

Die relativen Konstanten für die Addition von Ethyldiazoacetat an die vom Alkenylsubstituenten weiter entfernte Doppelbindung hängen zwar vom elektronischen Charakter des zweiten Substituenten ab [siehe (1c) und (1d) in Tabelle 1], doch können die großen Unterschiede nicht allein durch sterische und elektronische Faktoren erklärt werden. Anscheinend hängt der beobachtete Effekt mit der Leichtigkeit der Komplexbildung des Furanrings zusammen.

Eingegangen am 7. Juni 1977 [Z 762]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 10504-11-7 / (1b): 10599-55-0 / (1c): 1487-18-9 / (1d): 10504-13-9 / (1e): 63269-95-4 / (1f): 63269-96-5 / (1g): 55276-11-4 / (2a): 63269-91-6 / (2a)-Addukt mit Maleinsäureanhydrid: 63269-98-7 / (2a)-2,4-DNPH: 63269-99-8 / (2b): 33879-87-7 / (2b)-2,4-DNPH: 33879-88-8 / (2c): 54520-25-1 / (2d): 63270-00-8 / (2e): 63270-01-9 / (2f): 63270-02-0 / (2g): 63270-03-1 / (2g)-2,4-DNPH: 63270-04-2 / cis-(3c): 63270-05-3 / trans-(3c): 63270-06-4 / cis-(3d): 63270-07-5 / trans-(3d): 63270-08-6 / cis-(3e): 63270-09-7 / trans-(3e): 63270-10-0 / cis-(3f): 63270-11-1 / trans-(3f): 63270-12-2 / Ethyldiazoacetat: 623-73-4.

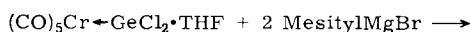
- [1] O. M. Nefedov, V. M. Schostakovsky, M. Ya. Samoilova, M. I. Kravchenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1590.
- [2] Nach J. Novak, F. Šorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 23, 1126 (1958).
- [3] Bei (3c) beträgt das Verhältnis der trans- und cis-Isomere 2,5:1 (GLC, NMR). Die Isomere wurden dünnstschichtchromatographisch getrennt (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, mit Hexan/Ether (10:1) eluiert).
- [4] <sup>1</sup>H-NMR von trans-(3c): δ=4.05 (q, —O—CH<sub>2</sub>—), 2–2.5 (m, H<sup>1</sup>), 1.65–2.0 (m, H<sup>2</sup>); cis-(3c): 3.9, 2.2–2.7 bzw. 1.65–2.05.

## Pentacarbonyl(dimesitylgermandiyl)chrom(0)<sup>[\*\*]</sup>

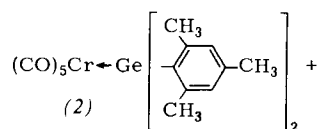
Von Peter Jutzi und Wolfgang Steiner<sup>[\*]</sup>

Carbenanaloge Diorganogermylene sind äußerst reaktive Spezies und stabilisieren sich durch Bildung von Polygermanen sowie durch Einschleibungsreaktionen<sup>[1]</sup>. Nach der Synthese von Komplexen mit GeX<sub>2</sub>-Liganden (X=Halogen, SR)<sup>[2]</sup> ist uns nun auch die Darstellung eines Diarylgermylen-Komplexes gelungen.

Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran-dichlorgermandiyl)chrom(0) [Verbindung (1)]<sup>[3]</sup> mit Mesitylmagnesiumbromid entsteht in ca. 50 % Ausbeute Pentacarbonyl(dimesitylgermandiyl)chrom(0) [Verbindung (2)]:



(1)



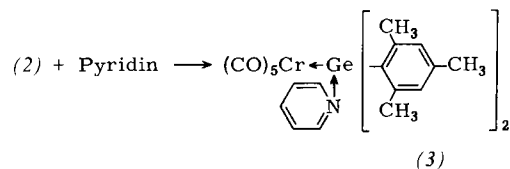
Der Komplex (2) ist als rotes Kristallpulver isolierbar und erweist sich als überraschend luftbeständig und nur wenig hydrolyseempfindlich. Seine thermische Stabilität ist bemerkenswert (DTA: Zp=80°C). (2) löst sich leicht in Kohlenwasserstoffen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff und ohne Komplexbildung auch in Tetrahydrofuran und Diethylether. Seine Struktur ist durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert. Massenspektrum und Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol) bestätigen den monomeren Aufbau.

