

3.100 Å) kommen denen in metallischem Bismut nahe; die Bindungswinkel in den Vierecks- und Dreiecksflächen des Polyeders variieren zwischen 88.1(3) und 91.8(3)° bzw. 59.3(3) und 60.7(3)°. Mit zwei Ausnahmen (3.34(2) und 3.42(2) Å) sind alle übrigen BiCl-Abstände größer als 3.60 Å. Der Vergleich mit den Bi_9^{5+} -Clustern^[4,6] zeigt eine geringere Kation-Anion-Wechselwirkung für Bi_8^{2+} (Valenzelektronen pro Bi-Atom 22/8 = 2.75 gegenüber 22/9 = 2.44).

Die Bi_8^{2+} -Cluster sind durch die relativ kleinen Anionen nur unvollkommen gegeneinander abgeschirmt. Bemerkenswert kurze intermolekulare BiBi-Abstände von 3.900(6) ($\text{Bi}1 \dots \text{Bi}3'$) und 4.109(6) Å ($\text{Bi}2 \dots \text{Bi}2'$) deuten auf schwache Cluster-Cluster-Wechselwirkungen.

Die strukturellen Beziehungen zu Bi_9^{5+} geben Hinweise auf den Ablauf möglicher Umwandlungsreaktionen: Aus dem quadratisch-antiprismatischen Bi_8^{2+} könnte unter geringfügigen Verschiebungen der vorhandenen Atome durch Aufnahme eines Bi^{3+} das trigonal-prismatische, über den drei Prismenflächen durch Bi überbrückte Bi_9^{5+} entstehen.

Eingegangen am 28. Januar 1982 [Z 125]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1108-1115

- [3] N. J. Bjerrum, G. P. Smith, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 165; *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1968; zit. Lit.
- [4] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 979; R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 525.
- [5] J. D. Corbett, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 173; *Inorg. Chem.* 7 (1968) 198.
- [6] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1134.
- [7] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3596.

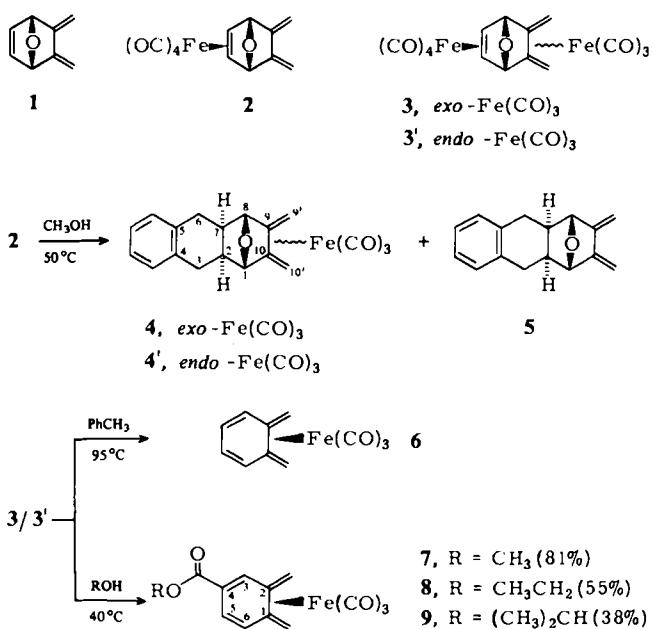
Carbonyleisen-unterstützte Cycloaddition eines 1,3-Diens an eine Verbindung mit CC-Doppelbindung; Synthese einer Anthracyclinon-Vorstufe**

Von Philippe Vioget, Pierre Vogel und Raymond Roulet*

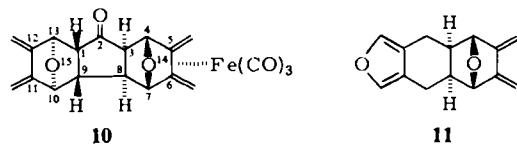
Die Cycloaddition eines 1,3-Diens an ein Monoolefin, das an ein Übergangsmetall koordiniert ist, war bisher nicht bekannt; die Reaktion ist dadurch erschwert, daß der entstehende Komplex eines Cyclohexen-Derivats koordinativ ungesättigt wäre^[1]. Die Umsetzung gelingt jedoch, wenn der erforderliche zusätzliche Ligand Teil des Dienophils ist^[2], oder wenn das Dienophil eine CC-Dreifachbindung enthält^[3]. Wir berichten hier über das erste Beispiel einer formalen [4+2]-Cycloaddition, bei der das Dienophil Carbonyleisen-komplexiert ist: die Cyclodimerisierung von 5,6-Bismethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en 1 in Gegenwart von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; der zusätzliche Ligand ist wahrscheinlich die Sauerstoffbrücke des Oxanorbornen-Systems.

