

- [1] Vgl. z. B. die Übersichten a) H. Schumann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 474; b) H. Schumann, W. Genthe in K. A. Gschneidner, L. Eyring (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 445.
- [2] T. D. Tiley, R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Tempelton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2644.
- [3] a) H. Schumann, H. Jarosch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 127; b) G. Biela, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 335; c) H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1244; d) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 709.
- [4] H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, M. J. Heeg, *Organometallics* 4 (1985) 800.
- [5] I. Albrecht, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta* 110 (1985) 145.
- [6] H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) C 5.
- [7] 1 bis 4 wurden durch vollständige Elementaranalysen charakterisiert. Zersetzungspunkte und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren (25°C, C₆D₆ (1 und 3), C₆D₆O (2 und 4), rel. TMS): 1: Zersetzungspunkt: 139°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 1.92 (s, C₅(CH₃)₅), 1.22 (s, tBu), 1.73 und 3.59 (m, thf); ¹³C-NMR (20.149 MHz): δ = 12.34 (s, C₅(CH₃)₅), 115.81 (s, C₅(CH₃)₅), 72.16 (s, C₄), 35.36 (s, C₄), 25.31 und 72.69 (thf); 2: Zersetzungspunkt: 260°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 2.03 (s, C₅(CH₃)₅), 1.40 (s, tBu), 1.72 und 3.58 (m, thf); ¹³C-NMR (67.922 MHz): δ = 13.42 (s, C₅(CH₃)₅), 117.50 (s, C₅(CH₃)₅), 44.21 (s, C₄), 38.86 (s, C₄), 26.25 und 68.13 (thf); 3: Zersetzungspunkt: 120°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 2.13 (s, C₅(CH₃)₅), 1.27 (s, tBu), 2.25 und 2.40 (s, tmed); ¹³C-NMR (20.149 MHz): δ = 12.27 (s, C₅(CH₃)₅), 114.51 (s, C₅(CH₃)₅), 69.88 (s, C₄), 34.94 (s, C₄), 46.94 und 57.82 (s, tmed); 4: Zersetzungspunkt: 260°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 2.14 (s, C₅(CH₃)₅), 1.57 (s, tBu), 2.26 und 2.40 (tmed); ¹³C-NMR (67.922 MHz): δ = 12.60 (s, C₅(CH₃)₅), 117.30 (s, C₅(CH₃)₅), 43.75 (s, C₄), 39.05 (s, C₄), 46.14 und 58.67 (tmed).
- [8] H. Lauke, P. J. Swepston, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6841.
- [9] 2: P2₁/n, Nichtstandardaufstellung von P2₁/c, $a = 19.016(7)$, $b = 17.206(6)$, $c = 11.899(4)$ Å, $\beta = 101.82(3)$ °, $V = 3810.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.351$ g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung bei $-105(3)$ °C, 1° -ω-Scans im 2θ-Bereich $3.0^\circ \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$, 5979 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 25.9$ cm⁻¹), 6 ϕ-Scans im 2θ-Bereich $5.25^\circ \leq 2\theta \leq 34.20^\circ$. Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit Fourier-Techniken (SHELX-76); $R = 0.0517$, $R_w = 0.0641$ ($w = k/[\sigma(F_0)^2 + g \cdot F_0^2]$, $k = 1.2339$, $g = 0.001650$) für 4228 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$) und 403 verfeinerte Parameter (Reflex-Parameter-Verhältnis 10.5:1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3271.
- [11] a) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M. J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics* 4 (1985) 321; b) H. Schumann, F. W. Reier, E. Hahn, *Z. Naturforsch.* im Druck.
- [12] H. Schumann, I. Albrecht, F. W. Reier, E. Hahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 522.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.

