

Natrium- und kalium-organische Verbindungen

Teil I: Eigenschaften und Reaktionsweisen [1]

VON DR. M. SCHLOSSER

UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, BRÜSSEL
UND ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG [*]

A. Eigenschaften

1. Bindungspolarität
2. Farbe und Spektren
3. Leitfähigkeit und Elektrolyse
4. Konfigurative und strukturelle Stabilität

B. Substitution des Metalls durch Wasserstoff

1. Neutralisation durch H-aktive Verbindungen
2. Neutralisation durch D-aktive Verbindungen
3. Aminolyse
4. Hydrogenolyse
5. Metallierungen
 - a) Allyl-Verbindungen
 - b) Benzyl-Verbindungen
 - c) Olefine
 - d) Aromate
 - e) Heterosubstituierte Äthylene und Heterocyclen
 - f) Heterosubstituierte Aromate
 - g) Eliminierung zu Arinen
 - h) Eliminierung zu Acetylenen
 - i) Eliminierung zu Carbenen
 - k) Eliminierungen zu Äthylenen

C. Substitution des Metalls durch Halogen

1. Halogenolyse
2. Halogen-Metall-Austausch

D. Substitution des Metalls durch Kohlenstoff und andere Nichtmetalle

1. Alkyl- und Arylhalogenide
 - a) Kondensationen
 - b) Wurtz-Fittig-Reaktion
 - c) Stereochemie der Kondensationen
2. Nichtmetallhalogenide

E. Substitution des Metalls durch Metall

1. Reaktion mit Metallhalogeniden
2. Reaktion mit Metallen

F. Additionen

1. Lewis-Säuren
2. Sauerstoff- und Schwefel-Funktionen
3. Stickstoff-Funktionen
4. Kohlenstoff-Funktionen
 - a) Oxyde des Kohlenstoffs
 - b) Carbonyl- und Carboxyl-Verbindungen
 - c) CN-Mehrfachbindungen
 - d) CC-Mehrfachbindungen
 - e) Polymerisationen

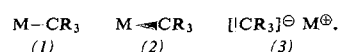
G. Umlagerungen

1. Ladungsverschiebung zum Stickstoff
2. Ladungsverschiebung zum Sauerstoff
3. Ladungsverschiebung zu einem anderen Kohlenstoff

A. Eigenschaften

1. Bindungspolarität

Die typische metallorganische Bindung verknüpft einen gesättigten, unpolaren Kohlenwasserstoffrest mit einem stark elektropositiven Metall der Alkali- oder Erdalkali-Gruppe. Die Grenzformeln (1) und (3) beschreiben die möglichen extremen Bindungsverhältnisse:



Der wirkliche Zustand (2) der Metall-Kohlenstoff-Bindung in Metallalkylen liegt zwischen den Grenzformen. Diese Schreibweise für eine kovalente, mehr oder minder polari-

[1] Ältere Übersichten finden sich unter [1a–1g].

[*] Gegenwärtige Anschrift.

[1a] C. B. Wooster, Chem. Reviews 11, 1 (1932).

[1b] G. Wittig, Angew. Chem. 53, 241 (1940).

[1c] A. A. Morton, Chem. Reviews 35, 1 (1944).

[1d] F. Runge: Organometall-Verbindungen. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1944.

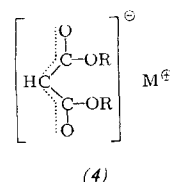
[1e] H. Gilman in Organic Reactions (The Metalation Reactions with Organolithium Compounds). Wiley, New York 1954, Bd. VIII, S. 258.

[1f] E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis: The Chemistry of Organometallic Compounds. Wiley, New York 1957.

[1g] R. A. Benkeser, D. J. Foster, D. M. Sauve u. J. F. Nobis, Chem. Reviews 57, 867 (1957).

sierte Bindung soll bedeuten, daß sich der Schwerpunkt einer negativen Ladung in der Nähe des Kohlenstoffatoms bildet.

Zwei Faktoren zielen auf starke Polarisierung der Bindung hin: erstens, die hohe Elektropositivität des Metalls und zweitens, die Stabilisierung des Elektronendubletts am Kohlenstoff durch induktive oder mesomere Effekte. Die nachhaltigste Wirkung geht von dem mesomeren Effekt aus. Metallorganische Verbindungen, die ein resonanzstabilisiertes Carbanion bilden können, liegen meistens in der Grenzform (3) als Ionenpaar vor [z. B. Malonester-Derivate (4)] und setzen sich nur noch mit stark elektrophilen Partnern um. Ihre korrespondierenden Wasserstoff-Verbindungen verhalten sich wie Brönstedt-Säuren.



Die Unverträglichkeit von Kohlenstoff und Alkalimetall als Bindungspartner ist die Voraussetzung für die außerordentliche Reaktivität und die ungewöhnlichen Reaktionstypen der alkaliorganischen Verbindungen. Die Unverträglichkeit besteht, wenn der organische Rest die negative Ladung nicht genügend stabilisieren kann. Die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Natur des

Alkalimetalls ist bei metallorganischen Verbindungen mit kovalentem Bindungscharakter stark ausgeprägt. Die von Lithium über Natrium zum Kalium zunehmende Elektropositivität äußert sich in einer unverkennbaren Steigerung der Reaktivität. In ionischen metallorganischen Verbindungen dagegen muß sich das Metall-Kation mit einer Statistenrolle bescheiden [2].

Bindungspolarität und Reaktivität laufen nicht notwendig parallel, da sowohl die basizitäts-steigernde Elektropositivität des Metalls als auch die basizitäts-mindernde Resonanzstabilisierung des Carbanions polarisierend wirken. Z.B. ist Amylkalium polarer und reaktiver als Amyllithium, das seinerseits den völlig ionisierten Natriummalonester in der Reaktivität weit übertrifft.

Eine scharfe Trennung zwischen echten und salzartigen alkaliorganischen Verbindungen läßt sich ohne Willkür nicht vornehmen, wenn auch Unterschiede im chemischen und physikalischen Verhalten eine Unterteilung erlauben [3]:

Gruppe A: 1. Alkyl-, Vinyl- und Aryl-Derivate des Lithiums; 2. Alkyl-, Vinyl- und Aryl-Derivate höherer Alkalimetalle.

Gruppe B: 1. Benzyl-Alkali-Verbindungen; 2. Alkali-Derivate acider und hochacider Kohlenwasserstoffe; 3. Alkalimetall-Aromaten-Komplexe und Ketylen.

Gruppe C: 1. Metallsalze von Allyl- und Cyclopentadienyl-Verbindungen; 2. Metallsalze von Ketonen, Estern und Nitrilen; 3. Metallsalze von Acetylenen und Cyanwasserstoff.

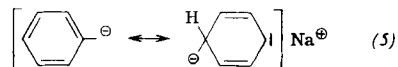
An Hand dieser Einteilung wollen wir die Bindungsverhältnisse der alkaliorganischen Verbindungen im einzelnen betrachten.

Gruppe A: Der Übergang von den lithium- zu den höheren alkaliorganischen Verbindungen ist mit einer sprunghaften Änderung der Eigenschaften verbunden, obwohl mit dem Atomgewicht Elektropositivität und Atomradius vom Lithium zum Cäsium kontinuierlich wachsen. Offenbar ist das dem Lithium zukommende hohe Assoziationsvermögen [4] für die auffällige Verschiedenheit mit verantwortlich.

Die Lithium-Derivate sind farblose, kristallisierbare und im Hochvakuum flüchtige Substanzen. Ihre ätherischen Lösungen sind um 0 °C haltbar. Die Lithiumalkyle, ausgenommen das Methylithium, sind in Kohlenwasserstoffen gut löslich. Die gleichfalls farblosen Derivate der höheren Alkalimetalle sind nicht flüchtig und haben keinen definierten Schmelzpunkt. In Kohlenwasserstoffen sind sie praktisch unlöslich; Äther zersetzen sie rasch.

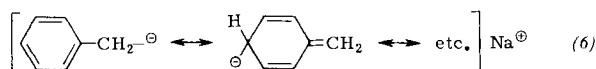
Aus dieser Verschiedenheit wird vielfach geschlossen, daß die Bindung von Lithium an ein Alkyl oder Aryl

zwar polarisiert, aber doch kovalent sei, während indessen alle natrium- oder kaliumorganischen Verbindungen [z.B. das Ionenpaar (5)] salzartig seien [5].



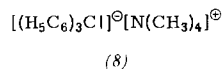
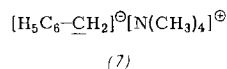
Dieser Annahme steht die im Vergleich zu Amylnatrium gesteigerte Reaktivität des Amylkaliums [6] entgegen. Dipolmessungen können nicht zur Klärung der Bindungsverhältnisse herangezogen werden, weil sich die Lithiumalkyle und -aryle assoziieren [7] und die entsprechenden Natrium- und Kalium-Derivate unlöslich sind. Am ehesten werden infrarot- und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen Einblicke in die Polarität der metallorganischen Bindung geben können.

Gruppe B: In dieser Gruppe ordnete man alle intensiv farbigen Alkali-Derivate ein. Zunächst fällt als übereinstimmendes Strukturmerkmal die Benzylgruppe, teilweise in substituierter Form, auf. Der durch Mesomerie gemäß (6) verzeichnete Energiegewinn ist so beträchtlich, daß die Metall-Kohlenstoff-Bindung gelöst wird.



Wie später belegt wird, liegen offenbar alle Benzylalkali-Verbindungen als Ionenpaare vor. Deshalb äußert sich ebenso eine Variation des Alkalimetalls (Triphenylmethylithium, -natrium, -kalium) wie eine Variation der Substituenten (Benzyl-, Diphenylmethyl-, Triphenylmethylnatrium) weniger in prinzipiellen denn in graduellen Unterschieden. Der Basizitätsabfall von den Natriumalkylen zum Benzylnatrium ist viel krasser als bei Einführung eines zweiten und dritten resonanzfähigen Phenyls. Alle Benzylalkali-Verbindungen sind in Äther hinreichend löslich und haltbar, wenngleich die mono-phenylierten Derivate, im Gegensatz zu den höher phenylierten [8], nicht völlig stabil sind, sondern langsam den Äther spalten [9].

Mit der ionischen Formulierung steht das hohe Dipolmoment ($\mu = 7,11$ D in Dioxan) [10] des Triphenylmethylnatriums im Einklang. In den Tetramethylammoniumsalzen (7) und (8) liegen völlig freie Anionen vor [11].



Durch Vergrößerung des Resonanzsystems läßt sich die Basizität der Anionen weiter herabsetzen; entsprechend wächst die Acidität [12] der korrespondierenden Säuren.

[5] A. A. Morton, Chem. Reviews 35, 2 (1944).

[6] H. Gilman u. R. V. Young, J. org. Chemistry 1, 315 (1936); H. Gilman in Organic Chemistry. 2. Aufl., Wiley, New York 1943, Bd. I, S. 520.

[7] T. L. Brown, D. W. Dickerhoof u. D. A. Bafus, J. Amer. chem. Soc. 84, 1371 (1962).

[8] Diphenylmethylnatrium ist gegen Äther stabil [W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 464, 1 (1928)].

[9] K. Ziegler u. O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 479, 150 (1930).

[10] L. M. Nazarova, J. physik. Chem. (russ.) 28, 36 (1954); Chem. Abstr. 48, 10396 g (1954).

[11] W. Schlenk u. J. Holtz, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 274 (1917).

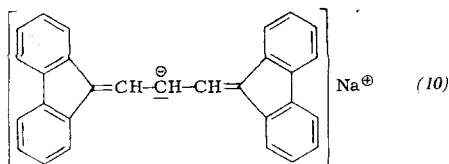
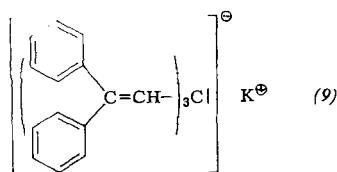
[12] G. W. Wheland [J. chem. Physics 2, 474 (1934)] stellt die Acidität als lineare Funktion der Differenz der Konjugationsenergien des Kohlenwasserstoffs und seines Carbanions dar.

[2] Allerdings kann das Alkalimetall auch als Ion den Reaktionsverlauf beeinflussen. Beispielsweise läuft Lithiumhydroxyd, dank seines komplexbildenden Kations, den anderen Alkalihydroxyden bei der Benzilsäure-Umlagerung den Rang ab [W. H. Puterbaugh u. W. S. Gaugh, J. org. Chemistry 26, 3513 (1961)].

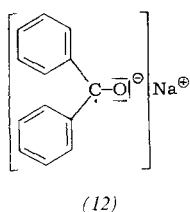
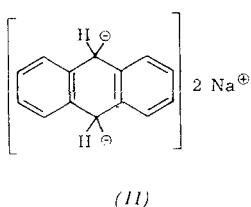
[3] In Anlehnung an eine von K. Ziegler gebrauchte Gliederung [K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 473, 1 (1929)].

[4] F. Hein u. H. Schramm, Z. physik. Chem. A 151, 234 (1930); G. Wittig, F. J. Meyer u. G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951); M. T. Rogers u. R. L. Brown, J. physik. Chem. 61, 366 (1957); R. West u. W. Glaze, J. Amer. chem. Soc. 83, 3580 (1961); T. L. Brown, D. W. Dickerhoof u. D. A. Bafus, ibid. 84, 1371 (1962); P. A. Fowell u. C. T. Mortimer, J. chem. Soc. (London) 1961, 3793.

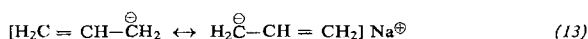
(9) [13] und (10) [14] sind Salze acider und hochacider Kohlenwasserstoffe.



Die durch Anlagerung von Alkalimetall an Aromate, Olefine, Carbonyl-Verbindungen oder Azomethine hervorgehenden Addukte, etwa das Anthracen-dinatrium (11) oder das Natriumketyl des Benzophenons (12) lassen metallorganische Reaktivität weitgehend vermissen [15].



Gruppe C: Trotz Farblosigkeit sind die Vertreter dieser Gruppe ebenso wie die Benzyl-Abkömmlinge ionisch gebaut. Das Allyl-Anion (13) verbucht durch völlige Delokalisierung des freien Elektronenpaares eine ähnlich hohe Resonanzstabilisierung wie etwa das Triphenylmethyl-Anion.



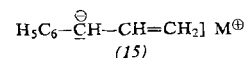
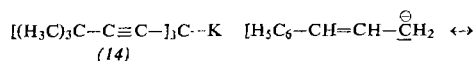
Noch beträchtlich energieärmer sind die Anionen von Enolen, Estern und Nitrilen, da die negative Ladung auf elektronegative Heteroatome übergreift. Hingegen beruht die Stabilität der Acetylenide und Cyanide nicht auf einer Mesomerie, sondern auf einer den sp-hybridisierten Wasserstoffen eigenen Acidität. Acetylenide und Cyanide sind zu schwach basisch, als daß sie noch zu den echten metallorganischen Verbindungen gezählt werden könnten.

2. Farbe und Spektren

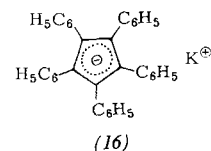
Eine eindeutige Beziehung zwischen Farbe und Struktur alkaliorganischer Verbindungen fehlt. Die Faustregel, daß Benzyl-Anionen farbig sind, gilt nicht ohne Ausnahme. Tris-(2.2-dimethylpropin-1-yl)-methylkalium

- [13] G. Wittig u. H. Kosack, Liebigs Ann. Chem. 529, 167 (1937).
 [14] R. Kuhn, Herbert Fischer, F. A. Neugebauer u. Hans Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).
 [15] C. B. Wooster, Chem. Reviews 11, 37 (1932); D. J. Morantz u. E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 51, 1375 (1955); R. O. C. Norman, G. A. Thompson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1958, 175.

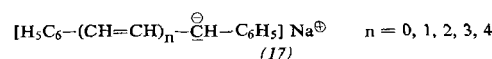
(14) [16, 17] ist leuchtend rot; Metallderivate alkylsubstituierter Styrole (15) sind farblos.



