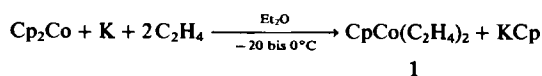


- [1] a) H.-U. Wagner, R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 986; b) R. Gompper, E. Kutter, H.-U. Wagner, *ibid.* 78 (1966) 545 bzw. 5 (1966) 517; R. Gompper, E. Kutter, H. Kast, *ibid.* 79 (1967) 147 bzw. 6 (1967) 171.
[2] a) R. E. Bowman, R. J. Islip, J.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

Von Klaus Jonas*, Etienne Deffense und Dietrich Habermann

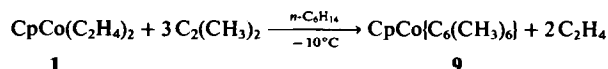
Metallocene reagieren mit Alkalimetall und Olefin unter Abspaltung von Alkalimetall-cyclopentadienid zu Übergangsmetall-Olefin- oder Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexen^[3]. Wird Cobaltocen (Cp_2Co) mit Kalium und Ethen in Diethylether umgesetzt, so entsteht der Bis(ethen)-Komplex 1.



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

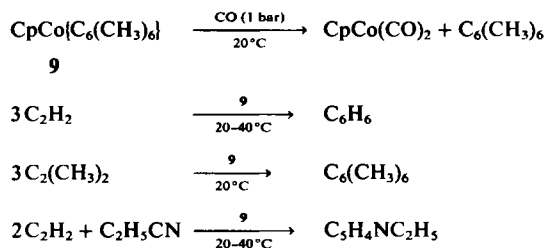
Mit 2-Butin im Überschuß setzt sich 1 in *n*-Hexan bereits bei -10°C um, wobei ein neuer, tiefroter Cobaltkomplex entsteht, der sich aus siedendem Hexan umkristallisieren läßt und nach Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung 9 hat.



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^[18]. 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.



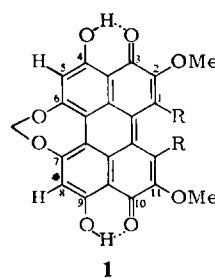
Eingegangen am 25. April 1983 [Z 353]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1005–1016

- [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.

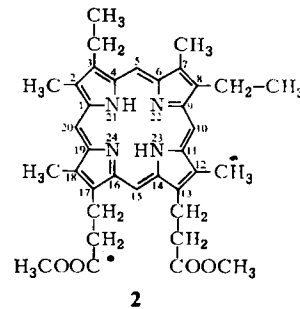
Cercosporin, ein Erzeuger von Singulett-Sauerstoff**

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

Das photodynamische Pilzpigment Cercosporin 1^[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-



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.