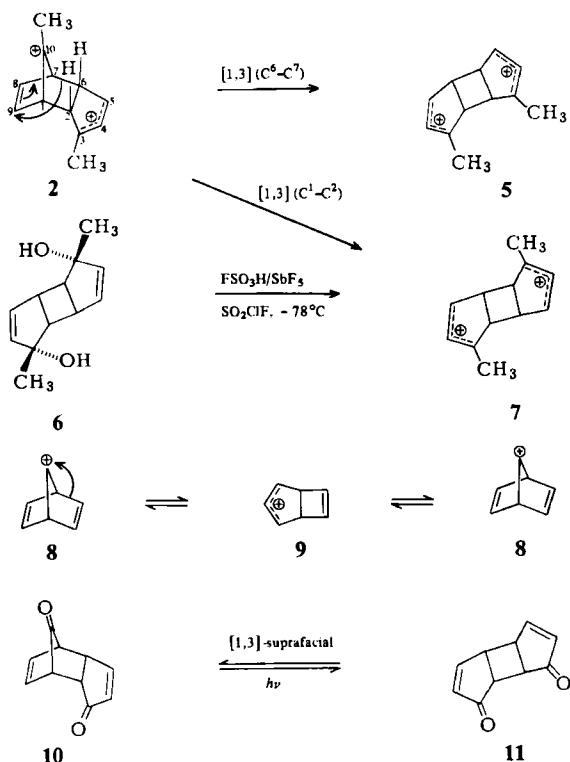




Erwärmst man die Lösung von **2** auf  $-40^{\circ}\text{C}$ , so erhält man eine Spezies, die nur sechs  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zeigt; aus allen NMR-Daten wird auf ein tertiäres, symmetrisches, bisallylisches Dikation geschlossen (Tabelle 1). Vor allem die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Allylbereich 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-diyli-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].

Dikation	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
<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-CH <sub>3</sub> ), 13.2 (10-CH <sub>3</sub> )	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-CH <sub>3</sub> ), 2.13 (s, 10-CH <sub>3</sub> )
<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 (m, br., H-4,9), 5.46 (m, H-C-6,7), 28.7 (CH <sub>3</sub> )	9.25 (d, $J = 4.7$ Hz, H-5,8), 8.12 (m, br., H-4,9), 5.46 (m, H-C-6,7), 3.35 (s, CH <sub>3</sub> )
<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 (CH <sub>3</sub> )	9.25 (d, $J = 4.7$ Hz, H-5,8), 8.12 (m, br., H-4,9), 5.46 (m, H-C-6,7), 3.35 (s, CH <sub>3</sub> )

[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 in Diethylether 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\*\*

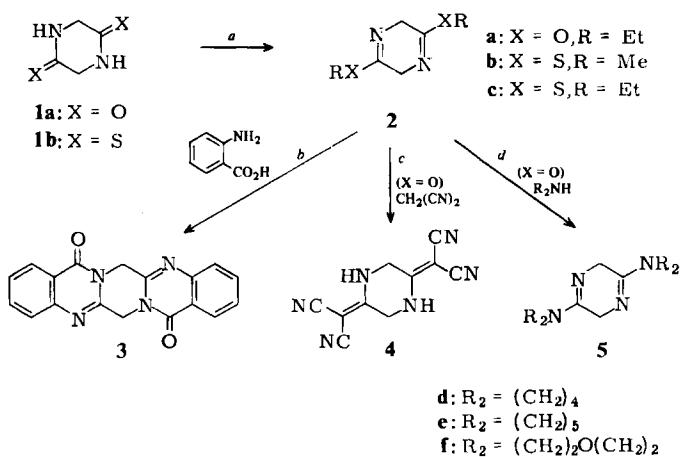
Von Rudolf Gompper\* und Walter Breitschafft  
 Professor Harald Jensen zum 60. Geburtstag gewidmet

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%,  $\text{Fp} = 103-104^{\circ}\text{C}$ ; **2c**: 63%,  $\text{Kp} = 150^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr,  $\text{Fp} = 30-32^{\circ}\text{C}$ ]. Die Diaminodihydropyrazine **5** entstehen aus **2a** mit sekundären Aminen [**5d**: 78%,  $\text{Fp} = 143-144^{\circ}\text{C}$  (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.

