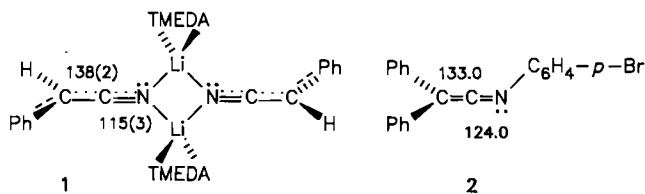


Fehlerquadrate: 2 pm), so daß die „anionischen“ C-Atome C-7 und C-7a wohl auch planar koordiniert sein sollten^[11]. Die „Anion“-Ebenen bilden mit der genannten Ebene des Li_2N_2 -Rings Winkel von 95.7 bzw. 103.5°. Das mitkristallisierte Benzolmolekül füllt die Lücke, die durch die orthogonale angeordneten Ebenen des „Anions“ und des Li-TMEDA-Fünfringes gebildet werden; der nächste intermolekulare Abstand beträgt 378 pm (C-30-C-4).



Besonderes Interesse kommt den Bindungsverhältnissen in der nahezu linearen CCN-Einheit ($\angle = 178.4(1.0)$ °) zu. So beträgt der C-7-C-8-Abstand 138(2) pm, während die C-8-N-9-Bindung mit 115(3) pm so kurz wie in einem Nitrit ist^[11,12].

In vergleichbaren Keteniminen wie **2** findet man kürzere CC- und längere CN-Abstände^[13], was auch mit den IR-Spektren in Einklang steht. So zeigt **1** $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (in Nujol) eine intensive Bande bei 2065 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}\equiv\text{N})$)^[14], während Ketenimine bei ≈ 1990 – 2010 cm^{-1} absorbieren^[13c]. Damit ist die strukturelle Verwandtschaft des Lithium-„Keteniminats“ **1** $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ mit normalen Keteniminen geringer als die Verwandtschaft eines Lithiumenolats mit Enolethern: In dieser Serie stimmen C=C- und C=O-Abstände jeweils nahezu überein^[15]. Die Ursache hierfür dürfte die unterschiedliche Stabilisierung einer negativen Ladung sein. Während eine Carbonylgruppe überwiegend mesomer wirksam ist, spielt bei der Nitrilgruppe auch der (induktive) Feldeffekt eine wesentliche Rolle^[3,16].

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
ergänzt am 22. Januar 1986 [Z 1599]

- [1] a) F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* 95 (1909) 1903; b) K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 504 (1933) 94.
- [2] a) U. Hertenstein, S. Hüning, H. Reichelt, R. Schaller, *Chem. Ber.* 115 (1982) 261, zit. Lit.; b) G. Boche, F. Bosold, M. Nießner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3255; c) siehe auch J. C. Stowell: *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1979.
- [3] Übersicht: D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965.
- [4] Natriumacetonitrile: C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 125.
- [5] Mono- und Dilithium(phenyl)acetonitrile: a) E. M. Kaiser, C. R. Haußer, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2348; b) *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3402; c) D. N. Crouse, D. Seebach, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3113; d) I. Pattison, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc.* 1968, 837; e) G. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1714; f) R. Das, C. A. Wilkie, *ibid.* 94 (1972) 4555.
- [6] Mehrfach Nitril-substituierte „Carbanionen“ sind bekannt, z.B. a) $\text{K}^{\oplus}\text{C}^{\ominus}(\text{CN})_3$, J. R. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr. Sect. B* 27 (1971) 1835; b) $\text{Na}^{\oplus}\text{C}^{\ominus}(\text{CN})_3$, P. Andersen, B. Keewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 1530, zit. Lit.
- [7] **1** $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$: 100 mg (0.85 mmol) Benzylcyanid in 3 mL Benzol wurden bei Raumtemperatur mit 1.04 mmol TMEDA, 1.04 mmol $n\text{BuLi}$ in Hexan sowie nach 1 h mit 1.2 mL Hexan versetzt. Nach 4 bis 8 h ließen sich die weißen, nadelförmigen Kristalle von **1** $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ mit einer Spritze vom Lösungsmittel befreien, mit 0.5 mL Hexan waschen und bei 10^{-3} Torr trocknen.
- [8] C. K. Johnson: *Crystallographic Computing*, Munksgaard, Kopenhagen 1970, S. 220–226.
- [9] Quantenmechanische Rechnungen ergeben eine analoge Struktur; P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung, 18. April 1985. Interessanterweise fanden W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1972, sowie D. Seebach, persönliche Mitteilung, 6. Januar 1986, daß $\text{PhCH}(\text{CN})^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ in Tetrahydrofuran (THF) bei -108°C als Monomer und nicht wie bei 18.5°C als Dimer [5f] vorliegt. Dies steht in Einklang mit MNDO-Berechnungen von S. Schröder, Universität Marburg. Danach ist $[\text{PhCH}(\text{CN})^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}(\text{NH}_3)_2]_2$ als Modell für **1** lediglich um $\Delta\Delta H_f \approx 5\text{ kcal/mol}$ stabiler als das Monomer $\text{PhCH}(\text{CN})^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}(\text{NH}_3)_3$, so