Neue Co- und Ni-Cluster mit Se und PPh₃ als Liganden: [Co₄(μ₃-Se)₄(PPh₃)₄], [Co₆(μ₃-Se)₈(PPh₃)₆], [Co₉(μ₄-Se)₃(μ₃-Se)₈(PPh₃)₆] und [Ni₃₄(μ₅-Se)₂(μ₄-Se)₂₀(PPh₃)₁₀]^{**}

Von Dieter Fenske*, Johannes Ohmer und Johannes Hachgenei
Professor Klaus Krogmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung der S-verbrückten Co- und Ni-Cluster 1–4, die in hohen Ausbeuten aus [MCl₂(PPh₃)₂] (M = Co, Ni) und S(SiMe₃)₂ erhalten

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Ohmer, Dipl.-Chem. J. Hachgenei
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für Unterstützung bei den Kristallstrukturanalysen.

- | | |
|---|--|
| 1 [Co ₄ Se ₆ (PPh ₃) ₅ Cl ₂] | [Co ₆ Se ₈ (PPh ₃) ₆] [®] |
| 3 [Ni ₃₄ (PPh ₃) ₂ Cl ₂] | [Ni ₈ Se ₅ (PPh ₃) ₇] |

werden^[1]. Wir haben nun analoge Reaktionen mit Se(SiMe₃)₂^[2] durchgeführt. Setzt man [CoCl₂(PPh₃)₂] in Toluol mit Se(SiMe₃)₂ um, fällt innerhalb weniger Minuten ein kristalliner, schwarzer Niederschlag aus, der aus 5 und 6 besteht; aus dem Filtrat kristallisiert 7 in großen, schwarzen Kristallen aus^[3]. 5 löst sich gut in Tetrahydrofuran (THF) und kann auf diese Weise vom schwerlöslichen 6 abgetrennt werden.

- | | | |
|---|---|--|
| [Co ₄ Se ₄ (PPh ₃) ₄] | [Co ₆ Se ₈ (PPh ₃) ₆] | [Co ₉ Se ₁₁ (PPh ₃) ₆] |
| 5 | 6 | 7 |

5 und 6 sind diamagnetisch, 7 ist paramagnetisch. Die PPh₃-Liganden von 5–7 ergeben im ³¹P-NMR-Spektrum (in Dimethylsulfoxid) Signale bei δ = 35.67 (5), 35.8 (6) bzw. 36.0 und 70.3 (7) und im ¹H-NMR-Spektrum Signale im Bereich von δ = 7.35–7.60 (5), 7.13–7.7 (6) bzw. 6.95–8.10 (7). Die IR-Spektren von 5–7 sind sehr ähnlich und unterscheiden sich nur unterhalb 450 cm⁻¹. Diese Befunde sind in Einklang mit den Ergebnissen von Kristallstrukturanalysen^[4].

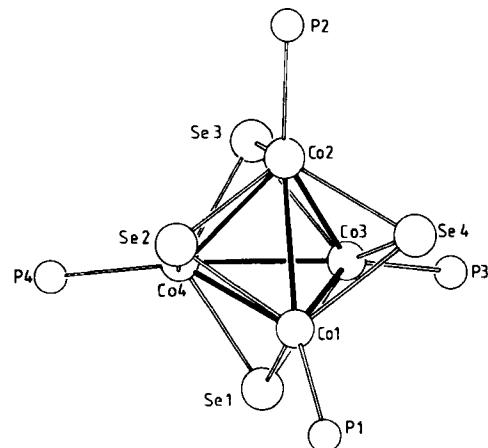


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [4]. Wichtigste Abstände (± 0.2 pm) und Winkel (± 0.1 °): Co-Co 261.6–268.3, Co-Se 233.7–237.5, Co-P 220–224, Se–Se 377–384; Co-Co-Co 58.6–61.2, Co-Se-Co 67.4–69.4, P-Co-Se 106.5–114.4, Se-Co-Se 105.7–110.1.

Der Co₄Se₄-Cluster 5 (Abb. 1) besteht aus einem schwach verzerrten Co₄-Tetraeder, an dessen Flächen μ₃-Se-Liganden gebunden sind; die Co-Atome werden zusätzlich von je einem PPh₃-Liganden koordiniert. Die Struktur des 60-e-Co₄Se₄-Clusters ähnelt der anderer Heterocubane wie z. B. [Fe₄Se₄(NO)₄]^[5]. Die Co-Co-Abstände sind mit 261.6–268.3 pm deutlich länger als in [Co₄(PPh₃)₄] (257.1–258.6 pm)^[6].

