

keln. Gar mancher verdankt ihm, oft ohne daß er je davon erfahren hat, Wesentliches für seine wissenschaftliche Entwicklung. Wo er konnte, hat er sich für die Förderung des chemischen Nachwuchses eingesetzt, wobei er sich nie scheute, auch ganz junge Chemiker, deren Begabung er erkannt hatte, für große und entwicklungsfähige Stellen zu empfehlen.

In die Marburger Zeit fällt auch der Wiederaufbau des Chemischen Institutes nach dem letzten Krieg. Schon bei seiner Berufung hatte er die Zusage für einen Neubau erhalten. Als die Pläne, die dank des vom Vater ererbten Talents besonders gut gelangen, gerade fertiggestellt waren, war es zu spät: Die unglücklichen Verhältnisse der Universitäten nach 1933 führten zum Absinken der Studentenzahlen und zu einer Rücknahme der gegebenen Zusage. So kam es, daß der großzügig geplante Bau nie verwirklicht wurde. Doch noch einmal hat er – wenn auch in wesentlich bescheidenerem Umfange – sein architektonisches Geschick beim Wiederaufbau des im zweiten Weltkrieg zerstörten Institutes unter Beweis stellen können. Dank seiner ausgezeichneten Planung galt das wiederhergestellte Marburger Laboratorium mehrere Jahre als eines der am zweckmäßigsten und vorbildlichsten eingerichteten Institute. Lediglich die Tatsache, daß keine Erweiterungsmöglichkeiten mehr bestehen, zwingt heute zu einem Neubau an anderer Stelle.

Mehrmals hat sich *Meerwein* auch für literarische Arbeiten außerhalb seines engeren Fachgebietes zur Verfügung gestellt. Zuerst in Bonn, als er die Nachfolge seines Lehrers *Schroeter* bei der Herausgabe eines Teiles der 11. Auflage des damals umfassendsten Lehrbuches der organischen Chemie von *Richter-Anschütz* übernahm. Nach dem letzten Kriege hat er mit *Eugen Müller*, *Otto Bayer* und *Karl Ziegler* die Neuauflage des Houben-Weyl,

Methoden der Organischen Chemie, besorgt. 20 Bände sind bisher erschienen, und nur der Eingeweihte weiß, wieviel Arbeit er hierfür verwendet hat. Wir verdanken ihm nicht nur viele Anregungen, sondern auch mehrere Beiträge über seine eigenen Arbeitsgebiete. Sie sind, wie alle seine Publikationen, ein Muster an Prägnanz und Klarheit. Bis in die letzten Tage hat er an dem Werk gearbeitet. Auf seinem Arbeitstisch lagen neue Entwürfe für ein Kapitel „Kondensationsmittel“, das ihn immer von neuem beschäftigt hat und über dessen Gestaltung er besonders viel nachgedacht und mit anderen diskutiert hat.

Seine letzte Arbeit jedoch habe ich noch nicht genannt. Sie fand sich, verborgen unter vielen Akten ganz anderer Thematik, in seinem sonst nach so klarer Ordnung eingerichteten Arbeitszimmer. *Meerwein*, der so gerne von seinen laufenden Arbeiten sprach und bei jeder sich bietenden Gelegenheit die ihn beschäftigenden Probleme diskutierte, hat, wie wir sicher wissen, mit keinem Menschen über diese letzte Arbeit gesprochen: Die umfassende Schilderung seines eigenen Lebenswerkes. Diese Schrift, an der er bis zum letzten Tag seines Lebens gearbeitet hat und von der, wie in der eingangs erwähnten Chronik des Vaters, die letzten Seiten nicht ganz vollendet auf dem Schreibtisch lagen, wird sein Werk krönen. Sie wird in den Chemischen Berichten erscheinen, der Nachfolgezeitschrift der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die einst eine seiner genialsten Arbeiten nicht verstanden und zurückgewiesen hat. So hat er, dem die Chemie alles bedeutete und der die Chemiker in aller Welt wie kaum ein Zweiter unserer Zeit mit neuen Ideen beschenkt hat, auf die ihm eigene ganz auf die Forschung bezogene Weise das Werk des Vaters weitergeführt und sich selbst das schönste Denkmal gesetzt. Eingegangen am 21. Januar 1966 [A 505]