daß Entropieeffekte das Monomer bei tiefer Temperatur begünstigen können. Nach STO-3G-Rechnungen von H.-U. Wagner, Universität München, persönliche Mitteilung, 24. März 1980, ist ein abgewinkeltes Monomer mit Li-1,3-Brücke am stabilsten; siehe auch J. B. Moffat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1108.

- [10] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, *Angew. Chem.* 97 (1985) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 328. Zusammenfassung über analoge $\mu_2\text{-C-Li-Bindungen}$: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [11] Da wir die H-Atome an C-7 und C-7a nicht lokalisieren konnten, ist eine geeignete Substitution die Voraussetzung für eine definitive Antwort. Anmerkung bei der Korrektur (7. März 1986): Eine Neuvermessung von **1** Benzol bei ca. -35°C ergab als wesentliche Ergebnisse: 1. Die Wasserstoffatome an C-7 und C-7a konnten lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die Bindungswinkelsumme an C-7 beträgt 359.9°, an C-7a 359.7°. Diese Atome sind somit planar koordiniert. 2. Der Abstand C8-N9 wurde genauer bestimmt. Er ist mit 117.4(7) pm etwas länger als der Mittelwert aus der Raumtemperaturnmessung. Eine „riding“-Korrektur verlängert diese Bindung auf 119.5(10) pm. – Die Zellkonstanten bei -35°C sind: $a = 968.9(2)$, $b = 1569.9(4)$, $c = 2391.4(6)$ pm, $\beta = 99.43(2)$ °. Der R -Wert ist 0.094 ($R_w = 0.0879$) für 2469 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$.
- [12] CH_3CN : 115.7 pm; C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 864. Da in Nitril-Komplexen mit Lewis-Säuren wie in $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ der CN-Abstand auf 113.5 pm verkürzt ist (B. Swanson, D. F. Shriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2182), könnte in **1** $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ein ähnlicher, durch $\text{Li}^{\oplus}\cdot\text{TMEDA}$ verursachter Effekt zur kurzen CN-Bindung beitragen.
- [13] a) J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1961, 2801; b) R. R. Nagvi, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2053; c) J. Lambrecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, G. Kollmannsberger-von Nell, S. Herzberger, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3751. d) Anomal kurze CN-Bindungen (≈ 115 pm) findet man in linearen (!) Keteniminen wie $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{C}=\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}_3$ [13a,b], so daß deren Struktur mit der von Cyanamidiniumsalzen $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\oplus}\text{C}=\text{N}-\text{R}^3\text{X}^{\ominus}$ in Zusammenhang gebracht wurde [13c]; e) siehe auch J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner, J. C. Jochims, *ibid.* 114 (1981) 3655.
- [14] $1175\text{ cm}^{-1}(\tilde{\nu}_s(\text{C}=\text{C}\equiv\text{N}))$; 570 $\text{cm}^{-1}(\tilde{\nu}(\text{Li}_2\text{N}_2\text{-Ring}))$. $\text{PhCH}(\text{CN})^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ weist eine ähnliche Bande wie **1** $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ bei 2080 cm^{-1} auf [4], während für $\text{PhCH}(\text{CN})^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ in Nujol völlig andere Bandenlagen mitgeteilt wurden [5f].
- [15] Beispiel: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{tBu})-\text{OLi}$: $\text{C}=\text{C}$ 134, $\text{C}-\text{O}$ 135, Enolether: $\text{C}=\text{C}$ 132, $\text{C}-\text{O}$ 136 pm; R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.
- [16] Dies zeigt sich z. B. an der geringen (hohen) Acidität von Cyclopropylketonen (-nitrilen); J. M. Motes, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3697; H.-U. Wagner, G. Boche, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1339, zit. Lit.

