

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 3 · Seite 65–92 · 7. Februar 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Komplexbildung und Reaktivität in der metallorganischen Chemie

Von Prof. Dr. G. WITTIG

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Hauptvortrag auf dem XVI. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie 1957 in Paris*)

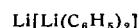
Einleitend werden die Möglichkeiten metallorganischer Komplexbildung umrissen und die resultierenden „at-Komplexe“ mit ihrer spezifischen Reaktivität den „onium-Komplexen“ gegenübergestellt. Die aus diesen Betrachtungen sich abzeichnende präparative Bedeutung wird an einer Reihe von Beispielen aufgezeigt. Abschließend werden die über at-Komplexe abgestoppten Polymerisationen erörtert, bei denen offenbar π -Komplexe eine Rolle spielen.

Mit der Wernerschen Koordinationslehre, die P. Pfeiffer und später P. Niggli auf die räumliche Anordnung im Ionengitter übertrugen, wurde ein Fundament geschaffen, das eine Statik der Verbindungen höherer Ordnung darstellt¹⁾. In der Folgezeit hat H. Meerwein die Dynamik der Komplexverbindungen in grundlegenden Arbeiten untersucht, die sich fruchtbar auf die präparative und theoretische Chemie ausgewirkt haben^{2–4)}. Wir erinnern nur an die Katalyse der intrakationischen Isomerisation, an gewisse Möglichkeiten der aromatischen Substitution und der Polymerisation. Das diese Vorgänge beherrschende Leitmotiv ist die Polarisation von Bindungen bei Komplexbildung, die zu einer Reaktionsbeschleunigung führt.

Die Übertragung dieser Idee auf Prozesse, bei denen metallorganische Verbindungen im Spiel sind, setzte vor etwa 15 Jahren ein⁵⁾), nachdem erkannt war, daß sich auch Metallorganika zu Verbindungen höherer Ordnung zusammenschließen können.

Möglichkeiten metallorganischer Komplexbildung

Bereits die lithium-organischen Verbindungen neigen dazu, sich untereinander zu assoziieren; ein Phänomen, das im Sinne einer Autokomplexbildung interpretiert werden kann⁶⁾. Phenyl-lithium in Äther zum Beispiel liegt den Molgewichtsbestimmungen zufolge in größerem Konzentrationsbereich überwiegend dimer vor. Dieser Befund kann angesichts der aus der anorganischen Chemie bekannten komplexbildenden Kraft des Lithium-Kations so gedeutet werden, daß sich das Addukt:



bildet, in dessen Verband das eine Metallatom als Koordinationszentrum fungiert und das andere dem Komplex-

* Nach der in der Zusammenstellung der Hauptvorträge „XVI. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie“ im Verlag Birkhäuser, Basel - Stuttgart erschienenen Fassung. -- Ferner vorgetragen anlässlich einer österreichischen Gastprofessur in Wien, Graz und Innsbruck.

1) W. Hückel: Anorganische Strukturchemie, Stuttgart 1948.

2) F. Hein: Chemische Koordinationslehre, Leipzig 1950, S. 303 ff., 499 ff.

3) G. Hesse, in: Houben-Weyl, Bd. 1V/2 Stuttgart 1955, S. 65 ff.

4) G. Petit, Bull. Soc. chim. France 75, 115 [1948].

5) G. Wittig, Naturwissenschaften 30, 696 ff. [1942].

6) G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 571, 184 [1951].

anion kationisch zugeordnet ist. Molgewicht und die nur geringe Leitfähigkeit weisen darauf hin, daß das Lithiumkation elektrostatisch im Sinne der Bjerrumschen „assoziierten Ionenpaare“ in die Komplexhülle hineingezogen wird.

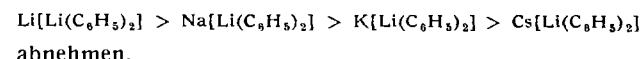
Diese Beobachtung führte zu der Überlegung, ob nicht Phenyl-natrium, das in Äther bekanntlich rasch zersetzt wird, mit Phenyl-lithium ein analoges Addukt:



bildet und auf diese Weise resistenter gegenüber dem Lösungsmittel wird. Das ist in der Tat der Fall⁷⁾. Wenn man Phenyl-lithium und Phenyl-natrium, die aus Diphenylquecksilber mit einer Legierung der beiden Alkalimetalle hergestellt werden, vereinigt, dann entsteht das kristallisierte Diphenyl-lithium-natrium(I), das in Äther längere Zeit haltbar ist. Dieser in seiner Reaktivität zwischen der lithium- und sodium-organischen Verbindung stehende Komplex gestattet auch ein Operieren mit Phenyl-natrium in beliebigem Überschuß, da er in ätherischer Lösung mit seinen latenten Natrium-Ionen das überschüssige Phenyl-natrium „aussalzt“ und dieses so als Suspension konserviert. Eine technische Anwendung ergibt sich daraus mit der Feststellung, daß das aus Chlorbenzol und Natrium gewinnbare Phenyl-natrium bei seiner Aufnahme in Äther, der eine Spur darin lösliches Lithiumbromid enthält, im Sinne der Reaktion:



ebenfalls in die durch Komplexbildung stabilisierte Mischung des Phenyl-natriums übergeht⁸⁾. Inzwischen sind auch das Kalium- und Cäsium-Derivat⁹⁾ präpariert worden, deren Löslichkeit und Beständigkeit in Äther in dieser Reihe:



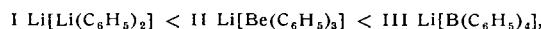
Vereinigt man Phenyl-lithium mit metallorganischen Verbindungen, deren Zentralatome dem Lithium in der

7) G. Wittig u. Mitarb., Chem. Ber. 88, 294 [1955].

8) DAS 1 003 731 der BASF Ludwigshafen, Erfinder: G. Wittig.

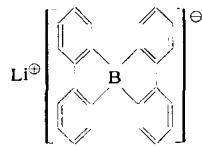
9) F. Bickelhaupt, Dissert., Tübingen 1957.

ersten Achterperiode folgen, also mit Beryllium- und Bor-Derivaten, dann bilden sich die ebenfalls wohlkristallisierten Komplexe II und III⁶):



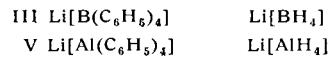
deren Stabilität in der angegebenen Reihe vergrößert wird, da die mit der Wertigkeit des Zentralatoms zunehmende positive Kernladung die in der Komplexhülle vereinigten Phenyl-Anionen zunehmend fesselt. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Reaktionspartner komplex zusammenfügen, ist wie allgemein auch hier kaum meßbar groß¹⁰). Der als Lösungsmittel vorliegende Äther solvatisiert gleichzeitig die Lithium-Kationen und ergänzt durch komplexe Bindung im Anion die Elektronenhülle des Zentralatoms zum Oktett.

