

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, $\alpha = 98.19(3)$, $\beta = 110.69(2)$, $\gamma = 98.40(3)^\circ$, $V = 1003.0(6)$ Å³, $Z = 1$, $\rho = 1.24$ g cm⁻³, $F(000) = 396$, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu = 75.09$ cm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte mit einem R3m-Nicolet-Diffraktometer. 4595 unabhängige Reflexe ($2\theta < 110^\circ$), 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. Motevalli, 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 Rühren 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 [(CD₃)₂CO] $\delta = 7.10$ – 7.45 (m, 10H, Ph), 4.82 (t, 1H, CH), 3.26 (d, 2H, CH₂), 3.1 (br. s, 1H, OH); MS: m/z 230 (M^+), 213 (PhSC₆H₅), 135 (C₈H₇S), 123 (C₇H₇S), 104 (C₆H₆).

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, Muttons 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 ausgezeichnet 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 „Hauptwortkombinationenzusammensetzungsbedürfnis“ („Amazing Revelations: English Scientists Secretly Practise German Vice!“) illustriert den Einfallreichtum, 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 „hydrolysieren“. 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, Muttons 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

den beiden Wörtern ausfüllen –, aber dies ist das erste und letzte Mal im ganzen Buch! Weitere Beispiele sind „undistinguishable“ anstatt „indistinguishable“ (S. 50), „pronunciation“ (Fußnote auf S. 64), „commonsense“ als Substantiv (S. 100) und „Oberhauser enhacement“ (S. 127).

Wie der Autor in „Yes, Virginia, there is a Temperature“ schreibt: „he who writes about language skates on very thin ice indeed“. Schoenfeld hat, wie die meisten Redakteure, zu Sprachproblemen eine dezidierte Meinung, und er hat seine „Lieblingskinder“ – aber nur selten zeigen sich Risse im Eis. Es ist ein Glück, daß es unter all den Büchern, die „Englisch für Naturwissenschaftler“ bieten, nun eines gibt, das das Thema mit Charme und Humor darbietet und obendrein in einer Weise, die besonders den Chemiker amüsiert. Wenn es „The Chemist's English“ gelänge, die Wertschätzung von gutem Englisch unter Chemikern – und sei es auch nur ein wenig – zu heben, so wäre es dort erfolgreich, wo viele, auch anspruchsvolle Verwandte versagt haben.

David I. Loewus [NB 731]
Angewandte Chemie, Weinheim

Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis. Von T. Shono. Springer-Verlag, Heidelberg 1984. XI, 171 S., geb. DM 128.00. – ISBN 3-540-13070-5

Die elektroorganische Synthese hat in den letzten zwei Jahrzehnten eine schnelle und stetige Weiterentwicklung erlebt. Sie bietet inzwischen vielseitige Möglichkeiten zur Herstellung synthetisch wertvoller Zwischenstufen, sie dient als Schlüsselreaktion innerhalb komplexer Synthesesequenzen und bietet zudem durch die Redox-Umpolung der Substrate einen leichten Zugang zu Syntheseäquivalenten mit ungewöhnlicher Reaktivität. Betrachtet man jedoch die relativ seltene Anwendung dieser Methode durch Nicht-Elektrochemiker, so muß man schließen, daß sie unter den präparativ tätigen Organikern nur ungenügende Verbreitung gefunden hat. Wohl schwer scheinen die Furcht vor komplexen Apparaturen und die im Studium oft sehr theoretische Darstellung der Elektrochemie zu wiegen.

Diese Hemmnisse versucht einer der aktivsten synthetisch arbeitenden Elektrochemiker, T. Shono, mit der hier vorliegenden überschaubaren Monographie über die elektroorganische Chemie als Werkzeug in der organischen Synthese auszuräumen. So betont er im Vorwort, daß er das Gebiet ausschließlich unter synthetischen Gesichtspunkten anhand ausgewählter Beispiele darstellen will. Vollständigkeit und mechanistische Durchdringung waren daher nicht angestrebt.

Das Buch hat drei Kapitel: Einleitung, Anodische Oxidationen, Kathodische Reduktionen. Hinzu kommt ein kurzer Anhang, in dem demonstriert wird, daß die Reaktionen mit einem sehr geringen apparativen Aufwand durchgeführt werden können.