Nickel-induzierte Cyclotetramerisierung von Cyclopropabenzol zu

1,6:7,12:13,18:19,24-Tetrakismethano[24]annulen**

Von Richard Mynott, Richard Neidlein*, Harald Schwager und Günther Wilke*

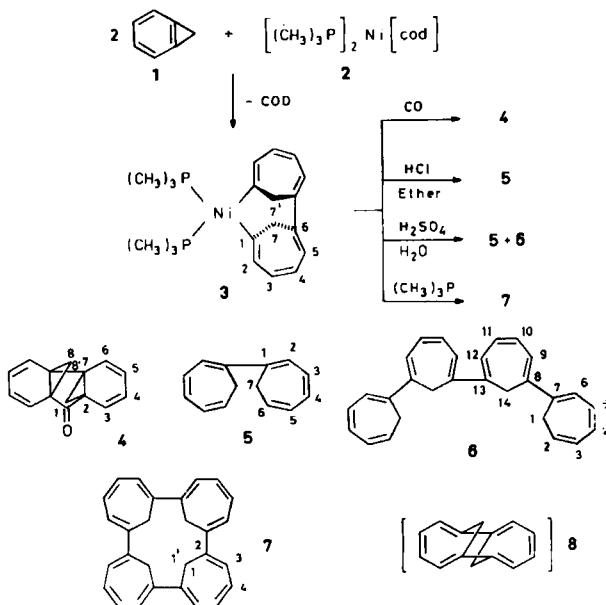
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese von 1,6-Methano[10]annulen^[1] erwecken überbrückte Annulene immer wieder großes Interesse. Um so erstaunlicher erschien es uns, daß bisher Synthesevereuche über metallorganische Zwischenstufen ausgeblieben sind. Bei katalytischen Cyclooligomerisationen am „nackten“ Nickel konnten zahlreiche Metallacyclen – als Zwischenprodukte dieser Katalysen – abgefangen und isoliert werden^[2,3]. So liefert die Reaktion von 3,3-Dimethylcyclopropen mit 2,2'-Bipyridyl-1,5-cyclooctadienNickel(0) ein Metallacyclopantan mit zwei anellierten Dreiringen^[4]. Wir berichten hier über eine ungewöhnliche zweistufige Synthese von Tetrakismethano[24]annulen **7** durch Cyclotetramerisierung von Cyclopropabenzol **1** via Metallacyclenbildung (Schema 1).

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dipl.-Chem. H. Schwager, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

Prof. Dr. R. Neidlein
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. Die (unsystematische) Numerierung dient lediglich zur Zuordnung der Spektren. cod = 1,5-Cyclooctadien.