Im Tetraphenylo-borat-Anion¹¹⁾ ist die Achterschale bereits ausgebildet und das Bor koordinativ gesättigt. Daher ist III so beständig, daß man es unzersetzt in Wasser lösen kann. Als Natriumsalz hat es unter dem Handelsnamen „Kalignost“ Eingang in die analytische Chemie zur Bestimmung von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionen gefunden und eignet sich auch zur Trennung und Charakterisierung von Alkaloid- und anderen Ammoniumsalzen. In diesem Zusammenhang sei auf den ebenfalls beständigen Spirankomplex¹²⁾:



hingewiesen.

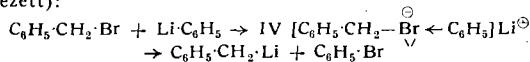
Während also innerhalb der Achterperiode die Stabilität der erwähnten Komplexsalze in der angegebenen Richtung hin zunimmt, sinkt sie bei Einführung der Gruppenelemente in den Komplexbereich innerhalb der Gruppen von oben nach unten ab. Beispiele hiefür sind das Lithium-tetraphenylo-borat und Lithium-tetraphenylo-aluminat (V)¹³⁾ sowie die ins Anorganische extrapolierten Komplexe Lithium-boranat und -alanat:



Die Ursache für die abfallende Beständigkeit ist in dem mit wachsendem Atomvolumen zunehmenden Abstand der positiven Kernladung von den anionisch gebundenen Liganden zu suchen. Außerdem können bei größerem Zentralatom, etwa bei den rasch hydrolysierenden Komplexsalzen V und Lithiumalanat, die OH-Ionen des Wassers leichter durch die Komplexhülle zum Aluminium vorstoßen.

Die Tendenz zur Komplexbildung wird durch das Streben des Zentralatoms diktiert, seine äußere Elektronenschale zu einem Oktett zu ergänzen. Dieses Oktettprinzip ist aber nur für die Elemente der ersten Achterperiode streng gültig. So kann der Phosphor der nächsten Periode mit Hilfe der zu besetzenden d-Elektronenniveaus seine Bindungsschale zu einem Dezett aufweiten, wie das stabile

¹⁰⁾ Auch die rasch verlaufenden Halogen-Lithium-Austauschreaktionen dürften auf Anlagerungskomplexe der beiden Partner zurückzuführen sein. Als Beispiel sei die innerhalb einer Minute sich vollziehende Umsetzung von Benzylbromid mit Phenyl-lithium genannt, wobei über das mögliche Addukt IV (Elektronendezett):



neben Brombenzol Benzyl-lithium gebildet wird, das sich mit noch vorhandenem Benzylbromid zu Dibenzyl kondensiert; G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1475 [1941].

¹¹⁾ G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 563, 114 [1949].

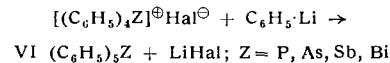
¹²⁾ G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 88, 965 [1955].

¹³⁾ G. Wittig u. O. Bub, Liebigs Ann. Chem. 566, 114 [1950].

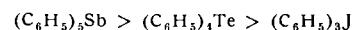
und rein homöopolare Phosphorpentafluorid beweist. Noch ausgeprägter ist das in der 5. Hauptgruppe beim Arsen und Antimon der Fall, da sich hier die Elektronenniveaus verschiedener Nebenquantenzahlen von benachbarten Elektronenschalen in ihren Energiezuständen immer mehr angleichen (zum Beispiel das p-Niveau der O-Schale und das f-Niveau der N-Schale). Daher ist beim Antimon, das zudem ein größeres Atomvolumen besitzt, die Ausweitung zu einem Dodezett möglich, das beim Hexachloroantimonat-Anion: $[\text{SbCl}_6]^\ominus$ anzunehmen ist.

Dieses Vermögen der Oktettausweitung kommt auch bei der metallorganischen Komplexbildung zur Geltung. Besonders eindrucksvolle Beispiele liefern die von den Elementen der 5. Hauptgruppe^{13a)} sich ableitenden Verbindungen höherer Ordnung.

Bei den Tetraphenyl-oniumsalzen vom Stickstoff als Zentralatom an abwärts^{13b)} wird der Komplexcharakter aufgehoben, wenn man dem Zentralatom einen Liganden mit besonders wirksamem Dublett anbietet. Ein solches besitzt zum Beispiel das Phenyl-Anion der lithiomorganischen Verbindung, die mit den Oniumsalzen die zugehörigen rein homöopolaren Pentaphenyl-Derivate VI liefert^{14, 15)}, deren Zentralatome also über ein Elektronendezett verfügen:

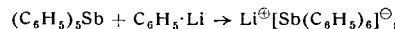


Erwartungsgemäß nimmt deren Stabilität vom Phosphor zum Antimon-Derivat hin zu. Innerhalb der Periode, der das die maximale Beständigkeit repräsentierende Antimon angehört, sinkt dagegen die Beständigkeit der Polyphenyl-Verbindungen in der Reihe:



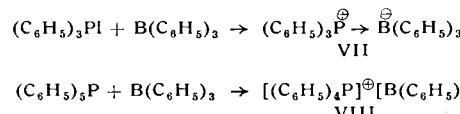
bis zum Triphenyljod, das bei Raumtemperatur explodiert.

Pentaphenyl-antimon, bei dem also die Stabilität ihren Spitzenvwert erreicht, ist befähigt, durch Anlagerung eines weiteren Phenyl-Anions in ein metallorganisches Komplexsalz überzugehen:



dessen Zentralatom unter Ausweitung seiner Elektronenschale zu einem Dodezett die bislang noch nicht bekannte Zahl von sechs Phenyl-Gruppen komplex bindet.

