisotrope thermische Parameter für Nicht-Wasserstoffatome und isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome verwendet. Die Wasserstoffatome wurden für die Strukturfaktorberechnung mit einbezogen, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. Für die R-Werte ergab sich letztendlich $R = 0.038$ und $R_w = 0.046$. Die Maxima der abschließenden ΔF -Synthese waren kleiner als $\pm 0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Tab. 1: Kristallographische und röntgenographische Daten von 3a

Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$, Molmasse 225.26, Raumgruppe Pcab, Elementarzelleinhalt 8.
Gitterkonstanten: a 8.673 (2) Å, b 12.056 (3) Å, c 20.222 (7) Å, Dichte $D_{\text{ber.}}$ 1.415 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, μ (Cu-K α) 25.6 cm^{-1} .

Tab. 2: Atomparameter (Standardabweichungen der letzten Dezimale in Klammern)

Atom	X	Y	Z	B
S	0.3416(1)	0.4056(1)	0.10041(4)	*
O(1)	0.4328(3)	0.2374(2)	0.22547(10)	*
O(2)	0.2178(2)	0.3313(2)	0.11242(12)	*
O(3)	0.3116(2)	0.5183(2)	0.08475(11)	*
N(1)	0.4504(2)	0.4066(2)	0.16694(1)	*
C(2)	0.4798(3)	0.3294(3)	0.21737(14)	*
C(3)	0.5872(3)	0.4094(3)	0.25161(14)	*
C(4)	0.5491(3)	0.4956(2)	0.19706(14)	*
C(5)	0.6776(3)	0.5381(2)	0.15426(13)	*
C(6)	0.6945(3)	0.6510(2)	0.14505(14)	*
C(7)	0.8149(4)	0.6919(2)	0.10666(16)	*
C(8)	0.9165(4)	0.6202(3)	0.07757(15)	*
C(9)	0.8996(3)	0.5070(3)	0.08634(15)	*
C(10)	0.7815(3)	0.4665(2)	0.12443(15)	*
C(12)	0.4588(4)	0.3486(3)	0.03933(16)	*
H(3)A	0.697	0.385	0.2532	4.5
H(3)B	0.553	0.431	0.2972	4.5
H(4)	0.485	0.558	0.2149	4.0
H(6)	0.620	0.704	0.1658	4.0
H(7)	0.828	0.774	0.1658	4.5
H(8)	1.004	0.650	0.0502	4.5
H(9)	0.975	0.454	0.0654	4.0
H(10)	0.770	0.385	0.1306	3.5
H(12)A	0.401	0.346	-0.0037	5.5
H(12)B	0.491	0.272	0.0521	5.5
H(12)C	0.553	0.396	0.0334	5.5

* Die anisotropen thermischen Parameter sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Anisotrope thermische Parameter (Standardabweichungen der letzten Dezimale in Klammern)

Atom	B11 x 10 ⁴	B22 x 10 ⁴	B33 x 10 ⁵	B12 x 10 ⁴	B13 x 10 ⁵	B23 x 10 ⁵
S	103(1)	53(1)	310(2)	1(1)	-99(4)	22(3)
O(1)	200(4)	68(2)	351(7)	-22(2)	12(14)	136(9)
O(2)	131(3)	90(2)	521(9)	-38(2)	-202(15)	102(11)
O(3)	164(4)	58(2)	428(8)	14(2)	-162(14)	67(9)
N(1)	114(3)	53(2)	242(7)	-15(2)	-50(12)	25(9)
C(2)	122(4)	69(3)	234(9)	6(3)	98(17)	40(12)
C(3)	157(5)	93(3)	194(8)	-22(3)	41(18)	-14(12)
C(4)	114(4)	56(2)	273(9)	-7(3)	60(16)	-99(11)
C(5)	98(4)	48(2)	213(8)	-4(2)	-51(15)	-29(10)
C(6)	130(5)	50(2)	267(9)	4(3)	-100(17)	-44(11)
C(7)	173(6)	53(2)	310(10)	-28(3)	-103(20)	85(12)
C(8)	141(5)	90(3)	232(9)	-32(3)	-14(18)	78(13)
C(9)	116(5)	77(3)	274(9)	3(3)	61(17)	-14(13)
C(10)	118(4)	47(2)	275(9)	-1(3)	51(17)	6(11)
C(12)	212(6)	101(3)	295(10)	34(4)	-138(22)	-116(15)

Der anisotrope Temperaturfaktor errechnet sich nach der Formel:
 $\exp(-h^2B_{11} + k^2B_{22} + l^2B_{33} + 2hkB_{12} + 2hlB_{13} + 2klB_{23})$

Tab. 4: Bindungslängen (Å) (Standardabweichungen der letzten Dezimale in Klammern)

S - O(2)	1.419(2)	C(3) - C(4)	1.551(4)
S - O(3)	1.419(2)	C(4) - C(5)	1.501(4)
S - N(1)	1.643(2)	C(5) - C(6)	1.381(4)
S - C(12)	1.741(4)	C(5) - C(10)	1.385(4)
O(1) - C(2)	1.193(4)	C(6) - C(7)	1.392(4)
N(1) - C(2)	1.404(4)	C(7) - C(8)	1.368(4)
N(1) - C(4)	1.502(4)	C(8) - C(9)	1.383(5)
C(2) - C(3)	1.509(4)	C(9) - C(10)	1.372(4)

