

allerdings sind sie noch nicht systematisch ausgebaut. Es ist ferner zu erwarten, daß Pseudomorphosen zur Lösung präparativer und konstitutionschemischer Fragen herangezogen werden können.

Bei der weiten Verstreutheit der Arbeiten und Notizen über Pseudomorphosen sind in der vorliegenden Arbeit vermutlich manche, vielleicht einschlägige Zitate unwissentlich nicht berücksichtigt, obgleich sich besonders Frau Dr. G. v. Dechend, Heidelberg, in gewissenhaftester Weise

der großen Mühe unterzogen hat, das Wichtigste zusammenzutragen. Sie erfreute sich dabei des Rates der Herren Prof. W. Borchert, O. H. Erdmannsdörffer und R. Juzo, Heidelberg. Allen hier und oben Genannten sei für ihre Mitarbeit und ihr Interesse herzlich gedankt, ebenso Fr. Dipl.-chem. G. Jentsch und den Herren K. Jäckle, H. Schikorra und Cl. Thoma für ihre Mitarbeit. Die Veröffentlichung eingehenderer Darstellungen und weiterer Arbeiten wird in den „Chemischen Berichten“ erfolgen.

Eingeg. am 22. Februar 1950.

[A 252]

# Über metallorganische Komplexverbindungen

Von Prof. Dr. G. WITTIG<sup>1</sup>), Chemisches Institut der Universität Tübingen

Seit Entdeckung des Lithium-aluminiumhydrids durch Schlesinger und Mitarbeiter gewinnen die konstitutionell nahestehenden metallorganischen Komplexverbindungen an Interesse. Die Vereinigung metallorganischer Verbindungen zu solchen höherer Ordnung stellt neue Probleme, die für die Natur der komplexen Bindung bedeutsam sind. Gleichzeitig bahnen sich neue präparative Möglichkeiten an, da die Reaktionsfähigkeit der Addenden im Komplexbereich abgewandelt ist.

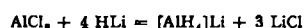
## Problemstellung

Bei der Addition von Kaliumcyanid an Schwermetallcyanide entstehen bekanntlich komplexe Cyanide wie  $K_3[Cu(CN)_4]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  und  $K_4[Mo(CN)_6]$ , die, wenn man so will, als metallorganische Komplexverbindungen bezeichnet werden können. Es liegt die Frage nahe, ob auch ausgesprochen metallorganische Verbindungen, in deren Molekülen das Metall mit Kohlenwasserstoff-Resten verknüpft ist, zu Verbindungen höherer Ordnung, also Komplexverbindungen, zusammentreten können.

## Historisches

Die erste Verbindung dieser Art ist bereits 1858 von J. A. Wanklyn<sup>2</sup>) beschrieben worden. Er wollte aus Diäthyl-zink und metallischem Natrium das Äthylnatrium herstellen und erhielt dabei die Doppelverbindung:  $Zn(C_2H_5)_2 \cdot NaC_2H_5$ , aus der sich das Äthyl-natrium nicht abtrennen ließ. Sehr viel später (1922) beobachtete F. Hein<sup>3</sup>), daß Äthyl-natrium in dem – allein nicht leitenden – Diäthylzink als Lösungsmittel den elektrischen Strom leitet; seine elektrische Leitfähigkeit darin ist ebenso groß wie die einer 0.1-n Kaliumchlorid-Lösung. Bei der Elektrolyse wandert unter Erfüllung des Faradayschen Gesetzes das Natrium zur Kathode und das Äthyl in Bindung an das Solvens zur Anode. Damit sind alle Voraussetzungen gegeben, der Doppelverbindung von Wanklyn die Struktur einer metallorganischen Komplexverbindung  $[Zn(C_2H_5)_2]Na$  zuzuerteilen. Neuerdings wurden als Derivate davon das Triäthylzink-cäsium:  $[Zn(C_2H_5)_3]Cs$  von J. de Postin<sup>4</sup>) und das Tetramethylzink-dilithium:  $[Zn(CH_3)_4]Li_2$  von D. T. Hurd<sup>5</sup>) synthetisiert und in substantia gefaßt.

Während 1933 Versuche von Th. Thomson und Th. S. Stevens<sup>6</sup>), aus Triphenylbor und Phenyllithium das Tetraphenylbor-lithium:  $[B(C_6H_5)_4]Li$  zu gewinnen, gescheitert sind, gelang es 1940 Schlesinger und Brown<sup>7</sup>), Trimethylbor mit Äthyllithium komplex zu:  $[B(CH_3)_3(C_2H_5)]Li$  zu vereinigen. Eine Krönung fanden ihre Arbeiten in der Darstellung der zugehörigen Muttersubstanz Lithiumborhydrid:  $[BH_4]Li$  und mit der Synthese des Lithiumaluminiumhydrids, das aus Aluminiumchlorid und Lithiumhydrid leicht zu bereiten ist<sup>8</sup>):



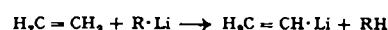
und als Reduktionsmittel steigende Bedeutung gewinnt. Inzwischen sind auch die Komplexverbindungen:  $[B(CH_3)_3]Li$  und  $[Al(CH_3)_4]Li$  durch Hurd<sup>9</sup>) bekannt geworden.

Es hat jetzt den Anschein, als ob namentlich mit der Veröffentlichung der Arbeiten von Schlesinger das Eis gebrochen ist. Zweifellos wird nun das Studium der metallorganischen Komplex-

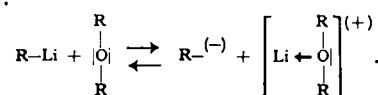
verbindungen auf breiterer Basis einsetzen, wobei erwartet werden kann, daß nicht nur deren Synthese, sondern auch das abgewandelte Reaktionsvermögen der Komplex sich vereinigenden metallorganischen Verbindungen interessantes zutage fördern wird.

