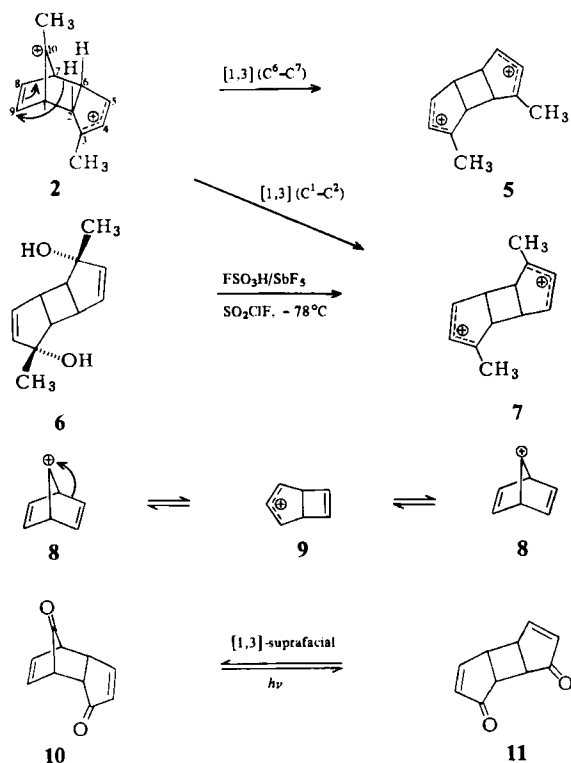


Erwärmt man die Lösung von **2** auf  $-40^{\circ}\text{C}$ , so erhält man eine Spezies, die nur sechs  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zeigt; aus allen NMR-Daten wird auf ein tertiäres, symmetrisches, bisallylisches Dikation geschlossen (Tabelle 1). Vor allem die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Allylbereich bei  $\delta=9.25$  und  $8.12$  sprechen dafür. Die Umlagerung des unsymmetrischen Dikations **2** in ein neues, symmetrisches Dikation kann durch 1,3-sigmatrope Verschiebung zustandekommen. In der Tat ergäbe eine 1,3-Verschiebung der  $\text{C}^6\text{--C}^7$ - oder der  $\text{C}^1\text{--C}^2$ -Bindung die symmetrischen, bisallylischen, tertiären Dikationen **5** bzw. **7**. Der umgelagerten Spezies ist eindeutig die Struktur des *cis-anti-cis*-3,10-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyl-Dikations **5** zuzuordnen. Die Bildung des *cis-anti-anti*-Dikations **7** wurde durch unabhängige Synthese aus dem 3,8-Diol **6**<sup>[4]</sup> in  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ausgeschlossen. Anscheinend wandert vorzugsweise die  $\text{C}^6\text{--C}^7$ -Bindung, da sie weiter vom tertiären, allylischen kationischen Zentrum entfernt ist als die Bindung  $\text{C}^1\text{--C}^2$ . Ähnliche Umlagerungen sind bekannt: Beim 7-Norbornadienyl-Kation **8** führen schnelle 1,2-sigmatrope Verschiebungen (über das Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Kation **9**) zum „Scrambling“ von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen<sup>[5a]</sup>. Die photochemische Umlagerung des tricyclischen Diendions **10** zum *cis-anti-cis*-tricyclischen Diendion **11** ist zwar beschrieben worden<sup>[5b]</sup>, doch konnten wir sie nicht reproduzieren.



Die Dikationen **5** und **7** zeigen ähnliche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, wenn sich auch die chemischen Verschiebungen der Allyl-Kohlenstoffatome etwas unterscheiden. Dies ist eine Folge davon, daß die tertiären kationischen Zentren

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der tricyclischen Carbodikationen **2**, **5** und **7** [a].