In diesem Zusammenhang seien einige Komplexe mit Betain-Struktur erwähnt, die auf metallorganischer Basis zugänglich sind. Triphenylbor als Lewis-Säure vereinigt sich mit Triphenylphosphin als Lewis-Base zu einem kristallisierten und haltbaren Addukt VII¹⁶⁾ mit der semi-polaren P-B-Bindung. Außerdem ist die heteropolare Verbindung VIII bekannt¹⁷⁾, deren Zentralatome statt mit je drei mit je vier Phenyl-Gruppen verknüpft sind:



^{13a)} Die Besonderheiten, welche die den Nebengruppen des Periodensystems angehörenden Übergangsmetalle in den interessanten Sandwich-Strukturen zu erkennen geben, können in diesem Zusammenhang nicht behandelt werden.

^{13b)} Das noch unbekannte Tetraphenyl-ammonium-Salz dürfte dann existenzfähig sein, wenn das Halogen-Anion seinerseits komplex resonanzstabilisiert vorliegt, wie das H. Meerwein bei den Oxo-nium-salzen: $[\text{R}_3\text{O}]^\oplus[\text{BF}_4]^\ominus$ aufzeigte.

¹⁴⁾ G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 562, 187 [1949]; 580, 44 [1953]; 577, 26, 39 [1952]; 578, 136 [1952].

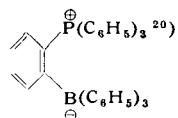
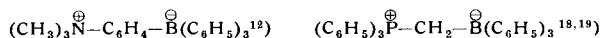
¹⁵⁾ K. Clauss, Chem. Ber. 88, 268 [1955].

¹⁶⁾ G. Wittig u. W. Haag, Chem. Ber. 88, 1660 [1955].

¹⁷⁾ G. Wittig u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 573, 197 [1951].

Bei beiden Vorgängen wird der Phosphor positiv und das Bor negativ aufgeladen. Während die Anlagerung zu VII kennzeichnenderweise momentan erfolgt, benötigt die Umsetzung zu VIII mehrere Tage, da sie mit einer Phenyl-Wanderung verbunden ist.

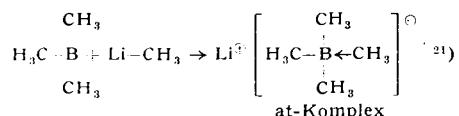
Entsprechende Betaine im strengen Sinne der Definition, also Verbindungen, in deren Molekülen die Plus-Minus-Ladungen an entfernten Orten auftreten, lassen sich ebenfalls herstellen. Ohne auf ihre Synthese einzugehen, seien die folgenden charakteristischen Beispiele aufgeführt:



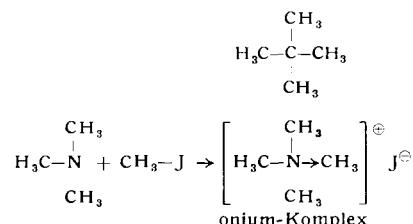
Alle diese Betaine, die in unpolaren Solventien kaum löslich sind und aus stark polaren Medien umkristallisiert werden können, sind erwartungsgemäß durch relativ hohe Schmelzpunkte ausgezeichnet.

at-Komplexe und onium-Komplexe

Während der Kohlenstoff in seinen Derivaten niemals den Zustand der Vierbindigkeit überschreiten kann, liefern die in der ersten Achterperiode links vom Kohlenstoff stehenden Elemente — wie besprochen — metallorganische Derivate höherer Bindigkeit, die wir künftig als „at“-Komplexe bezeichnen werden. Sie werden „komplementär“ ergänzt durch die „onium“-Komplexe, die aus den rechts vom Kohlenstoff stehenden Elementen hervorgehen. Die treibende Kraft zur Vereinigung ist generell das Streben der Zentralatome, den koordinativ gesättigten Zustand zu erreichen, wobei im at-Komplex die Oktettlücke am Zentralatom aufgefüllt wird und im onium-Komplex freie Elektronenpaare anteilig werden. Die folgenden Beispiele mögen das verdeutlichen:



Schematisch: $Z + X - \text{C} \rightarrow \text{X}^\oplus[\text{Z} \leftarrow \text{C}]^\ominus$



Schematisch: $Z + Y - \text{C} \rightarrow [\text{Z} \rightarrow \text{C}]^\oplus \text{Y}^\ominus$

Diese Beispiele dokumentieren gleichzeitig, daß auch Derivate des vierwertigen Kohlenstoffs als Komplexpartner unter Erhaltung seiner Vierbindigkeit auftreten können, sofern das C-Atom über einen ionogen abtrennbaren Liganden verfügt. Die bereits vorgezeichnete Polarisation der betroffenen Substratbindung führt also unter der Einwirkung des Komplexbildners zu einer Heterolyse der Substratmolekel, wie die oben schematisierten Vorgänge illustrieren mögen.

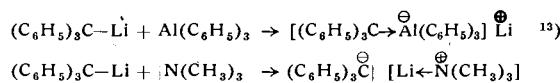
¹⁸⁾ P. Duffner, Dissert., Tübingen 1956.

¹⁹⁾ R. L. Letsinger, Privatmitteilung.

²⁰⁾ E. Benz, Dissert., Tübingen 1957.

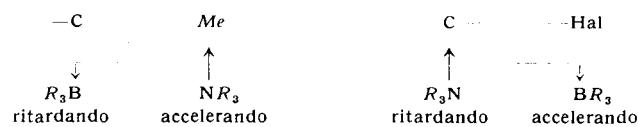
²¹⁾ D. T. Hurd, J. org. Chemistry 13, 711 [1948].

Bei den metallorganischen Verbindungen kann sich der Angriff des Komplexbildners je nach seiner Natur als Lewis-Säure oder -Base nicht nur auf den organischen Liganden, sondern auch auf das Metall-Kation richten. Als Beispiele seien die beiden folgenden gegenübergestellt:



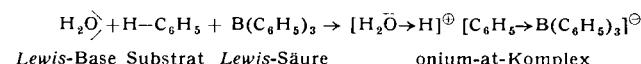
Bei den hier in Betracht kommenden Komplexen spannt sich der Bogen von den rein heteropolaren Gebilden bis zu den Addukten, in denen die metallorganische Bindung nur stärker polarisiert wird.