1^[5] reagiert mit 1,5-Cyclooctadien-bis(trimethylphosphan)nickel(0) **2** in Pentan bei -20°C glatt zum Bismethano-nickelacyclotri-decahexaen **3^[6]**. Demnach werden zwei Cyclopropabenzolmoleküle unter Verdrängung des Olefinliganden und CC-Verknüpfung oxidativ an **2** addiert. Das freigesetzte Olefin lässt sich entweder im Hochvakuum oder beim Umkristallisieren entfernen. Verbindung **3** ist bei Raumtemperatur unter Argon stabil^[7]. Die Struktur wurde im wesentlichen aus einem 2D-INADEQUATE-¹³C-NMR-Spektrum abgeleitet; aufgrund der chemischen Verschiebung von C-7 ($\delta = 52.8$), den Beiträgen der Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{C}-7,\text{H}-7} = 130$ sowie 140 Hz und der geminalen Kopplung $^2\text{J}_{\text{H}-7,\text{H}-7} = 8.3$ Hz kann auf ein Bi(cycloheptatrien)-System geschlossen werden. Dies wird durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt^[8], die außerdem die *trans*-Stellung der Methanobrücken zeigt.

Die Ni-C- σ -Bindungen in **3** sind Einschiebungsreaktionen mit anschließender reduktiver Eliminierung zugänglich. Setzt man **3** mit CO um, so erhält man neben Dicarbonylbis(trimethylphosphan)nickel(0) das Cyclopentanonderivat **4^[7,9]**, dessen Struktur durch NMR-, IR/Raman- und Massenspektren sowie eine Röntgen-Strukturanalyse^[8] ermittelt werden konnte. Wie aus der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebung von C-8 ($\delta = 21.8$) sowie den Beiträgen der Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{C}-8,\text{H}-8} = 168$ Hz und $^2\text{J}_{\text{H}-8,\text{H}-8} = 3.9$ Hz hervorgeht, liegt **4** nicht – wie erwartet – als carbonyliertes Bi(cycloheptatrien), sondern als Norcaradien-Isomer vor. Die aus den NMR-Spektren nicht abzuleitende *trans*-Stellung der Methanobrücken wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[8] nachgewiesen.

Bei der Umsetzung von **3** mit etherischer HCl erhält man nahezu quantitativ 1,1'-Bi(1,3,5-cycloheptatrien) **5^[7,10,11]**. Wird dagegen mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ hydrolysiert, entsteht – ebenfalls in hoher Ausbeute – ein 1:1-Gemisch von **5** und **6^[7,12]**. In **5** und **6** sind die Protonen der Methylengruppen wie erwartet äquivalent.

Trimethylphosphan bewirkt bei **3** reduktive Eliminierung zu Tetrakis-methano[24]annulen **7^[13]**; das zunächst erwartete 1,6:7,12-Bismethano[12]annulen **8** wird nicht beobachtet. Aus den NMR-Spektren von **7** geht die Cycloheptatrienform der vier Ringe hervor ($^2\text{J}_{\text{H}-1,\text{H}-1} = 11.8$ Hz). Die geminale Kopplung zeigt, daß die Methanobrücken bei Raumtemperatur wie bei **3** und **4** nicht durchschwin-

gen. Das UV-Spektrum von **7** deutet auf ein ausgedehntes konjugiertes System hin.

Mit der Synthese von **7** ist es somit erstmals gelungen, ein methano-überbrücktes Annulen durch eine zweistufige, Übergangsmetall-induzierte Reaktion herzustellen. Formal handelt es sich um eine Cyclotetramerisierung von Cyclopropabenzol.

Eingegangen am 9. Dezember 1985 [Z 1572]

CAS-Registry-Nummern:

1: 4646-69-9/**2:** 101077-61-6/**3:** 101144-73-4/**4:** 101055-11-2/**5:** 35393-05-6/**6:** 101077-59-2/**7:** 101077-60-5.