Di-kation	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta^1\text{H}$
<b>2</b>	263.6 (C-3), 220.5 (C-5), 152.1 (C-4), 132.9 (C-9), 131.5 (C-8), 89.4 (C-10), 63.2 (C-2), 60.5 (C-6), 58.6 (C-1), 52.3 (C-7), 30.5 (3- $\text{CH}_3$ ), 13.2 (10- $\text{CH}_3$ )	9.8 (d, $J=5.0$ Hz, H-5), 7.82 (d, $J=5.0$ Hz, H-4), 7.16 (br., H-8,9), 5.02 (br., H-2,6), 4.58 (m, br., H-1,7), 3.37 (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 10- $\text{CH}_3$ )
<b>5</b>	256.4 (C-3,10), 207.2 (C-5,8), 156.8 (C-4,9), 58.6 (C-1,2), 55.6 (C-6,7), 28.7 ( $\text{CH}_3$ )	9.25 (d, $J=4.7$ Hz, H-5,8), 8.12 (m, br., H-4,9), 5.46 (m, H-1,2,6,7), 3.35 (s, $\text{CH}_3$ )
<b>7</b>	261.00 (C-3,8), 217.1 (C-5,10), 151.7 (C-4,9), 57.3 (C-2,7), 54.4 (C-1,6), 28.4 ( $\text{CH}_3$ )	

[a] Chemische Verschiebungen gegen Tetramethylsilan ext.

in **5** durch nur zwei C-Atome, in **7** jedoch durch drei C-Atome getrennt sind.

Eingegangen am 6. April 1983 [Z 333]

- [1] Übersicht: G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* **95** (1983) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 390.
- [2] Das Diol wurde durch Zusatz von Methylolithium zu *endo*-Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-dion hergestellt.
- [3] a) G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6803; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2820.
- [4] Das Diol wurde durch Zusatz von Methylolithium zu *cis-anti-anti*-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,9-dien-3,8-dion hergestellt. Dieses Edukt ist aus Cyclopentenon in fünf Schritten nach der Methode von P. E. Eaton erhalten worden (*J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2344). Versuche zur Erzeugung des *cis-anti-cis*-Dienons **11** auf ähnlichem Weg waren erfolglos.
- [5] a) R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 6350; b) U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak, B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 2643.

## Diazachinodimethane, donorsubstituierte Pyrazine und Dihydropyrazine\*\*

Von Rudolf Gompper\* und Walter Breitschaft

Professor Harald Jensen zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Einfluß von Ring-N-Atomen auf die Eigenschaften von Chinodimethanen ist bis jetzt nur an donor/acceptor-substituierten Azachinodimethanen untersucht worden<sup>[1a]</sup>. Diazachinodimethane sind, mit einer Ausnahme<sup>[2a]</sup>, noch nicht beschrieben. Da Diethoxydihydropyrazine in Carbanionen umgewandelt werden können<sup>[2b]</sup>, dürfte man erwarten, daß Verbindungen dieses Typs wie Aryl- und Pyridylmalononitrile<sup>[1]</sup> mit cyclischen Carbeniumsalzen zu Diazachinodimethanen reagieren.

Ausgangsmaterialien für die Synthesen sind die Dihydropyrazine **2** [wie **2a** aus **1a**<sup>[3]</sup> kann man **2b**, **c** aus **1b** herstellen; **2b**: Ausbeute 77%,  $\text{Fp}=103\text{--}104^{\circ}\text{C}$ ; **2c**: 63%,  $\text{Kp}=150^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr,  $\text{Fp}=30\text{--}32^{\circ}\text{C}$ ]. Die Diaminodihydropyrazine **5** entstehen aus **2a** mit sekundären Aminen [**5d**: 78%,  $\text{Fp}=143\text{--}144^{\circ}\text{C}$  (Zers.); **5e**: 52%, Zers. ab  $126^{\circ}\text{C}$ ; **5f**: 48%,  $\text{Fp}=165.5^{\circ}\text{C}$  (Zers.)]. Mit Anthranilsäure als Aminkomponente erhält man aus **2a**, **b** das schwerlösliche 7,15-Dihydro-pyrazino[2,1-*b*:5,4-*b'*]dichinazolin-5,13-dion **3** [54%, ockerfarbene Plättchen,  $\text{Fp}=298^{\circ}\text{C}$ ]. Den Strukturtyp von **3** findet man auch im Piperazinderivat **4** ( $\text{Fp}>300^{\circ}\text{C}$ ), das sich fast quantitativ aus **2a** und Malononitril bildet.

