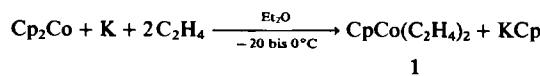


- [1] a) H.-U. Wagner, R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 986; b) R. Gompper, E. Kutter, H.-U. Wagner, *ibid.* 78 (1966) 545 bzw. 5 (1966) 517; R. Gompper, E. Kutter, H. Kast, *ibid.* 79 (1967) 147 bzw. 6 (1967) 171.
[2] a) R. E. Bowman, R. J. Islip, J. 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 η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt

Von Klaus Jonas*, Etienne Deffense und Dietrich Habermann

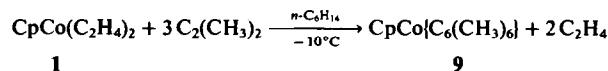
Metallocene reagieren mit Alkalimetall und Olefin unter Abspaltung von Alkalimetall-cyclopentadienid zu Übergangsmetall-Olefin- oder Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexen^[3]. Wird Cobaltocen (Cp_2Co) mit Kalium und Ethen in Diethylether umgesetzt, so entsteht der Bis(ethen)-Komplex 1.



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^[25] sowie die Synthese von Pyridinderivaten aus Alkinen und Nitrilen^[26] gelingen.

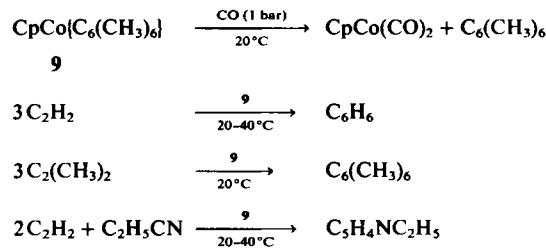
Mit 2-Butin im Überschuß setzt sich 1 in *n*-Hexan bereits bei -10°C um, wobei ein neuer, tiefroter Cobaltkomplex entsteht, der sich aus siedendem Hexan umkristallieren läßt und nach Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung 9 hat.



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^[18]. 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^[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

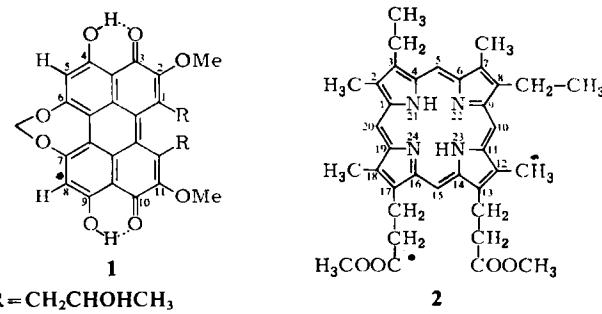
- [3] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
[18] C. Krüger et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
[25] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1.
[26] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 505.
[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^[1] ist ein unspezifisches Gift, das Pflanzenzellen in vitro in Gegenwart von Licht durch Lipidperoxidation abtötet^[2,3a]. Folgende Befunde machen wahrscheinlich, daß eine Cercosporin-sensibilisierte $^1\text{O}_2$ -Bildung dabei entscheidend beteiligt ist^[3]: 1. Licht ist notwendig. 2. Cercosporin-sensibilisiert entsteht aus Cholesterin das typische Produkt der $^1\text{O}_2$ -Oxidation (5 α -Hydroperoxycholesterin). 3. Die Wirkung von Cercosporin läßt sich durch β -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-



- [*] 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.

dung von ${}^1\text{O}_2$ sensibilisiert. Die Quantenausbeute der ${}^1\text{O}_2$ -Bildung ist hoch: 0.81 ± 0.07 (95% Zuverlässigkeit).

Proben von Cercosporin 1 ($1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $A_{532} = 1.25$) oder Mesoporphyrin-IX-dimethylester 2 ($3.0 \cdot 10^{-4}$ M, $A_{532} = 1.15$) wurden in C_6D_6 mit einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm) bestrahlt^[6]. Die Lumineszenz wurde mit einer Germanium-Photodiode nachgewiesen^[4]. Die Lumineszenzintensität bei 1270 nm ist für beide Sensibilisatoren sowohl unter Luft als auch unter Sauerstoff gleich; folglich sind nur Triplet-Zustände an der ${}^1\text{O}_2$ -Bildung beteiligt. Die Lebensdauer der Lumineszenz bei 1270 nm (617 μs) und die Tatsache, daß sie von 2,3-Dimethyl-2-buten gelöscht wird, zeigen, daß sie von ${}^1\text{O}_2$ herrührt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen optischen Dichten der beiden Sensibilisatoren wurde die maximale Intensität der Lumineszenz von ${}^1\text{O}_2$ verglichen, das 1- und 2-sensibilisiert entsteht. Da die Quantenausbeute für die Bildung des Triplets von 2 0.81 beträgt^[5] und da dieser Triplet-Zustand durch Sauerstoff unter Bildung von ${}^1\text{O}_2$ quantitativ abgefangen wird^[5], konnte die absolute Quantenausbeute der 1-sensibilisierten ${}^1\text{O}_2$ -Bildung bestimmt werden. Aus vier unabhängigen Messungen ergab sich ein Verhältnis der Lumineszenz, die durch 2 produziert wurde, zu der durch 1 produzierten von 1.01 ± 0.04 . Zwei unabhängige Bestimmungen der relativen Geschwindigkeiten der 2- und 1-sensibilisierten Photooxidation von 2-Methyl-2-penten in Benzol führten zu einem Verhältnis von 1.00 ± 0.12 . Aus beiden Werten ergibt sich für die Quantenausbeute der 1-sensibilisierten ${}^1\text{O}_2$ -Bildung: 0.81 ± 0.07 .

Die große Quantenausbeute der durch 1 sensibilisierten ${}^1\text{O}_2$ -Bildung stützt den Vorschlag, daß Singulett-Sauerstoff das toxische Agens in Pflanzen ist. Dies ist ein überzeugendes Beispiel dafür, wie sich Parasiten durch Verwendung eines chemischen Mechanismus einen „Umweltvorteil“ schaffen.

Eingegangen am 26. April,
ergänzt am 12. Juli 1983 [Z 358]

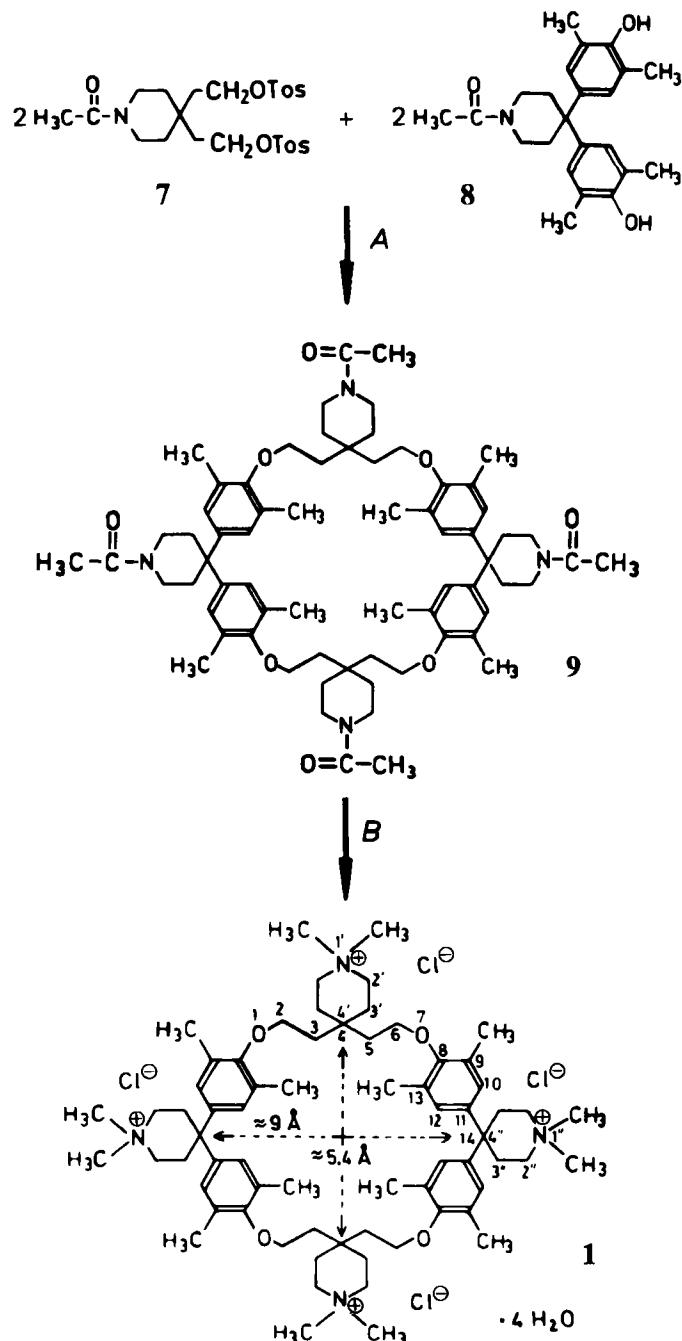
- [1] S. Yamazaki, T. Ogawa, *Agric. Biol. Chem.* 36 (1972) 1707; R. J. J. C. Lousberg, U. Weiss, C. A. Salemink, A. Arnone, L. Merlini, G. Nasini, *Chem. Commun.* 1971, 1463.
[2] M. E. Daub, *Phytopathology* 69 (1982) 1361.
[3] a) M. E. Daub, *Physiol. Biochem.* 72 (1982) 370; b) M. E. Daub, persönliche Mitteilung.
[4] a) P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2069; b) 105 (1983) 3423.
[5] R. Bonnett, A. A. Charalambides, E. J. Land, R. S. Sinclair, D. Tait, T. G. Truscott, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76 (1980) 852.
[6] Cercosporin erhielten wir von Dr. M. E. Daub, Michigan State University; Identität und Reinheit wurden durch Vergleich der Absorptions- und NMR-Spektren mit den publizierten Daten [1] geprüft. 2-Methyl-2-penten (Aldrich) wurde durch Säulenchromatographie an basischem Al_2O_3 gereinigt. C_6H_6 (Mallinckrodt) wurde jeweils direkt vor der Verwendung von P_2O_5 destilliert. 2 (Sigma) und C_6D_6 (Cambridge Isotope Laboratories) wurden direkt benutzt. – Die Apparatur zur Messung der ${}^1\text{O}_2$ -Lumineszenz wurde schon früher beschrieben [4].

Einschlußkomplexe aus einem makrocyclischen Wirtmolekül und aromatischen Kohlenwasserstoffen in wäßriger Lösung

Von François Diederich* und Klaus Dick

Wir sind an cyclophanartigen Makrocyclen interessiert, die einen hydrophoben Hohlraum definierter Größe enthalten und die Bildung stöchiometrischer Einschlußkom-

plexe mit unpolaren Substraten in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur und $\text{pH} \approx 7$ ermöglichen^[2]. Schlüsselreaktion der Synthese des neuartigen Wirtmoleküls 1 ist die in 18% Ausbeute verlaufende Cyclisierung von je zwei Äquivalenten 7 und 8 zum Makrocyclus 9; über vier weitere Schritte wird 1 in guter Ausbeute erhalten^[3]. Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale von 1 in D_2O (303 K, siehe Tabelle 1) sind im Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ M konzentrationsunabhängig und hochauflösend. Die ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte kritische Micellarkonzentration (CMC) von 1 in Wasser beträgt $7.5 \cdot 10^{-3}$ M.



A: KOH, [18]Krone-6, Tetrahydrofuran, 48 h, 65°C, 18%; B: 1) NaOH, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 124°C, 85%; 2) HCHO, HCOOH , 100°C, 91%; 3) FSO_3CH_3 , CHCl_3 , 25°C, 82%; 4) Dowex 1×8 Cl^- , 79%.

Röhrt oder schüttelt man bei Raumtemperatur eine durch Beschallung hergestellte Suspension von festem Pyren in einer $2 \cdot 10^{-5}$ M wäßrigen Lösung von 1, zentrifugiert und filtriert, so zeigt die Lösung die intensive Fluoreszenz von monomerem Pyren.

* Dr. F. Diederich, K. Dick
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1