

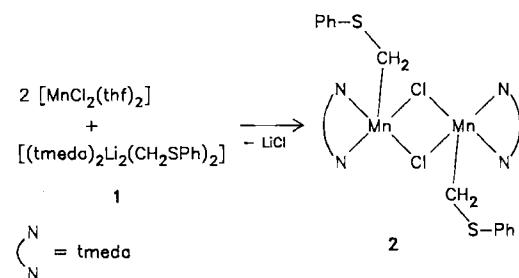
[13] 7: 2.0 g (5.11 mmol) 3 werden bei -78°C unter Argon in 300 mL THF vorgelegt und mit 1 mL (10.22 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Man läßt innerhalb von 4 d auf RT kommen, zieht das THF ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf, saugt über eine Fritte ab und wäscht mehrfach mit Pentan. Das Filtrat wird zur Trockne eingeelegt 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.

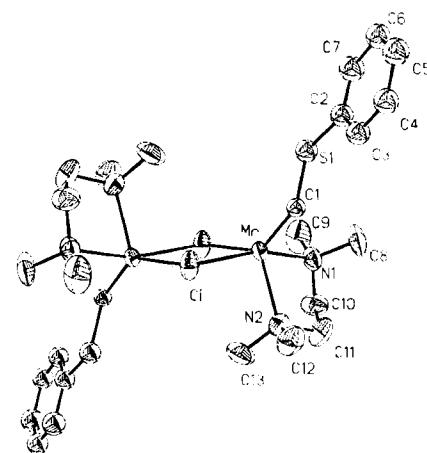
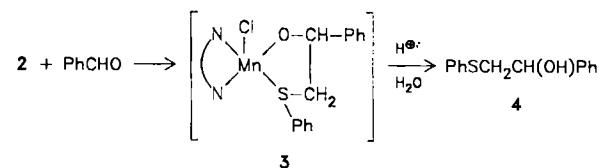


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 2 im Kristall. Bindungslängen [Å]: Mn-N1 2.334(10), Mn-N2 2.234(9), Mn-Cl 2.701(4), Mn-Cl' 2.411(2), Mn-Cl 2.177(9), Mn-Cl' 3.806(3), C1-S1 1.796(13), S1-C2 1.772(8); Bindungswinkel [°]: N1-Mn-N2 79.0(3), Cl-Mn-Cl' 83.9(1), N2-Mn-Cl 110.0(4), Cl-Mn-Cl' 89.6(4), 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 $\text{Mn}^{II}-\text{C}$ -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 $[(\text{Pd}(\text{CH}_2\text{SPh})_2)_4]$ (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].



2 kann darüber hinaus als ein Mangan(II)-Grignard-Reagens $[RMnX]$ angesehen werden; in Einklang damit reagiert 2 mit Benzaldehyd in Toluol zum erwarteten Alkohol 4 (Ausbeute 77%), wobei die postulierte Zwischenstufe 3 nicht isoliert wurde^[17].

Eingegangen am 15. Oktober 1985,
veränderte Fassung am 31. Januar 1986 [Z 1497]

- [1] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6467, zit. Lit.
- [2] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.
- [3] E. J. Crawford, C. Lambert, K. P. Menard, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3130; M. L. Engelhardt, E. G. Jacobsen, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 220; S. Young, H. Hope, N. E. Shore, *Organometallics* **3** (1984) 1585.
- [4] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 121; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1690; **104** (1982) 2019, zit. Lit.
- [5] R. L. Pruett, *Science* **211** (1981) 11; B. D. Dombek, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6466; **102** (1980) 6855; *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 467.
- [6] E. J. O'Connor, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1869.
- [7] a) R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* **93** (1981) 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 465; b) B. T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 357; c) B. Weidmann, L. Wilder, A. G. Olivero, C. D. Maycock, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 357.
- [8] K. Miki, G. Yoshida, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasei, *J. Organomet. Chem.* **149** (1978) 195, zit. Lit.
- [9] K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasei, *J. Organomet. Chem.* **165** (1979) 79.
- [10] D. Steinborn, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **284** (1985) 395; R. Taube, D. Steinborn, W. Hobold, *ibid.* **284** (1985) 385; E. A. Mintz, A. S. Ward, D. S. Tice, *Organometallics* **4** (1985) 1308.
- [11] D. Steinborn, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **521** (1985) 183.
- [12] E. R. de Gil, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3751, zit. Lit.
- [13] Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.403(2)$, $b = 11.401(4)$, $c = 11.569(4)$ Å, $\alpha = 98.19(3)$, $\beta = 110.69(2)$, $\gamma = 98.40(3)$ °, $V = 1003.0(6)$ Å³, $Z = 1$, $\rho = 1.24$ g cm⁻³, $F(000) = 396$, $C_{u\bar{K}a}$ ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu = 75.09$ cm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte mit einem R3m-Nicole-Diffraktometer. 4595 unabhängige Reflexe ($2\theta < 110$ °), Strukturlösung mit Patterson- und Fourier-Technik; die Struktur wurde teilweise anisotrop verfeinert; $R = 0.082$ für 2507 beobachtete Parameter ($I > 3\sigma(I_0)$) ohne Berücksichtigung der H-Atome. Der Thioalkyl-Rest des zentrosymmetrischen Komplexes ist fehlgeordnet; Besetzungsfaktor für die beiden Konfigurationen: 70 und 30% (bei isotroper Verfeinerung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51776, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] C. G. Howard, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2025.
- [15] P. M. Treichel in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, Kap. 29, S. 68-71; C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2621; G. S. Girolami, C. G. Howard, G. Wilkinson, H. M. Dawes, M. Thornton-Pett, M. Motevali, M. B. Hursthouse, *ibid.* 1985, 921; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1128.
- [16] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 224.
- [17] 0.49 g (4.61 mmol) Benzaldehyd wurde unter Röhren und bei -78°C zu einer Lösung von 1.52 g (2.31 mmol) 2 in 70 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach 30 min langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h stehengelassen. Die Hydrolyse erfolgte unter Stickstoff und bei 0°C durch Zugabe von 50 mL entgaster 1.4 N H₂SO₄. Nach Trennung der beiden Phasen sowie Waschen und Trocknen der organischen Phase wurde das Solvens entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Silicagel, *n*-Hexan/Ethylacetat 95:5) gereinigt. ¹H-NMR [$(CD_3)_2CO$] $\delta = 7.10$ -7.45 (m, 10 H, Ph), 4.82 (t, 1 H, CH), 3.26 (d, 2 H, CH₂), 3.1 (br. s, 1 H, OH); MS: *m/z* 230 (M^+), 213 (PhSC₂H₅), 135 (C₈H₈S), 123 (C₇H₇S), 104 (C₆H₉).