[\*] Doz. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. W. Steiner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

Der Dimesitylgermylen-Ligand sollte ein guter π-Acceptor sein. Dies wird durch die Lage der längerwelligen A<sub>1</sub>-Schwingung im νCO-Bereich bestätigt. Die Zuordnung der νCO-Schwingungen basiert auf der Annahme lokaler C<sub>4v</sub>-Symmetrie für den Cr(CO)<sub>5</sub>-Teil [IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.): 2075 (m, A<sub>1</sub>), 1995 (s, A<sub>1</sub>), 1945 (s, E) cm<sup>-1</sup>].

Der Germylenkomplex (2) kann mit Pyridin leicht in den Stickstoff-Germanium-Ylidkomplex (3) umgewandelt werden:



Verbindung (3): blaßgelbe Nadeln, Fp=114°C; IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.): 2065 (m, A<sub>1</sub>), 1945 (s, A<sub>1</sub>), 1925 (s, E) cm<sup>-1</sup>. Mit sperrigeren Basen wie Triphenylphosphan oder Benzothiazol findet keine Reaktion statt.

Für die unerwartete Stabilität des Dimesitylgermylen-Komplexes (2) sind vermutlich sterische Effekte mitentscheidend. Die Synthese des analogen Diphenylgermylen-Komplexes ist bisher nicht gelungen.

### Arbeitsvorschriften

Darstellung von (2): Zu 2.03 g (5 mmol) (1) in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man bei -20°C 10 mmol einer Mesitylmagnesiumbromid-THF-Lösung, läßt bis auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das zurückbleibende braune Öl über Kieselgel (Merck 60) chromatographiert (Benzol: Petrolether 50/70=1:1). Die rote Zone enthält das gewünschte Produkt. Umkristallisation aus Petrolether 50/70 bei -78°C liefert den analysenreinen Komplex (2). Ausbeute: 1.22 g (48 %). — <sup>1</sup>H-NMR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=6.8 (s, 4 Aryl-H), 2.4 (s, 12 Methyl-H), 2.3 (s, 6 Methyl-H).

Darstellung von (3): Zu 2.52 g (5 mmol) (2) in 50 ml Benzol gibt man 0.40 g (5 mmol) Pyridin. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand zweimal aus Petrolether 50/70 umkristallisiert. Ausbeute: 3.01 g (91 %). — <sup>1</sup>H-NMR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=6.85 (s, 4 H), 2.3 (s, 18 H), 7.2–7.9 (m, 5 Pyridin-H).

Eingegangen am 23. Juni 1977 [Z 769]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60260-16-4 / (2): 63428-34-2 / (3): 63466-36-4 / Mesitylmagnesiumbromid: 2633-66-1.

- [1] I. Satgé, M. Massol, P. Rivière, J. Organomet. Chem. 56, 1 (1973).
- [2] P. Jutzi, W. Steiner, Angew. Chem. 88, 720 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 684 (1976).
- [3] P. Jutzi, W. Steiner, Chem. Ber. 109, 3473 (1976).

## Synthese eines stabilen 1,3,4-Dioxazolidins<sup>[\*\*]</sup>

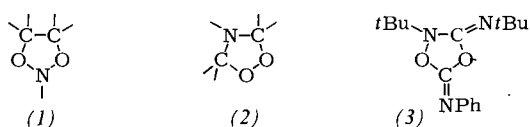
Von Jürgen Varwig und Rüdiger Mews<sup>[\*]</sup>

Während 1,3,2- (1)<sup>[1]</sup> sowie 1,2,4-Dioxazolidine (2)<sup>[2]</sup> bekannt sind, ist unseres Wissens bisher nur dem thermisch

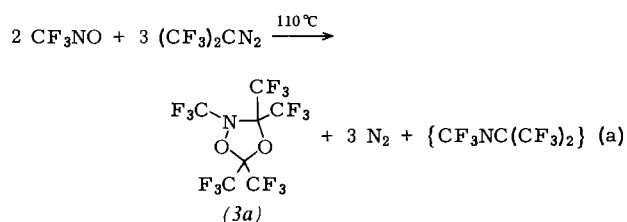
[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Mews, Dr. J. Varwig  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

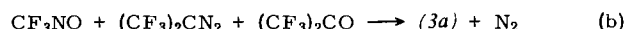
instabilen 1:1:1-Addukt aus *tert*-Butylisocyanid, 2-Methyl-2-nitrosopropan und Phenylisocyanat die 1,3,4-Dioxazolidinstruktur (3) allein aufgrund seines Massenspektrums zugeschrieben worden<sup>[3]</sup>.