In der Einleitung wird zunächst, leider sehr knapp, auf das Prinzip und das Potential der Redox-Umpolung eingegangen. Es schließt sich die Betrachtung der Konsequenzen des heterogenen Reaktionsablaufs auf die Stereochemie der Umwandlung und die Konzentrationsverhältnisse der erzeugten aktiven Spezies an. Man vermißt in diesem Zusammenhang Hinweise auf den Einfluß des Elektrodenmaterials und des Elektrolyten auf die Produktverteilung. Die Auswirkung des elektrochemischen Verfahrens auf den stereochemischen Verlauf einer Reaktion kann leider aufgrund der Darstellung von drei sehr eindrucksvollen Beispielen leicht überschätzt werden.

Die anodische Oxidation nimmt mit 120 Seiten zwei Drittel des Buches ein. Dieses Kapitel ist nach der Struktur der Substrate geordnet. Ob diese Gliederung einem Synthetiker stärker entgegenkommt als die Darstellung nach der Art der Umwandlung, sei einmal dahingestellt. Doch wäre es sicher sinnvoller gewesen, die einmal gewählte Form auch bei den Reduktionen beizubehalten. Der Abschnitt über die Aminoxidationen hat trotz ihrer großen synthetischen Bedeutung mit 25 Seiten Umfang ein deutliches Übergewicht.

Das Kapitel über kathodische Reduktionen ist mit 35 Seiten sehr knapp ausgefallen. Es ist nach Reaktionstypen gegliedert. Auch wenn man zugesteht, daß die Oxidationsreaktionen gegenwärtig wohl ein etwa größeres synthetisches Potential aufweisen, so wird doch diese verkürzte Darstellung der Möglichkeiten der Synthese an der Kathode nicht gerecht. Beispielsweise fehlt eine Darstellung der vielseitigen kathodischen Heterocyclensynthesen und -umwandlungen.

Daß der Autor bei der Auswahl der Beispiele bevorzugt auf eigene Arbeiten zurückgreift, ist nur natürlich, doch wäre an einigen Stellen eine etwas ausgewogenere Darstellung wünschenswert gewesen. Um den Anspruch des Buches gerecht zu werden, die organische Elektrochemie als synthetisches Werkzeug darzustellen, hätte man noch stärker am Anfang eines jeden Abschnittes die prinzipiellen synthetischen Möglichkeiten herausheben und eventuell gegen chemische Alternativen abwägen können. Das wäre dem synthetisch arbeitenden Chemiker sicher als Orientierungshilfe willkommen, da er im wesentlichen nur Verbindungen, Verbindungsklassen oder methodische Begriffe auflistet, jedoch keine begriffliche Verknüpfung von Verbindung und Methodik und umgekehrt vornimmt. Zudem ist er leider unvollständig.

Trotz der Einschränkungen sollte diese Monographie eine sehr anregende und wertvolle Lektüre für alle synthetisch orientierten organischen Chemiker sein. Die Darstellung der organischen Elektrochemie als synthetisches Werkzeug sollte geeignet sein, Hemmungen vor dieser Methode abzubauen. Man kann nur hoffen, daß der relativ hohe Preis keine potentiellen Leser abschreckt.

Eberhard Steckhan [NB 705]
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Bonn

Electroorganic Syntheses, Part I: Oxidations. Von S. Torii. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. XI, 338 S., geb. DM 138.00. – ISBN 3-527-26318-7

Kurz nach der Veröffentlichung des Buches von Shono meldet sich nun mit S. Torii ein weiterer bedeutender synthetisch arbeitender Elektroorganiker mit einer Monographie zu Wort. Der erste Band dieses Werkes liegt vor; der zweite (über Reduktionen) ist geplant. Der vorliegende Band basiert auf einer Monographie des Autors, die 1981 in japanischer Sprache erschien, stellt jedoch nicht nur eine Übersetzung ins Englische dar, sondern ist überarbeitet und ergänzt worden. Die zitierte Literatur ist bis in das Jahr 1983 hinein berücksichtigt, in wenigen Fällen findet man sogar Zitate von 1984. Da der Autor keine erschöpfende Darstellung der organischen Elektrochemie anstrebt, ist Literatur aus den Jahren vor 1970 nur in wenigen Fällen angeführt.

Das Buch wendet sich, ähnlich wie das von Shono, an den synthetisch arbeitenden Chemiker, d. h. in erster Linie an Nicht-Elektrochemiker. Es ist in dreizehn Kapitel gegliedert, von denen das erste, „Electrooxidation and Pro-