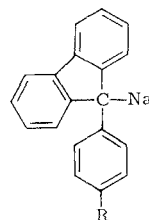
Die beobachteten Farbphänomene lassen sich mit folgender Hypothese vereinbaren: Der Chromophor ist ein resonanzverschmiertes Anion. Das π -Elektronensystem, mit dem das Carbanion in Resonanz tritt, muß einem mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoff gehören, am besten einem Aromaten. Eine Vinylgruppe genügt nicht; Allyl-Metall-Verbindungen absorbieren nicht im Sichtbaren. Ein merklicher Anteil der negativen Ladung muß auf das Resonanzsystem übertragen werden. (15) und Pentaphenyl-cyclopentadienylkalium (16) [18] sind farblos, weil die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektronenpaares in den Phenylkernen zu gering ist.



Eine Vergrößerung des Resonanzsystems verschiebt die Absorption langwellig, im Falle des Polymethin-carbanions (17) [19] pro Vinyl-Gruppe um 33 m μ .

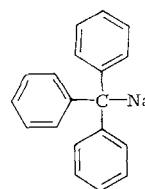


Der Einfluß von Aryl-Substituenten auf die Farbigkeit wurde an den Derivaten (18) bis (22) [20] visuell ermittelt.

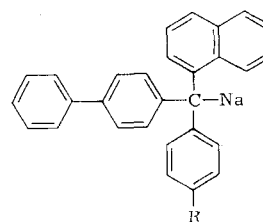


(18) (orangerot), R = H

(19) (rot), R = OCH₃



(20) (rot)



(21) (blauviolett), R = H

(22) (dunkelviolett), R = C₆H₅

[16] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928).

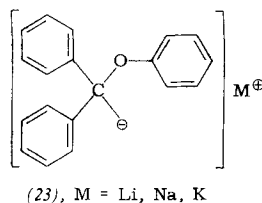
[17] P. L. Salzberg u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 50, 1737 (1928).

[18] K. Ziegler u. L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. 473, 163 (1929), S. 192ff. Vgl. dagegen die Purpurfarbe des Heptaphenyl-cycloheptatrienyl-Anions [R. Breslow u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 84, 1484 (1962)].

[19] K. Hafner u. K. Goliasch, Angew. Chem. 74, 118 (1962).

[20] W. Schlenk u. E. Marcus, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1664 (1914).

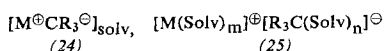
Wenn, wie vermutet, das freie und deshalb resonanzfähige Carbanion die Farbigkeit verursacht, müßte die Lichtabsorption unabhängig vom Kation sein [21]. Tatsächlich wurden für die durch Lithium, Natrium und Kalium substituierten Benzhydryläther (23) identische Spektren gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz wird befolgt [22].



Die gleiche Alkalimetall-Unabhängigkeit zeigt die Infrarot-Absorption von Allyl-Anionen [23] und die Elektronenspin-Resonanz von Benzophenon-ketylen [24]. Dagegen zeigen Phenyllithium, Phenylnatrium und Phenylkalium im Infrarotbereich neben gemeinsamen Banden solche, die sich je nach Alkalimetall verschieben [25, 26]. Eine dieser Bandengruppen wurde versuchsweise der Kohlenstoff-Metall-Bindung zugeordnet [26], für eine andere [25] wurde eine lineare Abhängigkeit von der reduzierten Masse des Metalls gefunden. Diese IR-spektroskopischen Daten dürfen als Argument für das Vorliegen stark polarisierter, aber kovalenter metallorganischer Bindungen in Gruppe A gewertet werden.

3. Elektrische Leitfähigkeit und Elektrolyse

Die kleinen Dielektrizitätskonstanten der gebräuchlichen unpolaren Solventien genügen nicht zur Trennung eines Salzes in Einzelionen, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit erkennen läßt. In Äther ist die Kohlenstoff-Metall-Bindung von Vertretern der Gruppen B und C zwar völlig ionisiert [internes Ionenpaar (24)], doch keineswegs dissoziiert zu einem solvens-getrennten Ionenpaar (25). In (24) werden Alkali-Kation und Carbanion durch elektrostatische Anziehung zusammengehalten und sind von einer gemeinsamen Solvathülle umgeben. ESR-Messungen zufolge dissoziieren in 1,2-Dimethoxyäthan selbst die Ketylen des Benzophenons nicht [24].



Die geringe Leitfähigkeit des Triphenylmethylnatriums schwindet mit abnehmender Konzentration [20]. Eine 0,005 M ätherische Triphenylmethylnatrium-Lösung leitet praktisch nicht mehr [27]. Dieses Phänomen wird durch folgenden Transportmechanismus plausibel erklärt [20]. Frei in Äther

[21] Die im Vergleich zum Benzylnatrium blässere Farbe des Benzylolithiums und seine größere Stabilität gegen Äther könnten durch eine teilweise kovalente C-Li-Bindung erklärt werden.

[22] G. Wittig u. E. Stahnecker, Liebigs Ann. Chem. 605, 69 (1957).

[23] E. J. Lanpher, J. Amer. chem. Soc. 79, 5578 (1957).

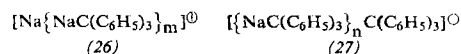
[24] P. B. Ayscough u. R. Wilson, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 229.

[25] M. Margoshes u. V. A. Fassel, Spectrochim. Acta 7, 14 (1955).

[26] E. J. Lanpher, J. org. Chemistry 21, 830 (1956).

[27] D. C. Hill, J. Burkus, S. M. Luck u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 81, 2787 (1959).

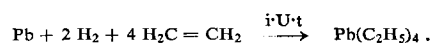
nicht existenzfähige Kationen und Anionen lagern Triphenylmethylnatrium zu Ionenassoziaten (26) und (27) an. Die Leitfähigkeit von Lithiumjodid in Äther ist ebenfalls sehr gering, die des Natriumsalzes von Acetophenon unmeßbar klein [27].



In stark solvatisierenden Medien wie Ammoniak, Pyridin oder Dimethylsulfoxyd sind die Äquivalentleitfähigkeiten von Triphenylmethylnatrium und -kalium gleich, der Konzentration umgekehrt proportional und so groß wie die starker anorganischer Elektrolyte [28].

Alkaliorganische Verbindungen der Gruppe A scheinen überhaupt nicht leitfähig zu sein [29]. Gegenteilige ältere Angaben stützen sich ausnahmslos auf Elektrolysen in Zinkdialkylen als Solvens. Dabei ermittelte man jedoch die Leitfähigkeit der entstandenen Komplexe $M(ZnR_3)$ [30].

Neuerdings entwickelte Ziegler [31] eine technisch interessante Tetraäthylblei-Synthese, die sich der Elektrolysierbarkeit eines solchen $M(ZnR_3)$ -Komplexes bedient. Natriumtetraäthylaluminat, das sich chemisch wie eine Mischung aus Natriumäthyl und Triäthylaluminium verhält, wird an einer Quecksilber-Kathode und einer durch Äthylradikale angreifbaren Bleianode elektrolysiert. Tetraäthylblei destilliert zusammen mit Triäthylaluminium ab. Berücksichtigt man die Rückbildung des verbrauchten Äthylnatriums durch Umsetzung des kathodisch abgeschiedenen Natriums mit Wasserstoff und Äthylen, so ergibt sich die Bruttogleichung:

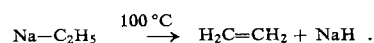


4. Konfigurative und strukturelle Stabilität

Die Studien über optisch aktive Lithiumalkyle [32] und -cyclopropyle [33] sowie über cis-trans-isomere Vinyl-lithium-Verbindungen [34] wurden bislang nicht auf entsprechende Natrium- und Kalium-Derivate ausgedehnt.

Als kurzlebige Zwischenstufen wurden optisch aktive Carbanionen bei der basen-katalysierten Deprotonierung von Kohlenwasserstoffen und Sulfonen, der Spaltung von Carbinolaten und der Decarboxylierung von Carbonsäuren gefunden. Je nach Wahl des protonenaktiven Lösungsmittels verlief die Neutralisation unter Retention, Inversion oder Racemisierung [35].

Metallorganische Verbindungen mit β -ständigem Wasserstoff werden thermisch besonders leicht zersetzt, Äthylnatrium [36] hauptsächlich nach:



[28] K. Ziegler u. H. Wollschitt, Liebigs Ann. Chem. 470, 123 (1930).

[29] Beispielsweise leitet eine Äthyllithium-Schmelze den Strom nicht. (Nach G. E. Coates: Organo-Metallic Compounds. Wiley, New York 1956, S. 7).

[30] G. Wittig, F. J. Meyer u. G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951); G. Wittig, Angew. Chem. 70, 65 (1958).

[31] K. Ziegler, Angew. Chem. 72, 565 (1960).

[32] R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 72, 4842 (1950).

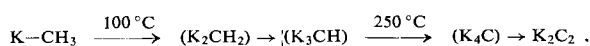
[33] H. M. Walborsky u. F. J. Impastato, J. Amer. chem. Soc. 81, 5835 (1959); D. E. Applequist u. A. H. Peterson, ibid. 83, 863 (1961).

[34] D. Y. Curtin u. W. J. Koehl, J. Amer. chem. Soc. 84, 1967 (1962).

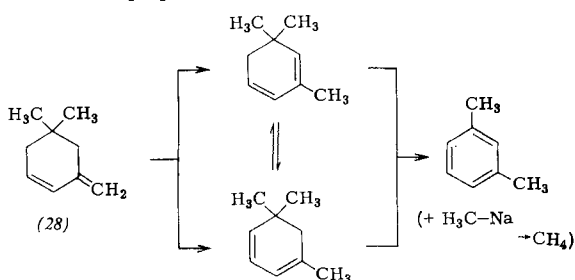
[35] Übersicht bei G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 453 (1962).

[36] W. H. Carothers u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 51, 588 (1929); 52, 1254 (1930).

Auch die höheren Homologen, etwa Propyl- [37] oder Amylnatrium [38], zerfallen bei Raumtemperatur allmählich und bei 50 bis 100 °C rasch. Außer dem Olefin wird meist als Nebenprodukt, gelegentlich auch überwiegend, der gesättigte Kohlenwasserstoff entwickelt. Die Deutung dieser thermischen Zersetzung als Radikalreaktion [38] konnte von *Bryce-Smith* [39] widerlegt werden. Die Zersetzung in Gegenwart von Cumol lieferte z.B. kein 2.3-Diphenyl-2.3-dimethylbutan. Eventuell verursacht eine disproportionierende Selbstmetallierung [36] des Alkylnatriums die Alkan-Bildung [40]. Methylnatrium zerfällt bei 200 °C in Methan, Natrium und Natriumcarbid. Die Thermolyse des Methylkalium setzt bei 100 °C lebhaft ein, wird aber erst bei 250 °C vollständig, weshalb man thermisch stabilere Intermediärprodukte vermutet [36,41]:



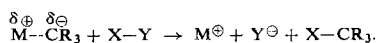
Auch Neopentylsodium hat keine β -ständigen Wasserstoffe. Seine Zersetzung bei 144 °C lieferte neben Harzen 17 % Neopentan, 8 % Methan, 45 % Methylsodium und 0,5 % *i*-Butenylsodium [42]. Offensichtlich trat eine β -Eliminierung von Methylsodium ein, wie sie auch bei der basen-katalysierten Umwandlung von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexadienen (28) zu *m*-Xylol festgestellt worden ist [43].



B. Substitution des Metalls durch Wasserstoff

1. Neutralisation durch H-aktive Verbindungen

Willkommene Reaktionspartner für alkaliorganische Verbindungen, gleichgültig welcher Bindungspolarität, sind alle Verbindungen X-Y, wenn Y in ein Anion übergehen und X durch eine stabile, kovalente Bindung das latente oder freie Carbanion absättigen kann:



[37] R. L. Letsinger u. D. F. Pollart, J. Amer. chem. Soc. 78, 6079 (1956).

[38] A. A. Morton u. E. J. Lanpher, J. org. Chemistry 21, 93 (1956).

[39] D. Bryce-Smith, J. chem. Soc. (London) 1955, 1712.

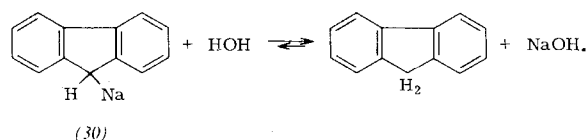
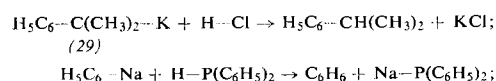
[40] Dagegen scheint die photolytische Zersetzung von alkaliorganischen Verbindungen wirklich radikalisch zu verlaufen [vgl. [22] sowie H. Linschitz, M. G. Berry u. D. Schweitzer, J. Amer. chem. Soc. 76, 5833 (1954)].

[41] Die Isolierung des Methylens-dilithiums Li_2CH_2 durch schonende Thermolyse von Methylolithium ist gelungen [K. Ziegler, K. Nagel u. M. Patheiger, Z. anorg. allg. Chem. 282, 345 (1955); Chem. Abstr. 52, 1203h (1958)].

[42] R. A. Finnegan, Chem. and Ind. 1962, 895.

[43] H. Pines u. H. E. Eschinazi, J. Amer. chem. Soc. 78, 5950 (1956).

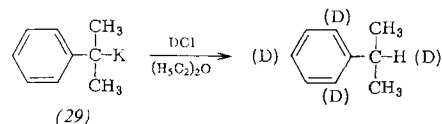
Im einfachsten Fall ist X ein Wasserstoffatom und Y ein Säurerest:



Im letzten Fall, bei Neutralisation einer schwachen metallorganischen Base (30) durch einen schwachen Protonen-Donator (H_2O), beobachtet man ein auf der rechten Seite liegendes Gleichgewicht [44].

2. Neutralisation durch D-aktive Verbindungen

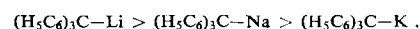
Bei der Neutralisation mit schwerem Wasser wird das Metall durch Deuterium ersetzt; man erhält einen definiert markierten Kohlenwasserstoff. Diese Selektivität ist nicht gewahrt für Carbanionen mit verschmierter negativer Ladung. Phenylisopropylkalium (29) lieferte mit Deuteriumchlorid in Äther Cumol, indem 69 % der α -, 5 % der ortho- und 15 % der para-Stellungen durch Deuteriumsubstituiert waren. Nach dem Massenspektrogramm waren 58 % des Endproduktes mono-, 14 % di- und 1 % tri-deutert; 14 % waren isotopenfrei [45].



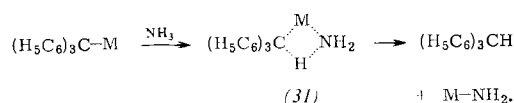
Schweres Wasser [45], Kohlendioxyd und Dimethylsulfat [46] greifen (29) dagegen ausschließlich an der Seiten-gruppe an. Selbst Deuteriumchlorid beschränkt sich auf reine α -Substitution, wenn nicht in Äther, sondern in dem polareren 1.2-Dimethoxyäthan oder in Pentan (in heterogener Phase) gearbeitet wird [45].

3. Aminolyse

Bei Umsetzung der Triphenylmethyl-Alkalimetall-Verbindungen mit Ammoniak oder Piperidin zu Triphenylmethan und Alkaliamid stellt man eine „verkehrte“ Reaktivitätsabstufung fest [47,48]:



Dies mag mit der stärkeren Komplexbildung der niederen Alkalimetalle, die eine Zwischenstufe (31) begünstigen könnte, zu erklären sein [48]:



[44] R. Weissgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1659 (1901).

[45] G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 81, 2017 (1959).

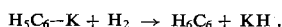
[46] K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 437, 227 (1934).

[47] C. R. Hauser, D. S. Hoffenberg, W. H. Puterbaugh u. F. C. Frostick, J. org. Chemistry 20, 1531 (1955).

[48] G. Wittig, Experientia 14, 389 (1958).