Tab. 5: Bindungswinkel (°) (Standardabweichungen der letzten Dezimale in Klammern)

O(2) - S - O(3)	120.2(1)	C(2) - C(3) - C(4)	88.3(2)
O(2) - S - N(1)	107.4(1)	N(1) - C(4) - C(3)	86.1(2)
O(2) - S - C(12)	108.3(2)	N(1) - C(4) - C(5)	115.7(2)
O(3) - S - N(1)	106.3(1)	C(3) - C(4) - C(5)	118.7(2)
O(3) - S - C(12)	109.1(2)	C(4) - C(5) - C(6)	119.5(2)
N(1) - S - C(12)	104.4(1)	C(4) - C(5) - C(10)	121.4(2)
S - N(1) - C(2)	134.0(2)	C(6) - C(5) - C(10)	119.1(2)
S - N(1) - C(4)	131.7(2)	C(5) - C(6) - C(7)	120.3(3)
C(2) - N(1) - C(4)	94.3(2)	C(6) - C(7) - C(8)	119.9(3)
O(1) - C(2) - N(1)	130.8(3)	C(7) - C(8) - C(9)	120.0(3)
O(1) - C(2) - C(3)	137.9(3)	C(8) - C(9) - C(10)	120.1(3)
N(1) - C(2) - C(3)	91.3(2)	C(5) - C(10) - C(9)	120.5(2)

1-Phenylsulfonyl-4-phenyl-2-azetidinon (3b): Mit 3,5 g (20 mmol) Benzolsulfonsäurechlorid; Ausb. 0,9 g (31 %); Schmp. 124–125° (Isopropanol). – IR: 3080, 3020, 2960 (CH), 1785 (CO), 1585, 1495 (Aromaten), 1365, 1170 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): δ (ppm) = 2.93 (dd, J = 3.5 und –16 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.48 (dd, J = 6 und –16 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.10 (dd, J = 3.5 und 6 Hz, 1H, H-4), 7.09–7.83 (m, 10H, Aromaten-H). – $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (287.3) Ber. C 62.7 H 4.56 N 4.9 S 11.2 Gef. C 62.8 H 4.65 N 5.0 S 11.1.

1-(4-Methylphenyl)sulfonyl-4-phenyl-2-azetidinon (3c): Mit 3,8 g (20 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid; Ausb. 0,8 g (27 %); Schmp. 121–122° (Isopropanol). – IR: 3070, 3040, 2960, 2930 (CH), 1780 (CO), 1595, 1695 (Aromaten), 1365, 1170 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO; 80 MHz): δ (ppm) = 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.95 (dd, J = 3.8 und –16 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.54 (dd, J = 6 und –16 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.10 (dd, J = 6 und 3.8 Hz, 1H, H-4), 6.83–7.85 (m, 9H, Aromaten-H). – $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (301.4) Ber. C 63.8 H 5.02 N 4.7 S 10.6 Gef. C 63.9 H 5.12 N 4.6 S 10.5.

1-(4-Nitrophenyl)sulfonyl-4-phenyl-2-azetidinon (3d): Mit 3,3 g (15 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid; Ausb. 2,1 g (63 %); Schmp. 166–167° (Isopropanol). – IR: 3100, 3060, 3040, 2870 (CH), 1800 (CO), 1605 (Aromaten), 1530, 1340 (NO_2), 1370, 1170 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO; 80 MHz): δ (ppm) = 3.23 (dd, J = 4 und –16 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.73 (dd, J = 6 und –16 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.33 (dd, J = 4 und 6 Hz, 1H, H-4), 7.38 (m, 5H, Aromaten-H), 7.75–8.50 (m, 4H, Aromaten-H). – $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (332.3) Ber. C 54.2 H 3.64 N 8.4 S 9.7 Gef. C 54.4 H 3.79 N 8.5 S 9.5.

Literatur

- (a) T. Durst und M.J. Lebel, *Can. J. Chem.* **50**, 3196 (1972); (b) N. Salzmann, R.W. Ratcliffe, B.G. Christensen und F.A. Bouffard, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6161 (1980); (c) F. Pequet und J.D. Angelo, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2777 (1982).
- (a) E. Testa, G. Pifferi, L. Fontanella und V. Aresi, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 108 (1966); (b) P. Schlack, *Deutsch. Pat.* 1186065 (1965); *C.A.* **62**, 10382 (1965).
- C.A. Panetta und J.H. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1971.
- H.R. Kricheldorf, *Makromol. Chem.* **170**, 89 (1973).
- (a) H.-J. Bergmann, R. Mayrhofer und H.-H. Otto, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, im Druck; (b) H.-J. Bergmann und H.-H. Otto, *ibid.*
- H. Breuer, *Fortschr. Antimikr. Antineoplast. Chemother.* **1**, 7 (1982).
- Die Prüfung wurde von Dr. B. Steidl, Chemie Linz AG, durchgeführt.
- E. Meyle, H.-H. Otto und C. Kratky, *Monatsh. Chem.* **116**, 493 (1985).
- (a) A. Kálmán, G. Argay und I. Vassanyi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4237; (b) H.A. Selling, A.B. Verweig, A. Piepenbroek und C.T. Kiers, *Rec. Trav. Chim. PaysBas* **96**, 263 (1977).
- 5** kann jedoch aus **1** „andersherum“ dargestellt werden; siehe Lit. ^{5a}.
- G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368 (1971).