Da nun die Polarisation einer Bindung irgendwelcher Art zu einer erhöhten Reaktionsbereitschaft führen kann, ist diese Konsequenz für die Steuerung von metallorganischen Umsetzungen von größter Bedeutung. Hierher gehört die bekannte Reaktionsbeschleunigung in ätherischen Medien, die auf eine komplexe Solvatisierung der Metallkationen zurückzuführen ist. Während also die Anwesenheit von Lewis-Basen als Elektronenpaar-Donatoren (Äther, tertiäre Amine) metallorganische Umsetzungen begünstigt, da der anionische Ligand das reaktionstragende nucleophile Agens einer metallorganischen Verbindung ist und sein wirksames Elektronenpaar frei oder doch freier verfügbar wird, werden jene in Gegenwart von Lewis-Säuren als Elektronenpaar-Acceptoren (Triphenylbor, Triphenyl-aluminium) verzögert oder unterbunden, da das Dublett des anionischen Liganden komplex engagiert wird²²⁾. Dieses accelerando und retardando je nach der Natur des Komplexbildners dürfte — wenn auch mit Vorbehalt — bei organischen Halogeniden und verwandten Verbindungen anzunehmen sein, bei denen der Reaktionsträger der kationische, also elektrophile Ligand ist:

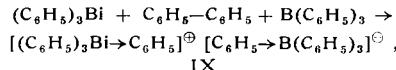


Es erscheint notwendig, über Abweichungen von dieser Regel nachzudenken und die gesetzmäßigen Zusammenhänge aufzuklären.

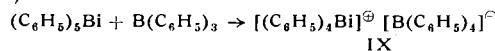
Wenn man durch geeignete Versuchsanordnung die Vorgänge so leitet, daß sowohl Lewis-Base als auch Lewis-Säure mit der Substratmolekel komplex vereinigt werden, dann wird der Zustand größtmöglicher Desaktivierung erreicht. Ein Beispiel ist der Tetraphenyloborat-wasserstoff¹⁷⁾, in dessen Verband die komplexe auseinander gerissene Benzol-Molekel die Eigenschaften einer starken Säure gewinnt:



Hierher gehört auch rein formell die Heterolyse des Diphenyls, die in dem Bismutonium-Komplex IX realisiert ist:



und die man präparativ auf dem folgenden Weg erreichen kann²³⁾:



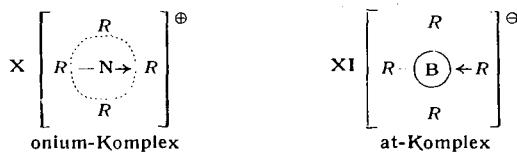
Pentaphenyl-wismut allein zersetzt sich überwiegend zu Diphenyl und Triphenyl-wismut.

²²⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 62, 231 [1950].

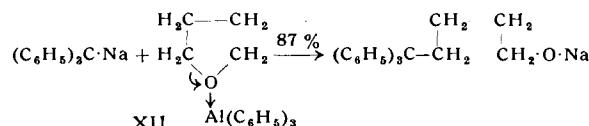
²³⁾ G. Wittig u. K. Clauss, Liebigs Ann. Chem. 578, 139 [1952].

Reaktivität der Komplexverbindungen

Eine Komplexbildung mit Lewis-Säuren und -Basen bleibt nicht ohne Rückwirkung auf den Bindungszustand der Liganden am Zentralatom. Im onium-Komplex X führt die positive Aufladung des Zentralatoms zur einer kationischen Lockerung aller Liganden, während im at-Komplex XI umgekehrt die negative Aufladung alle Liganden anionisch beweglicher macht:

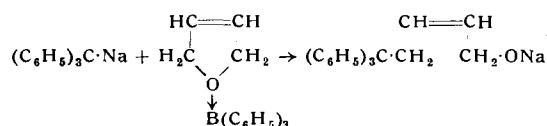


Eine kationische Lockerung der Liganden im onium-Komplex wird bei der folgenden Umsetzung²⁴⁾ evident:



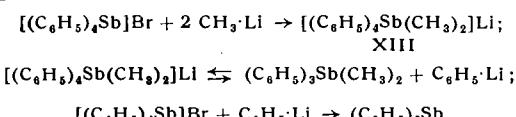
Eine Ringsprengung von cyclischen Äthern, die im gespannten Äthylenoxyd unter der Einwirkung von Grignard-Reagenzien schon lange bekannt ist, lässt sich auch beim spannungsfreien Tetrahydrofuran erzwingen, wenn man diese Verbindung mit Tritynatrium in Gegenwart von Triphenylbor oder Triphenyl-aluminium umsetzt. In dem unter positiver Wärmetönung entstehenden Oxonium-Komplex XII spaltet das Trityl-anion nucleophil die C—O-Bindung, wobei Triphenyl-pentanolat entsteht.

Entsprechend kann man Dihydrofuran durch Trityl-natrium in Gegenwart von Triphenylbor zum Triphenyl-pentenolat aufsprennen²⁵⁾:



Dagegen öffnet Furan, das bei Einwirkung von Trityl-natrium in 2-Stellung metalliert wird²⁶⁾, seinen Ring bei gleichzeitiger Anwesenheit von Triphenylbor nicht, da das die Anlagerung der Bor-Verbindung vermittelnde Dublett am Sauerstoff infolge der Resonanzbeanspruchung durch das pseudoaromatische Furan-System nicht mehr hinreichend zur Verfügung steht.

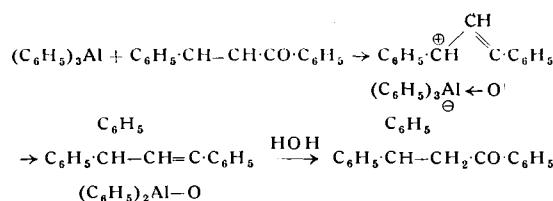
Die inverse Erscheinung, nämlich eine anionische Lockerung im at-Komplex wurde bei der Umsetzung von Tetraphenyl-stibonium-bromid mit Methyl-lithium nachgewiesen²⁷⁾. Entsprechend dem Schema:



spaltet sich über den primär entstehenden Komplex XIII Phenyl-lithium ab, das mit noch vorhandenem Stiboniumsalz Pentaphenyl-antimon liefert.

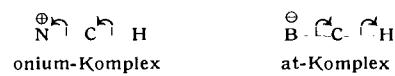
Hierher gehört auch die Beobachtung, daß sich Triphenyl-aluminium, das mit Benzophenon nur träge reagiert, an Benzal-acetophenon rasch, und zwar in 1,4-Stellung anlagert²⁸⁾:

²⁴⁾ G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 566, 104, 117 [1950].
²⁵⁾ A. Kirsch, Dissert., Tübingen 1954.
²⁶⁾ H. Gilman u. F. Breuer, J. Amer. chem. Soc. 56, 1123 [1934].
²⁷⁾ G. Wittig u. K. Torsell, Acta chem. Scand. 7, 1296 [1953].
²⁸⁾ A. Lüttringhaus u. K. Scholtis, Liebigs Ann. Chem. 557, 70 [1941].