NEUE BÜCHER

The Chemist's English. Von R. Schoenfeld. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. XII, 173 S., geb. DM 42.00/ \$ 17.95. - ISBN 3-527-26309-8 (VCH Verlagsgesellschaft), 0-89573-436-2 (VCH Publishers)

Viele Bücher stehen dem Chemiker zur Verfügung, wenn er Rat sucht, wie man gutes Englisch schreibt: Von Lehrbüchern und phraseologischen Wörterbüchern bis hin zu Handbüchern und Stilfibel für Autoren wissenschaftlicher Artikel und Bücher. Was „The Chemist's English“ auszeichnet, ist vor allem seine Lesbarkeit. In dieser Sammlung kurzer Essays geht es um Themen wie den korrekten Gebrauch von Binde- und Gedankenstrich („Of Nuts, Buttons and Shotguns“) - im Englischen gibt es *hyphen*, *en-* und *em-dash* -, die Wahl zwischen „that“ und „which“ („On the Training of Old Dogs for Which-Hunting“) und auch um allgemeine Stilfragen („Instant Stylistics“; „An Investigative Examination of Driveliferous Jargonogenesis“); sogar eine „chemische Analyse des englischen Satzbaus“ („A Chemical Analysis of the English Sentence“) wird geboten. Robert Schoenfeld, der langjährige frühere Editor des Australian Journal of Chemistry, diskutiert die vielen Dinge, die nötig sind, damit das Englisch eines Chemikers ein gutes Englisch wird.

Schoenfelds erklärtes Ziel ist es nicht, effizientes Schreiben per se zu lehren, er möchte vielmehr die Freude am guten Englisch wecken. Diesen bescheidenen Anspruch versucht er mit einer ausgezeichneten lesbaren Mischung aus Fakten, persönlichen Kommentaren und Anekdoten zu verwirklichen, wobei ihm sein im Deutschen unnachahmli-

cher Humor zugute kommt. Dieser unorthodoxe Streifzug durch die englische Sprache ist die Frucht jahrelanger Erfahrung eines Redakteurs. Das Buch enthält viele nützliche Ratschläge, von denen erfahrene Autoren wissenschaftlicher Texte und Novizen gleichermaßen profitieren können; dabei dringt immer wieder die Botschaft durch, daß Sprache - wie Chemie - Spaß machen kann.

Das Kapitel über das „Hauptwortkombinationenzusammensetzungsbefürfnis“ („Amazing Revelations: English Scientists Secretly Practise German Vice!“) illustriert den Einfallsreichtum, mit dem der Autor Probleme der Grammatik erläutert. Um zu erklären, warum „ring junction carbon environment differences“ schlecht ist und „differences in the environment of the carbons at the ring junction“ oder „differences in the environment of the ring junction carbons“ besser, führt er Begriffe wie „adjectival“ und „genitive bonds“ ein und spricht davon, diese „peptide chain of the order A₅“ zu „hydrolyzieren“. Die Analogie mag ein wenig weit hergeholt erscheinen, doch ist sie anschaulich und sicherlich unterhaltsamer als die oft trockenen Ausführungen in konventionellen Grammatikbüchern und Stilkunden.

Das Buch hat - und das ist hier besonders schade - eine bemerkenswerte Zahl von Fehlern (die dieser Rezensent gern als reine Druckfehler ansehen möchte). So wird zwar im Kapitel „Of Nuts, Buttons and Shotguns“ der „em dash“, der im Englischen dem deutschen Gedankenstrich entspricht, richtig gedruckt - er muß etwa so lang sein wie ein großes M breit ist und fast den ganzen Raum zwischen