

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<sup>[18]</sup>.

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 Dichlorethan 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;  $\beta = 100.40(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(Mo_K) = 33.9 \text{ cm}^{-1}$ , 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;  $\beta = 102.29(4)$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(Mo_K) = 41.01 \text{ cm}^{-1}$ , 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;  $\alpha = 94.10(5)$ ,  $\beta = 105.70(6)$ ,  $\gamma = 107.11(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(Mo_K) = 46.9 \text{ cm}^{-1}$ , 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 Kristallstrukturerforschungen 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;  $\alpha = 91.79(3)$ ,  $\beta = 112.30(2)$ ,  $\gamma = 107.24(2)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $\mu(Mo_K) = 61.5 \text{ cm}^{-1}$ , 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.

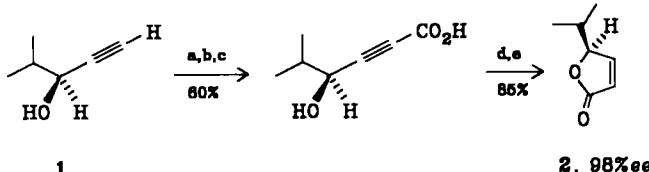
## Stereo- und enantioselektive Synthese der beiden *cis*-Chrysanthemumsäure-methylester in hoher optischer Reinheit\*\*

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<sup>[1]</sup>. Die physiologische Aktivität hängt stark von der absoluten Konfiguration ab, so daß stereo- und möglichst enantioselektive Synthesen, besonders in der *cis*-Reihe, erwünscht sind.

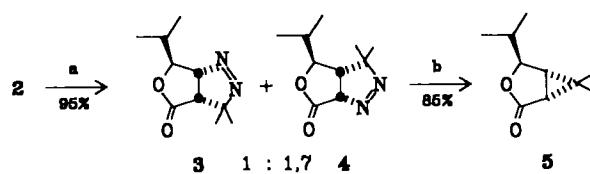
Wir berichten nun über eine stereo- und enantioselektive Synthese beider enantiomerer *cis*-Chrysanthemumsäure-methylester: Diese auch als Vorstufen von Caronaldehydsäureestern<sup>[2]</sup> sehr wichtigen Verbindungen werden in hoher Ausbeute und fast optisch rein durch stereospezifische Cyclopropanierung 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**)<sup>[3]</sup>.

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



Schema 1. a)  $nBuLi$  (2 Äquiv.), Tetrahydrofuran (THF),  $-78^\circ C$ ; b)  $CO_2$ ,  $-78$  bis  $20^\circ C$ ; c)  $HCl$ , zweimal Umkristallisiert 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 diastereomerenfreien 4,5-Dihydro-1*H*-pyrazole **3** und **4** (Gesamtausbeute 95%)<sup>[7]</sup> (Schema 2).

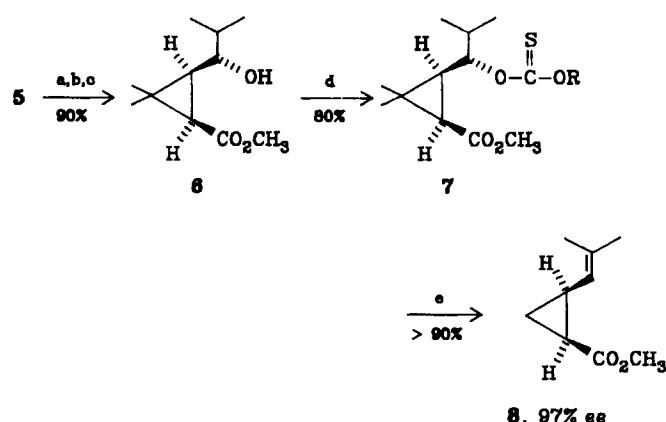


Schema 2. a)  $(CH_3)_2CN_2$  (2 Äquiv.), Ether/Ethylbenzol,  $-10^\circ C$  [8]; b)  $h\nu$ ,  $(C_6H_5)_2CO$ , Benzol.

[\*] 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.