Der Co₆Se₈-Cluster 6 (Abb. 2) hat $\bar{1}$ -Symmetrie; die Co₃-Flächen werden von je einem μ₃-Se-Liganden überbrückt^[4], und jedes Co-Atom ist von einem PPh₃-Liganden koordiniert. Komplexe mit gleicher Struktur sind bereits auf anderem Weg synthetisiert worden, z. B. 2 und [M₆S₈(PEt₃)₆]ⁿ[®] (M = Co, n = 1, 0; M = Fe, n = 2)^[7]. Die Co-Co-Bindungen in 2 (280–282 pm) und [Co₆Se₈(PEt₃)₆] (279–282 pm) sind erheblich kürzer als die in 6 (299–301 pm); die S-S- bzw. Se-Se-Abstände betragen 307–310 pm (2) bzw. 324–326 pm (6). Damit sind die Se-Se-Kontakte in 6 deutlich kürzer als in Mo₃Se₄ (350–374 pm)^[8,9] und erheblich unterhalb der van-der-Waals-Kontakte in Selen oder

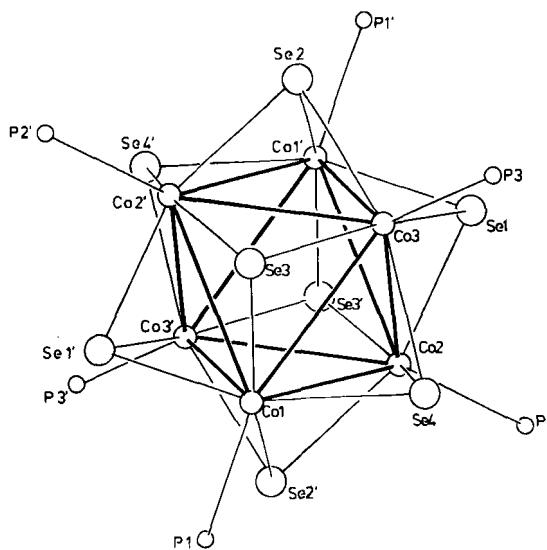


Abb. 2. Struktur von 6 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [4]. Die mit ' bezeichneten Atomlagen werden durch Spiegelung am Inversionszentrum erzeugt. Wichtigste Abstände (± 0.2 pm) und Winkel ($\pm 0.1^\circ$): Co-Co 299–302, Co-(μ_3 -Se) 233–237, Co-P 216.2–217.5; Co-Co-Co 59.3–60.5, 89.8–90.6, P-Co-(μ_3 -Se) 91.2–113.9, Se-Co-Se 87.2–87.8, 154.0–156.2, Co-(μ_3 -Se)-Co 79.1–80.9.

Se₈²⁸[10]. Dies kann man damit erklären, daß in [Co₆E₈(PPh₃)₆] beim Übergang von E=S zu E=Se mehr Elektronen in antibindende Zustände des Co₆-Clusters eingebaut werden und die Wechselwirkung zwischen den Se-Liganden zunimmt. Alternativ könnte man daher 6 als einen kubischen Se₈-Cluster beschreiben, der von sechs Co(PPh₃)₃-Gruppen koordiniert ist. Die Co-Atome liegen dabei 49 pm oberhalb der Kubusflächen. Der 98e-Cluster 6 folgt weder der 18-Elektronenregel noch dem Cotton-Haas-Modell^[11].

Im Co₉Se₁₁-Cluster 7 (Abb. 3) bilden die Co-Atome zwei flächenverknüpfte Oktaeder. An Co1, 4, 9 und Co6, 7, 8 ist je ein PPh₃-Ligand koordiniert. Die Polyederflächen sind μ_3 -Se-(Se1, 4 und 6–11) und μ_4 -Se-verbrückt (Se2, 3, 5) (Se...Se: 318–346 pm); die Abstände Co-(μ_3 -Se) und Co-(μ_4 -Se) sind mit 228–236 bzw. 232–247 pm verschieden lang. Von den 21 Co-Co-Bindungen (271–298 pm) sind die der Co₃-Polyederflächen Co1, 4, 9 und Co6, 7, 8 mit 291–298 pm um etwa 10 pm länger als die übrigen. 7 entsteht formal durch Anlagerung einer Co₃Se₃-Gruppe an 6. Der

