

- [1] F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitch, 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].

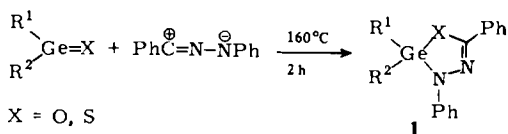
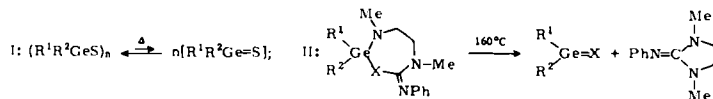


Tabelle 1. Synthetisierte 1,3,4,2-Oxa(oder Thia)diazagermoline 1.

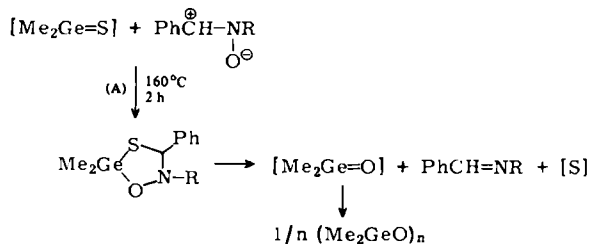
R^1	R^2	X	Ausb. [%] [a]		Kp [°C/Torr]	NMR (δ -Werte, TMS)		IR $\nu_{C=N}$ [cm ⁻¹]
			Weg I	Weg II		$GeCH_3$ (C_6D_6)	$-C=N-$ ($CDCl_3$)	
C_6H_5	C_6H_5	S	72	60	$250/3 \times 10^{-2}$	—	138.14	1535
C_6H_5	CH_3	S	70	60	$210/3 \times 10^{-2}$	0.77 (s)	138.7	1530
CH_3	CH_3	S	50	28	$180/4 \times 10^{-2}$	0.53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



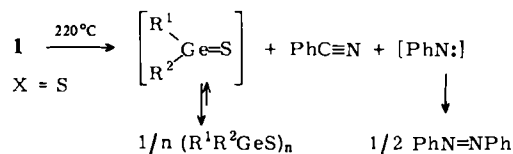
Dimethylgermaniumsulfid (Erzeugung siehe Tabelle 1) reagiert mit dem Nitron *N*-Benzyliden-phenylamin-*N*-oxid im verschlossenen Rohr (Schema 1, Reaktion A) zu einem 1H -NMR-spektroskopisch identifizierten Oxathiazagermolin (in C_6H_6 , $\delta = 3.90$ (CH)). Bei der Umsetzung mit *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin-*N*-oxid 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.