Anders als bei 3 führt die Thermolyse von 4 wie erwartet<sup>[3a]</sup> trotz vollständiger Stickstoffabspaltung nicht zu einem Dreiring. Dies ist jedoch bei der Photolyse der Fall, vorzugsweise in Gegenwart eines Triplettensensibilisators wie Benzophenon<sup>[9]</sup>. Das cyclopropanierte Lacton 5 lässt sich direkt durch Belichtung des Gemisches von 3 und 4 in mindestens 85% Ausbeute rein gewinnen<sup>[10]</sup>. Durch Verseifung von 5 unter milden Bedingungen und anschließende Veresterung mit Diazomethan erhält man ausschließlich den *cis*-Cyclopropancarbonsäure-methylester 6 (>90%), dessen Dehydratisierung unter milden Bedingungen aber nicht gelang (vgl. <sup>[11, 12]</sup>). Unter drastischeren Bedingungen wurde hauptsächlich der Dreiring geöffnet. Ganz anders verlief die thermische Eliminierung in 1,2,4-Trichlorbenzol nach Gerlach und Müller<sup>[13]</sup>. 6 wurde zunächst zum Thiocarbonat 7 verestert, dessen Thermolyse in 1,2,4-Trichlorbenzol ausschließlich zum *cis*-Chrysanthemumsäure-methylester 8 führt (Schema 3).



Schema 3. R = *p*-Tolyl. a) KOH in EtOH/H<sub>2</sub>O (2:1), 20°C, 12 h; b) HCl 5%; c) CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Ether; d) R-OC(S)Cl, Pyridin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C, 48 h; e) 1,2,4-Trichlorbenzol, 140°C, 15 min.

Der reine *cis*-Ester 8 wird vom schwerflüchtigen Lösungsmittel durch Kieselgelfiltration getrennt. Seine optische Reinheit beträgt mindestens 97%, bestimmt durch direkten Vergleich der optischen Drehung mit der des authentischen (1*R*,3*S*)-*cis*-Esters<sup>[14]</sup>. – Der hier abgebildete (1*R*,3*S*)-(+)-Chrysanthemumsäure-methylester 8, der zu den physiologisch wirksamsten *cis*-Analoga führt, entsteht aus dem (S)-(-)-Alkohol 1 gewonnen wird. Diese enantioselektive Totalsynthese ist auch auf den (1*S*,3*R*)-*cis*-Ester *ent*-8 anwendbar.

Mikrobiologische oder enzymatische Reaktionen sowie Racematspaltungen oder Diastereomerentrennungen sind nicht nötig; die Synthese erfordert nur billige optisch aktive Hilfsstoffe, die leicht zurückgewonnen werden können.

Eingegangen am 4. Juli 1985 [Z 1375]

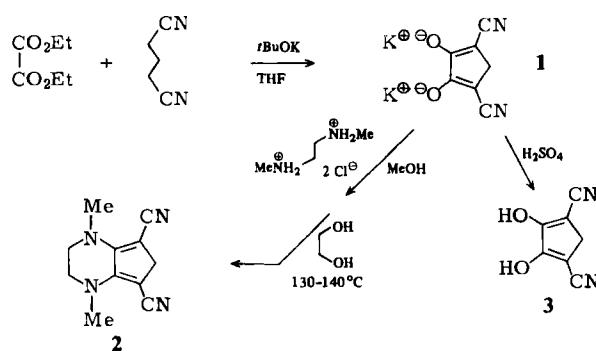
- [1] Übersicht: D. Arlt, M. Jautelat, R. Lantzsch, *Angew. Chem.* 93 (1981) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 703.
- [2] J. Martel, DOS 1935320 (1970), 1935321 (1970), 1935386 (1970), 1966839 (1969), Roussel-Uclaf.
- [3] a) M. Franck-Neumann, *Angew. Chem.* 80 (1968) 42; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 65; b) asymmetrische Cycloadditionen von 2-Diazo-propan zu optisch aktiven Dreiringen: H. M. Walborsky, T. Sugita, M. Ohno, Y. Inouye, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5255; M. Franck-Neumann, D. Martina, M. P. Heitz, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3493; c) nahezu enantiospezifische Cyclopropanierung mit Isopropyliden(triphenyl)phosphoran in der *trans*-Reihe: J. Mulzer, M. Kappert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 63; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 23.