Struktur und Reaktionsweise organischer at-Komplexe

VON PRIV.-DOZ. DR. W. TOCHTERMANN

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Vor einigen Jahren wurde von Wittig^[1] darauf hingewiesen, daß sich at-Komplexe charakteristisch durch eine anionische Lockerung der am Zentralatom haftenden Substituenten auszeichnen. Diese Koordinationsverbindungen stehen somit in ihrem Verhalten den von Meerwein untersuchten onium-Komplexen^[2] mit kationischer Lockerung der Liganden gegenüber, ergänzen aber zu einem Gesamtbild der organischen Komplexchemie^{[5].}

A. Einleitung

at-Komplexe sind nach *Wittig*^[1] Verbindungen der Struktur $M_{n-z}[ZR_n]$, wobei die Komplexeinheit $[ZR_n]^{(n-z)-}$ ein ein- oder mehrfach geladenes Anion ist, dem ein kationischer Partner (etwa ein elektropositives

Metall) gegenübersteht. Der Name „at-Komplex“ wurde gewählt, weil nach den Nomenklaturvorschriften anionische Komplexe durch die Nachsilbe „at“ gekennzeichnet werden^[3,4]. Während in onium-Komplexen (z. B. (I)) das positive Zentrum durch einen induktiven

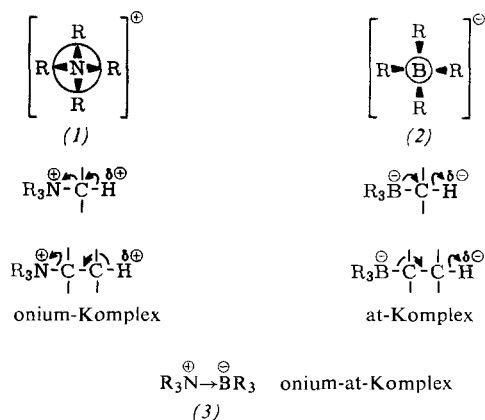
[1] G. Wittig, *Angew. Chem.* 70, 65 (1958).

[2] Vgl. E. Müller: *Neuere Anschauungen der organischen Chemie*. Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 132–142.

[3] „Nomenclature of Inorganic Chemistry“. J. Amer. chem. Soc. 82, 5523 (1960); H. Remy, *Angew. Chem.* 71, 515 (1959).

[4] D. F. Martin u. B. B. Martin: *Coordination Compounds*. McGraw-Hill Book Company, New York 1964.

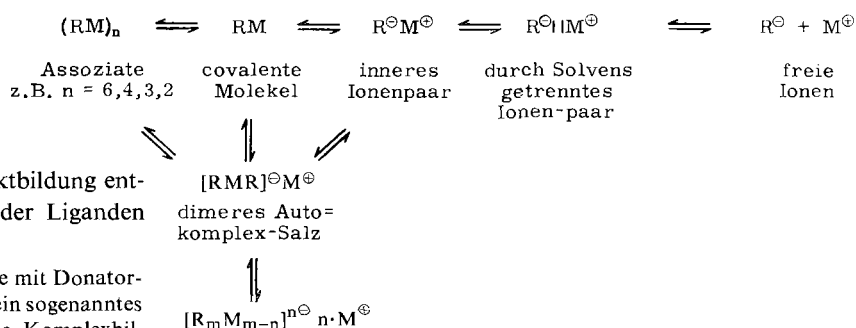
Effekt die kationische Lockerung herbeiführt, macht in den at-Komplexen (z.B. (2)) die negative Ladung aller Substituenten anionisch beweglicher. Dies kann entweder zur erleichterten Abspaltung eines Liganden selbst führen oder sich in einer Beweglichkeit von Hydrid-Wasserstoff äußern, der an einem zum Zentralatom Z α - oder β -ständigen Kohlenstoffatom gebunden ist.



Man darf weiterhin erwarten, daß auch bei Koordinationsverbindungen mit „onium-at“-Struktur, z. B. (3), die aus der Vereinigung einer Lewis-Säure mit einer

Daß auch Lithium-Kationen in wäßriger Lösung zur Koordination im Sinne $\text{Li}^{\oplus} + \text{X}^{\text{n}\ominus} \rightleftharpoons [\text{LiX}]^{(\text{n}-1)\ominus}$ fähig sind, konnte *Schwarzenbach*^[11] bei Untersuchungen über Komplexe mit Iminoessigsäure-Derivaten nachweisen.