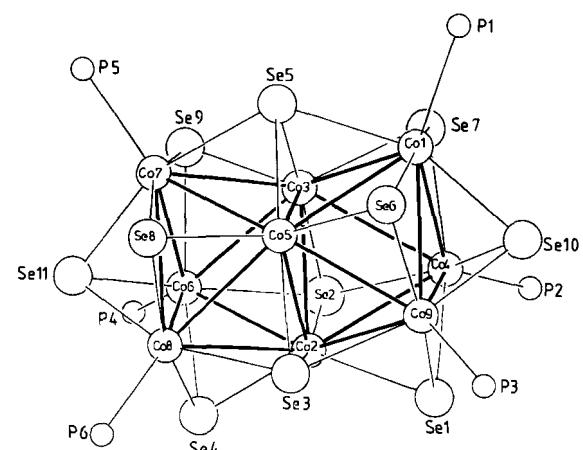


Abb. 3. Struktur von 7 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [4]. Wichtigste Abstände (± 0.2 pm) und Winkel ($\pm 0.1^\circ$): Co-Co 271–298, Co-(μ_3 -Se) 228–236, Co-(μ_4 -Se) 232–247, Co-P 218–221; Co-Co-Co 56.3–64.8, 88–92.2, 106.2–108.0, 144.6–150.1, Co-(μ_3 -Se)-Co 68.2–74.4 und 129.8–132.8, Co-(μ_3 -Se)-Co 71.1–78.5.

Strukturtyp ist z.B. von K₂Mo₉S₁₁^[12], In_xMo₁₅Se₁₉ ($x \leq 3$)^[13], [Rh₉(CO)₁₉]³⁻ und [Ni_xS₆(PEt₃)₆]²⁻^[14] bekannt. Der 137e-Cluster 7 enthält 17 bzw. 13 Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel bzw. topologischen Abzählregeln^[15] erwarten sollte.

Setzt man [NiCl₂(PPh₃)₂] in Toluol mit Se(SiMe₃)₂ um, entsteht in 70% Ausbeute (bezogen auf Ni) ein unlöslicher Rückstand unbekannter Struktur. Aus dem Filtrat kristallisiert der schwarze Ni₃₄Se₂₂-Cluster 8 aus (Ausbeute: 30%)^[16]. 8 ist diamagnetisch, und im ³¹P- bzw. ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man Signale bei $\delta = 28.0$ und 39.8 bzw. 7.0–7.7.



Im Zentrum des Ni₃₄Se₂₂-Clusters 8 (Abb. 4) ($\bar{1}$ -Symmetrie)^[17] liegt ein pentagonales Ni₁₀-Antiprisma vor (schwarz), das an den beiden Endflächen von je einem μ_5 -Se-Liganden koordiniert wird (Ni-(μ_5 -Se): 236–246 pm).