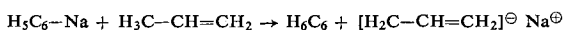
4. Hydrogenolyse

Molekularer Wasserstoff spaltet metallorganische Verbindungen in Kohlenwasserstoffe und Metallhydride. Während die Hydrogenolyse lithiorganischer Verbindungen [49] nur unter Druck glatt vonstatten geht, setzen sich Kalium-Derivate [50] schon unter Normalbedingungen mit großer Leichtigkeit um, z. B.:



5. Metallierungen

Als Protonen-Donatoren gegenüber metallorganischen Verbindungen fungieren auch reine Kohlenwasserstoffe. Man bezeichnet Reaktionen, bei denen eine metallorganische Base durch Substitution organisch gebundenen Wasserstoffs durch Metall eine neue metallorganische Base erzeugt, als *Metallierung* [51], während die *Anionisierung* den Protonenentzug aus deutlich aciden Reaktanden wie anorganischen Säuren, Alkoholen, Enolen, Estern oder Nitrilen bedeutet. Wie Säure-Base-Reaktionen allgemein, so verlaufen auch Metallierungen stets so, daß die schwächere metallorganische Base und der weniger acide Kohlenwasserstoff freigesetzt werden:



Dabei genügen für Natrium- und Kalium-Verbindungen kleinere Aciditäts-Unterschiede. Während Phenyllithium selbst Triphenylmethan nur unbefriedigend metalliert, reagiert Phenylkalium leicht mit Toluol.

In Tabelle 1 sind einige markante Kohlenwasserstoffe und in Tabelle 2 Amine und Alkohole nach ihrer Säurestärke geordnet [52a–52d].

Tabelle 1. Säurestärken acider Kohlenwasserstoffe.

Protonen-Donator	pK _a
R ₃ CH (R=H, Alkyl)	≥40 [*]
H ₂ C=CH ₂	39 [*]
C ₆ H ₆	39 [*]
H ₃ C ₆ -CH(CH ₃) ₂	37
H ₃ C ₆ -CH ₃	37
H ₂ C=CH-CH ₃	37 [*]
(H ₅ C ₂) ₂ CH ₂	35
(H ₅ C ₆) ₃ CH	33
Fluoren	25
Inden	21
H ₃ C ₆ -C≡C-H	21

[*] Extrapolierte Werte.

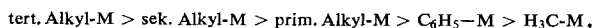
Tabelle 2. Säurestärken von Aminen und Alkoholen.

Protonen-Donator	pK _a
NH ₃	36
H ₃ C ₆ -NH ₂	27
(H ₅ C ₆) ₂ NH	23
(H ₃ C) ₃ COH	19
H ₃ COH	16

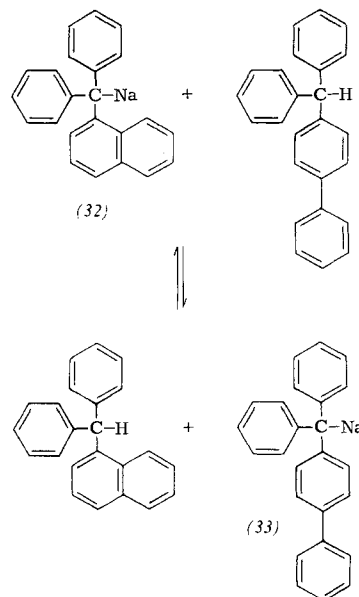
Im Einklang mit den experimentellen Befunden läßt sich aus Tabelle 1 eine Ordnung der natrium- und kalium-organischen Verbindungen nach der Basenstärke aufstellen:



Die an lithiorganischen Verbindungen erkannten feineren Abstufungen treffen vermutlich auch für die höheren Alkalimetalle zu:

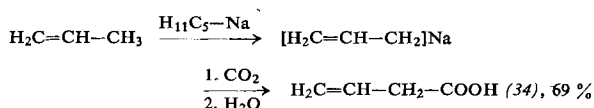


Annähernd gleiche Acidität der an einer Säure-Base-Reaktion beteiligten Kohlenwasserstoffe bedingt ein Gleichgewicht, das sich bei Kalium-Derivaten binnen weniger Stunden, bei Natrium-Derivaten [(32) ⇌ (33)] erst nach einem Monat einstellt [52a].

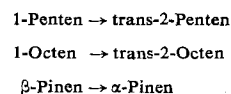


a) Allyl-Verbindungen

Propen bildet mit Amylnatrium glatt das Allyl-Anion, das durch Carboxylierung charakterisiert werden kann. Man erhält neben Vinylessigsäure (34) 15 % einer durch zweifache Metallierung entstandenen Dicarbonsäure [53].



Die von *Morton* [54] entdeckten Olefin-Isomerisierungen durch katalytische Mengen metallorganischer Verbindungen verlaufen über solche Allyl-Anionen:



Die Verschiebung der Doppelbindung läßt sich bequem verfolgen, sobald man mit Kalium-tert.butylat in Di-

[49] H. Gilman, A. L. Jacoby u. H. Ludeman, J. Amer. chem. Soc. 60, 2336 (1938).

[50] K. Clauss u. H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. 654, 8 (1962).

[51] H. Gilman u. G. F. Wright, Chem. Reviews 11, 323 (1932). — Eine Grenze zwischen Metallierung und Anionisierung läßt sich nur willkürlich ziehen, da der Übergang von starken zu schwachen metallorganischen Basen ein gradueller ist.

[52a] J. B. Conant u. G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 54, 1212 (1932).

[52b] W. K. McEwen, J. Amer. chem. Soc. 58, 1124 (1936).

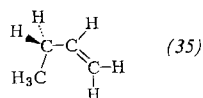
[52c] A. Streitwieser, Tetrahedron Letters 1960, Heft 6, 23.

[52d] Vgl. die neue, ausführlichere Liste von pK_a-Werten bei D. J. Cram, Chem. Engng. News 41, Nr. 33, S. 93 (1963). (Anmerkung bei der Korrektur).

[53] A. A. Morton u. M. E. T. Holden, J. Amer. chem. Soc. 69, 1675 (1947).

[54] A. A. Morton u. E. J. Lanpher, J. org. Chemistry 20, 839 (1955).

methylsulfoxyd arbeitet [55]. Aus 1-Buten entsteht zuerst vorwiegend cis-2-Buten, das langsam in das thermodynamisch stabilere trans-2-Buten übergeht. Offenbar



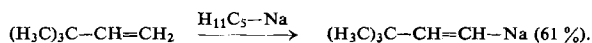
gelingt die Protonen-Abspaltung aus einer (35) ähnlichen Konformation, welche cis-Anion und cis-Olefin zur Konsequenz hat, besonders leicht.

b) Benzyl-Verbindungen

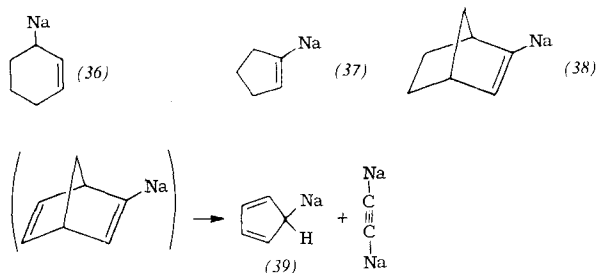
Toluol wird von Amylnatrium sofort zu Benzylnatrium metalliert [56]. Das schwächer basische Phenylnatrium reagiert mit Toluol quantitativ erst bei längerem Kochen, mit Diphenyl- und Triphenylmethan jedoch schon in der Kälte. Auf Äthylbenzol wirkt Amylnatrium langsamer ein als auf Toluol. Im Cumol substituiert Amylnatrium kaum mehr die sterisch geschützte α -Position, sondern bevorzugt die leichter zugänglichen Ring-Wasserstoffe (meta-Stellung zu 55 %; para-Stellung zu 42 %). Benkeser [57] machte auf den Unterschied zwischen kinetisch und thermodynamisch kontrollierter Reaktion aufmerksam. Cumol erweist sich nämlich nach dreistündiger Einwirkung von Amylkalium zu 42 % in Benzyl-, zu 39 % in meta- und zu 19 % in para-Stellung metalliert, geht aber bei 20-stündiger Reaktionsdauer restlos in Phenylisopropylkalium über.

c) Olefine

Zunehmender s-Charakter der CH-Bindung ($sp > sp^2 > sp^3$) erhöht deren Acidität [58]. Dementsprechend tauschen Alkalialkyle olefinisch gebundenen Wasserstoff gegen Metall aus, vorausgesetzt es fehlen, wie im Äthylen [59] oder 3,3-Dimethyl-1-buten [59], leichter metallisierbare Allyl-Stellungen:



Auch Ringspannung erhöht den s-Charakter exocyclischer Bindungen. Während Cyclohexen mit Amylnatrium das Allyl-Anion (36) bildet, werden Cyclopenten [60], Norbornen [61] und Norbornadien [62] – das letztgenannte unter Ringsprengung – mit zuneh-



mender Leichtigkeit vinyl-ständig metalliert zu (37), (38) und (39) [63 a, 63 b].

Der olefinische Wasserstoff im 2,3,3-Trimethylcycloprop-1-en [64] ist ähnlich aktiviert wie in Acetylen und wird bereits durch Methyllithium substituiert. Cyclopropan [65] scheint mit Amylnatrium in Cyclopropyl-natrium überführbar zu sein [66].

d) Aromate

Benzol reagiert mit n-Butyllithium kaum [67], wird aber durch Amylnatrium bei erhöhter Temperatur in 90-proz. Ausbeute in Phenylnatrium übergeführt. Als Nebenprodukte entstehen in geringen Mengen Dinatriumbenzole. Mit Benzol-Unterschub soll m-Dinatriumbenzol in 85-proz. Ausbeute resultieren [68].

Die Acidität der Polyphenyle und des Naphthalins weicht von der des Benzols nur unerheblich ab. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Phenylnatrium daher nicht oder nur geringfügig metallieren [69, 70]. Mit Amylnatrium gibt Naphthalin ein Gemisch der α - und β -Isomeren mono-, di- und trimetallierter Produkte [71].

e) Hetero-substituierte Äthylene und Heterocyclen

Dank des elektronenanziehenden Heteroatoms reagiert bei der Metallierung von Vinyläthern der α -ständige Wasserstoff und nicht der allyl-ständige, z.B. zu (40), (41), (42 a) und (42 b) [72].

[63a] Vgl. A. Streitwieser u. R. A. Caldwell, J. org. Chemistry 27, 3360 (1962).

[63b] G. Schröder, persönliche Mitteilung: Bei Studien über den basenkatalysierten Deuterium-Austausch wurde die angegebene Aciditätszunahme bestätigt.

[64] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 1003 (1961).

[65] Über den ungesättigten Charakter des Cyclopropanes siehe H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 54, und E. Vogel, Fortschr. chem. Forsch. 3, 430 (1955).

[66] E. J. Lanpher, L. M. Redmen u. A. A. Morton, J. org. Chemistry 23, 1370 (1958).

[67] R. V. Young, Iowa State Coll. J. Sci. 12, 177 (1937); zitiert nach H. Gilman u. J. W. Morton in Organic Reactions. Wiley, New York 1954, Bd. VIII, S. 265.

[68] A. A. Morton, E. L. Little u. W. O. Strong, J. Amer. chem. Soc. 65, 1339 (1943); vgl. D. Bryce-Smith u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1953, 861.

[69] A. A. Morton, J. T. Massengale u. G. M. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 62, 126 (1940).

[70] H. Gilman u. R. L. Bebb, J. Amer. chem. Soc. 61, 109 (1939).

[71] A. A. Morton, J. B. Davidson, T. R. P. Gibb, E. L. Little, E. W. Clarke u. A. G. Green, J. Amer. chem. Soc. 64, 2250 (1942).

[72] R. Paul u. S. Tchelitcheff, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 235, 1226 (1952); Bull. Soc. chim. France, Documentat. 19, 808 (1952).

[55] A. Schriesheim u. C. A. Rowe, Tetrahedron Letters 1962, 405.

[56] A. A. Morton u. I. Hechenbleikner, J. Amer. chem. Soc. 58, 2599 (1936).

[57] R. A. Benkeser u. T. V. Liston, J. Amer. chem. Soc. 82, 3221 (1960).

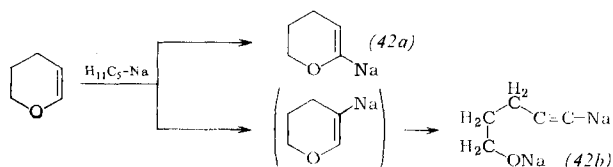
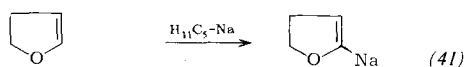
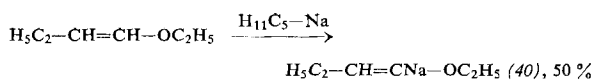
[58] Vgl. z. B. F. Bohlmann, Angew. Chem. 69, 82 (1957).

[59] A. A. Morton, F. D. Marsh, R. D. Coombs, A. L. Lyons, S. E. Penner, H. E. Ramsden, V. B. Baker, E. L. Little u. R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 72, 3785 (1950).

[60] A. A. Morton u. R. A. Finnegan, J. Polymer Sci. 38, 19 (1959).

[61] R. A. Finnegan u. R. S. McNees, Chem. and Ind. 1961, 1450.

[62] R. A. Finnegan u. R. S. McNees, Tetrahedron Letters 1962, 755.

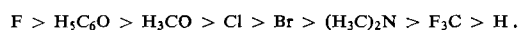


Dihydropyran erleidet neben der Abwandlung zum stabilen α -Metallat eine durch β -Metallierung ausgelöste Ringöffnung. Überraschend leicht tauschen die Pseudoaromaten Furan [73, 74] und Thiophen [75] α -Wasserstoffe gegen Metall aus. Beide Heterocyklen, das Thiophen leichter als das Furan, lassen sich durch überschüssiges Amylnatrium in die 2.5-Di-Metall-Derivate überführen [76].

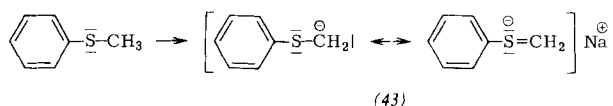
f) Hetero-substituierte Aromate

Die Aktivierung durch elektronegative Heteroatome wirkt sich abgeschwächt auch auf entferntere Wasserstoffe aus. Sie verursacht die gute Metallisierbarkeit der ortho-Wasserstoffe in Arylhalogeniden, Arylthern und im Benzotrifluorid [77].

Die Metallisierbarkeit der Ring-Wasserstoffatome wird besonders durch die der Oktettregel unterworfenen Heteroatome der ersten Periode gesteigert, was auf ein Mitwirken induktiver Effekte hinweist. Man kann die Substituenten nach ihrem acidifizierenden Einfluß einreihen:



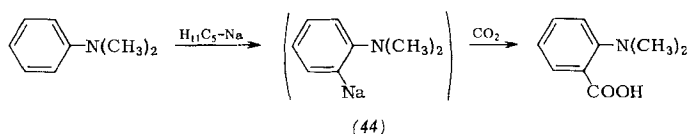
Anisol [56, 70], Diphenyläther [78] und Diphenylsulfid [70] werden in ortho-Stellung metalliert. Im Methylphenylsulfid ist wegen Resonanz-Beteiligung der d-Orbitale des Schwefels (43) die Seitenkette reaktiver [79].



Dibenzothiophen verhält sich ähnlich wie das ringoffene Diphenylsulfid; starke metallorganische Verbindungen metallieren eine der beiden ortho-Stellungen [70]. Unvergleichlich stärker aktiviert sind die ortho-Positionen

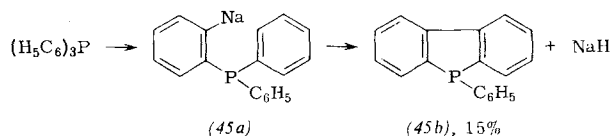
- [73] H. Gilman u. F. Breuer, J. Amer. chem. Soc. 56, 1123 (1934).
 [74] A. A. Morton u. J. T. Massengale, J. Amer. chem. Soc. 65, 1346 (1943).
 [75] J. W. Schick u. H. D. Hartough, J. Amer. chem. Soc. 70, 286 (1948).
 [76] A. A. Morton u. C. E. Claff, J. Amer. chem. Soc. 76, 4935 (1954).
 [77] J. D. Roberts u. D. Y. Curtin, J. Amer. chem. Soc. 68, 1658 (1946).
 [78] A. Lüttringhaus u. G. v. Södf, Angew. Chem. 52, 578 (1939); Liebigs Ann. Chem. 542, 241 (1939).
 [79] H. Gilman u. F. J. Webb, J. Amer. chem. Soc. 71, 4062 (1949).

im Dibenzofuran. Bereits Methyllithium wirkt auf Dibenzofuran ein, und Benzylnatrium, eine verhältnismäßig schwache Base, führt in 80-proz. Ausbeute zum o,o'-Metall-Derivat [80]. Anilin [81] und seine Derivate [56,

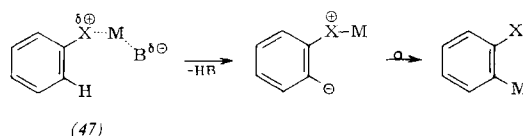
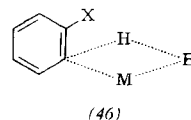


70, 82] können ebenfalls in ortho-Stellung metalliert werden [z. B. (44)].