1 reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Pentan zu den Mono- und Di-metallkomplexen 2 bzw. 3 und 3'^[4]. Führt man die Reaktion jedoch in Methanol bei 50 °C durch, so entstehen die

Komplexe 4 und 4' (30%, gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 128-129$ bzw. 175-177 °C), das Dien 5 (9.3%; farblose Kristalle;



$\text{Fp} = 130-131$ °C; $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.13$ (m, 4 H), 5.22/4.98 (2s, 2×2 H, $=\text{CH}_2$), 4.61 (s, 2 H, H-1,8), 2.90/2.57/2.16 (3m, 3×2 H, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 5.0$ und 9.0 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (90.55 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 148.0/138.4$ (2s), 126.9 (dd, $^1J(\text{CH}) = 154$ Hz, $^3J = 5$ Hz), 126.3 (dd, $^1J = 159$ Hz, $^3J = 9$ Hz), 101.0 (t, 160 Hz), 86.7 (d, 154 Hz), 44.8 (d, 137 Hz), 32.3 (t, 128 Hz)) sowie die *ortho*-Chinodimethan-Komplexe 6 (6.5%) und 7 (3%). Wird 2 in Methanol erhitzt (50 °C), so werden 33% 4, 11% 5 und 14% 6 gebildet. Während die Thermolyse von 3 in Toluol 60% 6 ergab^[4], führte sie in Methanol, Ethanol und 2-Propanol zu den Estern 7-9. Kontrollexperimente bestätigten, daß allein der Tetracarbonyleisenkomplex 2 cyclodimerisiert. Bei der Oxidation von 4 und 4' mit $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ in Aceton entsteht 5 (98%, bezogen auf 2: 41%). Die *exo*-Anellierung in 4, 4' und 5 folgt aus der Kopplungskonstante $J_{1-\text{H},2-\text{H}} \approx 0$ Hz.



Wird 1 in Gegenwart von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in CH_3OH bei -20 °C bestrahlt, so entsteht das Cyclopentanon-Derivat 10; wird 1 mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Toluol (65 °C, 7 d) umgesetzt, so läßt sich neben 10% 5 das Furan 11 in 10% Ausbeute isolieren.

Die Reaktionsfolge 2 → 4 → 5 bietet einen einfachen Zugang zur Bismethylen-Verbindung 5, einer möglichen Vorstufe des Antitumor-Wirkstoffs 4-Desmethoxydaunomycinon^[8].

Eingegangen am 16. April 1981,
in veränderter Fassung am 1. April 1982 [Z 97]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1128-1137

[*] Prof. Dr. R. Roulet, P. Vioget
Institut de chimie minérale et analytique de l'Université
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
Prof. Dr. P. Vogel
Institut de chimie organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FN 2.882-0.80, 2.456-0.79) unterstützt.

- [1] F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) 79; F.-W. Grevels, K. Schneider, *Angew. Chem. 93* (1981) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 410.
[2] A. Mortreux, J. C. Bayav, F. Petit, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 671, zit. Lit.; G. N. Schrauzer, P. Glockner, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2451; W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 161; P. Heimbach, G. Wilke, *ibid.* 727 (1969) 183; P. J. Garratt, M. Wyatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 251.
[3] W. Brenner, P. Heimbach, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 194; J. P. Genet, J. Ficini, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1499; P. Heimbach, *Angew. Chem. 85* (1973) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 975.
[4] A. A. Pinkerton, P. A. Carrupt, P. Vogel, T. Boschi, N. H. Thuy, R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta* 28 (1978) 123.
[8] Y. Bessière, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 232, zit. Lit.

1,3-Dipolare Cycloadditionen an Diorganogermaniumoxide und -sulfide

Von Hélène Lavayssière, Gabriel Dousse,
Jacques Satgé*, Jacques Barrau und Moussa Traoré

Diorganogermaniumoxide $R_2Ge=O$ und -sulfide $R_2Ge=S$, neue Zwischenstufen mit sp^2 -gebundenem Germanium, sind vor kurzem in unserem Laboratorium charakterisiert worden^[1-4]. Wir berichten nun über ihre Cycloadditionen an 1,3-Dipole (Nitrilimine und Nitron).

Der Vorläufer der Germanium-Spezies (siehe Tabelle 1) wurde mit 2,5-Diphenyltetrazol (Vorläufer des Nitrilimins) im verschlossenen Rohr erhitzt. Durch fraktionierende Destillation ließ sich nur das Cycloaddukt 1 (Oxa- oder Thia)diazagermolin isolieren. 1 konnte ebenfalls aus Diorganogermaniumdiamiden und *N*⁺-Phenylbenzo- oder -thiobenzohydrazid hergestellt werden. IR- und ¹³C-NMR-Spektren beweisen die Teilstruktur $—X—C=N—$ in 1. Die Regioselektivität dieser Reaktionen entspricht derjenigen von Ketonen und Thioketonen^[5].

