

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 Furanringes 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.

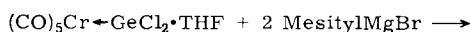
- [1] O. M. Nefedov, V. M. Schostakovsky, M. Ya. Samoilova, M. I. Kravchenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1590.
- [2] Nach J. Novak, F. Šorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 23, 1126 (1958).
- [3] Bei (3c) beträgt das Verhältnis der trans- und cis-Isomere 2,5:1 (GLC, NMR). Die Isomere wurden dünnstschichtchromatographisch getrennt (SiO₂·nH₂O, mit Hexan/Ether (10:1) eluiert).
- [4] ¹H-NMR von trans-(3c): δ=4.05 (q, —O—CH₂—), 2–2.5 (m, H¹), 1.65–2.0 (m, H²); cis-(3c): 3.9, 2.2–2.7 bzw. 1.65–2.05.

Pentacarbonyl(dimesitylgermandiyl)chrom(0)^[**]

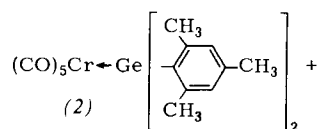
Von Peter Jutzi und Wolfgang Steiner^[*]

Carbenanaloge Diorganogermylene sind äußerst reaktive Spezies und stabilisieren sich durch Bildung von Polygermanen sowie durch Einschleibungsreaktionen^[1]. Nach der Synthese von Komplexen mit GeX₂-Liganden (X=Halogen, SR)^[2] ist uns nun auch die Darstellung eines Diarylgermylen-Komplexes gelungen.

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



(1)



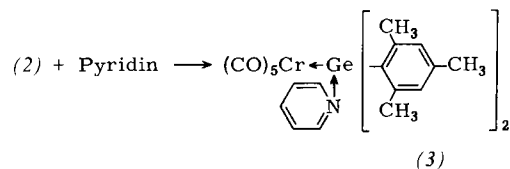
Der Komplex (2) ist als rotes Kristallpulver isolierbar und erweist sich als überraschend luftbeständig und nur wenig hydrolyseempfindlich. Seine thermische Stabilität ist bemerkenswert (DTA: Zp=80°C). (2) löst sich leicht in Kohlenwasserstoffen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff und 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 A₁-Schwingung im νCO-Bereich bestätigt. Die Zuordnung der νCO-Schwingungen basiert auf der Annahme lokaler C_{4v}-Symmetrie für den Cr(CO)₅-Teil [IR in CH₂Cl₂ (komp.): 2075 (m, A₁), 1995 (s, A₁), 1945 (s, E) cm⁻¹].

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



Verbindung (3): blaßgelbe Nadeln, Fp=114°C; IR in CH₂Cl₂ (komp.): 2065 (m, A₁), 1945 (s, A₁), 1925 (s, E) cm⁻¹. 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 %). — ¹H-NMR (in CH₂Cl₂): 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 %). — ¹H-NMR (in CH₂Cl₂): 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^[**]

Von Jürgen Varwig und Rüdiger Mews^[*]

Während 1,3,2- (1)^[1] sowie 1,2,4-Dioxazolidine (2)^[2] 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.