Unter drastischen Bedingungen werden Triphenylamin [83], Triphenylphosphin [84] und Triphenylarsin [85] von n-Butyllithium zögernd in m-Stellung angegriffen. Phenylnatrium überführt Triphenylphosphin bei 70 °C in das Diphenylphenylphosphin (45b) [86], vermutlich durch intramolekulare Natriumhydrid-Abspaltung aus dem ortho-Metallat (45a). Gebildetes meta-Metallat wird hydrolytisch wieder zersetzt.



Die scheinbare Willkür, mit welcher die metallorganische Base bald ortho-, bald meta-Ring-Wasserstoffe durch Metall substituiert, rief lange Diskussionen über den Mechanismus hervor. Die Deutung der Metallierung als elektrophile Reaktion [87] oder als Radikalprozeß [88] ist überholt. Heute gilt der nucleophile, oder korrekter protophile [89] Basen-Angriff als gesichert. Nach den von Huisgen [90] entwickelten

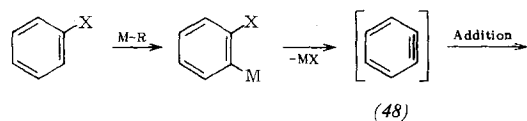


- [80] H. Gilman, F. W. Moore u. O. Baine, J. Amer. chem. Soc. 63, 2479 (1941).
 [81] A. A. Morton u. R. L. Letsinger, unveröffentlicht; zitiert nach [1c]. Vgl. auch [82].
 [82] H. Gilman, G. E. Brown, F. J. Webb u. S. M. Spatz, J. Amer. chem. Soc. 62, 977 (1940).
 [83] H. Gilman u. G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 3208 (1940).
 [84] H. Gilman u. G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. 67, 824 (1945).
 [85] H. Gilman u. C. G. Stuckwisch, J. Amer. chem. Soc. 63, 3532 (1941).
 [86] G. Wittig u. G. Geißler, Liebigs Ann. Chem. 580, 50 (1953). Der analoge Ringschluß zum Dibenzothiophen war schon A. Lüttringhaus, G. Wagner-v. Södf, E. Sucker u. G. Borth, Liebigs Ann. Chem. 557, 54 (1947), gelungen.
 [87] A. A. Morton, Chem. Reviews 35, 23ff. (1944); J. Amer. chem. Soc. 69, 969 (1947).
 [88] A. A. Morton, C. E. Claff u. F. W. Collins, J. org. Chemistry 20, 428 (1955).
 [89] D. Bryce-Smith, J. chem. Soc. (London) 1954, 1079; D. Bryce-Smith, V. Gold u. D. P. N. Satchell, ibid. 1954, 2743.
 [90] R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 100 (1960).

Vorstellungen handelt es sich um eine Vierzentren-Reaktion (F2) (46), wobei die Annahme einer Assoziat-Vorstufe (47) [77] entbehrlich wird.

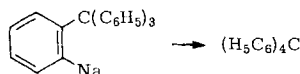
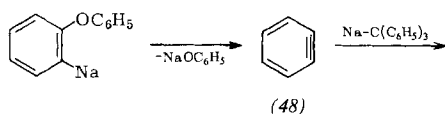
g) Eliminierung zu Arinen

Die Untersuchungen mit Abfang- und Symmetrisierungsreaktionen erwiesen das überraschende Verhalten der ortho-metallierten Arylhalogenide [91–93], sich der entgegengesetzt polarisierten Substituenten zu entledigen und in das nicht isolierbare Arin Dehydrobenzol (48) überzugehen.



Zur Erforschung der Arine wurden vornehmlich lithiumorganische Reagentien und Lithiumamide [94] als Metallierungsmittel verwendet. Jedoch diskutierte schon Morton [95] bei der Einwirkung von Amylnatrium auf Chlorbenzol, ein intermediäres o-Phenylen, um die Entstehung von Triphenylen und Amylbenzol zu erklären.

1-Halogen-2-metall-benzole spalten bereits unterhalb -50°C Alkalihalogenid ab. Ortho-metallierte Diaryläther eliminieren erst in der Hitze Phenolat, da die ArO-Gruppe fester am Kern haftet. Ihre Ablösung als Anion wird durch einen in der Nachbarstellung verfügbaren, möglichst hohen Elektronenüberschuß erleichtert. Deshalb zerfällt der o-Natriumdiphenyläther bei 60°C viel rascher als der o-Lithiumdiphenyläther [96,97]. Das freigesetzte Dehydrobenzol (48) läßt sich in situ durch Triphenylmethylnatrium [96] abfangen.



h) Eliminierung zu Acetylenen

Offenkettige Acetylene sind energieärmer als die Arine mit verzerter Dreifachbindung [98]. Dementsprechend können bei der Dehydrohalogenierung von Vinylchloriden durch lithium- oder natriumorganische Reagenzien [99] keine metallierten Zwischenprodukte gefaßt werden.

[91] G. Wittig, *Naturwissenschaften* 30, 699 (1942); *Angew. Chem.* 69, 245 (1957).

[92] E. F. Jenny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, *Experientia* 14, 349 (1958).

[93] R. Huisgen in H. Zeiss: *Organometallic Chemistry*. Reinhold Publ. Corp., New York 1960, S. 36 ff.

[94] Auf die Studien von R. Huisgen et al., *Chem. Ber.* 92, 192 (1959); 93, 412 (1960), sei besonders verwiesen.

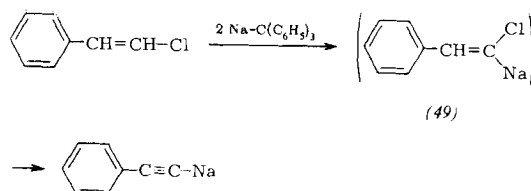
[95] A. A. Morton, J. B. Davidson u. B. L. Hakon, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 2242 (1942).

[96] A. Lüttringhaus u. K. Schubert, *Naturwissenschaften* 42, 17 (1955); A. Lüttringhaus u. H. Schuster, *Angew. Chem.* 70, 438 (1958).

[97] G. Wittig u. L. Pohmer, *Chem. Ber.* 89, 1334 (1956).

[98] Zum Bindungszustand des Arins siehe R. Huisgen, *Angew. Chem.* 72, 107 (1960).

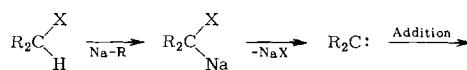
[99] G. Wittig u. H. Witt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 74, 1474 (1941); G. Wittig u. G. Harborth, *ibid.* 77 B, 306, 315 (1944); G. Wittig u. M. Schlosser, unveröffentlicht.



Die analoge Metallierung der Vinyläther und Betrachtungen an Modellen [100] machen immerhin den primären Angriff am α -Wasserstoff zu (49) wahrscheinlich.

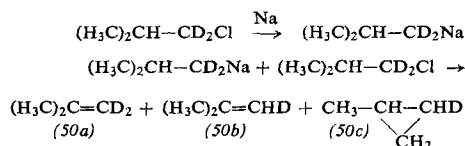
i) Eliminierung zu Carbenen

Wie bei den Arinen handelt es sich bei den Carbenen [101] um außerordentlich energiereiche, kurzlebige Elektrophile, die nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden können. Die metallorganischen Vorstufen der Carbene werden durch α -Metallierung heterofunktioneller Aliphaten gewonnen und tragen an demselben Kohlenstoff entgegengesetzt polarisierte Substituenten, welche durch α -Eliminierung abgestreift werden:



Haloforme [102] und α -Chlor-thioäther [103] sind hinreichend acid, um bereits durch Alkoholate metalliert zu werden. Die Einführung von Metall in α -Chloräther [104] und Dihalogenmethane [105], insbesondere aber in Alkylhalogenide, erfordert dagegen stärkste metallorganische Basen. So soll Methylen durch Einwirkung von Phenylnatrium auf Methylchlorid entstehen und sich in statu nascendi an Cyclohexen zum Norcaran (1-proz. Ausbeute) addieren [106].

Über die Umsetzung von Natrium mit primären, sekundären oder tertiären Butylhalogeniden sammelten Kirmse und v. Doering [107] mit der Isotopentechnik wertvolle Aufschlüsse. Nach der α -Eliminierung stabilisiert sich das Carben entweder durch Hydrid-Verschiebung (50b) oder durch Cyclopropan-Ringschluß (50c);



[100] S. J. Cristol u. R. S. Bly, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4027 (1961).

[101] Übersichten bei W. Kirmse, *Angew. Chem.* 71, 537 (1959); 73, 161 (1961).

[102] J. Hine, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 2438 (1950); J. Hine, R. C. Peek u. B. D. Oakes, *ibid.* 76, 827 (1954); W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, *ibid.* 76, 6162 (1954).

[103] U. Schöllkopf u. G. J. Lehmann, *Tetrahedron Letters* 1962, 165.

[104] U. Schöllkopf, A. Lerch u. W. Pitteroff, *Tetrahedron Letters* 1962, 241.

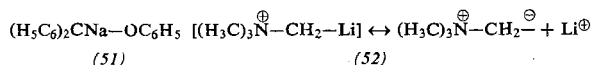
[105] G. L. Closs u. L. E. Closs, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4996 (1959).

[106] L. Friedman u. J. G. Berger, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5758 (1960).

[107] W. Kirmse u. W. v. E. Doering, *Tetrahedron* 11, 266 (1960); vgl. L. Friedman u. J. G. Berger, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 492, 500 (1961) und P. S. Skell u. A. P. Krapcho, *ibid.* 83, 754 (1961) und [95].

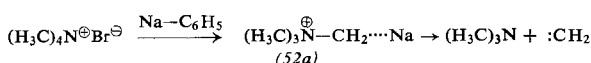
daneben findet β -Eliminierung zu (50a) statt, jedoch keine γ -Eliminierung. Die α -Eliminierung nimmt beim Übergang vom Natrium zum Kalium zu; für Lithium wird sie verschwindend klein.

Carben-Vorstufen, die an demselben Kohlenstoffatom Natrium und Chlor tragen, sind auch bei tiefsten Temperaturen unbeständig. Ersetzt man das Halogen gegen eine schlechter absplaltbare Gruppe, dann lassen sich die metallierten Carben-Vorläufer, etwa (51) und (52), fassen.



(51) isomerisiert in Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyäthan zu Triphenylcarbinolat (Wittig-Umlagerung). In Äther oder Petroläther kommt es offenbar zum Zerfall in Diphenylcarben und Phenolat [22, 108].

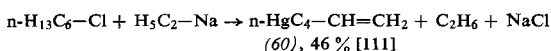
Die Funktion der metallorganischen Bindung als Elektronenreservoir wird bei der Spaltung der Stickstoffylide (52) augenfällig. Die mit Phenyllithium oder in Gegenwart von Lithiumsalzen präparierten Ylide sind beständig [109], während elektroposivere Metalle (z. B.



Na) die Ylid-Spaltung zu Amin und Carben [109a] begünstigen (52a). Einen gleichartigen Zerfall erleiden die instabilen Sulfonium-ylide [110a, 110b].

k) Eliminierung zu Äthylenen

Metallorganische Verbindungen bilden bei der Einwirkung auf Alkylhalogenide Carbene, oder treten, wie noch zu erörtern sein wird, in einen Halogen-Metall-Austausch ein oder kondensieren zu Kohlenwasserstoffen. Wenn die speziellen Voraussetzungen für einen dieser drei Reaktionstypen nicht ausreichend erfüllt sind, dann findet zugleich β -Eliminierung statt, die häufig zur Hauptreaktion [siehe (60)] wird.



β -Eliminierungen [112] lassen sich über den Carbanion-Mechanismus oder über den Synchron-Mechanismus verwirklichen.

[108] Vgl. U. Schöllkopf u. M. Eisert, Angew. Chem. 72, 349 (1960).

[109] G. Wittig u. M. H. Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 201 (1944).

[109a] V. Franzen u. G. Wittig, Angew. Chem. 72, 417 (1960); G. Wittig u. S. Krauß, unveröffentlicht.

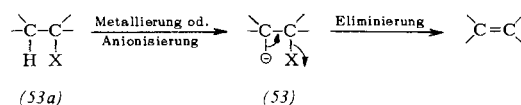
[110a] V. Franzen, H. J. Joschek u. C. Mertz, Liebigs Ann. Chem. 654, 82 (1962).

[110b] V. J. Hruby u. A. W. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3586 (1962).

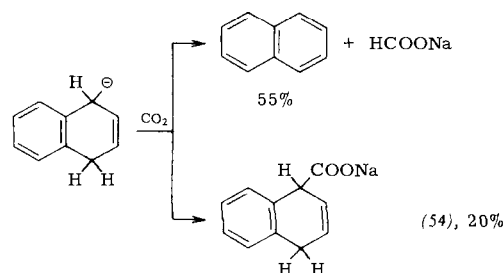
[111] F. C. Whitmore u. H. D. Zook, J. Amer. chem. Soc. 64, 1783 (1942).

[112] Übersichten bei J. Hine: Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart 1960, S. 167 bis 186, und J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962).

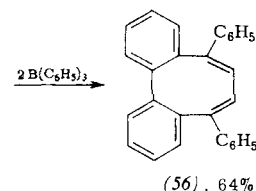
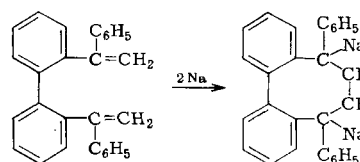
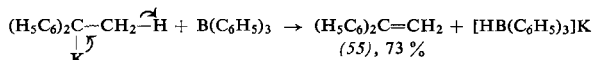
Kennzeichnend für den Carbanion-Mechanismus (E 1cB) ist eine anionische Zwischenstufe (53), die bei Abspaltung eines aciden Wasserstoffs aus (53a) resultiert. Der elektronegative Substituent X wird erst in einer zweiten,



geschwindigkeitsbestimmenden Stufe ausgestoßen. Dieser noch umstrittene Mechanismus wird zur Beschreibung der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus β -Chlorsulfonen herangezogen [113]. Wenn der anionisch abzutrennende Substituent sich schwer entfernen läßt, beispielsweise ein Hydrid-Ion ist, so kann die anionische Zwischenstufe (53) abgefangen werden. 1,4-Cyclohexadien setzt sich mit Amylnatrium zu einem Diallyl-Anion um, das mit Kohlendioxyd Benzol und Natriumformiat bildet. Das entsprechende Metallierungsprodukt des 1,4-Dihydronaphthalins liefert nach der Carboxylierung Naphthalin und 1,4-Dihydro-1-naphthoesäure (54) [114].



Wenn keine Aromatisierung erfolgen kann, ist die Alkalihydrid-Abspaltung nur mit einem Hydridfänger wie Triphenylbor möglich [z. B. (55) u. (56)] [115].



Bisweilen ist der anionisch austretende Rest ein Carbanion. 3,3,3-Triphenyl-n-propylnatrium (57) [116] entwickelt schon in flüssigem Ammoniak Äthylen, während

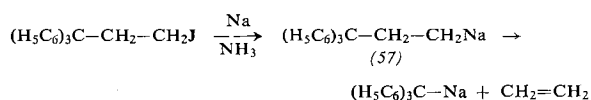
[113] H. L. Goering, D. L. Town u. B. Dittmar, J. org. Chemistry 27, 736 (1962).

[114] R. Paul u. S. Tchelitcheff, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 239, 1222 (1954).

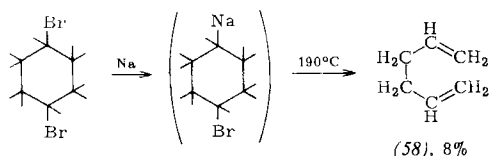
[115] G. Wittig u. W. Stilz, Liebigs Ann. Chem. 598, 85, 93 (1956).