## Zur Katalyse metallorganischer Umsetzungen

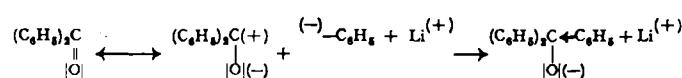
Uns beschäftigte seit 1944 die Frage, ob metallorganische Verbindungen wie Phenyl-lithium in Gegenwart katalytischer Fremdstoffe in ihrer Reaktionsfähigkeit gesteigert werden können. Dieses Problem erschien insofern von Bedeutung, als mit seiner Lösung die Möglichkeit näherrückte, bisher undurchführbare, aber präparativ erwünschte Metallierungen wie die des Äthylens zu Vinyl-lithium:



zu verwirklichen. Bekannt ist die Beschleunigung metallorganischer Umsetzungen in ätherischen Lösungsmitteln, die infolge ihrer komplexen Anlagerung an das Metall ionisationsbegünstigend wirken:

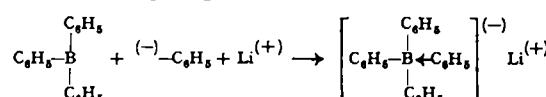


Sie aktivieren die Verbindung, da das metallorganisch bindende Elektronendublett unter Bildung von Radikal-Ionen oder Kryptionen freigelegt wird. Das Bestreben des Elektronenpaares, bei Metallierungen (wie der des Äthylens) Protonen zu binden oder sich bei Additionsreaktionen in eine Oktettlücke einzuschieben, erzwingt die Umsetzung, z. B.:



Die mesomere Grenzform des Ketons mit der polar „aufgerichteten“ Doppelbindung ist die reaktionsfähige, deren Sextett am Kohlenstoff durch Einschieben des freien Dubletts vom Phenyl-Anion zu einer Achterschale aufgefüllt wird; hierbei entsteht das Triphenylcarbinolat-Anion.

Fügt man nun zu der metallorganischen Verbindung einen Fremdstoff wie Triphenylbor hinzu, das seinerseits eine Oktettlücke aufweist, so sollte die Anlagerung an Carbonyl-Gruppen gehemmt oder gar verhindert werden, da z. B. das Phenyl-lithium komplex gebunden werden könnte:

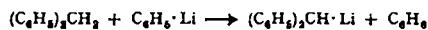


Danach wäre die Wirkung derartiger Fremdstoffe der katalytischen der Äther entgegengesetzt, da das die treibende Kraft zur metallorganischen Umsetzung repräsentierende freie Elektronendublett des Phenyl-Anions im Komplex anteilig geworden ist.

Diese Anschauungen, die nicht vorgefaßt waren, sondern im Laufe der Untersuchungen zur Klärung des Sachverhaltes entwickelt wurden, haben ganz allgemein ihre Bestätigung gefunden.

<sup>1</sup>) Nach Vorträgen in Freiburg i. Br., Marburg (Lahn) und München 1949.  
<sup>2</sup>) Liebigs Ann. Chem. 107, 125 [1858]; 111, 234 [1859]; 140, 211 [1866].  
<sup>3</sup>) Z. Elektrochem. 28, 469 [1922]; Z. anorg. Chem. 141, 161 [1924]; 158, 159 [1926]; Z. physik. Chem. (A) 151, 24 [1930].  
<sup>4</sup>) C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 223, 1006 [1946].  
<sup>5</sup>) J. org. Chemistry 13, 711 [1948].  
<sup>6</sup>) J. chem. Soc. [London] 1933, 556.  
<sup>7</sup>) J. Amer. Chem. Soc. 62, 3429 [1940].  
<sup>8</sup>) Schlesinger u. Mitarb., ebenda 69, 1199 [1947], vgl. diese Ztschr. 60, 339 [1948].

So wurde die Metallierung von Diphenylmethan mit Phenyllithium, die wegen der Farbigkeit des entstehenden Benzhydryllithiums:



kolorimetrisch zu verfolgen ist, in ätherischen Lösungsmitteln beschleunigt, aber in Gegenwart von Triphenylbor unter bestimmten Bedingungen gehemmt<sup>9)</sup>. Die auch sonst gewonnenen Erfahrungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß metallorganische Umsetzungen in Anwesenheit von Dublettodonatoren (Äther) beschleunigt und in Gegenwart von Dublettacceptoren (Triphenylbor) verzögert werden.

### Autokomplexbildung von Phenyllithium

Diese Erkenntnis führte dazu, zunächst einmal die metallorganischen Addenden allein zu vereinigen – mit dem Ziele, die entstehenden Komplexe und deren Reaktionsfähigkeit zu studieren. Hierbei stellte sich heraus, daß bereits das Phenyllithium selbst, das von uns zu vielen Umsetzungen verwendet worden ist, eine Verbindung eigener Natur ist. Die ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in absolutem Äther zeigten, daß die aus Diphenyl-quecksilber und Lithium hergestellte Verbindung assoziiert und in dem gemessenen Konzentrationsbereich überwiegend dimer ist (Bild 1)<sup>10)</sup>.

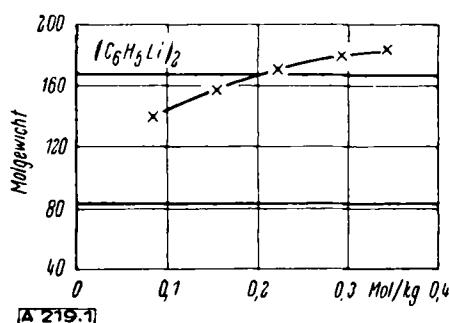


Bild 1  
Assoziation d. Phenyl-lithiums

Auch das aus Brombenzol und Lithium bereitete Phenyllithium, das als Addukt:  $2C_6H_5 \cdot Li \cdot 1 LiBr$  krystallisiert zu erzielen ist, ist dimerisiert und hat zusätzlich Lithiumbromid in dem formalisierten Verteilungsverhältnis gebunden (Bild 2).

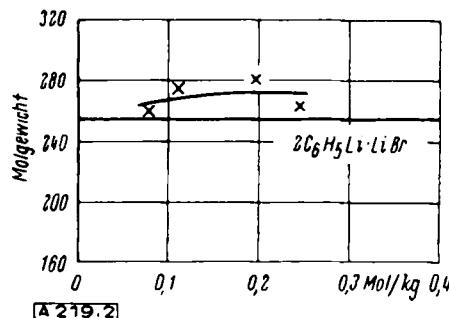


Bild 2

Eine derartige Autokomplexbildung ist bereits beim Trimethyl-aluminium<sup>11)</sup> bekannt, das dicht über seinem Siedepunkt bei  $126^\circ$  z. T. und in flüssigem wie kry stallinem Zustande ausschließlich als Dimeres vorliegt. Man neigt dazu, es mit brücken bildenden Methyl-Gruppen zu formulieren: wie das Diboran mit Wasserstoff-Brücken. Ich möchte aber dem dimeren Phenyl-lithium vorerst die komplexe Struktur:  $[Li(C_6H_5)_2]Li$  zuerteilen, ohne damit auszusagen, wie das Lithium-Kation an das Anion gebunden ist. Mit dieser unverbindlichen Formulierung ist außerdem der Zusammenhang mit den noch zu beschreibenden Komplexverbindungen des Phenyl-lithiums mit Derivaten der dem Lithium benachbarten Elemente Beryllium, Bor und Aluminium hergestellt; deren Konstitution ist gesichert. Zudem ist zu berücksichtigen, daß Phenyl-lithium

<sup>9)</sup> Dissert. G. Keicher, Tübingen [1948]; Diplomarbeit O. Bub, Tübingen [1948].