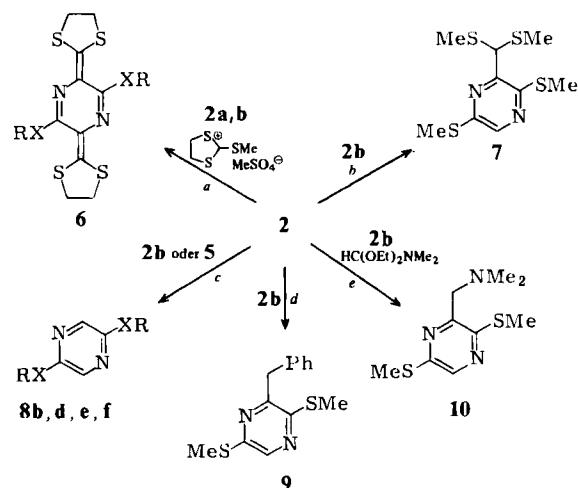
[\*] Prof. Dr. R. Gompper, W. Breitschafft  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

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



a: 1)  $R_3O^+BF_4^-$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $\Delta$ , 3 d, 2)  $Na_2HPO_4/NaH_2PO_4$ ,  $H_2O$ ; b: 150–200°C, 1 h; c: 120°C, 1 h; d:  $CHCl_3$ , Toluol oder Xylool,  $\Delta$ , 15–60 h.

Die gesuchten, den Bis(ethylendithio)-*p*-chinodimethane<sup>[4]</sup> entsprechenden Diazachinodimethane **6** entstehen aus **2** mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanylium-methylsulfat [**6a**: 43%, gelbe Nadelchen,  $F_p$ =218–219°C; **6b**: 21%, orangefarbene Nadelchen,  $F_p$ =285°C (Zers.)]. – Bei Zugabe von Tetrafluoroborsäure-Ether zu **6a** erhält man das Bis(tetrafluoroborat) von **6a** als ziegelrotes Pulver.



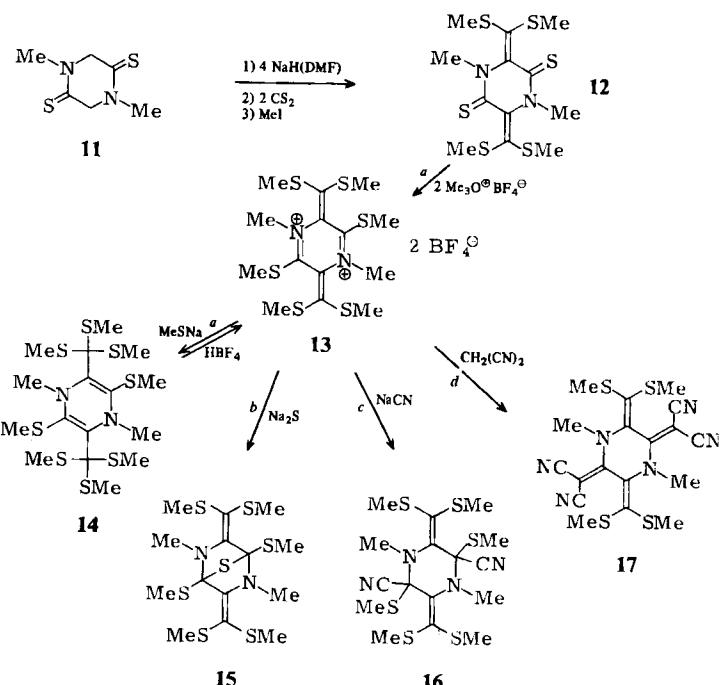
a: AcOH-Pyridin,  $\Delta$ , 30 min; b: 1) 2  $nBuLi$ , THF,  $-78^\circ C$ , 2)  $CS_2$ , 3)  $MeI$ ,  $-78-25^\circ C$ ; c: Chloranil, Toluol,  $\Delta$ , 3 h; d: 1)  $nBuLi$ , THF,  $-78^\circ C$ , 2)  $PhCHO$ , 3)  $AcOH$ ,  $-78-25^\circ C$ , 4)  $150^\circ C/0.01$  bar oder Benzol,  $TosOH$ ,  $\Delta$ ; e:  $130^\circ C$ , 1 h.