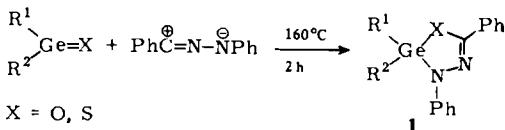
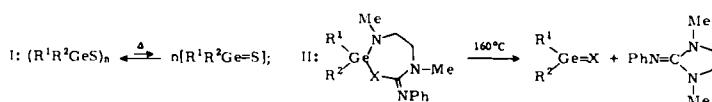


Tabelle 1. Synthetisierte 1,3,4,2-Oxa(oder Thia)diazagermoline 1.

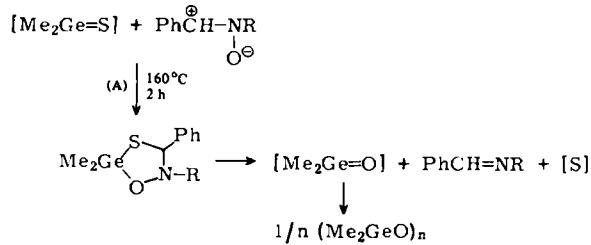
R ¹	R ²	X	Ausb. [%] [a]	Kp	NMR (δ -Werte, TMS)	IR		
			Weg I	Weg II	GeCH ₃ (C ₆ D ₆)	$\nu_{C=N}$ [cm ⁻¹]		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	S	72	60	250/3 $\times 10^{-2}$	138.14	1535	
C ₆ H ₅	CH ₃	S	70	60	210/3 $\times 10^{-2}$	0.77 (s)	138.7	1530
CH ₃	CH ₃	S	50	28	180/4 $\times 10^{-2}$	0.53 (s)	138.97	1528
C ₆ H ₅	CH ₃	O	—	27	190-195/2 $\times 10^{-2}$	0.65 (s)	152.9	1640

[a] Quelle der Diorganogermaniumoxide und -sulfide:



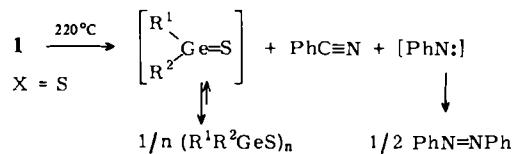
Dimethylgermaniumsulfid (Erzeugung siehe Tabelle 1) reagiert mit dem Nitron *N*-Benzyliden-phenylamin-*N*-oxid im verschlossenen Rohr (Schema 1, Reaktion A) zu einem ¹H-NMR-spektroskopisch identifizierten Oxathiazagermolin (in C₆H₆, δ =3.90 (CH)). Bei der Umsetzung mit *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin-*N*-oxid waren nur Thermolyseprodukte des Cycloaddukts nachzuweisen.

[*] Prof. Dr. J. Satgé, Dr. H. Lavayssière, Dr. G. Dousse, Dr. J. Barrau, M. Traoré
Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA n° 829 du CNRS
Université Paul Sabatier, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)



Schema 1 (Auszug).

Der Versuch, das instabile Cycloaddukt (R=*t*Bu) aus $Me_2Ge=S$ und 2-*tert*-Butyl-3-phenyloxaziridin (60°C, 9 h, Et₃N) herzustellen, führte nur zu Produkten der thermischen Zersetzung (Typ 5→2+2+1). Die stabileren Cycloaddukte 1 zersetzen sich oberhalb 220°C langsam zu analogen Produkten.



Eingegangen am 21. Januar 1980,
in veränderter Fassung am 7. April 1982 [Z 98]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1082-1088

- [1] H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé, M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.* 154 (1978) C9.
[2] H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé, M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) C59.
[3] J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssière, G. Dousse, J. Satgé, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 152.
[4] J. Barrau, M. Bouchaut, A. Castel, A. Cazes, G. Dousse, H. Lavayssière, P. Rivière, J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Metallorg. Chem.* 9 (1979) 273.
[5] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565.

Zwei milde, regioselektive Abbaumethoden von Biliprotein-Chromophoren**

Von Werner Kufer, Corinna Krauss und Hugo Scheer*

Biliproteine – Rezeptorpigmente der Photosynthese und Photomorphogenese – bestehen aus Gallenfarbstoffen, die kovalent über eine Thioether-Bindung an Ring A mit einem Protein verbunden sind; eine zweite Bindung ist umstritten (siehe Diskussion in [2]). Wir beschreiben zwei

[*] Prof. Dr. H. Scheer, Dr. W. Kufer, Dr. C. Krauss
Botanisches Institut der Universität
Menzinger Straße 67, D-8000 München

[**] Untersuchungen an pflanzlichen Gallenfarbstoffen, 10. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. C. Soeder, Jülich, für *Spirulina platensis*. – 9. Mitteilung: C. Krauss, H. Scheer, *Photochem. Photobiol.* 34 (1981) 385.