<sup>10)</sup> Diplomarbeit G. Lange, Tübingen [1949]. Vgl. dazu G. Wittig u. G. Harborth, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 318 [1944].

<sup>11)</sup> W. Hückel: Anorg. Strukturchemie, S. 518, Stuttgart [1948].

und Trimethyl-aluminium in isoliertem Zustande ganz verschiedene Eigenschaften zeigen. Jenes ist nicht destillierbar und in unpolaren Solventien wie Benzol unlöslich, während Trimethyl-aluminium einen tiefen Schmelzpunkt und Siedepunkt besitzt sowie in Benzol löslich ist. Alle Indizien sprechen im einen Falle für ein Ionengitter, im anderen für ein Molekellgitter.

### Tetraphenylbor-lithium und Derivate

Vereinigt man nun eine Lösung von Phenyl-lithium mit der äquivalenten Menge Triphenylbor, so scheidet sich unter Aufsieden des Äthers eine viskose Masse ab, die nach einiger Zeit erstarrt. Das entstandene Tetraphenylbor-lithium:  $[B(C_6H_5)_4]Li$  läßt sich aus Äther + Cyclohexan, noch besser aus Dipropyläther umkristallisieren, wobei man farblose, seidenglänzende Nadeln erhält, die beim Erwärmen ihre Krystallsolventien verlieren.

Da die neue Komplexverbindung mit Ketonen wie Benzophenon und Aceton nicht reagiert, konnte hier wie bei der Bildung der noch zu besprechenden metallorganischen Komplexverbindungen der Äquivalenzpunkt bei Zugabe von Phenyl-lithium zum Triphenyl-bor mit Hilfe des Gilman-Testes ermittelt werden, der bekanntlich die Addition metallorganischer Verbindungen an Michlers-Keton zu Farbbasen als Indikator auswertet. Dieser Test fällt beim Zutropfen der Phenyl-lithium-Lösung zum Triphenyl-bor bis zum Molverhältnis 1:1 negativ

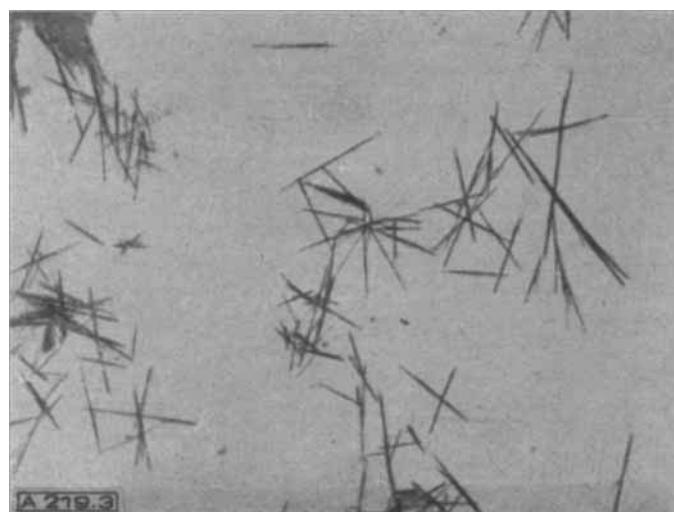


Bild 3  
 $Li[B(C_6H_5)_4]$  mit Amyläther aus Äther gefällt

aus, und der Umschlagspunkt bei der mit Tüpfelproben kontrollierten Titration ist sehr scharf.

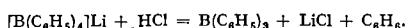
Das erhaltene Tetraphenylbor-lithium ist in unpolaren Solventien wie Benzol unlöslich, leichter in Äther oder Chloroform und sehr leicht in Alkohol oder Wasser. Es besitzt also die Eigenschaften eines Komplexsalzes mit den zugeordneten Ionen des Lithiums und Tetraphenyl-bors. Es ist so stabil, daß es selbst von siedendem Wasser nicht zersetzt wird. Demnach sind die Eigenschaften des sonst so überaus reaktionsfreudigen Phenyl-lithiums in dem Komplexsalz völlig unterdrückt.

Seine große Beständigkeit bereitete bei den Versuchen, es zu analysieren, zunächst einige Schwierigkeiten<sup>12)</sup>. Eine wässrige Lösung reagiert neutral, während die von Meerwein und Bersin<sup>13)</sup> untersuchten Alkalimetall-bormethylate:  $[B(OCH_3)_4]Me$  zwar in alkoholischer Lösung gegenüber Thymolphthalein neutral reagieren, aber im Wasser leicht hydrolysiert werden. Der beim Ansäuern unseres Komplexsalzes entstehende Tetraphenylbor-wasserstoff:  $[B(C_6H_5)_4]H$  ist ebenfalls in der Kälte einige Zeit haltbar, was daraus hervorgeht, daß die gesamte vorgelegte Mineralsäure wieder zurücktitriert wird. Hieraus und aus der neutralen Reaktion der Alkalimetallsalze folgt, daß Benzol in seiner komplexen Addition an Triphenyl-bor die Eigenschaften einer starken Säure gewinnt. Erst nach etwa

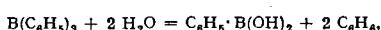
<sup>12)</sup> G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 663, 114 [1949].

<sup>13)</sup> Ebenda 476, 118 [1929].

halbstündigem Erwärmen auf 80° ist die Säure um das sonst freiwerdende Äquivalent des Lithiumhydroxyds vermindert:



Dabei wird das entstehende Triphenyl-bor zur Phenyl-borsäure hydrolysiert:



die sehr beständig ist und erst bei Zusatz von  $HgCl_2$  in Borsäure übergeht:



Da auch das Tetraphenylbor-lithium in wäßriger oder alkoholischer Lösung unter Zusatz von Sublimat rasch zersetzt wird:



so läßt sich auf diesem Wege eine Gesamtanalyse durchführen, deren Ergebnis das stöchiometrische Verhältnis von Phenyl zu Bor zu Lithium wie 4:1:1 bestätigt.

Die wäßrige Lösung von Tetraphenyl-bor-lithium liefert auch mit sehr stark verdünnten Lösungen, die Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammonium-Ionen enthalten, weiße feinkristalline Niederschläge der entsprechenden Komplexsalze, die noch schwerer löslich sind als die zugehörigen Perchlorate. Auf ihrer Basis wurde eine gravimetrische Bestimmung der Kalium- und Ammonium-Ionen entwickelt.