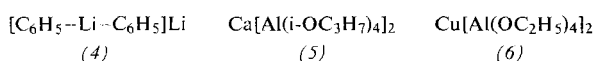
Die Dimerisation des Phenyllithiums in Äther wurde von Wittig^[8] im Sinne einer Autokomplexbildung zum at-Komplex (4) diskutiert. Hierbei sind aber, wie auch aus den Molekulargewichtsbestimmungen der analogen Komplexverbindungen Lithium-triphenylzinkat und -beryllat sowie Lithium-tetraphenylborat hervorgeht, die Lithium-Kationen nur zu einem geringen Teil frei beweglich und verbleiben überwiegend im Komplexbereich. In Solventien mit relativ kleiner Dielektrizitätskonstante (Äther, Aceton) reicht die Solvation lediglich zur Bildung von Ionenpaaren und höheren Aggregaten^[12] aus. Derartige Ionenaggregate sind ein weitverbreitetes Phänomen^[13a] und selbst bei metallorganischen Verbindungen, die in Äther hauptsächlich als Ionenpaare vorliegen dürften, ist die Dissoziationskonstante überaus klein^[13b]. Allgemein sind bei der Assoziation, Autokomplexbildung, Ionisation und Dissoziation alkaliorganischer Verbindungen zahlreiche Teilschritte in Betracht zu ziehen, was sich folgendermaßen darstellen läßt^[13c, 13d]:



Lewis-Base hervorgehen, durch die Adduktbildung entscheidende Änderungen der Reaktivität der Liganden eintreten können.

Als Liganden kommen Anionen oder Moleküle mit Donatoreigenschaften in Frage, die normalerweise auf ein sogenanntes „einsames“ Elektronenpaar zurückgehen. Die Komplexbildung ist häufig auf das Streben des Zentralatoms zurückzuführen, die energetisch günstige Elektronenanordnung des nächsten Edelgases zu erreichen. Daneben hängen jedoch Bildungstendenz und Stabilität der Komplexe sowohl von der Ladung und Größe der Komponenten als auch von der Bindungsenergie der beispielsweise neu zu knüpfenden Metall-Kohlenstoff-Bindung ab, wobei noch zusätzliche Faktoren, etwa die Wechselwirkung zwischen d-Orbitalen des Metalls und p-Orbitalen des Liganden eine erhebliche Rolle spielen können^[5].

Nur in verdünnten wäßrigen Lösungen von Lithium- oder Natrium-tetraphenylborat darf man vorwiegend „freie“ Ionen erwarten [13c].



Auch bei der Vereinigung zweier verschiedener Metallalkoholate zeigt sich, daß hier die Dissoziation durch

[9] T. L. Brown u. M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 79, 1859 (1957).

[10] K. B. Piotrovsky u. M. P. Ronina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 115, 737 (1957); Chem. Abstr. 52, 3476f (1958).

[11] G. Schwarzenbach, A. Willi u. R. O. Bach, *Helv. chim. Acta* 30, 1303 (1947).

[12] *E. S. Gould: Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Holt, Rinehart & Winston, Inc., New York 1959, S. 102, 580.

[13a] Vgl. *F. Basolo u. R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions*. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1958, S. 376–385.

[13b] Siehe z.B. D. G. Hill, J. Burkus, S. M. Luck u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 81, 2787 (1959).

[13c] H. F. Ebel, *Tetrahedron* 21, 699 (1965).

[13d] Zum Nachweis carbanionischer Ionenpaare siehe E. De Boer, *Advances organomet. Chemistry*, Academic Press, New York 1964, Bd. 2, S. 115; T. E. Hogen-Esch u. J. Smid, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 669 (1965).

[13e] Zur Leitfähigkeit des Kalignosts in Wasser siehe W. Rüdorff u. H. Zannier, Z. Naturforsch. 8b, 611 (1953).