[116] C. B. Wooster u. R. A. Morse, J. Amer. chem. Soc. 56, 1735 (1934).

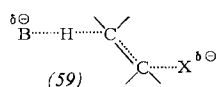
der analoge Zerfall des 3,3-Dimethyl-3-phenyl-n-propylkaliums erst in siedendem Cyclohexan abläuft [117]. Die



1,4-Eliminierung aus 4-Brom-cyclo-hexylnatrium zum Diallyl (58) muß in siedendem Dekalin erzwungen werden.

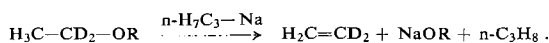


Eliminierungen nach einem *Synchron-Mechanismus* (E2) sind viel verbreiteter. Durch simultanes Lösen der Bindungen wird das energiereiche Zwischenprodukt (53) vermieden und über einen ähnlich günstigen Übergangszustand (59) wie bei S_N2-Prozessen [118] direkt das stabile olefinische Endprodukt gebildet.

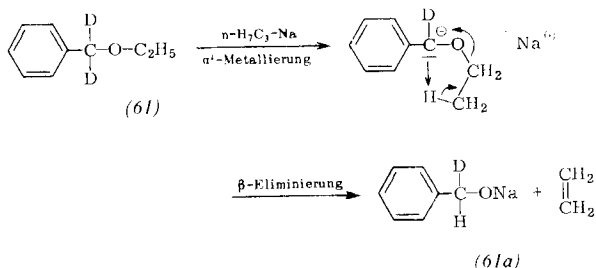


Solche gleitenden Eliminierungen dürfen, streng genommen, nicht mehr unter den Metallierungsreaktionen besprochen werden, denn hier treten – im Gegensatz zu allen vorher besprochenen Eliminierungen – keine, wenn auch noch so kurzlebigen, metallierten Zwischenstufen mehr auf.

Die erwähnte Spaltung aliphatischer Äther durch starke metallorganische Reagentien ist ein Beispiel für eine simultane β-Eliminierung [119]:



Benzyläther (61) [119], Ammoniumsalze [120] und Sulfoniumsalze [121] werden durch α',β-Eliminierung zum Olefin abgebaut. Die metallorganische Base greift die acideren Wasserstoffe der α'-Positionen an, worauf die



entstandenen Carbanionen rasch durch intramolekulare β-Eliminierung das stabilere Endprodukt bilden [z.B. (61a)].

[117] H. Pines u. L. Schaaf, J. Amer. chem. Soc. 80, 4379 (1958).

[118] C. Ingold, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 265.

[119] R. L. Letsinger, Angew. Chem. 70, 154 (1958).

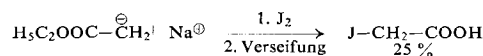
[120] F. Weygand, H. Daniel u. H. Simon, chem. Ber. 91, 1691 (1958); Liebigs Ann. Chem. 654, 111 (1962).

[121] V. Franzen u. C. Mertz, Chem. Ber. 93, 2819 (1960).

C. Substitution des Metalls durch Halogen

1. Halogenolyse

Ebenso wie protonenaktive Verbindungen können Donatoren positiven Halogenen die metallorganische Bindung heterolysieren. So hat die Jodolyse in der lithiumorganischen Chemie zu Analyse und Synthese ihren festen Platz [122]. Beispiele für analoge Umsetzungen echter natrium- oder kaliumorganischer Derivate sind nicht bekannt, wohl aber die Einwirkung von Jod auf das Natrium-enolat des Essigesters [123]:



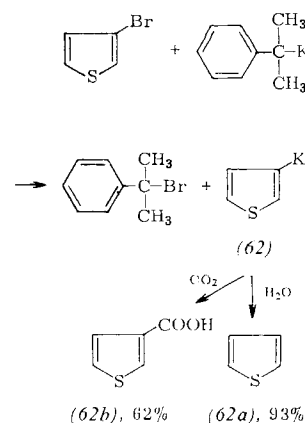
2. Halogen-Metall-Austausch

Beim Halogen-Metall-Austausch setzt sich ein organisches Halogenid mit einer metallorganischen Verbindung unter Platztausch der Substituenten um. Wenn R'H acider ist als RH, verläuft die Reaktion nach rechts:



Der Halogen-Metall-Austausch ist eine Domäne der lithiumorganischen Verbindungen [124], deren Assoziationsvermögen den reaktionsvermittelnden Zwischenkomplex [125] zustandekommen läßt. Austauschreaktionen unter Beteiligung von Verbindungen höherer Alkalimetalle sind nur spärlich bekannt (n-Butylnatrium/1-Bromnaphthalin [80]; Amylnatrium/o-Bromtoluol, Brombenzol, 1-Bromnaphthalin [126]; Amylnatrium/Methyljodid [95]).

Überraschend glatt wird 3-Bromthiophen durch Phenylisopropylkalium in das Thienyl-3-kalium (62) umgewandelt. (62) läßt sich zu Thiophen (62a) hydrolysieren oder zu Thiophen-3-carbonsäure (62b) carboxylieren; das gebildete Phenylisopropylbromid reagiert mit überschüssigem Phenylisopropylkalium zu 2,3-Diphenyl-2,3-dimethyl-n-butan [127].



[122] G. Wittig, D. Hellwinkel u. G. Klar, unveröffentlicht; H. Gilman u. J. F. Nobis, J. Amer. chem. Soc. 67, 1479 (1945); E. H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier, ibid. 83, 4406 (1961); S. Gronowitz u. R. Håkansson, Ark. Kemi 16, 309 (1961).

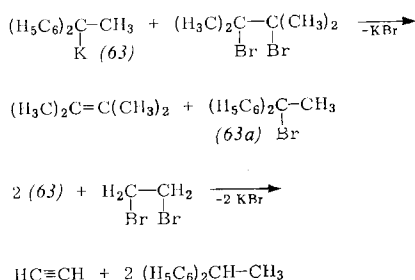
[123] E. Müller, H. Gawlick u. W. Kreutzmann, Liebigs Ann. Chem. 515, 109 (1934).

[124] R. G. Jones u. H. Gilman in Organic Reactions (The Halogen-Metal-Interconversion Reaction with Organolithium Compounds), Wiley, New York 1951, Bd. VI, S. 339.

[125] G. Wittig u. U. Schöllkopf, Tetrahedron 3, 91 (1958).

[126] A. G. Lindstone u. I. A. Morris, Chem. and Ind. 1958, 560.

[127] G. Wittig u. V. Wahl, unveröffentlicht.



Ein sehr wirksames Bromierungsmittel ist das Tetramethyl-äthylendibromid, welches 1.1-Diphenyl-äthylkalium (63) in das entsprechende Bromid (63a), das sich mit noch vorhandenem (63) zu 2.2.3.3-Tetraphenyl-n-butan (70 %) zusammenschließt, überführt. Mit Äthylendibromid hingegen reagiert (63) vorwiegend unter Eliminierung [46].

D. Substitution des Metalls durch Kohlenstoff und andere Nichtmetalle

1. Alkyl- und Arylhalogenide

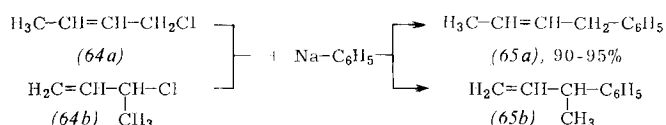
a) Kondensationen [128]

Zur Reaktion mit der metallorganischen Bindung bietet sich neben acidem Wasserstoff und positiviertem Halogen auch der positivierte Kohlenstoff organischer Halogenide an. Die CC-Verknüpfung verläuft nur mit leicht substituierbaren Alkyl-Derivaten zufriedenstellend; insbesondere die Alkyljodide [129] und die Schwefelsäureester (z. B. Dimethylsulfat [129a]) sind geeignet:



Alkylbromide und -chloride kondensieren langsam [130], so daß Nebenreaktionen, insbesondere Eliminierungen, dominieren. Phenylnatrium liefert mit n-Octylbromid ein Gemisch aus Kondensationsprodukt und Olefinen. Das schonendere Phenyllithium reagiert langsamer, aber ohne störende Olefin-Bildung [131].

Allyl- und Benzylhalogenide sind durch das locker gebundene Halogen ungewöhnlich reaktiv. Bemerkenswerterweise führte die Umsetzung von Phenylnatrium mit den isomeren Methylallylchloriden (64a) und (64b) in beiden Fällen annähernd



[128] Unter Kondensation wird generell der Zusammenschluß zweier Reaktionspartner unter Austritt eines elektropositiven Substituenten aus dem einen und eines elektronegativen aus dem anderen verstanden. Der Begriff Kupplung sollte der Farbstoff-Chemie vorbehalten bleiben.

[129] A. A. Morton u. F. Fallwell, J. Amer. chem. Soc. 59, 2387 (1937).

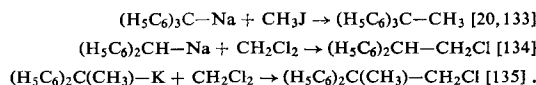
[129a] D. Bryce-Smith u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1950, 1975.

[130] Die Kondensationsfreudigkeit der verschiedenen Butylhalogenide gegenüber n-Butyllithium wurde von K. Ziegler u. H. Colonius, Liebigs Ann. Chem. 479, 135 (1930), untersucht.

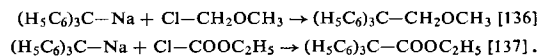
[131] W. H. Puterbaugh u. C. R. Hauser, J. org. Chemistry 24, 416 (1959).

zum gleichen Gemisch zweier Phenylbutene (56a) und (56b) [132].

Die außerordentliche Kondensationstendenz der Alkalibenzyle, -benzhydride und -triphenylmethyle beweist, daß weniger die Basizität als die Bindungspolarität für die Geschwindigkeit der CC-Verknüpfung ausschlaggebend ist. Dazu einige Beispiele:

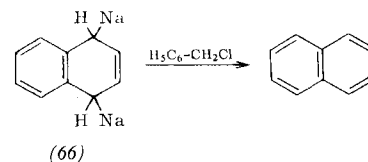


Kondensationen zwischen Benzyl-Metall-Verbindungen und Benzylhalogeniden, d. h. zwischen freien Carbanionen und gelockertem Halogen, verlaufen unmeßbar rasch. Gleiches gilt für folgende Reaktionen:



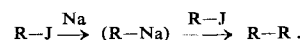
Sterische Hinderung führt gelegentlich anstatt zur Kondensation zur Eliminierung. Beispielsweise spaltet das sperrige Triphenylmethylnatrium aus Isopropylchlorid ausschließlich Chlorwasserstoff ab [136].

Metallorganische Derivate, die durch Anlagerung elementaren Metalls an ungesättigte Verbindungen entstehen, kondensieren im allgemeinen nicht, sondern bilden den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zurück (z. B. (66) [138]).



b) Wurtz-Fittig-Reaktion

Eine präparative Variante der unter D 1a) geschilderten Kondensationen ist die Wurtz-Reaktion. Ein Alkylhalogenid, vornehmlich ein Jodid, wird zur CC-Verknüpfung zweier Alkyle mit metallischem Natrium behandelt. Nach heute gesicherten Vorstellungen [139] werden Natriumalkyle gebildet, die mit unverbrauchtem Halogenid kondensieren:



Durch spezielle Methoden läßt sich an Alkylchloriden die Kondensation weitgehend unterdrücken und die Reaktion auf die Bildung natriumorganischer Verbindungen hinlenken [140].

Intramolekulare Wurtz-Kondensationen mit 1.3- oder 1.4-Dihalogenalkanen liefern Cyclopropane bzw. Cyclobutane. Die intermolekularen Reaktionen sind dadurch eingeschränkt, daß nur symmetrische Kohlenwasser-

[132] S. J. Cristol u. W. C. Overhaults, J. Amer. chem. Soc. 73, 2932 (1951).

[133] C. B. Wooster u. N. W. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 52, 688 (1930).

[134] C. R. Hauser, W. G. Kofron, D. R. Dunnivant u. W. F. Owens, J. org. Chemistry 26, 2627 (1961).

[135] H. E. Zimmerman u. A. Zweig, J. Amer. chem. Soc. 83, 1196 (1961).

[136] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 464, 1 (1928).

[137] J. B. Conant u. A. H. Blatt, J. Amer. chem. Soc. 51, 1227 (1929).

[138] N. D. Scott, J. F. Walker u. V. L. Hansley, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 (1936).

[139] Vgl. J. Hine: Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1960, S. 227.

[140] A. A. Morton u. I. Hechenbleikner, J. Amer. chem. Soc. 58, 1697 (1936).

stoffe aufgebaut werden können; es sei denn man nimmt, bei gleichzeitiger Anwendung zweier Alkylhalogenide RX und $R'X$, ein Gemisch von drei Produkten in Kauf: $R-R'$, $R-R$ und $R'-R'$.

In dem von Fittig [141] entdeckten Spezialfall, der gemeinsamen Dehalogenierung von Aryl- und Alkylhalogeniden, entstehen ganz überwiegend die unsymmetrischen Produkte; reine Aliphaten oder Diaryle [142] entstehen kaum. Diese Selektivität wird durch ausgeprägte Unterschiede in der Reaktivität verursacht. Arylhalogenide reagieren mit Natrium rascher als Alkylhalogenide, dagegen ist aliphatisch gebundenes Halogen leichter substituierbar als aromatisch gebundenes.

c) Stereochemie der Kondensationen

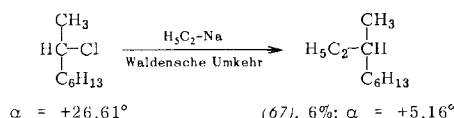
Optisch aktive Alkyl- und Benzylhalogenide sind mit metallorganischen Verbindungen umgesetzt worden. Bei der Kohlenwasserstoff-Bildung wird in einigen Fällen vollständige Racemisierung, in anderen Racemisierung und Inversion nebeneinander beobachtet. Tabelle 3 gibt einen Überblick über den stereochemischen Verlauf der Kondensation verschiedener metallorganischer Verbindungen mit (–)-2-Bromooctan.

Tabelle 3. Verlauf der Kondensation metallorganischer Verbindungen $R-M$ mit (–)-2-Bromooctan ($R'-Br$).

$R-M$	$R-R'$ [%]	Racemat [%]	Lit.
$H_2C=CH-CH_2-Na$	83	13 [*]	[143]
$H_2C=CH-CH_2-MgBr$	78	13 [*]	[143]
$H_5C_6-CH_2-Na$	81	30 [*]	[144]
$H_5C_6-CH_2-MgBr$	17	91 [*]	[143]
H_5C_2-Na	25	97 [*]	[145]
n-Butylnatrium	35	100	[144]
2-Octylnatrium	—	100	[145]

[*] Die verbleibende Menge an $R-R'$ besitzt die zu $R'-Br$ inverse Konfiguration.

Einfache Natriumalkyle, etwa n-Butylnatrium, kondensieren mit optisch aktiven Alkylbromiden unter totalem Verlust der Drehung, obgleich bei der Kondensation mit den analogen Alkylchloriden die optische Aktivität (es tritt Inversion ein) erhalten bleibt. So liefert (+)-2-Chlorooctan mit Äthylmagnesium (+)-3-Methylnonan (67). Nur 20 % von (67) liegen als Racemat vor.



Zwei Hypothesen versuchen, die im Fall der Alkylbromide auftretende Racemisierung zu erklären. Die eine Theorie

- [141] R. Fittig u. J. König, Liebigs Ann. Chem. 144, 277 (1867).
 [142] Zur unterschiedlichen, aber durchwegs geringen Geschwindigkeit der Kondensationen zwischen Phenylhalogeniden und Phenyllithium siehe G. Wittig, G. Pieper u. G. Fuhrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1193 (1940).
 [143] R. L. Letsinger u. J. G. Traynham, J. Amer. chem. Soc. 72, 849 (1950).
 [144] R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 70, 406 (1948).
 [145] N. G. Brink, J. F. Lane u. E. S. Wallis, J. Amer. chem. Soc. 65, 943 (1943).

nimmt eine Dissoziation des Alkylbromids unter dem Einfluß des Natrium-Ions zu einem Carbonium-Ion an [146a, 146b]. Die andere Theorie hält einen raschen, vorgelagerten Halogen-Metall-Austausch und die Racemisierung über das Carbanion für wahrscheinlicher [119].