Bild 4

$K[B(C_6H_5)_4]$  aus Aceton umkristallisiert (100×)

Über das Tetraphenylbor-ammonium:  $[B(C_6H_5)_4]NH_4$  ließ sich weiterhin die Synthese des entsprechenden Lithiumsalzes vereinfachen und das Tetraphenylbor-natrium gewinnen<sup>14)</sup>. Aus Bortrifluoridätherat und 4 Mol Phenyl-lithium stellt man in einem Zuge das nun nicht mehr gegenüber Sauerstoff und Wasser empfindliche Tetraphenylbor-lithium her, das man in Wasser aufnimmt, vom Lithiumfluorid durch Filtrieren befreit und mit Ammoniumchlorid in das unlösliche Tetraphenylbor-ammonium verwandelt. Durch Kochen mit Lithium-, bzw. Natrium-methylat in Methanol bis zum Verschwinden des Ammoniaks gewinnt man die fast reinen Komplexsalze. Während das Lithiumsalz in Chloroform merklich löslich, das Kaliumsalz darin unlöslich ist, nimmt das Natriumsalz eine Mittelstellung ein; es löst sich darin in der Kälte, aber nicht in siedendem Chloroform. Diese Temperaturumkehr der Löslichkeit läßt sich zwangslässig so deuten: Das polare Chloroform im Gegensatz zum unpolaren Tetrachlorkohlenstoff, in dem die genannten Salze unlöslich sind, vermag nur das Lithium mit kleinem Ionenvolum, aber nicht das Kalium-Ion zu solvatisieren. Daher die Löslichkeit des ersten und die Unlöslichkeit des zweiten Komplexsalzes. Die Solvatation und damit zusammenhängend die Löslichkeit des Natriumsalzes ist nur in der Kälte möglich; in der Wärme löst sich die Bindung zwischen Metall-Ion und Solvens.

<sup>14)</sup> P. Raff, Promotionsarbeit, Tübingen, noch nicht abgeschlossen.

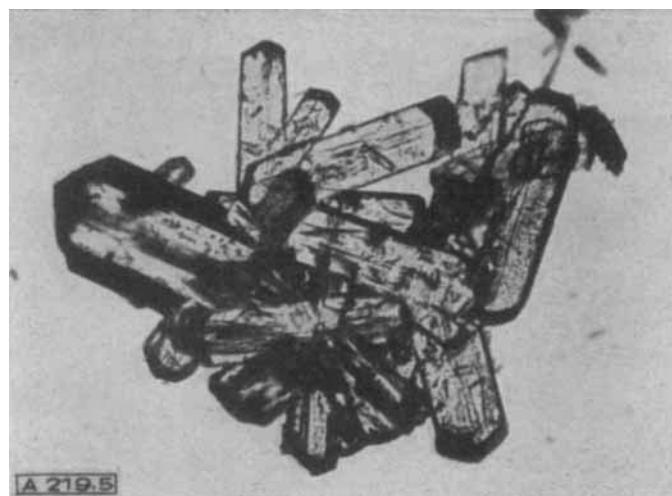
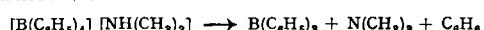


Bild 5  
 $NH_4[B(C_6H_5)_4]$  aus Aceton

Erwähnt sei, daß Tetraphenylbor-lithium in wäßriger Lösung mit Tetraphenylphosphonium-bromid das perphenylierte Komplexsalz:  $[B(C_6H_5)_4] [P(C_6H_5)_4]$  ausscheiden läßt, das wie die meisten übrigen Komplexverbindungen verhältnismäßig hohe Temperaturen (um 400°) verträgt, ohne zu schmelzen und sich zu zersetzen. Nur das Tetraphenylbor-ammonium wird dabei in Triphenylbor, Benzol und Ammoniak zerlegt. Die thermische Zersetzung des in Wasser ebenfalls unlöslichen Trimethylammoniumsalzes:



dient uns jetzt zur einfacheren Gewinnung von Triphenyl-bor. Bei der Vakuumdestillation des Ammoniumsalzes erhält man das Triphenyl-bor bemerkenswert rein, und das gleichzeitig übergehende Trimethylamin läßt sich wieder in den Produktionsprozeß zurückführen.

Es ist weiter zu erwähnen, daß Tetraphenylbor-lithium auch mit Benzoldiazoniumchlorid ein in Wasser unlösliches Salz:  $[B(C_6H_5)_4]N_2C_6H_5$  liefert, das in getrocknetem Zustande Beim Erwärmen verpufft. Beim Verkochen in wäßriger Natriumacetat-Lösung bildet sich hauptsächlich Diphenyl und daneben Terphenyl und Azobenzol. Man kann also auf diesem Umwege benzol mit diaziertem Anilin kuppln und in Diphenyl verwandeln.

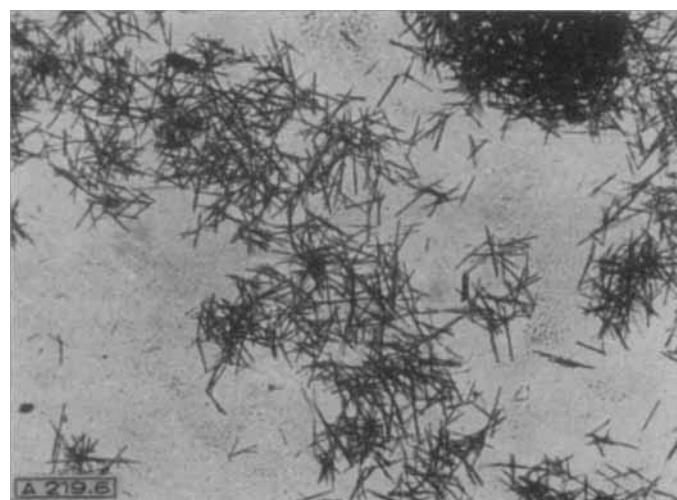


Bild 6  
 $Na[B(C_6H_5)_4]$  aus Chloroform (100×)

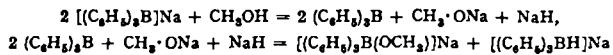
### Lithium-triphenylborhydrid

In der Reihe, die vom Lithiumborhydrid ausgehend durch schrittweise erfolgenden Ersatz der Wasserstoffatome durch Phenyl-Gruppen beim Tetraphenylbor-lithium endet, haben wir – ebenfalls zufällig darauf stoßend – das Zwischenglied Triphenylborhydrid-lithium  $[BH(C_6H_5)_3]Li$  dargestellt<sup>15)</sup>.

<sup>15)</sup> Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 663, 110 [1949].