Uns gelang jetzt die Synthese des 2,2,4,5,5-Pentakis(trifluormethyl)-1,3,4-dioxazolidins (3a) aus Bis(trifluormethyl)diazomethan und Trifluornitrosomethan mit 25 % Ausbeute:



Hexafluoraceton scheint bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt aufzutreten, durch Umsetzung nach (b) läßt sich die Ausbeute an (3a) auf das Doppelte steigern:



Das Produkt (3a) ist eine wasserklare Flüssigkeit,  $K_p = 85^\circ\text{C}$ . Sowohl thermisch als auch chemisch ist die neue Verbindung außerordentlich stabil; konzentrierte Laugen und Säuren zersetzen sie nur langsam.

(3a) wurde durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektren charakterisiert; der Strukturbeweis stützt sich auf die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>[4]</sup>. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:1 [ $\delta(2,5\text{-CF}_3^A) = -73.37$ , Mult.;  $\delta(2,5\text{-CF}_3^B) = -76.70$ , Sept.,  $J_{\text{F(A)F(B)}} = 4.2 \text{ Hz}$ ;  $\delta(\text{NCF}_3) = -64.58$ , Sept.,  $J_{\text{FF(A)}} = 9.18 \text{ Hz}$ ], die keine eindeutige Unterscheidung zwischen (3a) und seinem 1,3,2-Isomer (1a) zulassen, da bei gehinderter Inversion am Stickstoff für (1a) ähnliche Intensitäts- und Kopplungsverhältnisse erwartet werden<sup>[5]</sup>. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jedoch zeigt zwei nichtäquivalente quartäre Kohlenstoffatome [ $\delta(\text{C-2}) = -100.89$ , Sept.,  $J_{\text{CF}} = 37.5 \text{ Hz}$ ;  $\delta(\text{C-5}) = -91.26$ , Sept.,  $J_{\text{CF}} = 36.1 \text{ Hz}$ ], an die jeweils zwei Trifluormethylgruppen gebunden sind [ $\delta(2,5\text{-C}^A) = -119.76$ , Quart.,  $^1J_{\text{CF}} = 288.2 \text{ Hz}$ ;  $\delta(2,5\text{-C}^B) = -120.07$ , Quart.,  $^1J_{\text{CF}} = 288.3 \text{ Hz}$ ; außerdem  $\delta(\text{NC}) = -119.23$ , Quart.,  $^1J_{\text{CF}} = 270.0 \text{ Hz}$ ].

#### Arbeitsvorschrift

In einem Autoklaven werden 17.8 g (0.1 mol)  $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$  und 9.9 g (0.1 mol)  $\text{CF}_3\text{NO}$  24 h bei  $110^\circ\text{C}$  gerührt. Das Produktgemisch wird im Vakuum fraktionierend kondensiert ( $-80^\circ\text{C}$ , fl. Luft), der Inhalt der ( $-80^\circ\text{C}$ )-Falle anschließend destilliert; Ausbeute 10.4 g (25 %) farbloses (3a). – Auf analoge Weise erhält man aus 3.0 g (0.017 mol)  $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$ , 2.8 g (0.017 mol)  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$  und 1.7 g (0.017 mol)  $\text{CF}_3\text{NO}$  3.7 g (53 %) (3a). – IR [Gas,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 1382 w, 1348 w, 1305 s, 1280 vs, 1259 vs, 1230 s, 1202 m, 1170 s, 1123 m, 1113 s, 1091 m, 1002 m, 990 s, 923 w, 769 w, 752 w, 742 w, 723 m. MS [70 eV, (rel. Int.)]:  $m/e = 415 \text{ M}^+$  (14), 69  $\text{CF}_3$  (100).

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 777]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 63527-91-3 / Bis(trifluormethyl)diazomethan: 684-23-1 / Trifluornitrosomethan: 334-99-6 / Hexafluoraceton: 684-16-2.

[1] Vgl. z. B. J. L. Charlton, C. C. Liao, P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. 93, 2463 (1971).

[2] N. Durán, J. Org. Chem. 39, 1791 (1974); E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc. C 1971, 160.