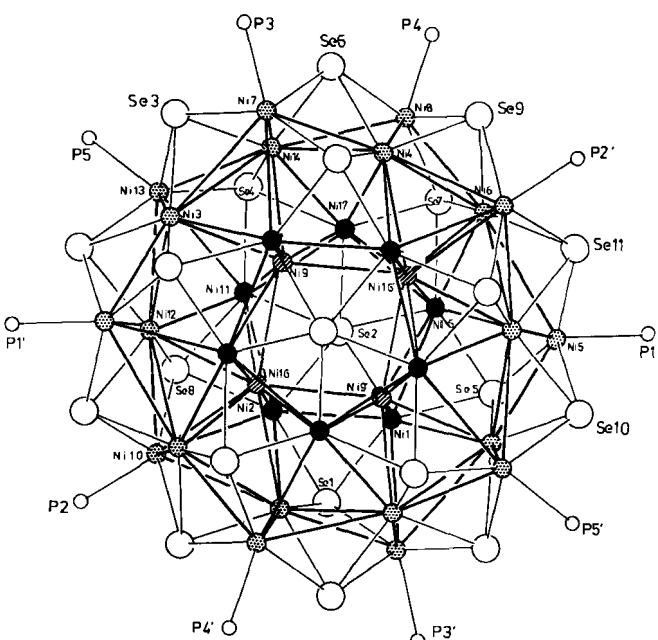


Abb. 4. Struktur von 8 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [17]. Die mit ' bezeichneten Atomlagen werden durch Spiegelung am Inversionszentrum erzeugt. Ni-Ni-Bindungen sind eingezeichnet, wenn der Ni-Ni-Abstand ≤ 312 pm beträgt. Wichtigste Abstände (± 0.2 pm) und Winkel ($\pm 0.1^\circ$): Ni-Ni-Abstände an den Atomen Ni1 236–282, Ni2 239–275, Ni3 260–302, Ni4 260–310, Ni5 252–307, Ni6 241–310, Ni7 256–307, Ni8 260–301, Ni9 236–312, Ni10 260–293, Ni11 247–286, Ni12 256–312, Ni13 257–297, Ni14 258–313, Ni15 250–313, Ni16 242–293, Ni17 247–277. Ni-P 221–222, Ni-(μ_3 -Se) 226–246, Ni-(μ_5 -Se) 236–246; Ni-(μ_4 -Se)-Ni 63–93, 114–129, Ni-(μ_5 -Se)-Ni 62–63, 114–116.

Zwischen den beiden Ni₅-Flächen (Abstand 448–456 pm) ist eine Ni₄-Fläche (gestrichelt) eingeschoben; Ni9 ist fehlgeordnet. Formal entsteht 8 durch Anlagerung von fünf Ni₄-Clustern an das pentagonale Antiprisma. Dadurch werden fünf verzerrte, miteinander verknüpfte Ni₈-Würfel gebildet, deren Polyederflächen mit μ_4 -Se-Liganden besetzt sind (Ni-(μ_4 -Se): 226–246 pm). Die Ni-Atome sind mit Ausnahme von Ni9, 9', 16 und 16' jeweils an drei μ_4 -Se-Liganden gebunden. Zusätzlich ist an zehn Ni-Atome (Ni5, 7, 8, 10, 13 und die durch Spiegelung am Inversionszentrum erzeugten Lagen) je ein PPh₃-Ligand koordiniert (Ni-P: 221 pm).

Die unterschiedlich großen Ni-Ni-Abstände (236–312 pm) machen eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse problematisch. Die P-koordinierten Ni-Atome sind

an vier weitere Ni-Atome (Abstand: 252–307 pm) gebunden. Dagegen beobachtet man bei den restlichen Ni-Atomen an der Peripherie des Clusters jeweils vier kurze (252–272 pm) und drei lange (297–313 pm) Kontakte. Die Ni-Ni-Abstände im pentagonalen Antiprisma liegen zwischen 236 und 275 sowie zwischen 280 und 312 pm. **8** enthält 448 Valenzelektronen, ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit der Elektronenzahl ist, die für M_n -Cluster ($n > 13$) auf Basis der Hume-Rothery-Regeln berechnet werden kann^[18].

Eingegangen am 7. August 1985 [Z 1421]