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 228.
- [2] G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 73 (1961) 755.
- [3] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 677.
- [4] P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 405.
- [5] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* 55 (1976) 12.
- [6] 3: 720 mg (2.26 mmol) **2** werden unter Argon in 40 mL Pentan gelöst; bei -20°C werden 0.48 mL (5.52 mmol) **1** unter gutem Rühren zugegeben. Nach ca. 3 h bei -20°C wird zur Vervollständigung der Kristallisation 2 d auf -78°C gekühlt, kalt über eine Fritte abgesaugt, im Hochvakuum getrocknet und aus Et_2O umkristallisiert. Ausbeute: 769 mg (1.97 mmol, 70%), orangefarbene Kristalle, $\text{Fp} = 142^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6\text{J}]\text{THF}$, TMS): $\delta = 6.22$ (m, H-2, $^4\text{J}(2,\text{P}) = 4.5$ Hz); 6.34 (dd, H-3); 6.13 (dd, H-4); 6.00 (d, H-5); 0.91 (dd, H-7, $^4\text{J}(7,\text{P}) = 3.6$ Hz, $^4\text{J}(7,\text{P}') = 1.0$ Hz); 2.89 (br. d, H-7', $^2\text{J}(7,7') = 8.3$ Hz); 1.37 (d, H-8, $^2\text{J}(8,\text{P}) = 7.3$ Hz). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6\text{J}]\text{THF}$, TMS, -30°C): $\delta = 174.1$ (s, C-1, $^2\text{J}(P,\text{C}) + ^2\text{J}(P,\text{C}') = 41.8$ Hz); 125.9 (d, C-2, $^3\text{J}(P,\text{C}) + ^3\text{J}(P',\text{C}) = 13.5$ Hz); 128.4 (d, C-3); 122.3 (d, C-4); 117.1 (d, C-5); 129.6 (d, C-6); 52.8 (t, C-7); 16.4 (q, C-8, $^2\text{J}(P,\text{C}) + ^2\text{J}(P',\text{C}) = 28.3$ Hz). – ³¹P-NMR (32 MHz, $[\text{D}_6\text{J}]\text{THF}$): $\delta = -17.6$ (s). – MS: m/z 390 (M^+) für ⁵⁹Ni). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1536, 1579, 1609$ (m) (C=C) cm^{-1} .
- [7] Die Werte der Elementaranalyse sind mit der Summenformel in Einklang.
- [8] C. Krüger et al., unveröffentlicht.
- [9] **4:** 350 mg (0.89 mmol) **3** werden unter Argon in 20 mL THF vorgelegt und bei -78°C mit 59.8 mL (2.67 mmol) CO umgesetzt. Nach mehrständigem Rühren bei RT wird das THF abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über eine Fritte abgesaugt und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum sublimiert ($70-90^{\circ}\text{C}$) und aus Et_2O umkristallisiert. Ausbeute: 130 mg (0.62 mmol, 70%), farblose Kristalle, $\text{Fp} = 91^{\circ}\text{C}$. – ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_6\text{J}]\text{THF}$, TMS): $\delta = 6.48, 6.34$ (m, H-3,6, $^3\text{J}(3,4) = 9.4$ Hz, $^3\text{J}(5,6) = 9.4$ Hz, $^4\text{J}(3,5) = 0.7$ Hz, $^4\text{J}(4,6) = 0.7$ Hz); 6.00, 5.83 (m, H-4, 5, $^3\text{J}(4,5) = 5.9$ Hz); 1.62 (d, H-8', $^2\text{J}(8',8) = 3.9$ Hz); 0.20 (d, H-8). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 206.5$ (s, C-1); 42.9, 40.0 (s, C-2,7); 124.4, 122.5, 122.1, 120.3 (d, C-3, 5, 6, 4); 21.8 (t, C-8). – MS: m/z 208 (M^+). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1719$ (s) (CO) cm^{-1} , 1545, 1627 (m) (C=C). – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 195$ nm ($\epsilon = 13000$), 230 sh (5100), 270 (4600).
- [10] 5: 660 mg (1.68 mmol) **3** werden unter Argon in 20 mL THF vorgelegt und mit 5 mL (1.7 M, 8.5 mmol) etherischer HCl versetzt. Nach 30 min werden 50 mL Pentan zugegeben. Dreimaliges Ausschütteln mit 30 mL H_2O und Trocknen mit MgSO_4 sowie anschließende Filtration über Kieselgel ergeben nach Einengen 292 mg (1.60 mmol, 95%) fahlgelbes Öl, $\text{Kp} = 30^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.5$ (m, 3 H, H-2, 3, 4); 6.20 (m, H-5); 5.42 (m, H-6); 2.60 (d, H-7, $^2\text{J}(7,7') = 7.2$ Hz). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 133.3$ (s, C-1); 130.7, 130.3, 127.2, 123.4, 122.5 (d, C-2, 3, 4, 5, 6); 30.8 (t, C-7). – MS: m/z 182 (M^+). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1521, 1581$ (m) (C=C) cm^{-1} . – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 221$ nm ($\epsilon = 18000$), 265 (3500), 340 (11000).
- [11] R. S. Girens, *Tetrahedron Lett.* 1969, 663.
- [12] 5 und 6: 600 mg (1.53 mmol) **3** werden unter Argon in 20 mL THF vorgelegt und mit 10 mL 1proz. H_2SO_4 versetzt. Nach 30 min werden 50 mL Pentan zugegeben. Die organische Phase wird dreimal mit 30 mL H_2O ausgeschüttelt, danach mit MgSO_4 getrocknet. Flash-Chromatographie an Kieselgel (15 cm \times 3 cm \varnothing ; Laufmittel: Pentan) ergibt neben 111 mg (0.61 mmol, 40%) **5** in der zweiten Fraktion 153 mg (0.42 mmol, 55%) rote Kristalle vom $\text{Fp} = 114^{\circ}\text{C}$. **6:** ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.51$ (d, 2 H, H-1); 5.35 (br. q, 1 H, H-2); 6.17 (m, 1 H, H-3); 6.60 (m, 6 H, H-4, 5, 9, 10, 11, 12); 6.37 (br. d, 1 H, H-6); 2.75 (s, 2 H, H-14). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 30.6$ (t, C-1); 122.3, 123.0, 124.2, 124.5, 127.0 (d, C-2, 3, 6, 9, 12); 130.3 (d, C-4); 130.4 (2 C), 130.8 (d, C-5, 10, 11); 132.5, 132.8, 132.9 (s, C-7, 8, 13); 33.2 (t, C-14). – MS: m/z 362 (M^+). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1487, 1518, 1577$ (m) (C=C) cm^{-1} . – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 241$ nm ($\epsilon = 37000$), 299 (20800), 340 (13500), 394 (10400).