Erhitzt man **2b** mit *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetat in Dimethylformamid, so bildet sich 3-Dimethylamino-methyl-2,5-bis(methylthio)pyrazin **10** [42%, gelbes Öl,  $K_p=170^\circ C/0.01$  Torr]. Offenbar reicht die CH-Acidität von **10** nicht für eine weiterführende Umsetzung zu einem Chinodimethan wie **6** aus. Auch bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Li-Salz von **2b** resultiert nur ein Monoaddukt. Durch Methylierung erhält man daraus 3-[Bis(methylthio)methyl]-2,5-bis(methylthio)pyrazin **7** [39%,  $F_p=77-78^\circ C$ ]. Ähnlich verläuft die Umsetzung des Li-Salzes von **2b** mit Benzaldehyd. Das nach Hydrolyse vorliegende (nicht isolierte) 1:1-Addukt (vgl. <sup>[3]</sup>) lässt sich in 3-Benzyl-2,5-bis(methylthio)pyrazin **9** (44%,  $F_p=56.5-58.5^\circ C$ ) umwandeln.

Die neuen Verbindungen **7**, **9** und **10** sind als elektronenreiche Pyrazine aufzufassen. Weitere Verbindungen des allgemeinen Typs **8** lassen sich nach dem Vorbild der

Oxidation von **2a**<sup>[3]</sup> durch Erhitzen von **2b** und **5d-f** mit Chloranil in Toluol herstellen [**8b**: 42%, blaßgelbe Spieße,  $F_p=105-107^\circ C$ ; **8d**: 52%,  $F_p=172.5-173^\circ C$ ; **8e**: 16%,  $F_p=123-123.5^\circ C$ ; **8f**: 70%,  $F_p=182-182.5^\circ C$ ].

Die Elektronenacceptoreigenschaften von **6** sollten durch zweifache Quaternierung gesteigert werden können. **6** reagiert aber nicht mit Alkylierungsmitteln. Wir haben deshalb aus **11** das Ketenthioacetal **12** hergestellt [59%, orangefarbene Rhomben,  $F_p=123-125^\circ C$ ]. **12** reagiert mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zum 3,6-Bis[bis(methylthio)methylen]-1,4-dimethyl-2,5-bis(methylthio)-3,6-dihydropyrazindium-bis(tetrafluoroborat) **13** [83%, orangefarbene Nadelchen, ab  $225^\circ C$  Schwarzfärbung; UV/VIS ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}(\lg\epsilon)=305$  (4.15), 399 (sh, 4.09), 447 nm (4.21)].



a:  $CH_2Cl_2$ ,  $25^\circ C$ , 15 h; b:  $CH_2Cl_2/H_2O$ ,  $25^\circ C$ , 2 h; c:  $CH_3CN$ ,  $25^\circ C$ , 15 h; d: Pyridin,  $\Delta$ , 1 h.

**13** enthält zwei ambifunktionelle Azaallylkation-Einheiten. Durch Erwärmen mit Malononitril in Pyridin erhält man das Tetrakis(methylen)piperazinderivat **17** [80%, gelbe Nadelchen,  $F_p=189.5-191^\circ C$ ; UV/VIS ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}(\lg\epsilon)=225$  (4.10), 274 (4.30), 360 nm (4.40)], und dies ist das aufgrund der Ladungsverteilung in **13** erwartete Produkt. Der Angriffsort des Malononitrils an den C-Atomen der C=N-Bindungen ist dadurch gesichert, daß durch Umsetzung des aus **12** mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat erhaltenen Salzes mit Malononitril ebenfalls **17** entsteht. Nach demselben Muster reagiert **13** mit Natriumcyanid bzw. Natriumsulfid zu **16** [29%,  $F_p=162.5-163^\circ C$ ] bzw. zu dem unter anderem wegen seiner strukturellen Verwandtschaft mit den 3,6-Epithio-2,5-piperazindionen (vgl. <sup>[5]</sup>) interessanten Episulfid **15** [57%,  $F_p=170.5-171^\circ C$  (Zers.)].

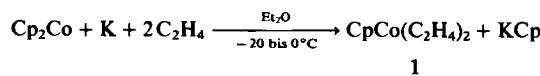
Bemerkenswerterweise liefert Natrium-methanthiolat mit **13** das Dihydropyrazin **14** [66%, blaßgelbe Quader (aus Hexan),  $F_p=136-137.5^\circ C$ ]. Angesichts der formalen Antiaromatizität von **14** (vgl. <sup>[6]</sup>), das einen neuen Typ von beständigen Dihydropyrazinen repräsentiert, ist seine große Bildungstendenz auffallend. Durch Zugabe von Tetrafluoroborsäure-Ether zu **14** in Dichlormethan wird **13** zurückgebildet [77%].

- [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. I* 1972, 2494; J. L. Markham, P. G. Sammes, *ibid. I* 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

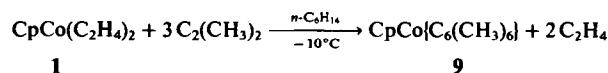
Metallocene reagieren mit Alkalimetall und Olefin unter Abspaltung von Alkalimetall-cyclopentadienid zu Übergangsmetall-Olefin- oder Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexen<sup>[3]</sup>. Wird Cobaltocen ( $\text{Cp}_2\text{Co}$ ) mit Kalium und Ethen in Diethylether umgesetzt, so entsteht der 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 Acetylencyclisierungen<sup>[25]</sup> sowie die Synthese von Pyridinderivaten aus Alkinen und Nitrilen<sup>[26]</sup> gelingen.

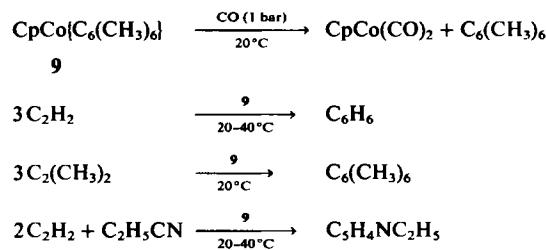
Mit 2-Butin im Überschuß setzt sich 1 in *n*-Hexan bereits bei  $-10^\circ\text{C}$  um, wobei ein neuer, tiefroter Cobaltkomplex entsteht, der sich aus siedendem Hexan umkristallieren läßt und nach Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung 9 hat.



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  $\mu_{\text{eff}} = 2.85 \mu_B$  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  $[(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Co}]^+$  vorliegt<sup>[27]</sup> 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

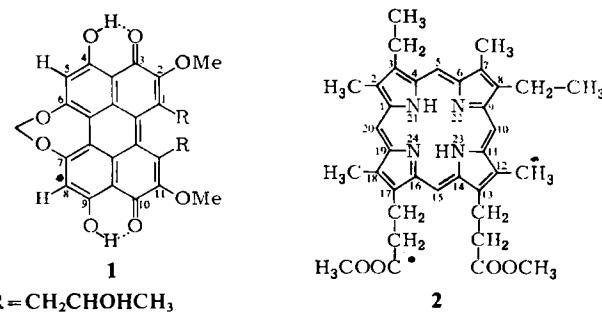
- [3] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.  
[18] C. Krüger et al., unveröffentlichte Ergebnisse.  
[25] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1.  
[26] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 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-



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

- [\*] 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.