- [1] D. Fenske, J. Hachgenc, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 706.
 [2] M. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 321 (1963) 270.
 [3] *Arbeitsvorschrift*: 15.13 g (0.023 mol) $[CoCl_2(PPh_3)_2]$ werden in 100 mL Toluol suspendiert und mit 5.25 g (0.023 mol) $Se(SiMe_3)_2$ versetzt. Die blaue Lösung wird sofort schwarz. Nach 4 d wird das Gemisch von **5** und **6** abfiltriert (Ausbeute 6.0 g). Behandelt man den Rückstand mit THF, geht **5** in Lösung. Durch Überschichten mit Pentan erhält man kristallines **5** (Ausbeute: 2.8 g, 30%). Durch Lösen des Rückstandes in Dichlorehan und Überschichten mit Pentan kristallisiert **6** in Form schwarzer Kristalle aus (Ausbeute: 2.0 g, 20%). Aus dem Filtrat der Reaktionslösung kristallisiert **7** in großen, schwarzen Rhomben aus (Ausbeute: 1.8 g, 25%).
 [4] **5** (aus THF), Raumgruppe $P2_1/n$, Gitterkonstanten (180 K): $a = 1347.2(6)$, $b = 2560.1(11)$, $c = 1908.6(9)$ pm; $\beta = 100.40(3)^\circ$, $Z = 4$, $\mu(Mo_K) = 33.9$ cm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur. Syntex R3, $2\theta \leq 55^\circ$, 12264 Reflexe, davon 7472 mit $I > 2\sigma(I)$. Patterson-Methoden, Co, P, Se, C anisotrop, H-Lagen berechnet und isotrop verfeinert. $R_1 = 0.078$, $R_2 = 0.069$. – **6** (aus $C_2H_4Cl_2$), **6** kristallisiert mit vier Molekülen $C_2H_4Cl_2$, Raumgruppe $P2_1/n$. Gitterkonstanten (180 K): $a = 1422.9(11)$, $b = 2000.0(20)$, $c = 1926.4(14)$ pm; $\beta = 102.29(4)$, $Z = 2$, $\mu(Mo_K) = 41.01$ cm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur. Syntex R3, $2\theta \leq 55^\circ$, 11415 Reflexe, davon 7448 mit $I > 2\sigma(I)$. Patterson-Methoden, Co, Se, P, C anisotrop, H-Lagen berechnet und isotrop verfeinert. $R_1 = 0.076$, $R_2 = 0.068$. – **7** (aus Toluol), **7** kristallisiert mit einem Molekül Toluol, Raumgruppe $P\bar{1}$. Gitterkonstanten (180 K): $a = 1763.9(21)$, $b = 1820.6(13)$, $c = 2034.4(13)$ pm; $\alpha = 94.10(5)$, $\beta = 105.70(6)$, $\gamma = 107.11(5)^\circ$, $Z = 2$, $\mu(Mo_K) = 46.9$ cm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur. Syntex R3, $2\theta \leq 50^\circ$, 23096 Reflexe, davon 15230 mit $I > 2\sigma(I)$. Patterson-Methoden, Co, P, Se anisotrop, C isotrop verfeinert. $R_1 = 0.067$, $R_2 = 0.063$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51564, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [5] L. L. Nelson, F. Y. Kwai-Lo, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 225 (1982) 309; Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3389; W. A. Neumann, Trinh-Toan, L. F. Dahl, *ibid.* 94 (1972) 3383; M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. O. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1402.
 [6] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenc, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160.
 [7] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1981) L47; *ibid.* 76 (1983) L183; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 640.
 [8] O. Bars, J. Guillevic, D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 6; R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1487.
 [9] W. Höne, H. G. von Schnerring, A. Lipka, K. Yvon, *J. Less-Common Met.* 71 (1980) 135.
 [10] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 586; R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1749.
 [11] F. A. Cotton, E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 10; J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5305.
 [12] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, M. Decroux, O. Fischer, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 288 (1979) 429.
 [13] R. Chevrel, M. Sergent, B. Seeber, O. Fischer, A. Grüttnar, K. Yvon, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 567; A. Grüttnar, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seeber, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 285.
 [14] S. Martinengo, A. Fumagalli, R. Bonfichi, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 825; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3802.
 [15] B. K. Teo, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1257; B. K. Teo, G. Longoni, F. R. Chung, *ibid.* 23 (1984) 1257.
 [16] *Arbeitsvorschrift*: 15.03 g (0.023 mol) $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ werden in 100 mL Toluol suspendiert und mit 10.5 g (0.046 mol) $Se(SiMe_3)_2$ versetzt. Die blaue Lösung wird sofort schwarz. Nach 4 d filtriert man den Rückstand ab. Aus dem Filtrat fällt nach mehreren Tagen kristallines **8** aus (Ausbeute: 1.3 g, 30%).