B. Komplexe lithiumorganischer Verbindungen

1. Allgemeines

Bereits lithiumorganische Verbindungen RLi ($\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl) liegen in Lösung als Assoziate $(\text{RLi})_n$ vor, wobei n in Abhängigkeit von der Konzentration, dem Solvens und der Natur des Restes R stark variieren kann [6–10].

[5] Die Metall-Kohlenstoff- π -Komplexe werden in der folgenden Abhandlung ausgeklammert.

[6] Siehe dazu G. E. Coates: *Organo-Metallic Compounds*. Methuen & Co., Ltd., London 1960.

[7] Fr. Hein u. H. Schramm, Z. physik. Chem. 151, 234 (1930).

[8] G. Wittig, F. J. Meyer u. G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).

Komplexbildung nicht verstärkt, sondern eher unterdrückt wird. So läßt sich der Komplex (5) im Gegensatz zu den Calciumalkoholaten unzersetzt im Vakuum destillieren, und Kupfer-tetraäthoxyaluminat (6) löst sich sogar – vermutlich monomer – in Benzol^[14].

2. Kristallstruktur, Assoziation in der Gasphase und in unpolaren Solventien

Dietrich^[15] fand bei Röntgenstrukturanalysen an kristallisiertem Äthyllithium, daß die Äthyllithium-Moleküle relativ leicht verschiebbare Doppelschichten bilden, zwischen denen nur von der Waalsche Kräfte wirken. Diese Doppelschichten sind aus $(C_2H_5Li)_4$ -Einheiten aufgebaut, die selbst aus zwei stark assoziierten Dimeren bestehen. Die vier Lithiumatome bilden ein fast reguläres Tetraeder und über jeder Tetraederfläche steht eine Methylengruppe. Da Äthyllithium als Elektronenmangelverbindung aufgefaßt werden kann, dürften derartige Bindungen auch für den Aufbau und Zusammenhalt der komplizierten Kristallstruktur verantwortlich sein. Die Kohlenstoff-Lithium-Bindung ist hier weitgehend kovalent^[16], was sich auch im geringen elektrischen Leitvermögen^[17] und im kleinen Dipolmoment^[18] äußert.

Für das in Benzol und Hexan tetramere tert.-Butyllithium wurde auf Grund spektroskopischer Untersuchungen eine tetraedrische Struktur angegeben, in der die vier Lithiumatome und die vier α -Kohlenstoffatome der tert.-Butylgruppen die Spitzen zweier einander durchdringender Tetraeder besetzen^[19]. Der Zusammenhalt dieses Assoziates soll durch vier äquivalente Vierzentren-Elektronenmangelbindungen bewirkt werden:

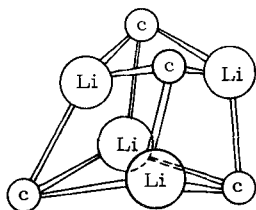


Abb. 1. Struktureinheit des tetrameren tert.-Butyllithiums [19].

[14] H. Meerwein u. Th. Bersin, Liebigs Ann. Chem. 476, 113, 138 (1929).

[15] H. Dietrich, Acta crystallogr. 16, 681 (1963). – E. Weiß u. E. A. C. Lucken fanden ähnliche Verhältnisse beim Methylithium (J. organomet. Chemistry 2, 197 (1964)).

[16] G. Fraenkel, D. G. Adams u. J. Williams, Tetrahedron Letters 1963, 767, schreiben der C–Li-Bindung etwa 20% ionischen Charakter aufgrund von NMR-Untersuchungen zu. – H. F. Ebel [13c] gibt aufgrund theoretischer Überlegungen einen Wert von 27% für Methylithium an. – Einen weitaus höheren Wert findet man in L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 93.

[17] Geschmolzenes Äthyllithium leitet den elektrischen Strom nicht: Fr. Hein, E. Petzchner, K. Wagler u. F. A. Segitz, Z. anorg. allg. Chem. 141, 161 (1924).

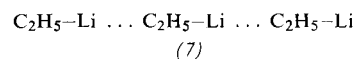
[18a] M. T. Rogers u. A. Young, J. Amer. chem. Soc. 68, 2748 (1946).

[18b] M. T. Rogers u. T. L. Brown, J. physic. Chem. 61, 336 (1957).