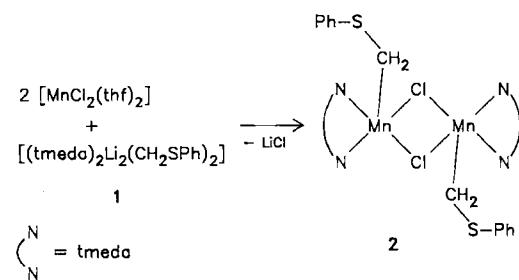
[13] 7: 2.0 g (5.11 mmol) 3 werden bei -78°C unter Argon in 300 mL THF vorgelegt und mit 1 mL (10.22 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Man läßt innerhalb von 4 d auf RT kommen, zieht das THF ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf, saugt über eine Fritte ab und wäscht mehrfach mit Pentan. Das Filtrat wird zur Trockne eingetragen und durch HPLC aufgearbeitet. Rohausbeute: 75 mg (0.42 mmol, 8.2%). Nach HPLC-Trennung: 41 mg (0.11 mmol, 4.5%) rote Kristalle, $\text{Fp} = 277^{\circ}\text{C}$. ${}^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 0.65$ (d, H-1, ${}^2J(1,1) = 11.8$ Hz); 3.18 (d, H-1'); 6.33 (m, H-3, ${}^3J(3,4) = 6.8$ Hz); 6.68 (m, H-4). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 31.0$ (t, C-1); 126.5 (s, C-2); 124.6 (d, C-3); 128.5 (d, C-4). ${}^1\text{MS: } m/z = 360 (M^+)$. ${}^{13}\text{IR (KBr): } \tilde{\nu} = 1570 (\text{m}) (\text{C}=\text{C}) \text{ cm}^{-1}$. ${}^{1}\text{UV (n-Hexan): } \lambda_{\text{max}} = 263 \text{ nm} (\epsilon = 91100), 338 (22600), 415 (3800)$.