- [17] **8** (aus Toluol), **8** kristallisiert mit sechs Molekülen Toluol, Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten (180 K): $a = 1676.4(5)$, $b = 1987.8(8)$, $c = 2027.7(8)$ pm; $\alpha = 91.79(3)$, $\beta = 112.30(2)$, $\gamma = 107.24(2)^\circ$, $Z = 1$, $\mu(Mo_K) = 61.5$ cm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur. Syntex R3, $2\theta \leq 50^\circ$, 18987 Reflexe, davon 12076 mit $I > 2\sigma(I)$. Patterson-Methoden, Ni, P, Se anisotrop, C isotrop. $R_1 = 0.076$, $R_2 = 0.070$.
 [18] B. K. Teo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1362.

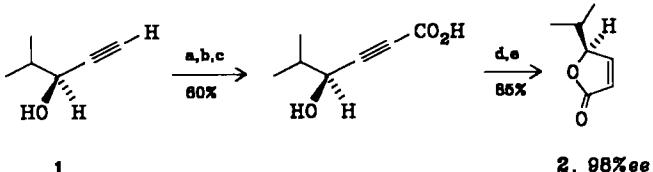
Stereo- und enantioselektive Synthese der beiden *cis*-Chrysanthemumsäure-methylester in hoher optischer Reinheit**

Von *Michel Franck-Neumann**, *Madjid Sedrati*, *Jean-Paul Vigneron* und *Vincente Bloy*

Pyrethroide, hauptsächlich Ester der Chrysanthemumsäure (vgl. **8**) oder der Seitenketten-modifizierten *cis*-Chrysanthemumsäure, sind höchst wirksame Insektizide^[1]. Die physiologische Aktivität hängt stark von der absoluten Konfiguration ab, so daß stereo- und möglichst enantioselektive Synthesen, besonders in der *cis*-Reihe, erwünscht sind.

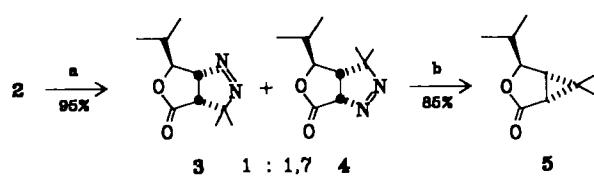
Wir berichten nun über eine stereo- und enantioselektive Synthese beider enantiomerer *cis*-Chrysanthemumsäure-methylester: Diese auch als Vorstufen von Caronaldehydsäureestern^[2] sehr wichtigen Verbindungen werden in hoher Ausbeute und fast optisch rein durch stereospezifische Cyclopropanierung der entsprechenden chiralen Butenolide (vgl. **2**) erhalten. Schlüsselschritt unserer Synthese ist die 1,3-dipolare Cycloaddition von 2-Diazopropan mit nachfolgender Photolyse der Addukte (vgl. **5**)^[3].

Das ungesättigte, optisch aktive Lacton **2** wurde in Anlehnung an^[4] aus dem chiralen Alkohol **1**^[5] dargestellt^[6] (Schema 1).



Schema 1. a) $nBuLi$ (2 Äquiv.), Tetrahydrofuran (THF), $-78^\circ C$; b) CO_2 , -78 bis $20^\circ C$; c) HCl , zweimal Umkristallisieren aus Benzol; d) H_2 /Lindlar-Katalysator ($Pd/BaSO_4$ /Chinolin), $MeOH$; e) conc. HCl , Ether.

Die 1,3-dipolare Addition von 2-Diazopropan an **2**, die nicht regiospezifisch, jedoch völlig stereospezifisch verläuft, ergibt die diastereomerfreien 4,5-Dihydro-1*H*-pyrazole **3** und **4** (Gesamtausbeute 95%)^[7] (Schema 2).



Schema 2. a) $(CH_3)_2CN_2$ (2 Äquiv.), Ether/Ethylbenzol, $-10^\circ C$ [8]; b) $h\nu$, $(C_6H_5)_2CO$, Benzol.

[*] Dr. M. Franck-Neumann, Dr. M. Sedrati
 Unité de Recherche Associée au CNRS n° 466
 Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
 1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
 Dr. J.-P. Vigneron, V. Bloy
 Équipe de Recherche n° 285 du CNRS
 Collège de France
 11, Place Marcellin Berthelot
 F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Pyrethroide, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: M. Franck-Neumann, M. Miesch, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* 1984, 362.