[18c] V. N. Vasileva, T. V. Talalaeva, E. N. Gur'yanova u. K. A. Kocheskov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Techn. Wiss. 1960, Nr. 9, 1549–1552; Chem. Abstr. 55, 6971f (1961). – Für das Dipolmoment mehrerer Alkylithium-Moleküle wurden in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Lösungsmittel Werte zwischen 0,8 und 1,5 D gefunden. Bei Ionenpaaren, wie sie etwa beim Lithiumperchlorat in Dioxan vorliegen, hätte man beträchtlich höhere Werte erwarten sollen [18a].

[19] M. Weiner, G. Vogel u. R. West, Inorg. Chem. 1, 654 (1962).

Die gleiche Struktur, die übrigens der des tetrameren Tetramethylplatins ähnelt^[20], wurde von Brown^[21] für das Tetramere im Äthyllithium-Dampf und in Lösungen vorgeschlagen. Brown gelang es, ein Massenspektrum vom gesättigten Äthyllithium-Dampf aufzunehmen^[22], welches zeigte, daß dieser bei 80 bis 95 °C überwiegend aus Li_6R_6 - und Li_4R_4 -Einheiten in etwa gleicher Konzentration besteht. Dadurch wird eine ringförmige Struktur wahrscheinlich; bei einem linearen Polymeren (7) wäre ein bevorzugtes Auftreten von



Sechser- und Vierer-Einheiten nicht verständlich. Die hexamere Lithiumverbindung, die auch in Lösung überwiegt – Äthyllithium und n-Butyllithium sind sowohl in Benzol als auch in Cyclohexan hexamer^[21, 23, 24] – soll aus sechs Lithiumatomen bestehen, die sesselförmig angeordnet den Kern bilden, während sich die Alkylgruppen an der Peripherie des Gebildes befinden^[25]; auch hier ist jedes Lithiumatom an drei Kohlenstoffatome gebunden, und umgekehrt; an den Vierzentrenbindungen nehmen wiederum ein sp^3 -Orbital eines Kohlenstoffs und die Orbitale von drei Lithiumatomen teil, wobei jedes Lithium seinerseits zu drei derartigen Bindungen gehört.

Das starke Assoziationsvermögen lithiumorganischer Verbindungen ist auf das Bestreben des Lithiums zurückzuführen, seine leeren 2p-Orbitale, die energetisch nur wenig über dem 2s-Niveau liegen, aufzufüllen^[13c].

Hinweise auf die Struktur lithiumorganischer Verbindungen gaben auch die IR-Spektren^[26, 27], da beim Methylithium die asymmetrische und symmetrische C–H-Valenzschwingung nach niederen Wellenzahlen verschoben waren, was allgemein bei verbrückten Methylgruppen gefunden wird^[28]. In Einklang damit findet man beim Äthyllithium zwar unverbrückte endständige Methylgruppen, aber wieder die charakteristische Frequenzerniedrigung verbrückter Methylengruppen. Derartige Verschiebungen scheinen jedoch nicht nur bei Verbindungen mit Elektronenmangel-Struktur aufzutreten. Man hat ähnliche Verhältnisse bei den zum Bor α -ständigen Methylengruppen in Tetraalkylboraten^[29] beobachtet, bei denen solche Verschiebungen der C–H-Valenzschwingungen möglicherweise auf den negativierenden induktiven Effekt des Bors zurückzuführen sind.

3. Lithiumorganische Verbindungen in basischen Medien

Es ist altbekannt, daß lithiumorganische Verbindungen in Lösungsmitteln wie Äther weitaus reaktiver als in Kohlenwasserstoffen sind^[6], und so hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Assoziationsgrad und die Art der

[20] R. E. Rundle u. J. H. Sturdivant, J. Amer. chem. Soc. 69, 1561 (1947).

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

[22] J. Berkowitz, D. A. Bafus u. T. L. Brown, J. physic. Chem. 65, 1380 (1961).

[23] D. Margerison u. J. P. Newport, Trans. Faraday Soc. 59, 2058 (1963).

[24] T. L. Brown, R. L. Gerteis, D. A. Bafus u. J. A. Ladd, J. Amer. chem. Soc. 86, 2135 (1964).

[25] Eine derartige Struktur wird auch durch die leichte Abspaltbarkeit eines Äthylradikals während der Ionisation einerseits und durch das überaus hohe Erscheinungspotential des Lithiumkations andererseits gestützt.