Ein α -funktionalisiertes Organomangan(II)-Derivat, ein zweikerniger Mangan(II)-Komplex mit einem σ -gebundenen α -Thioalkyl-Liganden**

Von *Edouard M. Meyer* und *Carlo Floriani**

Alkylmetall-Verbindungen $\text{M}-\text{CH}_2\text{X}$ mit einer funktionalen Gruppe ($\text{X} = \text{OR, NR}_2, \text{SR}$) in α -Stellung sind Schlüsselverbindungen in der organischen Synthese^[1]. Die Kenntnis ihrer Chemie ist für das Verständnis einiger wichtiger Katalyseprozesse von grundlegender Bedeutung^[2]. In diesem Zusammenhang sind zwei Punkte wichtig: 1. α -Funktionalisierte Alkylmetall-Verbindungen unterscheiden sich von nicht funktionalisierten in ihrer Reaktivität. $\text{M}-\text{CH}_2\text{X}$ -Verbindungen sind nicht nur eine Vorstufe für Carbenmetall-Komplexe, sondern auch für freies CH_2 ^[2,6]. 2. $\text{M}-\text{CH}_2-\text{OX}$ -Verbindungen werden während der metallunterstützten Reduktion von Kohlenmonoxid und Formaldehyd gebildet^[3,4], und die Insertion von CO in die $\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}$ -Bindung gilt als entscheidender Schritt bei der katalytischen Synthese von Ethylenglykol aus CO/ H_2 ^[5]. α -Thiosubstituierte Organolithium-Verbindungen, die chemisch, strukturell und theoretisch intensiv untersucht wurden^[7], finden vielfach Anwendung in der Organischen Synthese. Es gibt jedoch nur wenige Beispiele für Organometall-Verbindungen mit einer metallgebundenen CH_2SR -Gruppierung^[8-11]. Diese ist stabil, wenn sie an weiche Übergangsmetall-Ionen gebunden ist, wobei unterschiedliche Bindungsformen auftreten können^[8,9,12]. Versuche, diese Einheit an harte Metall-Ionen zu koordinieren, ohne daß weiche Hilfsliganden^[10] zugegen sind, führten jedoch – von wenigen Ausnahmen abgesehen^[7a] – stets zur Zersetzung unter Verlust der CH_2 -Gruppe^[11].

Wir beschreiben hier Synthese und Struktur der Mn^{II} -Grignard-Verbindung $[(\text{tmeda})(\text{PhSCH}_2)\text{MnCl}_2]$ 2 (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin), in der der Phenylthiomethyl-Rest der einzige σ -gebundene C-Ligand am Mangan(II)-Zentrum ist. 2 wurde durch Zugabe einer Lösung von $[(\text{tmeda})_2\text{Li}_2(\text{CH}_2\text{SPh})_2]$ 1^[7] in Tetrahydrofuran (THF) zu einer Suspension von $[\text{MnCl}_2(\text{thf})_2]$ in THF bei -30°C dargestellt.