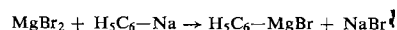
2. Nichtmetallhalogenide

Phenylnatrium kondensiert mit Bortrichlorid zu Triphenylbor (50 %). Mit Siliciumtetrachlorid setzt sich Phenylnatrium bei $-40^\circ C$ zu einem Gemisch aus Phenyl-siliciumtrichlorid (38 %), Diphenyl-siliciumdichlorid (14 %) und Tetraphenylsilicium (35 %) um. Phosphortrichlorid liefert mit Phenylnatrium Triphenylphosphin, mit Benzylnatrium Tribenzylphosphin (84 %) [147]. Silan [148a] und Triarylsilane [148b] kondensieren mit alkaliorganischen Verbindungen unter Abspaltung von Alkalihydrid.

E. Substitution des Metalls durch Metall

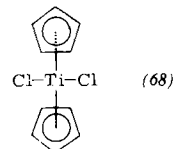
1. Reaktion mit Metallhalogeniden [149]

Der Ersatz eines organisch gebundenen Metalls durch ein weniger elektropositives geht mit anorganischen Salzen quantitativ vonstatten. So lassen sich bequem und rationell in Kohlenwasserstoffen gelöste Grignard-Verbindungen darstellen [150].



Mit Halogeniden oder Alkoxyden des Lithiums gewinnt man analog aus Phenylnatrium Phenyllithium, mit Aluminiumtrichlorid aus Butylmagnesium Dibutylaluminiumchlorid [147].

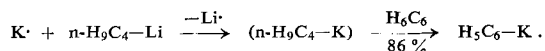
Damit verwandt ist die Synthese von π -Komplexen aus der schwachen Base Cyclopentadienylmagnesium und Salzen der Übergangsmetalle. Ferrocen [151] aus Eisen(II)-chlorid, und Titanocen (68) [152] aus Titan(IV)-chlorid, lassen sich in 90-proz. Ausbeute synthetisieren.



- [146a] S. E. Ulrich, F. H. Gentes, J. F. Lane u. E. S. Wallis, J. Amer. chem. Soc. 72, 5127 (1950).
 [146b] J. F. Lane u. S. E. Ulrich, J. Amer. chem. Soc. 72, 5132 (1950).
 [147] J. F. Nobis, L. F. Moormeier u. R. E. Robinson: Organosodium Compounds for Preparation of Other Carbon-Metal Bonds in Metalorganic Compounds. Advances in Chemistry Series, Nr. 23, published by the Amer. Chem. Soc., Washington D.C. 1959, S. 63 ff.
 [148a] J. S. Peake, W. H. Nebergall u. Y. T. Chen, J. Amer. chem. Soc. 47, 1526 (1925).
 [148b] R. A. Benkeser u. F. J. Riel, J. Amer. chem. Soc. 73, 3472 (1951).
 [149] Man könnte diese Umsetzungen auch als Kondensationen zwischen Metallhalogeniden und Organoalkalien auffassen.
 [150] US-Pat. 2795626 (11. Juni 1957) und 2914578 (24. Nov. 1959) National Distillers and Chem. Corp., Erf.: J. F. Nobis u. R. E. Robinson; vgl. Chem. Abstr. 54, 15318h (1960).
 [151] W. F. Little, R. C. Koestler u. R. Eisenthal, J. org. Chemistry 25, 1435 (1960).
 [152] G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. 76, 4281 (1954).

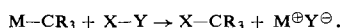
2. Reaktion mit Metallen

Wenn das neu eintretende Metall elementar eingesetzt wird, scheidet sich das edlere elementar ab. Auf diese Weise lassen sich mit lithium- oder natriumorganischen Verbindungen Kalium-Derivate präparieren [153]:

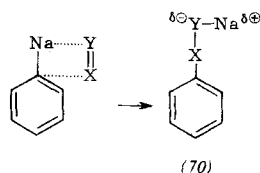
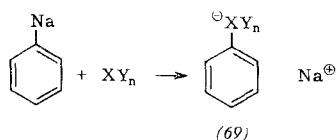


F. Additionen

In den bisher besprochenen Reaktionen wurde aus polarisierbaren Verbindungen X-Y der Rest Y durch ein Carbanion (Krypto-Anion) verdrängt:



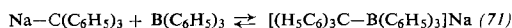
Die in der Folge zu behandelnden Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß die alkaliorganische Verbindung sich in eine Elektronenlücke (69) einlagert oder von Mehrfachbindungen aufgenommen wird (70).



Auch diese Umsetzungen lassen sich mit dem weitgefaßten Begriff der Neutralisation beschreiben. Die treibende Kraft besteht in dem Bestreben des Kohlenstoffs, die negative Ladung an ein elektronegativeres Atom oder an ein anderes, schwächer basisches Kohlenstoffatom weiterzureichen.

1. Lewis-Säuren

Phenylnatrium vereinigt sich mit Triphenylbor zu dem gegen Wasser und Alkohol stabilen Natrium-tetraphenylborat (Kalignost®), einem analytisch wertvollen Reagens [154]. Einen entsprechenden Borat-Komplex liefert das Phenyl-isopropylkalium [114]. Die sperrige Base Triphenylmethylnatrium bildet Addukte (71), die mit den Komponenten im Gleichgewicht stehen [155].



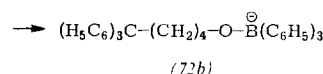
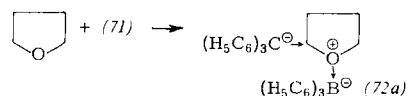
Die Lösung eines solchen Antagonistenpaares entfaltet gleichzeitig elektrophile und nucleophile Reaktivität [Bildung von (72a) und (72b)] [156].

[153] D. Bryce-Smith u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1953, 861.

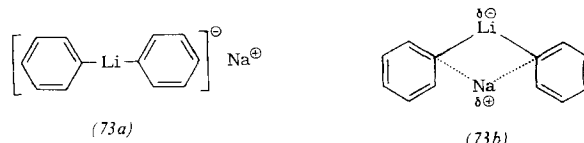
[154] G. Wittig u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 573, 195 (1951).
[155] G. Wittig, H. G. Reppe u. T. Eicher, Liebigs Ann. Chem. 643, 47 (1961).

[156] G. Wittig u. O. Bub, Liebigs Ann. Chem. 566, 113 (1950);
G. Wittig u. G. Kolb, Chem. Ber. 93, 1469 (1960).

Zur Addition alkaliorganischer Verbindungen sind die organischen Derivate vieler Elemente aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems befähigt (Be, Mg, Zn, B, Al, Si, Sb). Kurioserweise können selbst die metallorganischen Basen des Lithiums gegenüber anderen



alkaliorganischen Verbindungen als Lewis-Säuren fungieren. Phenyllithium tritt mit Phenylnatrium zu einem mit Äther kristallisierenden 1:1-Komplex [(73a) oder (73b)] zusammen.



Mit Butyljodid reagiert (73a) ↔ (73b) lebhaft bis zum völligen Verbrauch des Phenylnatriums; das verbleibende Phenyllithium setzt sich schleppend, mit einer Halbwertszeit von 9 Std., weiter um [157].

Schon ein Zusatz von wenigen Prozenten Phenyllithium vermag suspendiertes Phenylnatrium (oder Phenylkalium, -rubidium und -cäsium) gegen Äther zu stabilisieren [158]. Offenbar genügt die geringe Menge Phenyllithium, um das gesamte in Lösung befindliche Phenylnatrium komplex zu binden. So „moderiertes“ Phenylnatrium ist weniger aggressiv als das lithium-freie, in Kohlenwasserstoffen präparierte Reagens; der polarere Äther wiegt jedoch diese Reaktivitätseinbuße wieder auf (s. Tabelle 4).

Tabelle 4. Metallierung von Anisol durch Phenyl-Alkalimetall-Verbindungen bei ca. 20 °C.

R-M	Solvens	Dauer [Std.]	Metallierung [%]	Lit.
H ₅ C ₆ -Li + LiBr	Äther	20	0	[159]
H ₅ C ₆ -Li	Äther	20	17	[159]
[H ₅ C ₆ -Li-C ₆ H ₅ Na]	Äther	20	71	[159]
H ₅ C ₆ -Na	Benzol	24	44	[70]
H ₅ C ₆ -Na	Benzol	48	64	[70]

Überaus wirksame Lewis-Säuren sind, wegen ihres Elektronensextetts, die Carbene. Nur vereinzelt wurde bislang über ihre Vereinigung mit höheren alkaliorganischen Verbindungen berichtet [160]; diese verläuft analog zu den in zahlreichen Fällen beobachteten Einschleibungen von Carbenen in Kohlenstoff-Lithium-Bindungen [101].

[157] G. Wittig, R. Ludwig u. R. Polster, Chem. Ber. 88, 294 (1955);
vgl. DBP. 955 596 (3. Jan. 1957) BASF, Ludwigshafen/Rh., Erf.:
G. Wittig; Chem. Abstr. 53, 13 108 h, 16064b (1959).

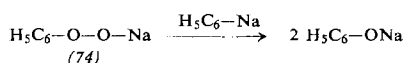
[158] G. Wittig, Angew. Chem. 70, 65 (1958).

[159] G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 91, 874 (1958).

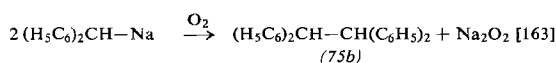
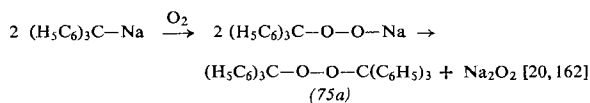
[160] A. P. Krapcho, P. S. Huyffer u. I. Starer, J. org. Chemistry 27, 3096 (1962).

2. Sauerstoff- und Schwefel-Funktionen

Molekularer Sauerstoff trennt die alkaliorganische Bindung unter Bildung eines Peroxyds, z.B. (74), welches



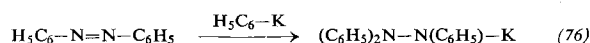
seinerseits ein zweites Molekül metallorganischer Verbindung oxydiert [161]. Peroxyde resonanzstabilisierter alkaliorganischer Verbindungen zerfallen unter Abspaltung von Alkaliperoxyd, z. B. zu (75a) und (75b).



Über die Reaktionen von Schwefel und Schwefel-Verbindungen mit alkali-organischen Verbindungen liegen noch keine systematischen Untersuchungen vor. Triphenylmethylnatrium reagiert mit Schwefeldioxyd zu Triphenylmethylsulfinat [163] und mit Diphenylsulfoxyd zu einem rotviolettten Addukt [164]. Mit Phenylnatrium liefert Diphenylsulfoxyd das Diphenylensulfid [165]. Sultone lassen sich mit natriumorganischen Reagenzien zu Sulfonaten öffnen [166].

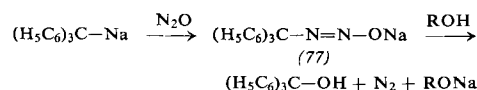
3. Stickstoff-Funktionen

Mit der NN-Dreifachbindung molekularen Stickstoffs reagieren metallorganische Verbindungen nicht. Jedoch



addiert sich Phenylkalium an die NN-Doppelbindung des Azobenzols zu (76). Auch Phenylcalciumjodid la-

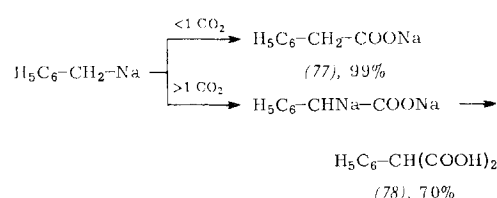
tive Folgeprodukte, daß ihre Umsetzung mit alkaliorganischen Verbindungen nicht unter Kontrolle zu bringen ist. Präparativ verwendet man daher weniger reaktive metallorganische Verbindungen [168]. Distickstoffmonoxyd reagiert jedoch nur mit alkaliorganischen Basen; z. B. bildet Triphenylmethylnatrium ein Diazotat (77), das bei der Alkoholyse Stickstoff entwickelt [136].



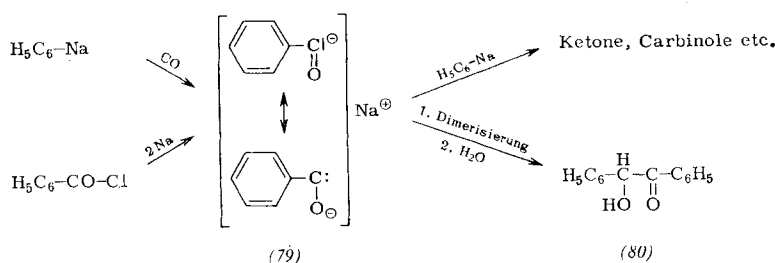
4. Kohlenstoff-Funktionen

a) *Oxyde des Kohlenstoffs*

Metallorganische Verbindungen werden durch Carboxylierung glatt in Carboxylate übergeführt (77) [169]. Ein lokaler Überschuß an metallorganischer Verbindung bewirkt jedoch Ummetallierungen und Bildung von Dicarbonsäuren (78) [170], unter geeigneten Bedingungen in hoher Ausbeute [171].



Längeres Behandeln von Phenylnatrium-Suspensionen mit Kohlenmonoxyd liefert über das Acyl-Anion (79) Benzophenon, Triphenylcarbinol und Benzoesäure [172, 173]. Das gleiche Anion (79) wurde postuliert, um die Entstehung von Acyloinen (80) bei der Einwirkung von Natrium-Aromat-Addukten auf Säurechloride zu erklären [174].



gert sich an Azobenzol an, wogegen Phenylnatrium, Phenyllithium und Phenylmagnesiumbromid vorwiegend reduzierend einwirken (zu 25 %, 52 % bzw. 62 % Hydrazobenzol) [167].

Nitroso- und Nitro-Verbindungen sowie die meisten Stickstoffoxyde sind so hochreaktiv und liefern so reak-

[168] Vgl. z. B. die Darstellung von Nitroso-Verbindungen aus Nitrosylchlorid und Organo-quecksilberhalogeniden [*L. I. Smith u. F. L. Taylor*, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 2460 (1935)].

[169] J. F. Nobis u. L. F. Moormeier, Ind. Engng. Chem. 46, 539 (1954).

[170] Vgl. z. B. *H. Gilman* u. *H. A. Pacevitz*, J. Amer. chem. Soc. 62, 1301 (1940).

[171] J. F. Nobis u. L. F. Moormeier, Ind. Engng. Chem. 46, 539 (1954).

[172] *H. H. Schlubach*, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1910 (1919). Ein Mitspielen von quecksilberorganischen Verbindungen ist nach der Darstellungsmethode des Natriumphenyls nicht auszuschließen. [Vgl. *W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers*, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 62 (1920)].

[173] Über entsprechende Reaktionen des Kohlenmonoxys mit lithiumporganischen Verbindungen siehe G. Wittig, *Angew. Chem.* 53, 241, Fußnote 58 (1940), mit Grignard-Reagenzien siehe F. G. Fischer u. O. Stoffers, *Liebigs Ann. Chem.* 500, 253 (1933).

[174] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 19 (1928).

[161] H. Hock u. H. Kropf, Angew. Chem. 69, 315, 317 (1957).

[162] C. A. Kraus u. R. Rosen, J. Amer. chem. Soc. 47, 2739 (1925).

[163] Nach C. B. Wooster, Chem. Reviews 11, 14 (1932).

[164] K. Fuchs u. P. Gross, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1009 (1930).

[165] K. Fuchs, Mh. Chem. 53/54, 443 (1929).

[165] R. Fuchs, *Ann. Chem.* 559/7, 116 (1917).

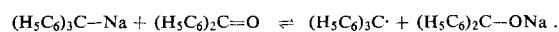
[167] H. Gilman u. J. C. Bailie, J. org. Chemistry 2, 84 (1937).

Die untere Resonanzstruktur läßt für das Acyl-Anion (79) die Eigenschaften eines nucleophilen Carbens [175] erwarten; Additionen an Olefine oder Derivate des Acetylens gelingen aber nicht [176].