[3] F. D. Greene, J. F. Pazos, J. Org. Chem. 34, 2269 (1969).

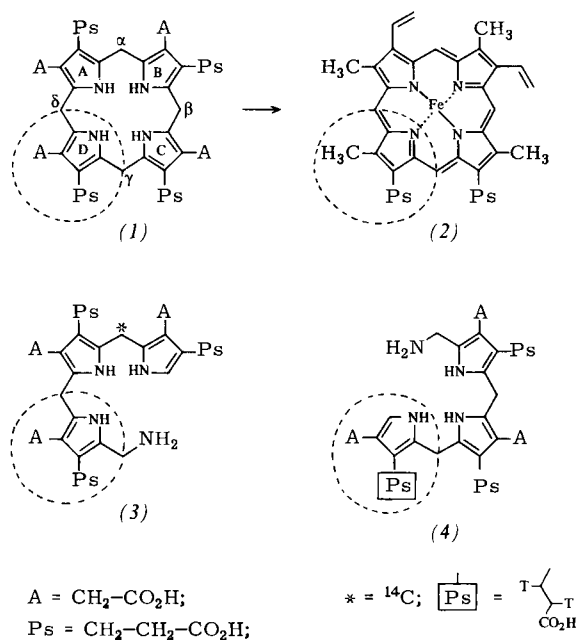
[4] Wir danken Prof. H. Lackner, Universität Göttingen, und Dr. M. Fild, Technische Universität Braunschweig, für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

[5] Das zum Vergleich aus  $[(\text{CF}_3)_2\text{COLi}]_2$  und  $\text{CF}_3\text{PCl}_2$  in Tetrahydrofuran dargestellte Phosphoranalogon von (1a) zeigt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum drei Signale [ $\delta(4,5\text{-CF}_3) = -66.7$ , Mult.;  $\delta(4,5\text{-CF}_3) = -65.8$ , Mult.;  $\delta(\text{PCF}_3) = -65.0$ , Dubl. von Sept.,  $J_{\text{CF}_3\text{-P}} = 75.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CF}_3\text{-CF}_3} = 6.2 \text{ Hz}$ ], im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Quartett von Septetts [ $\delta = +174.4$ ,  $J_{\text{P-CF}_3} = 18.8 \text{ Hz}$ ]. So wie bei den 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholanen [B. Fontal, H. Goldwhite, Tetrahedron 22, 3275 (1966)] wird auch hier keine Inversion am Phosphor beobachtet.

## Totalsynthese [ $^{14}\text{C}$ ]- und [ $^3\text{H}$ ]-markierter Tripyrrol-Vorstufen der Häm-Biosynthese<sup>[1]</sup>

Von Burchard Franck, Gregor Fels, Günter Ufer und Arend Rowold<sup>[\*]</sup>

Wie im Falle des Häms (2)<sup>[2]</sup> und Vitamins  $\text{B}_{12}$ <sup>[3]</sup> bewiesen und für die Chlorophylle sehr wahrscheinlich<sup>[4]</sup>, ist Uropor-



phyrinogen III (1) Vorstufe und Schlüsselverbindung der Biosynthese biologisch aktiver Porphyrine. Uroporphyrinogen III (1) zeichnet sich dadurch aus, daß der Pyrrolkern D (im punktierten Kreis) mit seinen Seitenketten „umgedreht“ eingebaut ist. Wichtig zur Aufklärung des Verlaufs der Biosynthese von (1) aus linearen Oligopyrrolvorstufen sowie der physiologisch bedeutungsvollen „Pyrrol-Umkehr“ sind isoto-penmarkierte, biogenetisch sinnvolle Tripyrrole<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über Totalsynthesen der [ $^{14}\text{C}$ ]- bzw. [ $^3\text{H}$ ]-markierten Tripyrrole (3) und (4), die jeweils endständig einen umgedrehten Pyrrolkern enthalten und von den acht möglichen isomeren Tripyrrolen bevorzugt als Biosynthesevorstufen in Betracht kommen.

Wegen der komplizierten Struktur und hohen Reaktivität der Tripyrrole (3) und (4) wurden für deren Synthesen Wege gewählt, die unter möglichst weitgehender Anwendung des Konvergenzprinzips<sup>[6]</sup> zu den mehrfach geschützten, stabilen

[\*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. G. Fels, Dipl.-Chem. G. Ufer, Dr. A. Rowold

Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster