

- [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. Bavy, 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 Nitrone).

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 -thioben-zohydrazid hergestellt werden. IR- und ^{13}C -NMR-Spektren beweisen die Teilstruktur $-X-C=N-$ in 1. Die Regioselektivität dieser Reaktionen entspricht derjenigen von Ketonen und Thioketonen^[5].

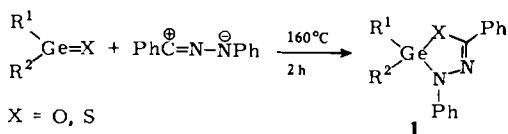
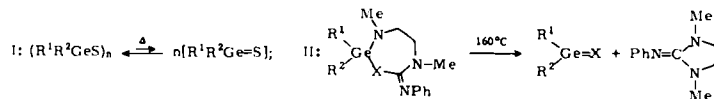


Tabelle 1. Synthetisierte 1,3,4,2-Oxa(oder Thia)diazagermoline 1.

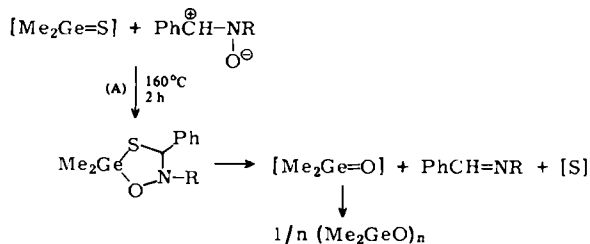
R^1	R^2	X	Ausb. [%] [a]		Kp [°C/Torr]	NMR (δ -Werte, TMS)		IR $\nu_{C=N}$ [cm ⁻¹]
			Weg I	Weg II		$GeCH_3$ (C_6D_6)	$-C=N-$ ($CDCl_3$)	
C_6H_5	C_6H_5	S	72	60	$250/3 \times 10^{-2}$	—	138.14	1535
C_6H_5	CH_3	S	70	60	$210/3 \times 10^{-2}$	0.77 (s)	138.7	1530
CH_3	CH_3	S	50	28	$180/4 \times 10^{-2}$	0.53 (s)	138.97	1528
C_6H_5	CH_3	O	—	27	$190-195/2 \times 10^{-2}$	0.65 (s)	152.9	1640

[a] Quelle der Diorganogermaniumoxide und -sulfide:



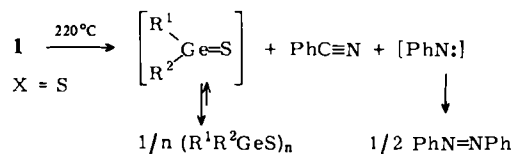
Dimethylgermaniumsulfid (Erzeugung siehe Tabelle 1) reagiert mit dem Nitron *N*-Benzyliden-phenylamin-*N*-oxid im verschlossenen Rohr (Schema 1, Reaktion A) zu einem 1H -NMR-spektroskopisch identifizierten Oxathiazagermolin (in C_6H_6 , $\delta = 3.90$ (CH)). Bei der Umsetzung mit *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin-*N*-oxid 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 ($R = tBu$) aus $Me_2Ge=S$ und 2-*tert*-Butyl-3-phenyloxaziridin ($60^\circ C$, 9 h, Et_3N) herzustellen, führte nur zu Produkten der thermischen Zersetzung (Typ 5 \rightarrow 2 + 2 + 1). Die stabileren Cycloaddukte 1 zersetzten sich oberhalb $220^\circ C$ 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. Metalorg. 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**

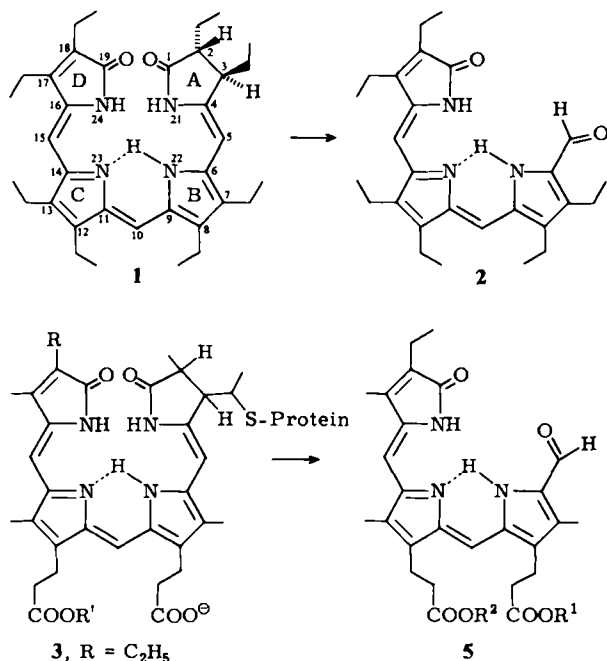
Von Werner Kufer, Corinna Krauss und Hugo Scheer*

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. J. Soeder, Jülich, für *Spirulina platensis*. – 9. Mitteilung: C. Krauss, H. Scheer, *Photochem. Photobiol.* 34 (1981) 385.

milde Abbauprozesse für freie und proteingebundene Gallenfarbstoffe. Bei diesen Methoden bleiben, anders als beim Chromsäureabbau^[5], wesentliche Informationen über Substituenten an α -pyrrolischen Positionen und Methin-Positionen erhalten.

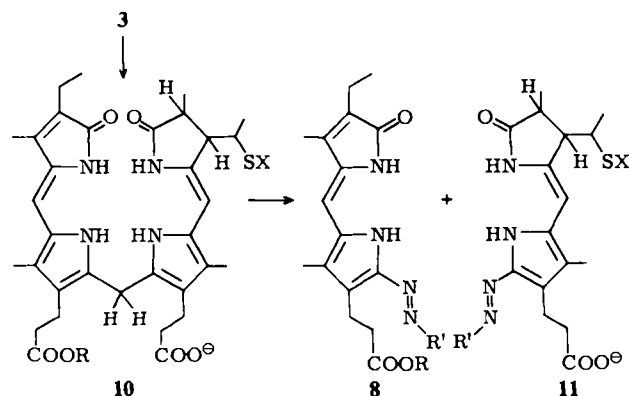


Schema 1 (Auszug). 3: R' = H oder Protein. 5a: R' = R'' = H; 5d: R', R'' = H, Protein.

Beim ersten Verfahren (Schema 1) erfolgt regioselektive Spaltung an der C-5-Methinbrücke. Der Zink-Komplex von A-Dihydrobilindione 1 verliert in schwach basischer Lösung den hydrierten Ring A unter Bildung von 2^[6]. Das Biliprotein Phycocyanin 3 wird analog gespalten.

3 aus *Spirulina platensis* (0.05 mM) wurde mit Harnstoff (8 M) entfaltet. Bei Zugabe von Zinkacetat (0.05 mM) und Titration mit NaOH auf pH 9.5 bildete sich das charakteristische Zwischenprodukt^[6] ($\lambda_{\max} = 720$ nm), welches innerhalb von 8 min den Zink-Komplex von 5a und/oder 5d ergab. – Bei tryptisch abgebautem 3 konnte zusätzlich das freie Tripyrrinon 5a isoliert werden.

Da Trypsin neben Proteinen auch deren Ester- oder Amidbindungen zum Chromophor spalten kann, wäre dieser Befund ein Hinweis auf die Existenz einer solchen Bindung an den Ringen B, C oder D, wobei jedoch mögliche Artefakte (partielle Hydrolyse, Komplexbindung^[10] über Zn^{2+}) eine eindeutige Aussage erschweren.



Schema 2 (Auszug). R' = 2-Ethoxycarbonylphenyl; X = Protein; 8a: R = H; 10: R = H oder Protein.

Beim zweiten Verfahren (Schema 2) findet die Spaltung regioselektiv zwischen den Ringen B und C statt. Denaturiertes Phycocyanin 3 wurde mit $NaBH_4$ zum Rubin 10 reduziert^[13], das man nach Gelfiltration mit einem Diazoniumsalz, z. B. diazotiertem Ethylantranilat, in 5- bis 10fachem Überschuß umsetzte^[11]. Das Produktgemisch ließ sich durch Gelfiltration oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln in zwei Fraktionen auftrennen, von denen die niedermolekulare und weniger polare ($\lambda_{\max} = 522$ nm) identisch mit authentischem 8a ist (Ringe C und D von 3). Die hochmolekulare und stärker polare Fraktion ($\lambda_{\max} = 480$ nm) dürfte 11 enthalten.

Eine vorläufige quantitative Analyse des Reaktionsgemisches ergab, daß etwa 14% der im Rohgemisch bei 520 nm vorhandenen Extinktion nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder nach Gelfiltration verschwand. Somit enthält offensichtlich zumindest ein Teil der Chromophore keine zweite Protein-Bindungsstelle an den Ringen C oder D.

Eingegangen am 27. Februar 1981,
in veränderter Fassung am 21. April 1982 [Z 107]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1050–1060

- [2] H. Scheer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 241.
- [5] W. Rüdiger, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 350 (1969) 1291.
- [6] H. Scheer, U. Linsenmeier, C. Krauss, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 358 (1977) 185.
- [10] H. Plieninger, K. Stumpf, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2562.
- [11] P. Ehrlich, *Zbl. Klin. Med.* 45 (1883) 721; K. P. M. Heirwegh, J. Fevery, J. A. T. P. Meuwissen, F. Comperolle, V. Desment, F. P. van Roy, *Meth. Biochem. Anal.* 22 (1974) 205.
- [13] W. Kufer, H. Scheer, *Z. Naturforsch. C37* (1982) 179.

Ein einkerniger Hydroxoeisen(III)-Komplex eines porphinoideen Ligand-Systems mit beidseitiger sterischer Hinderung**

Von Johann W. Buchler*, K. Lam Lay, Young J. Lee und W. Robert Scheidt*

Einkernige Hydroxoeisen(III)-porphyrine sind üblicherweise instabil, da isolierte FeOH-Gruppen leicht zu FeOFe-Brücken kondensieren^[2]. Kürzlich wurden mononucleare Hydroxohämme erwähnt – aber nicht umfassend charakterisiert –, deren Stabilität auf beidseitige sterische Hinderung zurückzuführen ist, d. h. auf sperrige Substituenten auf beiden Seiten der Porphyrin-Ebene^[2,4].

Wir berichten nun über einen wohldefinierten, einkernigen Hydroxoeisen(III)-Komplex mit porphinoideen Ligand-System: [α, γ -Bis(*tert*-butyl)-octaethyl- α, γ -dihydro-porphinato]hydroxoeisen(III) 1, ein Eisen- α, γ -dialkylporphodimethen.

1 wurde durch reduzierende *tert*-Butylierung von Octaethylporphinatozink, Entmetallierung des Produkts, Eiseneinbau und erschöpfende Chromatographie an Aluminiumoxid in Analogie zu^[5] synthetisiert (Details siehe^[6c]). In basischem Milieu kondensiert 1 nicht zum μ -Oxokomplex. Dagegen bilden sich schon mit Spuren von Alkoholen die bisher nicht berücksichtigten^[4] Alkoxokomplexe,

[*] Prof. Dr. J. W. Buchler, Dr. K. L. Lay
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt
Prof. Dr. W. R. Scheidt, Dr. Y. J. Lee
Department of Chemistry, University of Notre Dame
Notre Dame, Indiana 46556 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt und dem National Institute of Health (USA) unterstützt.