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, W. Breitschaft  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

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

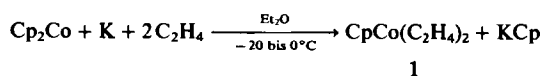


- [1] a) H.-U. Wagner, R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 986; b) R. Gompper, E. Kutter, H.-U. Wagner, *ibid.* 78 (1966) 545 bzw. 5 (1966) 517; R. Gompper, E. Kutter, H. Kast, *ibid.* 79 (1967) 147 bzw. 6 (1967) 171.  
[2] a) R. E. Bowman, R. J. Islip, J. M. Lockhart, K. E. Richards, M. Wright, *J. Chem. Soc.* 1965, 1080; b) U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* 91 (1979) 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 863; vgl. auch D. Hoppe, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 852.  
[3] K. W. Blake, A. E. A. Porter, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2494; J. L. Markham, P. G. Sammes, *ibid.* 1979, 1889.  
[4] H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker, D. Seebach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 289.  
[5] A. Srinivasan, A. J. Kolar, R. K. Olsen, *J. Heterocycl. Chem.* 18 (1981) 1545.  
[6] W. Kaim, *Angew. Chem.* 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 171.

## Synthese und Reaktionen von $\eta^5$ -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt

Von Klaus Jonas\*, Etienne Deffense und Dietrich Habermann

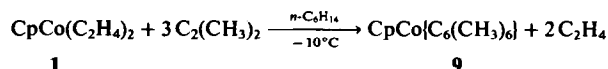
Metallocene reagieren mit Alkalimetall und Olefin unter Abspaltung von Alkalimetall-cyclopentadienid zu Übergangsmetall-Olefin- oder Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexen<sup>[3]</sup>. Wird Cobaltocen ( $\text{Cp}_2\text{Co}$ ) mit Kalium und Ethen in Diethylether umgesetzt, so entsteht der Bis(ethen)-Komplex 1.



Dieser ungemein einfache Zugang zu 1 (einstufige Synthese, Ausbeute 85%), dessen Ethen-Liganden leicht verdrängbar sind, macht 1 zu einem vielseitig nützlichen Ausgangsstoff in der Organometallchemie (vgl. Supplement).

Von besonderem Interesse sind Reaktionen von 1 mit Alkinen oder Nitrilen, da mit  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  oder  $\text{CpCo}(\text{C}_8\text{H}_{12})$  bei Temperaturen  $>100^\circ\text{C}$  cobaltkatalysierte Acetylcyclisierungen<sup>[25]</sup> sowie die Synthese von Pyridinderivaten aus Alkinen und Nitrilen<sup>[26]</sup> gelingen.

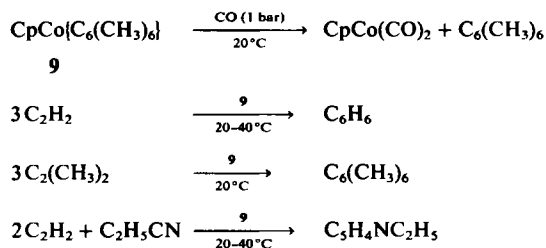
Mit 2-Butin im Überschuß setzt sich 1 in *n*-Hexan bereits bei  $-10^\circ\text{C}$  um, wobei ein neuer, tiefroter Cobaltkomplex entsteht, der sich aus siedendem Hexan umkristallisieren läßt und nach Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung 9 hat.



