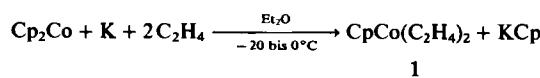


- [1] a) H.-U. Wagner, R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 986; b) R. Gompper, E. Kutter, H.-U. Wagner, *ibid.* 78 (1966) 545 bzw. 5 (1966) 517; R. Gompper, E. Kutter, H. Kast, *ibid.* 79 (1967) 147 bzw. 6 (1967) 171.
- [2] a) R. E. Bowman, R. J. Islip, J.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

Von Klaus Jonas*, Etienne Deffense und Dietrich Habermann

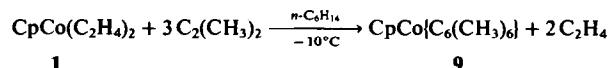
Metallocene reagieren mit Alkalimetall und Olefin unter Abspaltung von Alkalimetall-cyclopentadienid zu Übergangsmetall-Olefin- oder Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexen^[3]. Wird Cobaltocen (Cp_2Co) mit Kalium und Ethen in Diethylether umgesetzt, so entsteht der Bis(ethen)-Komplex 1.



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 $CpCo(CO)_2$ oder $CpCo(C_8H_{12})$ bei Temperaturen $> 100^\circ C$ cobaltkatalysierte Acetylencyclisierungen^[25] sowie die Synthese von Pyridinderivaten aus Alkinen und Nitrilen^[26] gelingen.

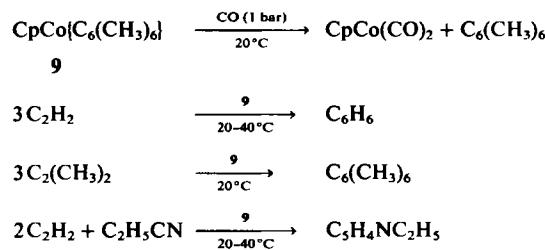
Mit 2-Butin im Überschuß setzt sich 1 in *n*-Hexan bereits bei $-10^\circ C$ um, wobei ein neuer, tiefroter Cobaltkomplex entsteht, der sich aus siedendem Hexan umkristallisiert läßt und nach Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung 9 hat.



Das Produkt 9 (Ausbeute 46%) wurde röntgenographisch untersucht. Wegen Fehlordnung im Kristallgitter können die numerischen Daten zur Molekülgometrie 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 $\mu_{eff} = 2.85 \mu_B$ nur geringfügig vom berechneten spinmagnetischen Moment für zwei ungepaarte Elektronen abweicht. Wir nehmen daher an, daß 9 als $\eta^5\text{-}C_5H_5Co\text{-}\eta^6\text{-}C_6(CH_3)_6$ vorliegt, in dem wie im isoelektronischen Kation von $[(C_6(CH_3)_6)_2Co]PF_6$ ^[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.



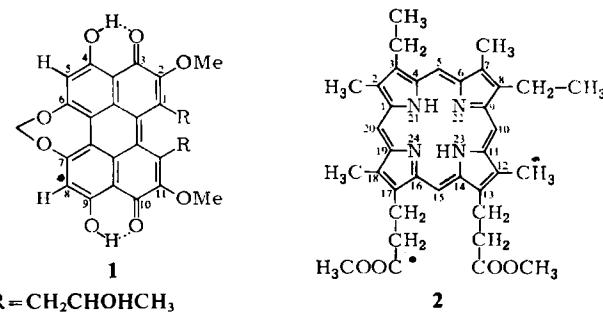
Eingegangen am 25. April 1983 [Z 353]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1005-1016

- [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. Muettteries, *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 1O_2 -Bildung dabei entscheidend beteiligt ist^[3]: 1. Licht ist notwendig. 2. Cercosporin-sensibilisiert entsteht aus Cholesterin das typische Produkt der 1O_2 -Oxidation (5 α -Hydroperoxycholesterin). 3. Die Wirkung von Cercosporin läßt sich durch β -Carotin und andere 1O_2 -Abfänger inhibieren. Uns gelang jetzt durch Beobachtung der charakteristischen 1O_2 -Lumineszenz bei 1270 nm der direkte Beweis für die Cercosporin-sensibilisierte 1O_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. Liang, C.-L. Gu, M. L. Kacher, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4717.