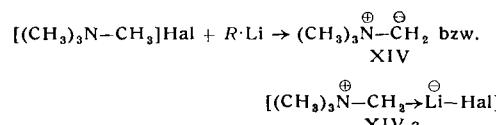
Über den intermediär sich bildenden at-Komplex wandert eine nun anionisch bewegliche Phenyl-Gruppe zu dem konstellationsbegünstigten Kohlenstoffatom, wobei das Enolat entsteht, das bei der Hydrolyse in das gesättigte Keton übergeht¹³⁾. Phenyl-natrium und -lithium hingegen, deren Metallatome nicht die komplexe Bindung zum Sauerstoff in dem ausgeprägten Maße suchen, addieren sich an Benzal-acetophenon überwiegend in 1,2-Stellung.

Diese vom geladenen Zentralatom innerhalb von onium- und at-Komplexen ausgehenden Lockerungserscheinungen wirken sich in rein induktivem Effekt über benachbarte Atome auf entfernter liegende rasch abklingend aus, wie die folgende Schematisierung verdeutlicht:

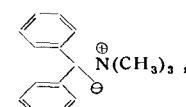


Im onium-Komplex ist daher eine gesteigerte Protonenbeweglichkeit zum Beispiel in der Methyl-Gruppe zu erwarten und umgekehrt im at-Komplex eine Protonenverfestigung^{28a)} bzw. Abstoßung des Wasserstoffs als Anion.

Hierfür einige charakteristische Beispiele. Bei der Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen oder anderen Protonen-acceptoren auf Tetramethyl-ammonium-halogenid erzwingt man eine Metallierung bzw. Anionisierung einer Methyl-Gruppe des quartären Salzes, wobei man das Stickstoff-ylid XIV erhält:



Der Stammverbindung aller Ylide kommt die Betain-Struktur XIV a zu²⁹⁾; aber es gibt auch salzfreie Derivate wie das Trimethyl-ammonium-fluorenylid³⁰⁾:



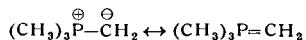
da das freie Elektronenpaar am 9-Kohlenstoff mesomer in das Resonanzsystem des Fluorens hineingezogen wird und somit Lithiumhalogenid nicht mehr komplex angelagert werden kann. Über derartige Stickstoff-ylide verläuft die heute gut untersuchte Stevens- und Sommelet-Umlagerung^{31, 32)}.

Im Tetramethyl-phosphoniumhalogenid³³⁾ ist die Protonenbeweglichkeit noch größer als im Tetramethyl-ammoniumhalogenid, obwohl die abstoßenden Coulomb-Kräfte bei jenem Salz wegen des im Vergleich zum N—C-Abstand größeren P—C-Abstandes und wegen der

^{28a)} Daß in Komplexen der Zusammensetzung $R_3B \leftarrow O^-$ oder R_3NH^+ die am Sauerstoff oder Stickstoff haftenden Wasserstoffatome eine deutliche Azidifizierung erfahren, widerspricht den angestellten Überlegungen nicht. Denn die vom Bor ausgehende Protonenverfestigung wird durch die stärker wirksame Protonenlockerung im gleichzeitig vorhandenen onium-Komplex überlagert.

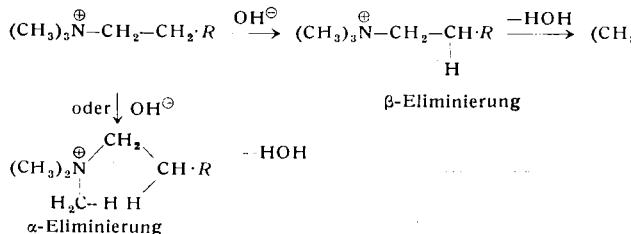
²⁹⁾ G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 5 [1956].
³⁰⁾ G. Wittig u. G. Torsel, Liebigs Ann. Chem. 555, 134 [1944].
³¹⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 63, 16 [1951].
³²⁾ G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 584, 1 [1953]; 589, 55 [1954]; 593, 127 [1955]; 594, 1, 89 [1955].
³³⁾ G. Wittig u. Mitarb., ebenda 562, 180 [1949]; 580, 57 [1953].

stärkeren Abschirmung durch die hinzutretenden Elektronen der M-Schale schwächer als beim Ammoniumsalz sein müssen. Diese unterschiedliche Protonenbeweglichkeit ist darauf zurückzuführen, daß Phosphor zum Unterschied vom Stickstoff seine Elektronenschale zu einem Dezett aufweiten und daher mit dem benachbarten Kohlenstoff ein mesomeres System zwischen der Ylid-Form und der Ylen-Form:



ausbilden kann, was einen Gewinn an Resonanzenergie zur Folge hat (zur synthetischen Bedeutung der Phosphin-alkylene vgl. ³⁴)).

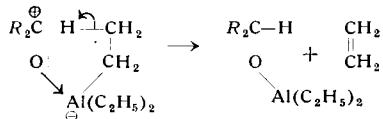
Da der vom Zentralatom der onium-Komplexe ausstrahlende induktive Effekt mit wachsender Entfernung von der Störstelle rasch abklingt, muß die Protonenlockerung am β -Kohlenstoff erheblich schwächer als am α -Kohlenstoff sein. Daß aber auch die β -Wasserstoff-Atome eine merkliche Beweglichkeit besitzen, bezeugt der *Hofmann*-Abbau³⁵⁾:



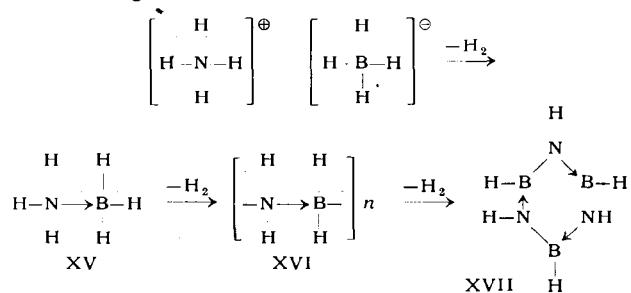
In einer Reihe von Fällen³⁶⁾ haben wir gezeigt, daß der β -Eliminierung die Bildung eines Ylides vorausgeht, das dann ein β -Proton in günstiger Konstellation zu sich herüberzieht; dieses neue Prinzip der α,β -Eliminierung führt also den Zerfall zu Trimethylamin und Olefin herbei.

führt also den Zerran zu Trimethylamin und Oicin herbei.