Das Produkt 9 (Ausbeute 46%) wurde röntgenographisch untersucht. Wegen Fehlordnung im Kristallgitter können die numerischen Daten zur Molekülgeometrie nicht genau angegeben werden. Sicher ist aber, daß in 9 das Co-Atom sandwichartig vom Cyclopentadienylring und einem Hexamethylbenzolring koordiniert wird<sup>[18]</sup>. Festes 9 zeigt ein magnetisches Moment, das mit  $\mu_{\text{eff}} = 2.85 \mu_{\text{B}}$  nur geringfügig vom berechneten spinmagnetischen Moment für zwei ungepaarte Elektronen abweicht. Wir nehmen daher an, daß 9 als  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6$  vorliegt, in dem wie im isoelektronischen Kation von  $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Co}[\text{PF}_6]^{[27]}$  die Krypton-Elektronenkonfiguration um zwei Elektronen

\*] Priv.-Doz. Dr. K. Jonas, Dr. E. Deffense, Dr. D. Habermann  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

überschritten wird. Wahrscheinlich ist diese elektronische „Überladung“ der Grund dafür, daß sich das Hexamethylbenzol z. B. durch CO leicht verdrängen läßt; auch gelang uns mit 9 als Katalysator die Cyclotrimerisation von Alkinen sowie die Cocyclisierung von Alkinen und Nitrilen zu Pyridinderivaten erstmals bei Raumtemperatur.



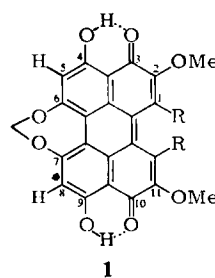
Eingegangen am 25. April 1983 [Z 353]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005–1016

- [3] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.  
[18] C. Krüger et al., unveröffentlichte Ergebnisse.  
[25] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1.  
[26] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 505.  
[27] E. O. Fischer, H. H. Lindner, *J. Organomet. Chem.* 1 (1964) 307; M. R. Thompson, C. S. Day, V. W. Day, R. I. Mink, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2979.

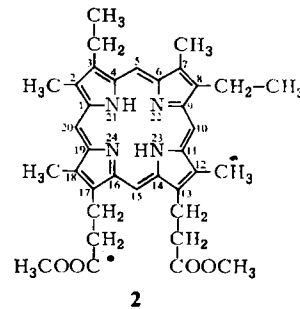
## Cercosporin, ein Erzeuger von Singulett-Sauerstoff\*\*

Von Diane C. Dobrowolski und Christopher S. Foote\*  
Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

Das photodynamische Pilzpigment Cercosporin 1<sup>[1]</sup> ist ein unspezifisches Gift, das Pflanzenzellen in vitro in Gegenwart von Licht durch Lipidperoxidation abtötet<sup>[2,3a]</sup>. Folgende Befunde machen wahrscheinlich, daß eine Cercosporin-sensibilisierte  $^1\text{O}_2$ -Bildung dabei entscheidend beteiligt ist<sup>[3]</sup>: 1. Licht ist notwendig. 2. Cercosporin-sensibilisiert entsteht aus Cholesterin das typische Produkt der  $^1\text{O}_2$ -Oxidation (5 $\alpha$ -Hydroperoxycholesterin). 3. Die Wirkung von Cercosporin läßt sich durch  $\beta$ -Carotin und andere  $^1\text{O}_2$ -Abfänger inhibieren. Uns gelang jetzt durch Beobachtung der charakteristischen  $^1\text{O}_2$ -Lumineszenz bei 1270 nm der direkte Beweis für die Cercosporin-sensibilisierte  $^1\text{O}_2$ -Bildung; damit wurde erstmals zweifelsfrei gezeigt, daß ein photoaktiver Pflanzeninhaltsstoff die Bil-



R =  $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$



\*] Prof. Dr. C. S. Foote, D. C. Dobrowolski  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California  
Los Angeles, CA 90024 (USA)

\*\*] Chemie von Singulett-Sauerstoff, 46. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 80-20140) unterstützt. Wir danken Dr. M. E. Daub für Diskussionsbeiträge und eine Cercosporin-Probe. – 45. Mitteilung: J. J. Liang, C.-L. Gu, M. L. Kacher, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4717.