Freies Triphenylmethylnatrium setzt sich mit dem reaktionsträgen Kohlenmonoxyd nicht um [20], bildet damit aber in Gegenwart von Triphenylbor ein tieffarbiges Addukt [177].

b) Carbonyl- und Carboxyl-Verbindungen

Natriumalkyle und Natriumaryle verbinden sich mit Aldehyden oder Ketonen besonders rasch. Triphenylmethylnatrium addiert sich normal an Benzaldehyd [20], Phenylisocyanat [178] und Phenylisothiocyanat [178]; es zeigt jedoch mit Benzophenon eine ungewöhnliche Radikal-Bildung [179]:



Auch beim Angriff alkaliorganischer Verbindungen auf enolisierbare Aldehyde und Ketone machen sich sterische Faktoren bemerkbar. Sperrige Basen [180], insbesondere Triphenylmethylnatrium [181], sind bei der Reaktion zum Carbinolat benachteiligt; die Enolat-Bildung genießt den Vorzug. Die Abhängigkeit des Enolat/Carbinolat-Verhältnisses vom Metall untersuchte Hauser [182]. Die Komplexbildner Lithium und Magnesium steuern über eine Vierzen-

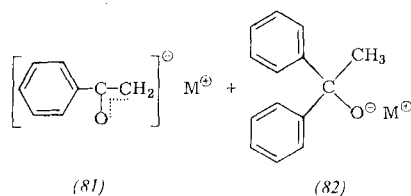
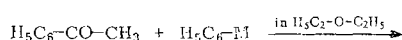


Tabelle 5. Einfluß des Metalls der Phenyl-Metall-Verbindung auf die Bildung von (81) und (82) aus Acetophenon.

M	Enolat:Carbinolat
K	10:1
Na	2:1
Li	1:23
MgBr	1:55

tren-Reaktion [183] die Addition (82); Natrium und Kalium begünstigen hingegen die Deprotonierung (81) (Tabelle 5). Unpolare Lösungsmittel wie Benzol beeinträchtigen Metallierungen und fördern somit die Carbinolat-Bildung [182].

[175] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962).

[176] M. Schlosser, unveröffentlicht.

[177] G. Wittig u. H. Vogel; G. Wittig u. L. Gonsior, unveröffentlicht.

[178] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 464, 1 (1928).

[179] W. Schlenk u. R. Ochs, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 608 (1916).

[180] B. F. Landrum u. C. T. Lester, J. Amer. chem. Soc. 76, 5797 (1954).

[181] E. Müller, H. Gawlick u. W. Kreutzmann, Liebigs Ann. Chem. 515, 97 (1934).

[182] W. I. O'Sullivan, F. W. Swamer, W. J. Humphlett u. C. R. Hauser, J. org. Chemistry 26, 2306 (1961).

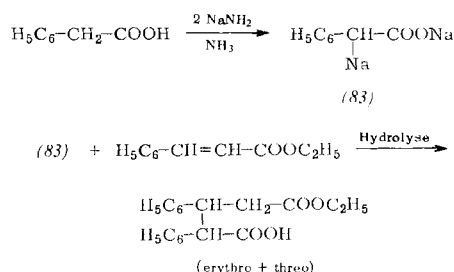
[183] J. Mathieu, A. Allais u. J. Valls, Angew. Chem. 72, 74 (1960).

Tabelle 6. 1:1-Addition von H_5C_6-M an Chalkon ($H_5C_6-CH=CH-CO-C_6H_5$).

H_5C_6-M	1.2-Addukt [%]	1.4-Addukt [%]
+ H_5C_6-K	67	—
+ H_5C_6-Na	60	14
+ H_5C_6-Li	75	14
+ H_5C_6-MgBr	—	94

α,β -Ungesättigte Carbonyl-Verbindungen reagieren mit metallorganischen Verbindungen als 1.2- oder 1.4-dipolare Verbindungen. Für die 1.2- oder 1.4-Addition gibt das Metall den Ausschlag (Tabelle 6) [182, 184]. Magnesium bewirkt über ein intermediäres Chelat eine 1.4-Anlagerung, während bei den übrigen Metallen die 1.2-Addition überwiegt.

Derivate des Benzylnatriums (83) werden an α,β -ungesättigte Ester ausschließlich 1.4-addiert [185, 186].



Die Umsetzungen alkaliorganischer Verbindungen mit Carbonsäuren [187] und deren Halogeniden, Anhydriden und Estern verlaufen in der für Grignard-Reaktionen bekannten Weise.

c) CN-Mehrfachbindungen

Azomethine (Schiffsche Basen) verhalten sich gegenüber alkaliorganischen Verbindungen wie die isoelektronischen Carbonyl-Verbindungen, Isonitrile ähnlich wie Kohlenmonoxyd. CN-Doppelbindungen enthaltende Heterocyclen, beispielsweise Pyridin, können durch metallorganische Addition und Substitution vielfältig abgewandelt werden [188]. Die Reaktion von Nitrilen mit metallorganischen Verbindungen stellt eine brauchbare Keton-Synthese dar [189]. Für praktische Zwecke bedient man sich jedoch bei allen Umsetzungen meist der bequem zugänglichen Grignard- oder lithiumorganischen Verbindungen. Phenyllithium lagert sich nicht wie Phenyllithium an Butyronitril an, sondern anionisiert es [189a].

[184] P. G. Stevens et al., J. Amer. chem. Soc. 57, 1112 (1935); C. F. Koelsch u. R. H. Rosenwald, ibid. 59, 2166 (1937); H. Gilman u. R. H. Kirby, ibid. 63, 2046 (1941); A. Lüttringhaus et al., Liebigs Ann. Chem. 557, 70 (1947); G. Wittig u. O. Bub, ibid. 566, 121 (1950).

[185] C. R. Hauser u. M. T. Tetenbaum, J. org. Chemistry 23, 1146 (1958).

[186] R. B. Meyer u. C. R. Hauser, J. org. Chemistry 26, 3183 (1961).

[187] J. F. Nobis, unveröffentlicht; nach R. A. Benkeser et al., Chem. Reviews 57, 867 (1957), S. 891 ff.

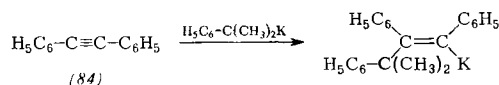
[188] Übersicht bei R. Gaertner, Chem. Reviews 45, 493 (1949).

[189] C. Moureu u. G. Mignonnac, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 156, 1801 (1913).

[189a] U.S.-Pat. 2012372 (27. Aug. 1935), Winthrop Chem. Co., Erf.: M. Bockmühl u. G. Ehrhart.

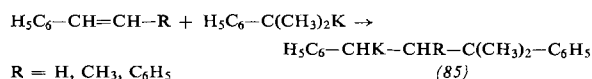
d) CC-Mehrfachbindungen

Nicht nur die außerordentlich gespannte Dreifachbindung in Arinen und niedergliedrigen Cycloalkinen [190] ist nucleophilen Additionen zugänglich. Auch lineare Acetylene lagern metallorganische Verbindungen an, wenngleich weniger glatt:

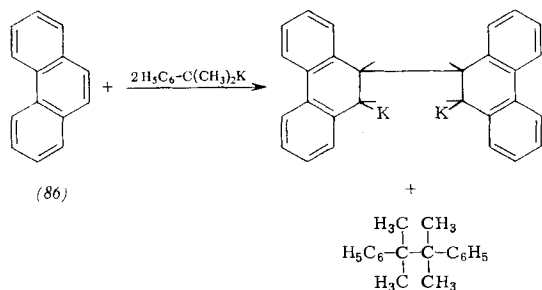


Methylphenylacetylen verhält sich analog wie (84) (Tolan). Dagegen werden rein aliphatische Acetylene mit mittelständiger Dreifachbindung zu 1-Alkinen isomerisiert [191].

Die Addition alkaliorganischer Verbindungen an konjugierte Doppelbindungen wurde ebenfalls von Ziegler entdeckt und am Phenylisopropylkalium ausführlich studiert (85) [192a–192c].



Phenylisopropylkalium reagiert mit Styrol, β -Methylstyrol, Stilben, α -Methylstyrol, 1.1-Diphenyläthylen und mehreren Fulvenen. Andere Olefine werden allylständig metalliert. Dazu gehören rein aliphatisch substituierte Äthylene, zweifach aliphatisch substituierte Styrole, α -Methylstilben und 2-Methyl-1.1-diphenyläthylen. Die Grenze zwischen bevorzugter Addition und bevorzugter Metallierung scheint bei den einfach substituierten Styrolen zu liegen. Mit dem reaktiveren Amylnatrium erzielt man in Pentan an α -Methylstyrol 85-proz., an β -Methylstyrol 29-proz. Wasserstoff-Metall-Austausch [193]. Beim Ersatz der Methylgruppe gegen längerketige Alkylgruppen nimmt die Metallierung auf Kosten der Addition weiter zu.



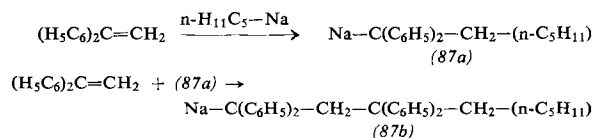
Ein radikalischer und dritter Reaktionstyp ungesättigter CC-Bindungen wird am Phenanthren (86) beobachtet [192a, 192b].

Während Phenylnatrium [194] und Vinylnatrium [59] in unpolaren Lösungsmitteln nicht mit 1.1-Diphenyl-

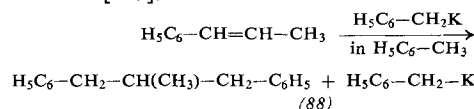
- [190] Übersicht bei G. Wittig, *Angew. Chem.* 74, 479 (1962).
 [191] K. Ziegler u. H. Dislich, *Chem. Ber.* 90, 1107 (1957).
 [192a] K. Ziegler u. K. Bähr, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 61, 253 (1928).
 [192b] Elektronenübertragung durch alkaliorganische Verbindungen auf ungesättigte Systeme wurde noch in einigen weiteren Fällen beobachtet [G. Wittig u. D. Wittenberg, *Liebigs Ann. Chem.* 606, 8 (1957); K. Ziegler u. H. Kleiner, *ibid.* 473, 70 (1929)].
 [192c] K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 473, 1 (1929).
 [193] A. A. Morton u. E. Grovenstein, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 5437 (1952).
 [194] A. A. Morton u. H. C. Wohlers, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 167 (1947).

äthylen reagieren, werden sowohl das schwächer basische Benzylnatrium [194] als auch die stärker basischen Alkaliämyle (relative Reaktionsgeschwindigkeiten von Amyllithium, -natrium und -kalium = 0,03:1:3 [194]) addiert.

An das Additionsprodukt (87a) aus Olefin und Amylnatrium kann sich ein zweites Olefinmolekül zu (87b) anlagern [194].



Oftmals lassen sich Additionen mit katalytischen Mengen metallorganischer Verbindungen durchführen, wobei die Addukte, z.B. (88), durch Ummetallierung neue Addenden schaffen [195].



Alkaliorganische Verbindungen werden auch an Cycloheptatrien [196] und Cyclooctatetraen [197] angelagert. Butadien addiert Amylnatrium und Benzylnatrium, nicht aber Phenylnatrium [198]. Phenylkalium scheint sich sogar an Benzol anzulagern [198a].

Tri- und Tetraaryl-äthylene addieren keine alkaliorganischen Verbindungen. Abgesehen von dieser Ausnahme, bei der offenbar eine sterische Hinderung mitspielt, verlaufen Additionen immer dann glatt, wenn dabei aus einer stärkeren Base eine schwächere entsteht. Beispielsweise geht aus der Vereinigung von Phenylisopropylkalium mit 1.1-Diphenyläthylen ein besser resonanzstabilisiertes Benzhydrylkalium-Derivat hervor.

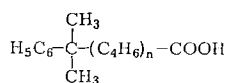
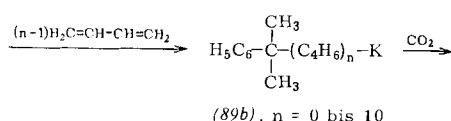
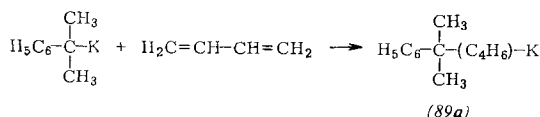
Dagegen liefert Äthylen mit Benzylnatrium die stärkere Base 3-Phenylpropylnatrium, woraus Propylbenzol (36 %) und 3-Phenyl-n-pentan (37 %) gebildet werden [199]. Diese Reaktion muß durch Erhitzen und Überdruck (100 °C; 200 atm) erzwungen werden, wogegen die zu schwächeren Basen führende Anlagerung von Isopropyllithium oder tert. Butyllithium an Äthylen bereits bei -60 °C abläuft [200].

e) Polymerisationen [201a–203]

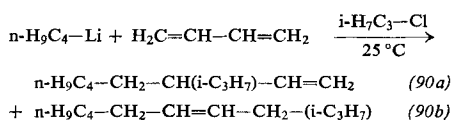
Das Studium der Additionsreaktionen war der Schlüssel zum Verständnis der anionischen Polymerisation, die Ziegler [201a] als „metallorganische Synthese größten Ausmaßes“ erkannte. Dabei wird durch Anlagerung

- [195] J. Shabtai, E. M. Lewicki u. H. Pines, *J. org. Chemistry* 27, 2618 (1962).
 [196] K. Hafner u. W. Rellensmann, *Angew. Chem.* 72, 918 (1960).
 [197] A. C. Cope u. M. R. Kinter, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 3424 (1951).
 [198] A. A. Morton, G. H. Patterson, J. J. Donovan u. E. L. Little, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 93 (1946).
 [198a] A. A. Morton u. E. J. Lanpher, *J. org. Chemistry* 23, 1639 (1958).
 [199] US.-Pat. 2548803 (10. April 1951), du Pont de Nemours, Erf.: E. L. Little; H. Pines, J. A. Vesely u. V. N. Ipatieff, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 554 (1955).
 [200] P. D. Bartlett, S. Friedman u. S. Stiles, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 1771 (1953).
 [201a] K. Ziegler, *Angew. Chem.* 49, 499 (1936).
 [201b] C. E. H. Bawn u. A. Ledwith, *Quart. Rev.* 16, 386 (1962).
 [202] K. Ziegler u. H. Kleiner, *Liebigs Ann. Chem.* 473, 57 (1929).
 [203] K. Ziegler, E. Eimers, W. Hechelhammer u. H. Wilms, *Liebigs Ann. Chem.* 567, 43 (1949).

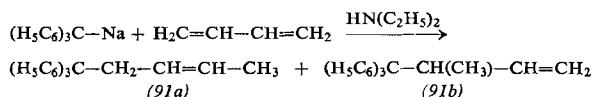
einer metallorganischen Verbindung an ein Olefin vom Butadien- oder Styrol-Typ wieder eine metallorganische Verbindung erzeugt, welche ihrerseits an überschüssiges Olefin angelagert werden kann. So wächst durch fortlaufende Fixierung von Butadien an die endständige Allylkalium-Gruppe des Butadien-Isopropylkalium-Adduktes (89a) die Kette (89b). Nach Verbrauch des Monomeren bleiben die reaktiven Molekülen erhalten, vorausgesetzt, man hält hydrolysierende Einflüsse fern. Nachträglich zugesetzte Diene werden begierig absorbiert und addiert (lebende Polymere). Durch niedere Monomer-Konzentration [202] oder Zumischen von Abfängern [203], die gegen die kettenstartenden alkaliorganischen Verbindungen inert sind, läßt sich die Polymerisation im Frühstadium stoppen. Die isolierten Anfangsglieder (89b) bestätigen die Richtigkeit der Vorstellungen über das Kettenwachstum.



Bei Polymerisation des Butadiens mit n-Butyllithium konnten (90a) und (90b) als Folgeprodukte der Anfangsglieder nachgewiesen werden.



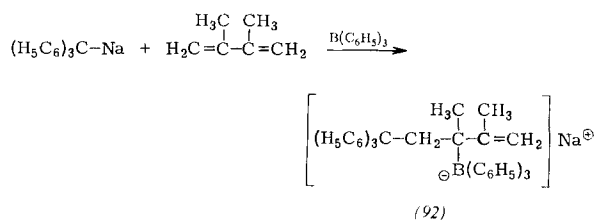
Eine elegante, wirksame Abfangmethode mit Diäthylamin [zu (91a) und (91b)] deckte den Mechanismus der durch Phenylnatrium oder Triphenylmethylnatrium initiierten Polymerisationen des Butadiens oder Styrols auf.