[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. E. M. Meyer
Chemistry Department, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)

[**] E. M. M. dankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für ein Stipendium.

Im Verlauf der Reaktion löst sich MnCl_2 . Nach vollständiger Entfernung des Solvens, Aufnehmen des Rückstands in Toluol, Filtration und Zugabe von *n*-Hexan zum Filtrat wurden farblose Kristalle erhalten (Ausbeute ca. 65%). 2 kann im festen Zustand monatelang bei Raumtemperatur gelagert werden, zerfällt aber in Lösung oberhalb 35°C . Die farblosen Kristalle von 2 enthalten pro Molekül ein Molekül Toluol. Das magnetische Moment von 5.91 BM (298 K) pro Mn-Zentrum ist in Einklang mit zwei nicht miteinander wechselwirkenden high-spin-d⁵-Zentren; der Mn-Mn-Abstand beträgt 3.806(3) Å.

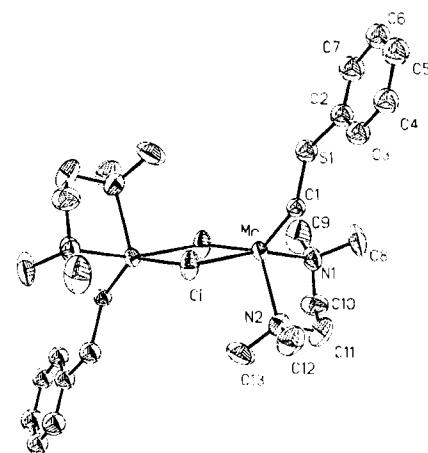


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 2 im Kristall. Bindungslängen [Å]: Mn-N1 2.334(10), Mn-N2 2.234(9), Mn-Cl 2.701(4), Mn-Cl' 2.411(2), Mn-Cl 2.177(9), Mn-Cl' 3.806(3), C1-S1 1.796(13), S1-C2 1.772(8); Bindungswinkel [°]: N1-Mn-N2 79.0(3), Cl-Mn-Cl' 83.9(1), N2-Mn-Cl 110.0(4), Cl-Mn-Cl' 89.6(4), Mn-Cl-S1 110.5(6), C1-S1-C2 108.1(5).

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 2 im Kristall^[13]. Mn^{II} ist fünffach koordiniert, wobei die beiden Mn-Cl-Bindungen unterschiedlich lang sind (2.701(4) und 2.411(2) Å). Eine derartige Asymmetrie wurde auch bei kohlenstoffverbrückten Alkylmangan(II)-Verbindungen beobachtet^[14]. Jedes Mn-Atom in 2 trägt einen σ -gebundenen Phenylthiomethyl-Rest; die Bindungslänge von 2.177(9) Å liegt im Bereich der wenigen bisher bekannten Mn^{II} -C-Bindungslängen^[14,15]. Zwischen den Schwefel- und den Manganatomen besteht keine Wechselwirkung. Die Strukturparameter des Phenylthiomethyl-Liganden (C1-S1 1.796(13), S1-C2 1.772(8) Å) sind vergleichbar mit denen von 1 (1.779(2) bzw. 1.792 Å)^[16] sowie denen im homoleptischen Derivat $[(\text{Pd}(\text{CH}_2\text{SPh})_2)_2]$ (1.82 bzw. 1.80 Å)^[8]. In der letztgenannten Verbindung liegt der Thioalkyl-Rest jedoch als brückenbildender Ligand vor.

Der Komplex 2 ist hinsichtlich der Koordinationszahl fünf von Mn^{II} , seiner Mn-C- σ -Bindung sowie seiner Koordinationsumgebung, die von den beiden harten Donorliganden Cl und tmeda gebildet wird, einzigartig in der Mn^{II} -Organometallchemie, und er erweitert die Palette der von Wilkinson et al. synthetisierten Alkylmangan(II)-Verbindungen um ein wichtiges Derivat^[14,15].