Aus ganz anderem Zusammenhang heraus als dem eben geschilderten interessierte uns das von *E. Krause* und *R. Nitsche*<sup>19)</sup> gefundene Triphenyl-bor-natrium, das bei der Einwirkung von Natrium auf Triphenyl-bor in orangegelben Nadeln ausfällt und ein Radikal-Ion enthält:

Zur Kontrolle titrierte man seine Suspension mit ätherischer Jod-Lösung, wobei den Erwartungen gemäß pro Moleköl angewandtem Triphenyl-bor ein Jodatom verbraucht wird. Eine zweite Wertbestimmung mit 1-n ätherischer Methanol-Lösung führte dagegen zu dem überraschenden Resultat, daß bereits die Hälfte der berechneten Methanol-Menge das Metalladdukt entfärbte. Dieser Befund läßt sich nur so deuten, daß nach dem Schema:



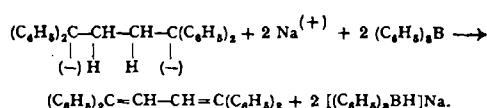
Natriummethylat und Natriumhydrid entstehen, die sich komplex an Triphenyl-bor anlagern.

Um zu beweisen, daß sich das bislang unbekannte Triphenyl-borhydrid-natrium, bzw. -lithium bilden kann, wurde Triphenyl-bor mit Natriumhydrid, bzw. Lithiumhydrid in ätherischer Suspension wochenlang geschüttelt. Hierbei entstehen die in Äther löslichen Komplexverbindungen, die gegenüber Methanol fast indifferent sind. Erst bei Zusatz von Wasser wird hier wie bei dem oben erhaltenen Hydrid-Komplex langsam Wasserstoff und mit Mineralsäure stürmisch das Gas entwickelt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist anscheinend der Wasserstoff-Ionen-Konzentration proportional:



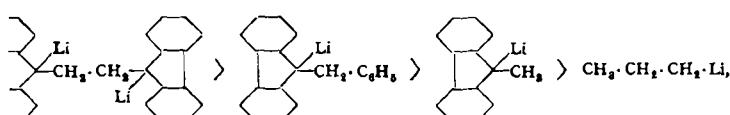
Die Analyse des Triphenylborhydrid-lithiums<sup>17)</sup>, das durch Zusammenschmelzen von Triphenyl-bor und Lithiumhydrid leicht darstellbar ist und aus Dioxan in großen farblosen Krystallen mit 5 Molekülen Solvens zu isolieren ist, zeigte, daß die Bestandteile Phenyl, Bor, Wasserstoff und Lithium im Verhältnis 3:1:1:1 vereinigt sind.

Die gleichen Borhydrid-Komplexe gewinnt man, wenn man das aus 1.1-Diphenyläthen und Natrium leicht erhältliche 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenylbutan mit Triphenyl-bor umsetzt. Während die metallorganische Verbindung auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° kaum merklich verändert wird, entfärbt sich seine orangefarbene Lösung bei Zugabe von Triphenyl-bor schon in der Kälte bei kurzem Umschütteln, wobei Tetraphenylbutadien auskristallisiert und das ätherlösliche Triphenyl-borhydrid-natrium mit seinen charakteristischen Eigenschaften entsteht:



Die Wirkungsweise des Triphenyl-bors ist nur so zu erklären, daß es mit seiner Oktettlücke am Bor aus der metallorganischen Verbindung Wasserstoff, der infolge der Abdissoziation der Natrium-Ionen gelockert ist, anionisch, also mitsamt seinem bindenden Elektronendublett abspaltet, wobei das Sextett am Bor zu einem Oktett ergänzt wird.

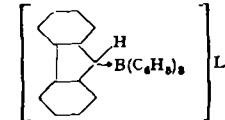
Derartige Abspaltungen von Metallhydrid wurden weiterhin an den folgenden metallorganischen Verbindungen geprüft:



die durch Metallierung der zugehörigen Kohlenwasserstoffe mittels Phenyl-lithiums leicht zugänglich sind; Butyl-lithium wurde nach bekannten Methoden aus Butylchlorid und Lithium hergestellt. Dabei beobachtete man, daß die Zersetzungstendenz in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Offenbar ist sie um so größer, je ausgedehnter das entstehende konjugierte System ist. Bemerkenswert ist dabei, daß Butyl-lithium in Gegenwart von Triphenyl-bor auch bei 100° kein Lithiumhydrid abspaltet, obwohl die lithiumorganische Ver-

<sup>18)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 780 [1926].  
<sup>19)</sup> A. Rückert, Dissert., Tübingen [1949].

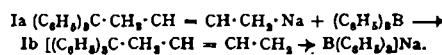
bindung allein nach *K. Ziegler*<sup>18)</sup> dazu unter Bildung von Buten befähigt ist. Die Ursache ist hier in der Stabilisierung der Komponenten zur Komplexverbindung:  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_9)]\text{Li}$  zu suchen, in der die Oktettlücke am Bor ergänzt ist. Auch mit Fluorenyl-lithium, das orangerot ist, bildet Triphenyl-bor eine farblose Komplexverbindung:



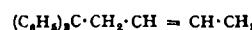
Wenn aber der 9-Wasserstoff am Fluoren-Rest durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt wird, dann ist das neue Kohlenwasserstoff-Anion zu sperrig, um sich an das Bor komplex anzulagern, worauf das Ausbleiben der Entfärbung bei Zusatz von Triphenyl-bor zu den oben angeführten metallierten Fluoren-Derivaten hinweist. Daher kann nun das nicht engagierte Triphenyl-bor aus diesen nach einiger Zeit Lithiumhydrid abspalten.

### Triphenylbor als Inhibitor bei Polymerisationen

Aus den gleichen sterischen Gründen vermag daher Triphenyl-bor auch mit Triphenyl-methyl-natrium keine Einlagerungsverbindung zu liefern. Nun ist nach *K. Ziegler* und Mitarbeiter<sup>18a)</sup> bekannt, daß diese natriumorganische Verbindung Butadien polymerisiert, da sich Triphenyl-methyl-natrium zunächst in 1.4- oder 1.2-Stellung an Butadien unter Bildung einer neuen metallorganischen Verbindung Ia anlagert, die nun ihrerseits unter Kettenverlängerung neue Butadienmoleküle einfängt. Man sollte nun erwarten, daß Triphenyl-bor diese Polymerisation verhindert, da es zwar Triphenyl-methyl-natrium aus räumlichen Gründen nicht komplex binden kann, wohl aber Ia, das nach *Ziegler* schneller als jenes die metallorganische Addition weiterführt:

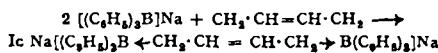


Das ist tatsächlich der Fall. Eine ätherische Lösung von 1 Mol. Triphenyl-methyl-natrium und 10 Mol. Butadien lieferte unter Erwärmung ein Polymerisat, während der unter gleichen Bedingungen, aber in Gegenwart von Triphenyl-bor durchgeföhrte Versuch Butadien nicht zur Polymerisation brachte. Statt dessen schied sich aus dem Äther in farblosen Krystallen der Triphenyl-bor-Komplex Ib aus, der in Wasser unzersetzt löslich ist und erst beim Ansäuern das Triphenyl-penten<sup>18b)</sup>:



bildet. Danach vermag also Triphenyl-bor metallorganisch geleitete Polymerisationen zu inhibieren, da das als Polymerisationskeim anzusprechende Ia komplext inaktiviert wird.