Das Gegenstück zur Protonenbeweglichkeit im onium-Komplex bildet die anionische Lockerung des Wasserstoffs im at-Komplex. Aus dem noch spärlichen Untersuchungsmaterial sei als Beleg hierfür die Beobachtung von H. Meerwein³⁷⁾ angeführt, daß Triäthyl-aluminium Carbonyl-Verbindungen zu reduzieren vermag. Hier ermöglicht die räumliche Nachbarschaft reagierender Gruppen den Übertritt eines Wasserstoff-Anions von einem Kohlenstoff-Atom zum anderen, wobei das zugehörige Carbinolat und Äthylen gebildet werden¹⁸⁾:



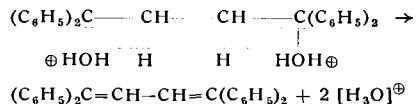
Die kationische Beweglichkeit des Wasserstoffes im onium-Komplex und umgekehrt seine anionische Lockerung im at-Komplex äußern sich eindrucksvoll bei der thermischen Abwandlung des Ammonium-boranates:



Dieser onium-at-Komplex geht beim Erhitzen unter jeweiliger Wasserstoffabspaltung über das Borazan XV und das polymere Borazen XVI in Borazol XVII über^{38, 39)}.

Nachdem hier einige Reaktionen der onium- und at-Komplexe behandelt sind, die auf eine kationische bzw. anionische Lockerung dem Schlüsselatom benachbarter, aber auch distanzierter Atome zurückgehen, seien zwei Umsetzungen aufgeführt, die über beide Komplextypen zu ein und derselben Verbindung führen.

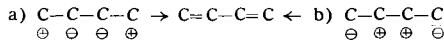
Tetraphenyl-butadien entsteht aus Tetraphenylbutandiol mit Säuren, deren Wirkungsweise nach der Meerweinschen Anschauung so zu formulieren ist:



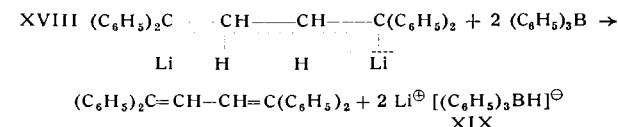
Danach spaltet sich bei der Addition von Protonen an die beiden Hydroxyl-Gruppen Wasser ab, wobei die 1,4-Kohlenstoff-Atome positiv aufgeladen werden. Im Bestreben,

ihr Sextett wieder aufzufüllen, ziehen sie benachbarte Elektronenpaare an sich heran, wodurch die Protonen an den 2,3-Kohlenstoff-Atomen freigegeben werden. Ob reale Carbenium-Ionen im Spiele sind, und ob die Abspaltung beider Hydroxonium-Ionen koindiziert, bleibe bei dieser Zeitlupenbetrachtung dahingestellt. Das Entscheidende ist, daß die Aufladung der

Butan-Kette nach a) zur Bildung des konjuguierten Systems von C=C-Bindungen führt.



Die inverse Aufladung entsprechend Schema b) läßt sich durch Einschaltung von at-Komplexen erreichen. Das Dilithium-tetraphenyl-butan XVIII, das durch dimerisierende Addition aus asymmetrischem Diphenyl-äthylen und Lithium leicht zu gewinnen ist, geht bei Einwirkung von Triphenylbor nahezu quantitativ in Tetraphenylbutadien über, wobei das eliminierte Lithiumhydrid komplex zu XIX eingefangen wird⁴⁰⁾:



Der Prozeß kann nur so interpretiert werden, daß Triphenylbor, das sich aus sterischen Gründen nicht in die C-Li-Gruppierung einlagern kann, am benachbarten Kohlenstoff ein Wasserstoff-Atom anionisch (entsprechend der gestrichelten Linie) herausholt, wobei im entstehenden Hydrid-Komplex XIX die Oktettlücke am Zentralatom aufgefüllt wird. Daher läßt Triphenyl-aluminium, das sich auch mit sperrigen Liganden wie dem Trityl-Anion zu dem auf Seite 68 formulierten Komplex vereinigen kann, das Dilithium-Derivat XVIII auch bei 100 °C völlig unverändert.

Eine präparative Anwendung hat die Metallhydrid-Abspaltung in Gegenwart von Triphenylbor bei der Synthese des Diphenyl-dibenzo-cyclooctatetraens XXII gefunden^{41).}

Das Dibenzoyl-diphenyl ist nur mittels der Phosphinmethylen-Methode in den ungesättigten Kohlenwasserstoff XX

³⁴⁾ G. Wittig, *Experientia* 12, 45 [1956]; diese Ztschr. 68, 505 [1956].
³⁵⁾ G. Wittig u. R. Pelsier, *Liebigs Ann. Chem.* 590, 13 [1956].

³⁵) G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 13 [1956].
³⁶) G. Wittig, J. Rabant, T. Burger u. J. P. Ward, unveröffentl.

³⁶⁾ G. Wittig, J. Rabant, T. Burger u. J. P. Ward, unveröffentl.
³⁷⁾ H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. 147, (2) 228 [1937]. Au

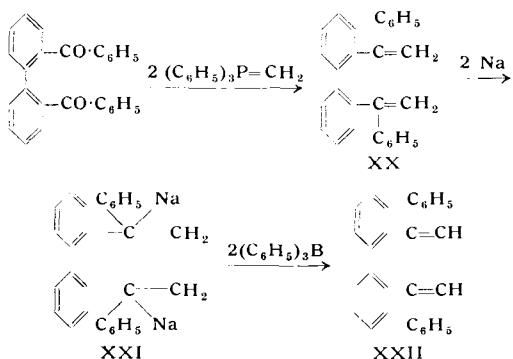
¹¹ Meerwein u. Mittal., J. prakt. Chem., 199, (2) 228 [1951]. Auch die Reduktion von Carbonyl-Verbindungen nach Meerwein-Ponndorf gehört in ihrem Chemismus hierher.

³⁸) E. Wiberg u. A. Bolz, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 209 [1940].
³⁹) G. W. Schaeffer u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc.

⁴⁰) G. Wittig u. W. Stilz, Liebigs Ann. Chem. 598, 85 [1956].