- [4] J. P. Vigneron, J. M. Blanchard, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1739.
- [5] Die enantiomeren Alkohole (*S*)-(–)-1 und (*R*)-(+)-1 (= *ent*-1) werden aus 4-Methyl-1-pentin-3-on durch asymmetrische Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>, (+)- bzw. (–)-*N*-Methylephedrin und 3,5-Dimethylphenol (Molverhältnis 1:1:2) in 86% optischer Reinheit gewonnen: J. P. Vigneron, V. Bloy, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2683.
- [6] Die enantiomeren  $\gamma$ -Isopropylbutenolide 2 und *ent*-2 ( $K_p = 78-79^\circ C / 10^{-1}$  Torr;  $[\alpha]_D^{25} \pm 121$  ( $c = 2\%$  in Dioxan)) werden nahezu optisch rein (keine Aufspaltung im hochaufgelösten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unter Zugabe chiraler Eu-Komplexe) in 50% Ausbeute erhalten (nach zweimaligem Umkristallisieren der intermediären Hydroxsäuren aus Benzol  $F_p = 80^\circ C$ ; konstantes Drehvermögen  $[\alpha]_D^{25} \pm 10.6$  ( $c = 2$  in Dioxan)).
- [7] Trennung durch schnelle Säulenchromatographie über Kieselgel Si60 (Hexan/Ether 4:1).
- [8] C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* 33 (1977) 745.
- [9] Die Iproz. Lösung von 3 und 4 in Benzol wird in Gegenwart der doppelten Menge Benzophenon in einer Pyrexglasapparatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 belichtet.
- [10] Abtrennung vom Benzophenon durch Destillation oder schnelle Säulen-chromatographie über Kieselgel (Hexan/Ether 4:1) · 5,  $K_p = 47-48^\circ C / 5 \cdot 10^{-2}$  Torr;  $[\alpha]_D^{25} \pm 80$  ( $c = 1.2$  in CHCl<sub>3</sub>). IR- und NMR-Spektren sind identisch mit denen des racemischen Lactons [1].
- [11] M. Majewski, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2682, zit. Lit.
- [12] Auch die Reagentien von Burgess und Martin (siehe [11]) führten nicht zum Erfolg.
- [13] H. Gerlach, W. Müller, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2277.
- [14] 8,  $[\alpha]_D^{20} + 66.4$  ( $c = 1.5$ , Benzol); *ent*-8,  $[\alpha]_D^{20} - 66.8$  ( $c = 1.5$ , Benzol). Optisch reine Vergleichsubstanz (Roussel-Uclaf):  $[\alpha]_D^{20} + 67.5$  ( $c = 1.8$ , Benzol).

## Donor-acceptor-substituierte Anionen und Kationen im Cyclopentadienyl-System\*\*

Von Rudolf Gompper\* und Thomas Geßner

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Farbe und Reaktivität von Pyridinocyclopentadieniden<sup>[1]</sup> haben wir uns um die Herstellung von donor-acceptor-substituierten Cyclopentadienen bemüht, da die aus ihnen gewonnenen Pyridinocyclopentadienide bei längeren Wellenlängen absorbieren sollten als Analoga ohne Substituenten im fünfgliedrigen Ring. Donor-acceptor-substituierte Derivate sollten zugleich aber stabiler sein als donorschaffende Derivate, von denen ebenfalls Bathochromie zu erwarten ist.



Die bekannte Umsetzung von Glutarsäuredinitril mit Oxalsäurediethylester<sup>[2]</sup> lässt sich durch Verwendung von Kalium-*tert*-butylalkoholat/Tetrahydrofuran (THF) wesentlich verbessern. Das Dikaliumsalz 1 entsteht in quantitativer Rohausbeute. Es reagiert mit *N,N'*-Dimethylethylenediamin-dihydrochlorid zum Ammoniumsalz, das sich durch Erhitzen in Ethylenglykol in das gesuchte donor-acceptor-substituierte Cyclopentadien 2 überführen lässt.

\* Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. T. Geßner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.