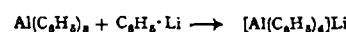
Auch das oben erwähnte Triphenyl-bor-natrium polymerisiert Butadien nicht, da es sich an den ungesättigten Kohlenwasserstoff zu einer ebenfalls wohlkristallisierten Komplexverbindung Ic addiert<sup>18b)</sup>:



Offenbar lagern sich die Radikal-Anionen des Triphenyl-bor-natriums an das konjugierte System des Butadiens an, so wie das bereits nach *J. B. Conant* und *B. F. Chow*<sup>18c)</sup> bei der Vereinigung von Triphenylmethyl mit Butadien zum 1.4-Bis-triphenylmethyl-but-2-en-(2):  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bekannt ist.

### Tetraphenylaluminium-lithium und verwandte Komplexverbindungen

Die überraschend große Stabilität des Tetraphenylbor-lithiums ermunterte zu Versuchen, auch metallorganische Komplexverbindungen mit anderen Zentralatomen herzustellen. Auch das Triphenyl-aluminium reagiert mit ätherischem Phenyl-lithium unter Erwärmung, wobei das in Äther unlösliche Tetraphenyl-aluminium-lithium (*Gilman*-Test negativ) als viscose und schließlich krystallisierende Masse abgeschieden wird<sup>19)</sup>:



Es ist merklich löslich in Dioxan, aus dem es umkristallisiert

<sup>18a)</sup> Fiat Review, Preparative Org. Chem., Part II, S. 5 [1948].

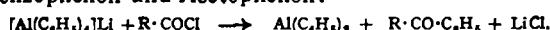
<sup>18b)</sup> A. Rückert, Dissert., Tübingen [1949].

<sup>18c)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 55, 3475 [1933].

<sup>19)</sup> O. Bub, Promotionsarbeit, Tübingen.

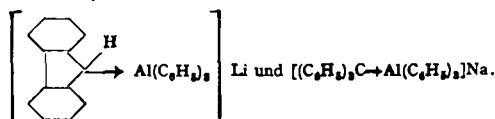
werden kann, und leicht löslich in Tetrahydrofuran. Die Analyse gestaltet sich hier einfach, da dieses Komplexsalz mit Wasser sofort zu Aluminiumhydroxyd, Lithiumhydroxyd und Benzol zersetzt wird. Die unschwer nebeneinander zu bestimmenden Aluminium- und Lithium-Ionen waren im Komplexsalz im Verhältnis 1:1 vereinigt. Die Unterschiede im Verhalten des Tetraphenylbor-lithiums und Tetraphenyl-aluminium-lithiums sind darauf zurückzuführen, daß die Hydroxyl-Ionen des Wassers wohl zum Aluminium durch die Komplexhülle vordringen können und dabei die Phenyl-Gruppen unter Bildung von Aluminiumhydroxyd verdrängen, aber nicht zum Bor stoßen können, da es mit seinem gegenüber dem Aluminium kleineren Volumen von den vier Phenylen schützend umstellt ist. Die andere Möglichkeit, daß der Aluminiumkomplex ein Gleichgewicht mit seinen Addenden Triphenyl-aluminium und Phenyl-lithium bildet, über die unter stetiger Gleichgewichtsverschiebung die Hydrolyse erfolgt, läßt sich leicht ausschließen.

Wenn ein derartiges Gleichgewicht vorläge, dann müßte der Komplex über seine Komponenten hinweg mit Benzophenon Triphenylcarbinol liefern, was aber auch nach wochenlangem Stehen der Reaktionsmischung nicht festzustellen ist. Ebenso wenig wirkt Benzoesäureester auf Tetraphenyl-aluminium-lithium ein. Dagegen liefern die aggressiveren Säurechloride wie Benzoylchlorid und Acetylchlorid damit die zugehörigen Ketone Benzophenon und Acetophenon:

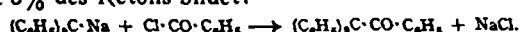


Da diese nicht weiterreagieren, kann man über die komplexe Anlagerung metallorganischer Verbindungen an Triphenylaluminium auf diesem Wege Ketonsynthesen durchführen.

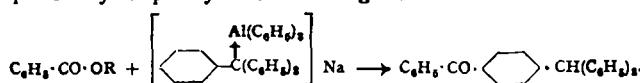
Ebenso sterisch wie die Hydrolysierbarkeit des Tetraphenyl-aluminium-lithiums ist die Fähigkeit des Triphenyl-aluminiums zu verstehen, nicht nur Fluorenyl-lithium, sondern auch Triphenylmethyl-natrium zu einem Komplex zu binden, der in hellgelben Nadeln krystallisiert:



Daß auch das Trityl-triphenyl-aluminium-natrium verhältnismäßig stabil ist, zeigt das Verhalten gegenüber Benzoylchlorid, das mit Tritylnatrium allein in wenigen Minuten nahezu quantitativ Benzpinakolin, aber mit dem Komplexsalz auch nach 3 h erst 5% des Ketons bildet:

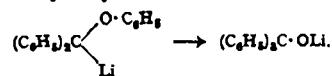


Benzoesäureester, der sich mit Tritylnatrium allein ebenfalls zum Benzpinakolin umsetzt, vermag nicht in die Komplexhülle des Trityl-triphenyl-aluminium-natriums einzudringen, sondern reagiert an der Peripherie des Komplexbereiches, unter Bildung eines Kondensationsproduktes, das bei der nachfolgenden Hydrolyse in p-Benzoyl-triphenylmethan übergeht:

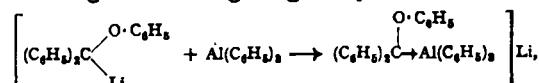


Das Vermögen des Triphenyl-aluminiums, auch sperrige Kohlenwasserstoff-Anionen komplexe zu binden, führte uns zu der Reaktion:

Nach früheren Untersuchungen<sup>20)</sup> isomerisiert sich das Phenoxy-diphenyl-methyl-lithium in einer Lösung von Tetrahydrofuran zum Triphenyl-carbinolat:



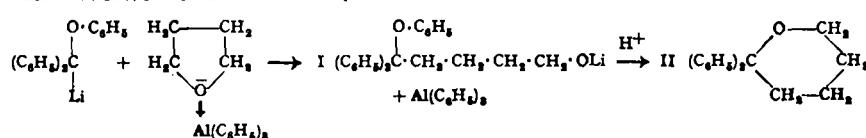
Nun wurde zu der lithium-organischen Verbindung vor seiner Isomerisation Triphenyl-aluminium zugefügt, in der Erwartung, daß es den folgenden Einlagerungskomplex bildet:



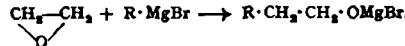
der sich nun nicht umlagern kann. Darauf schien die Beobachtung hinzuweisen, daß die ursprünglich tiefrote Farbe der

<sup>20)</sup> G. Wittig u. W. Happe, Liebigs Ann. Chem. 557, 205 [1947].

lithium-organischen Verbindung bei Zusatz von Triphenyl-aluminium in eine braune umschlägt. Nach der Hydrolyse des Ansatzes isolierte man jedoch nicht das Phenoxy-diphenylmethan, sondern als Hauptprodukt 5-Phenoxy-5,5-diphenyl-pentanol (I), das mit Säuren unter Phenol-Abspaltung in den cyclischen Äther II übergeht. Da dessen Konstitution durch ein auf eindeutigem Wege hergestelltes Vergleichspräparat gesichert wurde, ist damit nun auch der Reaktionsverlauf klar zu übersehen:

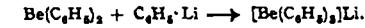


Das Triphenylaluminium lagert sich komplex an das als Lösungsmittel dienende Tetrahydrofuran an, wozu erfahrungsgemäß aluminium-organische Verbindungen besonders befähigt sind. Durch Polarisation der O-C-Bindung des Äthers wird nach den bekannten Vorstellungen von Meerwein diese so reaktionsfähig wie die einer Ester-Gruppe; daher kann sich die lithium-organische Verbindung unter Sprengung dieser O-C-Bindung an das Tetrahydrofuran addieren, wobei das Pentanolat entsteht. Das Tetrahydrofuran gewinnt demnach bei der Anlagerung von Triphenyl-aluminium etwa die Eigenschaften des Äthylenoxyds, dessen Addition von Grignard-Reagenzien schon lange bekannt ist:



### Triphenylberyllium-lithium

Alles in allem rangiert also das Tetraphenyl-aluminium-lithium in seinen Stabilitätsverhältnissen hinter dem Tetraphenyl-bor-lithium, da das als Zentralatom fungierende Aluminium mit seinem gegenüber dem Bor größeren Volumen leichter Reagenzien in seinen Komplexbereich eindringen läßt. Aus analogen sterischen Erwägungen heraus kann das Metallatom des Triphenyl-aluminiums Liganden mit größerer Raumbeanspruchung komplex binden – zum Unterschied vom Triphenylbor. Es fragt sich nun, wie sich das dem Bor ebenfalls benachbarte Beryllium in seinen metallorganischen Komplexverbindungen in diese Stabilitätsreihe einordnet. Wie der Versuch lehrt, addiert auch das Diphenyl-beryllium Phenyl-lithium, wobei das krystallisierte Triphenylberyllium-lithium gebildet wird<sup>21)</sup>:



Beim Zutropfen der ätherischen Lösung von Phenyl-lithium zu der des Diphenyl-berylliums beobachtet man zunächst einen schwach positiven Gilman-Test, da sich die überschüssige beryllium-organische Verbindung – wenn auch langsam – an Michlers-Keton anzulagern vermag. Der Test fällt erst dann negativ aus, wenn das genaue Molverhältnis 1:1 erreicht ist. Ein überschüssiger Tropfen der Phenyl-lithium-Lösung führt zum stark positiven Test, da dieses Reagenz sich rasch an das Keton addiert. Hieraus folgt die Komplexbildung in der eben formulierten Zusammensetzung.

Das Triphenylberyllium-lithium ist instabiler als das Tetraphenylaluminium-lithium, da es, wenn auch langsam, mit Benzophenon Triphenylcarbinol bildet, wozu der letztere Komplex nicht imstande ist. Doch reagiert die Komplexverbindung noch langsamer als das im Vergleich zum Phenyl-lithium trägegegenüber.

Prozente Triphenylcarbinol bei Zugabe von 1 Mol Benzophenon zu 1 Mol Diphenyl-beryllium:

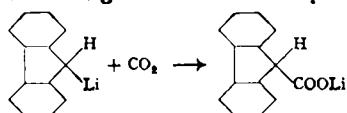
$\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$[\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Li}$	Hydrolyse nach:
49%	17%	5 min
55%	31%	60 min
63%	64%	2 Tagen

Daher vermag das Triphenylberyllium-lithium im Gegensatz zum Aluminium-Komplex auch mit Benzoesäure- und Essigester eine Umsetzung einzugehen, wobei Triphenylcarbinol, bzw. Diphenyl-methyl-carbinol entsteht.

Daß es sich auch beim Triphenylberyllium-lithium nicht um eine Reaktion der metallorganischen Addenden aus einem Gleichgewicht heraus handelt, beweisen die folgenden Versuche: Diphenylberyllium ist im Gegensatz zum Aluminium- und Bor-triphenyl nicht befähigt, Fluorenyl-lithium komplexe zu binden,

<sup>21)</sup> Friedrich J. Meyer, Diplomarbeit, Tübingen [1949].

da sich die orangerote Farbe der lithium-organischen Verbindung bei der Vereinigung der Komponenten nicht aufhellt. In Übereinstimmung damit bildet sich bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Reaktionsgemisch rasch die Diphenyl-essigsäure:

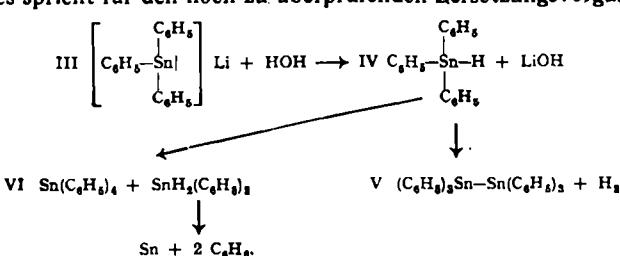


Würde nun Triphenyl-beryllium-lithium im Gleichgewicht mit seinen Addenden Diphenylberyllium und Phenyl-lithium stehen, so müßte über die letztere Verbindung hinweg unter Verschiebung des Gleichgewichts bei Zugabe von Fluoren Fluorenyl-lithium gebildet werden, da das Fluoren damit sehr rasch metallierbar ist. Da aber weiterhin Fluorenyl-lithium von Diphenylberyllium nicht komplex gebunden wird, sollte sich die Mischung von Triphenyl-beryllium-lithium und Fluoren orangerot färben. Doch tritt diese Farbe auch nach wochenlangem Stehen der ätherischen Lösung nicht auf, und bei anschließendem eintägigen Erhitzen auf 100° beobachtet man nur eine schwache Gelbfärbung, die aber in ihrer Intensität bei weitem nicht an die Färbung auch einer sehr verdünnten Fluorenyl-lithium-Lösung heranreicht. Da man schließlich nach der Umsetzung mit Kohlendioxyd keine Diphenyl-essigsäure, sondern das unveränderte Fluoren erhält, so ist damit aufgezeigt, daß auch der instabilere Komplex Triphenylberyllium-lithium nicht im Sinne einer Gleichgewichtsverschiebung über seine Addenden Umsetzungen eingeht.

### Metallorganische Komplexe des Zinks und Zinns

Auch das Diphenyl-zink liefert mit Phenyl-lithium eine Komplexverbindung, wie der kontrollierende *Gilman*-Test bei der Vereinigung der Komponenten beweist. Auffallenderweise fällt dieser erst dann positiv aus, wenn drei Mole Phenyl-lithium zu zwei Molen Diphenyl-zink in Äther zugegeben sind. Der entstandene Komplex hat daher die Zusammensetzung: 2 Zn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 3 Li · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, deren strukturelle Auflösung noch nicht möglich ist<sup>22)</sup>. Das Merkwürdige dabei ist, daß es sich um ein in Lösung befindliches stabiles Aggregat handelt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß Diphenyl-quecksilber mit Phenyl-lithium keinen Komplex bildet, wie der *Gilman*-Test lehrt.

Schließlich wurde das Diphenyl-zinn auf sein Verhalten gegenüber Phenyl-lithium geprüft. Die rote Farbe seiner Lösung in Benzol verschwindet, wenn man 1 Mol der lithium-organischen Verbindung in Äther zutropft, und die sich abscheidenden hellgelben Krystalle haben die Zusammensetzung des Triphenyl-zinn-lithiums<sup>23)</sup> (III). Dessen Natriumsalz haben bereits *Chambers* und *Scherer*<sup>23)</sup> durch Umsetzung von Hexaphenyldistannan (V) mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Bei der Hydrolyse der Komplexverbindung bilden sich (wahrscheinlich über den Triphenyl-zinnwasserstoff (IV), der ebenfalls bereits bekannt ist<sup>23)</sup>) Hexaphenyldistannan (V) und Tetraphenylzinn (VI); gleichzeitig beobachtet man die Abscheidung metallischen Zinns und eine schwache Wasserstoff-Entwicklung. Dies spricht für den noch zu überprüfenden Zersetzungsvorgang:



<sup>22)</sup> Vgl. *F. Hein u. H. Pauling*, Z. physik. Chem. (A) 165, 344 [1933].

<sup>23)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* 48, 1054 [1926].

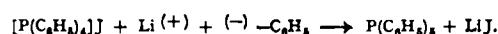
Allen hier beschriebenen Bildungsweisen metallorganischer Komplexverbindungen gemeinsam ist die Vereinigung eines Phenyl-Anions mit dem Zentralatom einer zweiten Verbindung, da das mitgeführte Elektronendublett entweder das am Zentralatom vorhandene Sextett auf ein Oktett auffüllen kann oder – womit bei Schwermetallatomen zu rechnen ist – in die darunterliegende unaufgefüllte Elektronenschale im Sinne eines Durchdringungskomplexes hineingezogen wird. Eine derartige Verschmelzung von Dubletten ist nicht am Stickstoff als Zentralatom möglich, da er z. B. in den quartären Ammoniumsalzen bereits eine Achterschale besitzt und das Halogen daher ionogen dem Ammonium-Rest zugeordnet ist:



Analogen ist beim Tetraphenylphosphonium-jodid zu erwarten, das selbst ebenfalls heteropolar gebaut ist, wie schon sein hoher Schmelzpunkt über 300°, seine Löslichkeit in polaren Solventien wie Alkohol und seine Unlöslichkeit z. B. in Cyclohexan andeuten.

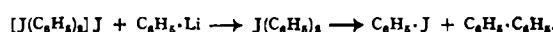
### Pentaphenylphosphor und Triphenyljod

Wie gestalten sich die Verhältnisse, wenn dem Phosphonium-Kation statt des Halogen-Anions das aggressivere Phenyl-Anion zugeordnet wird? Bei der Vereinigung von Tetraphenylphosphonium-jodid mit Phenyllithium in Äther erfolgt eine glatte Umsetzung zum Pentaphenylphosphor<sup>24)</sup>:



Dieses Reaktionsprodukt ist in polaren Solventien wie Wasser unlöslich, dagegen merklich löslich in Cyclohexan, aus dem es umkristallisiert werden kann, und hat den tiefen Schmelzpunkt von 124° (Zers.). Es handelt sich demnach um eine homöopolare Verbindung, in der auch das Phenyl-Anion nitionogen mit dem Phosphor verknüpft ist. Offenbar kann das Zentralatom dabei ein Elektronendezett ausbilden, was bereits beim Phosphorpentachlorid und -fluorid angenommen wird.

Analog entsteht aus Diphenyljodonium-jodid und Phenyllithium bei -80° das zitronengelb krystallisierende Triphenyljod<sup>24)</sup>, das aber bereits bei -10° in Diphenyl und Jodbenzol zerfällt:



Da nun Pentaphenylphosphor und Triphenyljod auf Grund ihrer Eigenschaften nichts mehr mit den metallorganischen Komplexverbindungen gemein haben, so sei auf weitere Einzelheiten verzichtet.

### Schlußgedanke

Die Ergebnisse der hier beschriebenen Versuche zeigen, daß mit Hilfe des noch nicht abgegriffenen Phenyl-lithiums nicht nur eine neue Verbindungsklasse erschlossen ist, sondern auch neue Reaktionsmöglichkeiten angebahnt sind, deren Umfang noch nicht abzuschätzen ist. Das Leitmotiv, das hier immer wieder anklingt, ist die *Meerweinsche* Idee der Polarisation von Bindungen durch Komplexbildung.

Eingeg. am 31. Mai 1949.

[A 219]

<sup>24)</sup> *G. Wittig u. M. Rieber*, Liebigs Ann. Chem. 582, 187 [1949].