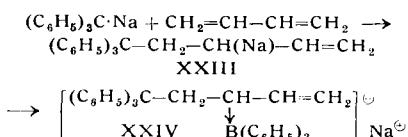
⁴¹⁾ G. Wittig u. W. Stilz, ebenda 598, 93 [1956].

überzuführen, der bei Einwirkung von Natrium den Ring zur Verbindung XXI schließt; diese liefert mit Triphenylbor glatt das Cyclooctatetraen-Derivat XXII:



Da Triphenylbor mit alkalimetall-organischen Verbindungen at-Komplexe bildet, nicht aber aus sterischen Gründen mit dem sperrigen Trityl-natrium, ist dieses Antagonistenpaar das ideale Mittel dafür, die bei Einwirkung von Tritylnatrium neu entstehenden Metallorganika mit Triphenylbor komplex abzufangen und dann nachzuweisen. Von den vielen sich bietenden Möglichkeiten sei die der metallorganisch geleiteten Polymerisation abschließend erörtert.

Butadien wird nach K. Ziegler und Mitarbeitern⁴²⁾ durch Trityl-natrium polymerisiert, da sich dieses an das konjugierte System von C=C-Bindungen zu XXIII anlagert, das nun seinerseits Butadien-Moleküle unter Kettenverlängerung einfängt. In Gegenwart von Triphenylbor wird das nun sterisch nicht blockierte Addukt XXIII zu dem stabilen at-Komplex XXIV desaktiviert⁴³⁾:



Daß dem ausschließlich zu isolierenden Bor-Komplex die Struktur XXIV und nicht die eines 1,4-Isomeren zukommt, konnte über das Infrarot-Spektrum bewiesen werden. Auch bei der Umsetzung von Isopren und 2,3-Dimethyl-butadien mit Trityl-natrium und Triphenylbor werden lediglich 1,2-Addukte gefäßt.

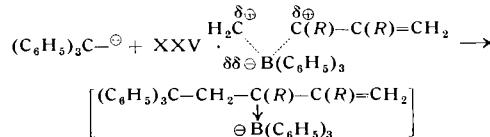
Beachtenswert ist weiterhin, daß bei diesen abgestoppten Polymerisationen der primäre Vorgang der Anlagerung von Trityl-natrium an das Dien durch das anwesende Triphenylbor beschleunigt wird. Diese Paradoxie tritt besonders eindrucksvoll im Verhalten gegenüber Dimethylbutadien in Erscheinung, das von Trityl-natrium allein nicht angegriffen wird. Hieraus folgt, daß der Komplexbildner nicht passiv darauf wartet, bis sich das Addukt XXIII gebildet hat, um es dann komplext einzufangen, sondern daß Triphenylbor dem Vorgang in irgend einer Weise assistiert.

Eine der Komplexbildung vorgelagerte Addition des Triphenylbors an das Dien:

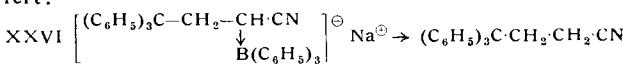


ist auszuschließen, da das intermediär entstehende Kation eine Polymerisation hervorrufen sollte, die niemals beobachtet wurde; wohl aber bei Einwirkung von aggressivem Aluminiumchlorid auf Dimethyl-butadien. Es kann daher nur eine gegenseitige Beeinflussung des Reaktions-

paars in Betracht kommen, die nicht zu einer extremen Polarisation der C=C-Bindung bis zur Ylid-Struktur, sondern nur zu einer Deformation des π -Elektronenfeldes führt. Die Voraussetzungen hierzu würden mit der Bildung eines π -Komplexes gemäß den Anschauungen von M. J. Dewar⁴⁴⁾ gegeben sein, wonach im Bereich XXV die Elektronendichte an der C=C-Gruppe unter der Nahwirkung der Lewis-Säure Triphenylbor vermindert wird. Auf Grund dieser Feldstörung, die anscheinend nur im „Dreiring“ hinreichend ist, kann sich das als Lewis-Base fungierende Trityl-Anion mit dem 1-Kohlenstoffatom vereinigen:



Die Doppelrolle des den Primärakt beschleunigenden, aber die Folgereaktionen unterbindenden Triphenylbors zeigt sich besonders eindrucksvoll im Verhalten gegenüber Acrylnitril⁴⁵⁾. Während Trityl-natrium allein das Nitril explosionsartig polymerisiert, wird bei Anwesenheit von Triphenylbor glatt der 1,2-at-Komplex XXVI gebildet, der mit Säure das Triphenyl-buttersäurenitril liefert:

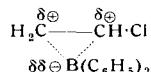


Auch in Gegenwart von anderen Komplexbildnern wie Triphenyl-aluminium oder Diphenyl-beryllium wird die durch Trityl-natrium induzierte Butadien-Polymerisation beeinflußt⁴⁵⁾. Hierbei wurde festgestellt, daß in der Reihe:



die Stabilität der zugehörigen at-Komplexe — mit zunehmendem Radius und sinkender Wertigkeit des Zentralatoms — abnimmt, und daß mit schwindender Neigung des Inhibitors zur Komplexbildung die 1,4-Addition zunimmt, um sich dem Polymerisationsvorgang ohne Komplexbildner zu nähern. Während daher die Anfangsglieder der Reihe als Inhibitoren der metallorganisch angeregten Polymerisation besonders wirksam sind, übernimmt das schwächer komplexbildende Diphenyl-magnesium die Rolle eines Reglers, der zum Beispiel die Isopren-Polymerisation zu Produkten kleinerer Molekulgröße lenkt; das Endglied der Reihe Phenyl-lithium schließlich ist umgekehrt ein Initiator, der auch das sonst indifferenten 2,3-Dimethyl-butadien polymerisiert.

Der mit dem besonders wirksamen Triphenylbor intermediär entstehende π -Komplex der ungesättigten Verbindungen dürfte auch bei der Umwandlung von Vinylchlorid in Acetylen mitbestimmend sein. Während die HCl-Abspaltung durch ätherisches Trityl-natrium allein in etwa 30 min. beendet ist, wie an der Entfärbung der roten Lösung abzulesen ist, verläuft diese Reaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit von Triphenylbor schlagartig. Offenbar wird in dem augenblicklich sich bildenden π -Komplex:



die durch den induktiven Effekt des Chlors vorbereitete Protonlockerung unter der Feldwirkung der Lewis-Säure verstärkt und erleichtert damit die geschwindigkeitsbestimmende HCl-Abspaltung. Da hier auch an eine Protonen-Lockerung gedacht werden könnte, die durch kom-

⁴²⁾ K. Ziegler u. Mitarb., ebenda 511, 13 ff. [1934].