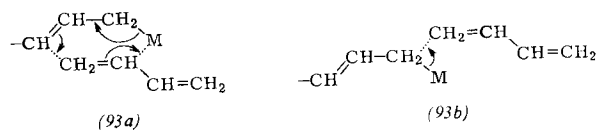
Die Initiatoren werden scheinbar überhaupt nicht verbraucht und täuschen eine rein katalytische Wirkung vor. Tatsächlich ist auch hier die metallorganische Addition der einleitende Schritt, nur erfolgt er so langsam, daß das einsetzende Kettenwachstum davoneilt. Man erhält besonders hochmolekulare Polymerisate, wenn man einen Kettenabbruch verhindert [202, 203]. Mitunter erhöht der Abfänger durch Komplexbildung die Reaktionsbereitschaft des Olefins. So lagert 2,3-Dimethylbutadien das Triphenylmethylnatrium nur in Gegenwart von Triphenylbor an, und zwar ausschließlich zum 1,2-Addukt (92) [204].

Die Polymerisation des Butadiens liefert keine stereochemisch einheitlichen Ketten. Praktisch unabhängig vom metallorganischen Initiator und vom Lösungsmittel

[204] G. Wittig u. H. Schloeder, Liebigs Ann. Chem. 592, 38 (1955).



entstehen bei tiefen Temperaturen überwiegend 1,2- (90 % bei -70°C), bei hohen Temperaturen überwiegend 1,4-verknüpfte Polymere (85 % bei $+110^\circ\text{C}$). Eventuell spiegelt sich in diesen Resultaten die Konkurrenz zwischen anomaler (93a) und normaler (93b) Allyl-Reaktion wieder [203].

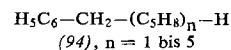


Ausschlaggebend für die Stereochemie von Isopren-Polymerisaten ist einerseits das Solvens und andererseits das initiiierende Alkalimetall. In Kohlenwasserstoffen nimmt Lithium gegenüber den übrigen Alkalimetallen eine Sonderstellung ein; zunehmende Polarität des Lösungsmittels verwischt diese Unterschiede (Tabelle 7) [205].

Tabelle 7. Isopren-Polymerisation mit Alkalimetallen oder ihren metallorganischen Verbindungen.

Solvens	Metall	Polymerisat [%]			
		1.2	3.4	cis-1.4	trans-1.4
n-Heptan	Li	—	6	94	—
n-Heptan	Na	10	42	—	48
n-Heptan	K	7	35	—	58
THF	Li	14	52	—	34
THF	Na	15	51	—	34
THF	K	17	35	—	48

Praktisch belanglos ist, ob das Metall elementar, als Alkalialkyl, -aryl oder -benzyl eingesetzt wird. In jedem Fall entstehen gleichartige Polymerisationskeime. So bildet Natrium aus Isopren über das Dinatrium-Addukt zunächst Isoprenylnatrium, das der eigentliche Kettenstarter ist. In Gegenwart von Toluol ist Benzylnatrium der Initiator, wie die nach vorzeitiger Hydrolyse abgetrennten Kohlenwasserstoffe (94) beweisen [206].



Ungeklärt sind die Details der Butadien-Polymerisation durch Natrium. Im Gegensatz zu den für die metallorganische Polymerisation erkannten Regeln ist die Struktur des Buna ziemlich temperaturunabhängig. Andererseits weicht die Buna-Struktur deutlich von der Struktur der radikalisch durch Azo-bis-butyronitril erzeugten Polymerisate ab [203].

Auf die durch Alfin-Katalysatoren [59, 207] oder durch Ziegler-Katalysatoren [208] ausgelösten Polymerisationen kann nicht näher eingegangen werden.

[205] A. V. Tobolsky u. C. E. Rogers, J. Polymer Sci. 40, 73 (1959).

[206] R. E. Robertson u. L. Marion, Canad. J. Res. Sect. B 26, 627 (1948).

[207] A. A. Morton, E. E. Magat u. R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 950 (1947).

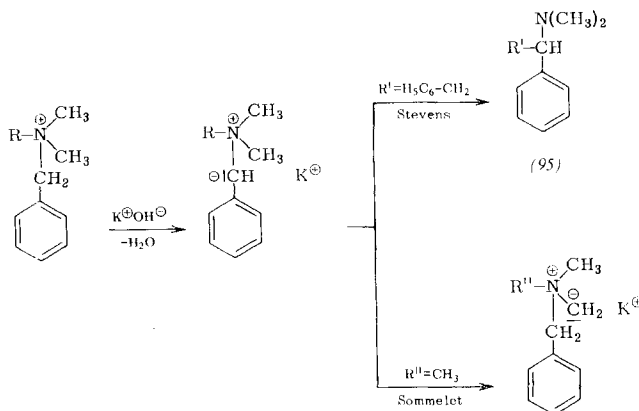
[208] C. D. Nenitzescu, C. Huch u. A. Huch, Angew. Chem. 68, 438 (1956); Rev. Chim. (București) 7, 573 (1956); vgl. K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 581 (1956).

G. Umlagerungen

Intramolekulare Umgruppierungen bieten den alkalioorganischen Verbindungen eine weitere Möglichkeit zur Abwandlung in schwächer basische und damit stabilere Verbindungen.

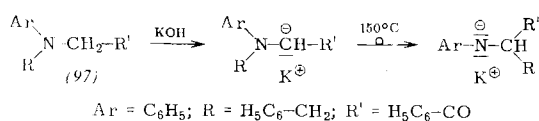
1. Ladungsverschiebung zum Stickstoff

Die Stevens-Umlagerung (95) [209] schließt gleichsam die in den Yliden des Stickstoffs, Arsens und Antimons



aufgebauten Ladungen kurz. Von dem damit verbundenen hohen Energiegewinn profitiert auch die konkurrierende Sommelet-Umlagerung (96) [209, 210].

Bei der gleichfalls von Stevens [211] untersuchten basischen Isomerisierung tertiärer Amine (97) geht die negative Ladung auf ein vorher ungeladenes Stickstoffatom über. Entsprechend geringer ist die Umwandlungstendenz und entsprechend höher sind die erforderlichen Temperaturen.



2. Ladungsverschiebung zum Sauerstoff

Die Wittig-Umlagerung [22, 48, 212] an metallierten Äthern ist der erwähnten Umlagerung an tertiären Aminen analog. Die Umlagerung tritt im allgemeinen schon in der Kälte ein; stark resonanzstabilisierte Metallate, etwa (98), isomerisieren erst bei gelindem Erwärmen.



[209] Übersichten bei G. Wittig, Angew. Chem. 63, 15 (1951); 66, 10 (1954); Acta chim. Acad. Sci. hung. 12, 347 (1957); G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 453 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 382 (1962).

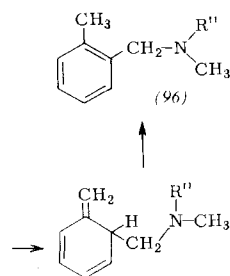
[210] F. N. Jones u. C. R. Hauser, J. org. Chemistry 26, 2979 (1961).

[211] W. F. Cockburn, R. A. W. Johnstone u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1960, 3340; R. A. W. Johnstone u. T. S. Stevens, ibid. 1960, 3346.

[212] G. Wittig u. L. Löhmann, Liebigs Ann. Chem. 550, 260 (1942); G. Wittig u. H. Schlör, Suomen Kemistilehti B 31, 2 (1958).

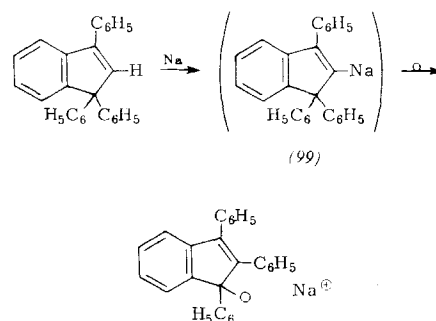
Obwohl das Alkalimetall M nur elektrostatisch gebunden ist, übt es einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung aus. Die kinetischen Daten wurden an verhältnismäßig konzentrierten Lösungen ermittelt, so daß sich in der Geschwindigkeitsabstufung [22] $Li > Na, K$ eventuell ein Salzeffekt bemerkbar macht. Über den andersartigen, carben-liefernden Zerfall metallierter Äther in unpolaren Solventien wurde schon berichtet.

Nach einem von Schöllkopf [213a, 213b] an sekundären Alkyl-benzyläthern gefundenen Mechanismus verläuft die Wittig-Umlagerung zwar zweistufig, aber vornehmlich intramolekular über ein internes Ionenpaar. Kreuzungsversuchen [213b] zufolge ist der intermolekulare Anteil an der Umgruppierung bei $-56^\circ C$ noch unerheblich. Für tert. Alkyl-benzyläther könnte auch ein S_N1 -Mechanismus gelten [214].

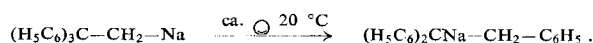


3. Ladungsverschiebung zu einem anderen Kohlenstoff

Schon früh beobachteten Schlenk [215] und Ziegler [216] die Isomerisierung eines metallierten Kohlenwasserstoffes (99). In jüngster Zeit wurden die Umlagerungen



β -ständig di- oder tri-arylsubstituierter Alkaliäthyle untersucht [135, 217, 218]:



[213a] U. Schöllkopf u. W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961).

[213b] U. Schöllkopf u. D. Walter, Liebigs Ann. Chem. 654, 27 (1962).

[214] P. T. Lansbury u. V. A. Pattison, J. org. Chemistry 27, 1933 (1962).

[215] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 98 (1928).

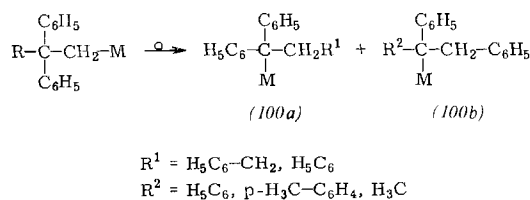
[216] K. Ziegler u. F. Crössmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1768 (1929).

[217] H. E. Zimmerman u. F. J. Smentowski, J. Amer. chem. Soc. 79, 5455 (1957).

[218] E. Grovenstein, J. Amer. chem. Soc. 79, 4985 (1957); E. Grovenstein u. L. P. Williams, ibid. 83, 2537 (1961).

Nach den Erfahrungen an den Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen überrascht, mit welcher Leichtigkeit hier die metallorganische Bindung innerhalb des Moleküls verschoben werden kann. Aus der Abhängigkeit vom Metall M zu schließen ($K > Na > Li \gg Mg, Hg$), leitet eine Lockerung der Metall-Kohlenstoff-Bindung die Isomerisierung ein. Stehen mehrere Reste als Migranten zur Auswahl, dann entscheidet mehr deren Wanderungstendenz als die Stabilität der Endprodukte den Verlauf der Umlagerung. Man beobachtet folgende Skala abnehmender Beweglichkeit [217, 218]: $R = \text{Benzyl} > \text{Phenyl} > p\text{-Tolyl} > \text{Methyl}$.

So geht aus 2,2-Diphenyl- n -propylkalium [$R = CH_3$; $M = K$] nicht das stabilere 1,1-Diphenyl- n -propylkalium (100a), sondern das 1,2-Diphenylisopropylkalium (100b) hervor [217]. Immerhin bekunden auch diese Umlagerungen das Bestreben der stärker basischen al-



kaliorganischen Verbindungen, sich in schwächer basische umzuwandeln, und gehorchen damit dem in der Chemie der natrium- und kaliumorganischen Verbindungen herrschenden Prinzip.

Für Diskussionen und Hinweise während der Abfassung des Manuskripts danke ich den Herren Prof. Dr. G. Wittig, Dr. J. Dale, Dr. G. Köbrich, Dr. H. Reimlinger und Dr. G. Klumpp.

Eingegangen am 5. Dezember 1962 [A 352]

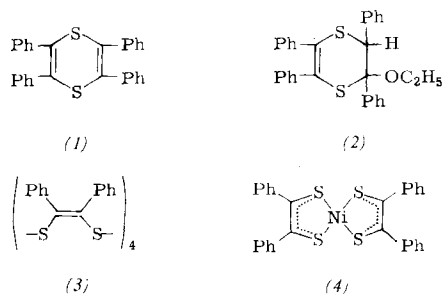
ZUSCHRIFTEN

Nachweis und Stabilisierung von Dithiobenzil durch Komplexbildung

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. H. W. Finck

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Reaktion von Benzoin mit H_2S in Äthanol/HCl entstehen nach S. K. Mitra [1] drei Verbindungen, (1) (Fp = $195^\circ C$), (2) (Fp = $126^\circ C$) und (3) (Fp = $97^\circ C$). Da dieser Autor (3) als monomeres Dithiobenzil auffaßte, erschien uns eine Nachprüfung seiner Angaben wünschenswert, zumal uns (3) als mögliches Ausgangsprodukt für eine neue Bildungsweise des z.B. aus Nickelsulfid und Tolan erhältlichen Bis-dithiobenzil-nickels (4) [2] interessierte. Während wir die Befunde Mitras im wesentlichen bestätigen konnten, ist eine Revision der von ihm angenommenen Strukturen erforderlich. Übereinstimmend mit R. Mayer und M. Nitzschke [3] fanden wir, daß es sich bei (1) um Tetraphenyldithiacyclohexadien und bei (2) um 5-Äthoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-dithiacyclohexen handelt; darüber hinaus gelang uns jedoch auch die



Ph = C_6H_5

Isolierung von (3) (Erweich.-P. $105-110^\circ C$) in analysenreiner, fester, allerdings nichtkristalliner Form [4] (Ausbeute 3% bezogen auf Benzoin). Molekulargewichtsbestimmungen an verschiedenen Präparaten ergaben das Vierfache des für (3) zu erwartenden Wertes, und im 1H -NMR-Spektrum wurden lediglich Signale der Phenylprotonen gefunden. Es muß daher das Tetramere des Dithiobenzils vorliegen, für das eine cyclische Struktur mit S-S-Bindungen dis-

kutiert werden kann. Beim Erhitzen zerfällt (3) in Schwefel und Tetraphenylthiophen. Setzt man (3) in Xylol mit $Ni(CO)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ um, so erhält man den Nickelkomplex (4) in hoher Ausbeute. Der gleiche Komplex entsteht auch, wenn man das bei der Sulfhydryrierung des Benzoinis intermediär auftretende Dithiobenzoin durch $NiCl_2$ abfängt (Ausbeute 10%, bezogen auf Benzoin).

Eingegangen am 25. November 1963 [Z 632]

[1] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 15, 58 (1938).

[2] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3221 (1962); Z. Naturforsch. Reihe b, im Druck.

[3] R. Mayer u. M. Nitzschke, Chem. Ber. 96, 2539 (1963).

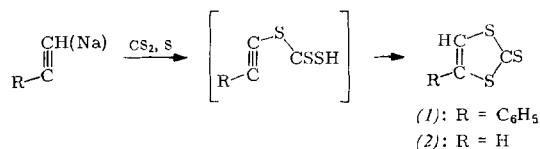
[4] (3) bildet mikroskopisch kleine, blaßgelbe, klar durchscheinende Kügelchen.

Synthese der 1,3-Dithiol-2-thione („Isotrithione“)

Von Prof. Dr. Roland Mayer, Dipl.-Chem. B. Gebhardt, Dipl.-Chem. J. Fabian und A. K. Müller

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

1,3-Dithiol-2-thione (1,3-Dithiacyclopenten-2-thione) entstehen durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Acetylene in polaren Lösungsmitteln bei etwas erhöhten Temperaturen oder aus Na-Acetyliden mit CS_2 und Schwefel, beispielsweise in Acetonitril, bei Raumtemperatur. Auch die bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriumacetyliden anfallenden Mercaptoacetylen-Verbindungen [1] addieren in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur Schwefelkohlenstoff und cyclisieren durch nucleophilen Angriff des Sulfid Schwefels der Trithiocarbonat-Gruppierung auf die Dreifachbindung.



Die Ausbeuten liegen durchschnittlich bei 50–70%. So ergibt Phenylacetylen-Na in 60-proz. Ausbeute Phenyl-1,3-dithiol-2-thion (1), wenn man in Acetonitril arbeitet.