⁴³⁾ G. Wittig u. H. Schloeder, ebenda 592, 38 [1955].

⁴⁴⁾ M. J. Dewar, J. chem. Soc. [London] 1946, 406.

⁴⁵⁾ G. Wittig u. D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem., 606, 1 [1957].

plexe Bindung des Triphenylbors an das Halogen als Schlüsselatom hervorgerufen wird, sind weitere Versuche zur Abklärung erforderlich.

Zusammenfassend ergibt sich aus den hier vorgetragenen Befunden und Überlegungen, daß sich auch in der metallorganischen Chemie Reaktionen in Gegenwart von Komplexbildnern einleiten, beschleunigen und verzögern lassen. Innerhalb der sich ausbildenden onium-

und at-Komplexe werden Atombindungen durch Induktionseffekte polarisiert; ein Phänomen, das präparativ vielseitig auszuwerten ist. Wenn auch mit diesen Betrachtungen eine Basis in der metallorganischen Komplexchemie gelegt ist, so sind wir uns bewußt, daß es sich um einen Anfang handelt und das Gebiet als Parzelle der werdenden organischen Aniono-Chemie noch ausbaufähig ist.

Eingegangen am 19. September 1957 [A 832]

Zur kontinuierlichen Darstellung von Phenylnatrium

Von Dr. H. RUSCHIG*), Dr. R. FUGMANN und W. MEIXNER

Pharmazeutisch-Wissenschaftliche Laboratorien der Farbwerke Hoechst AG.

vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt-M.-Höchst

Es wird eine Laboratoriumsapparatur zur kontinuierlichen und damit relativ gefahrlosen Herstellung von Phenylnatrium beschrieben. Da das billigere Phenylnatrium bei Reaktionen, die über das Dehydrobenzol laufen, das Phenyllithium zu ersetzen vermag, ist dieses neue Verfahren präparativ von wesentlicher Bedeutung.

Die Darstellung von Phenylnatrium aus Chlorbenzol wurde von G. Ehrhart in den Jahren 1929 bis 1931 entdeckt und ist in Patenten der IG.-Farbenindustrie beschrieben¹⁾. Die Methode ist in vielen Laboratorien benutzt worden, ohne jedoch wesentlich verändert zu werden. An Stelle des anfänglich verwendeten Natrium-Drahtes ist man nach dem

tige Suspensionen neigen zu spontaner Entzündung bei Berührung mit Luft oder Feuchtigkeit. Es ist verständlich, daß Kessel, mit 50 oder 100 kg Phenylnatrium beschickt, einen Gefahrenherd darstellen. Weiterhin ist das Anspringen der stark exothermen Reaktion bei solch großen Mengen diffizil zu steuern und ein Herauskochen und

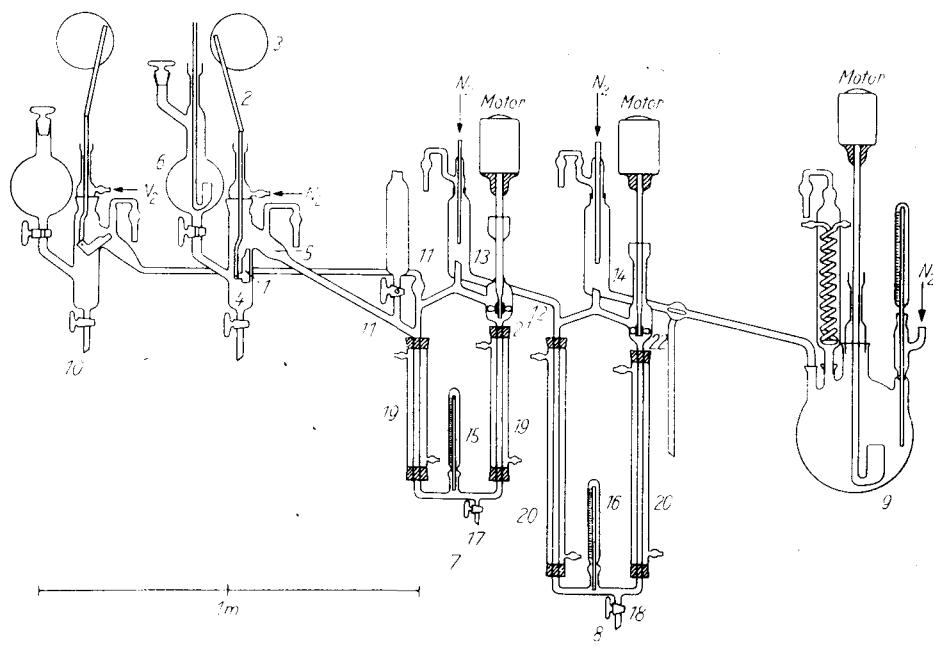


Bild 1
Schema einer Laboratoriumsanlage zur Herstellung von Phenylnatrium

Aufkommen der Natriumstaub-Suspensionen zu diesen übergegangen²⁾, die natürlich wesentlich energischer reagieren.

Unseres Wissens wurde bisher nur diskontinuierlich gearbeitet, und die Methode hat keine technische Verwendung finden können. Der Grund liegt in dem Gefahrenmoment beim Übergang zu größeren Mengen. Phenylnatrium-hal-

Herausschleudern des Reaktionsgutes möglich. Für die Technik ist deswegen ein kontinuierliches Verfahren am Platz.

Es wird hier eine Laboratoriumsapparatur beschrieben, die die kontinuierliche Arbeitsweise demonstriert und die Grundlage für eine Übersetzung ins Technische abgibt.

Die Apparatur besteht aus 3 Teilen:

- einer Dosierzvorrichtung,
- zwei Reaktionskreisläufen,
- einem Auffanggefäß bzw. Reaktionsgefäß für weitere Umsetzungen.

*) Nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Berlin am 3. Oktober 1957 (vgl. diese Ztschr. 69, 720 [1957]).

1) DRP. 622875, v. 25. 4. 1931, DRP. 633083, v. 30. 4. 1931 und

DRP. 644486, v. 23. 9. 1931.

2) Ind. Engng. Chem. 46, 539 [1954].