[26] R. West u. W. Glaze, J. Amer. chem. Soc. 83, 3580 (1961).

[27] J. Goubeau u. K. Walter, Z. anorg. allg. Chem. 322, 58 (1963).

[28] T. L. Brown u. M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 79, 1859 (1957).

[29] R. Damico, J. org. Chemistry 29, 1971 (1964).

Wechselwirkungen mit derartigen Solventien zu klären^[8]. Bereits der Zusatz verhältnismäßig kleiner Mengen einer Lewis-Base (Äther etc.) hat großen Einfluß auf das Verhalten von Alkylolithium in Kohlenwasserstoffen^[30–32], was auch durch den Nachweis^[33a,b] eines solvatisierten Dimeren $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Struktur siehe Abb. 2) bewiesen wird.

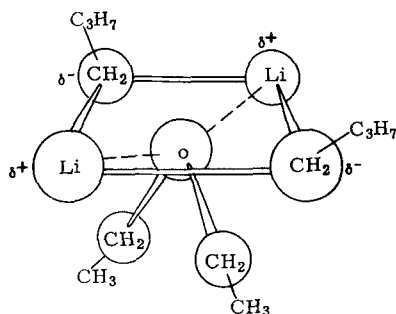


Abb. 2. Struktur eines n-Butyllithium-Diäthyläther-Addukts [33a].

Beim Zusatz von Äther zur Hexan-Lösung von n-Butyllithium beobachtet man eine Erniedrigung des Ätherdampfdruckes und eine wesentliche Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten, bis die für den 2:1-Komplex notwendige stöchiometrische Menge Äther zugesetzt ist. Im NMR-Spektrum ändert sich die Lage des Signals der zum Lithium α -ständigen Methylenprotonen des n-Butyllithiums nur so lange, bis alles n-Butyllithium in den 2:1-Komplex übergeführt ist; zusätzlicher Äther hat keinen Einfluß mehr, so daß weitere Änderungen in der Reaktivität der metallorganischen Komponente wohl lediglich auf einen allgemeinen Lösungsmittelleffekt zurückzuführen sind^[33a].

Kürzlich kam Dixon^[33c] auf Grund von NMR-Studien an Komplexen von 9-Fluorenyllithium mit Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan zu dem Schluß, daß sich dort das Lithium-Kation und die daran komplex gebundenen Lewis-Basen (THF bzw. Dimethoxyäthan) oberhalb der Ebene des aromatischen Carbanions befinden.

Der Lewis-Säure-Charakter der Alkylolithium-Polymeren äußert sich auch in der von Brown^[24] aus der Dielektrizitätskonstanten und Gefrierpunktserniedrigung der Lösung nachgewiesenen Komplexbildung von Äthyllithium und Triäthylamin in Benzol.

Dies läßt sich am besten so deuten, daß sich zunächst ein oder zwei Moleküle Amin an die hexamere Lithiumverbindung anlagern; dadurch wird dieses Bindungsgerüst geschwächt und bricht unter Bildung tetramerer und dimerer Äthyllithium-Einheiten zusammen, die wiederum selbst mit Triäthylamin koordinieren, so daß in Abhängigkeit von der Basenkonzentration eine ganze Folge komplexer Gleichgewichte vorliegen können. Nimmt man eine oktaedrische Anordnung der sechs Lithiumatome im Hexameren an, so können die zugehörigen Äthylgruppen nur sechs der vorhandenen acht Oktaederflächen besetzen, und es ist somit denkbar, daß die Addition der Base an den zwei freien Oktaederflächen erfolgt.

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

[31] D. E. Applequist u. D. F. O'Brien, J. Amer. chem. Soc. 85, 743 (1963).

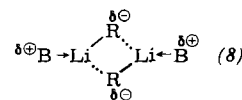
[32] J. F. Eastham u. G. W. Gibson, J. Amer. chem. Soc. 85, 2171 (1963).

[33a] Z. K. Cheema, G. W. Gibson u. J. F. Eastham, J. Amer. chem. Soc. 85, 3517 (1963).

[33b] T. V. Talalaeva, M. M. Nad u. K. A. Kocheskov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 109, 101 (1956); Chem. Abstr. 51, 1962f (1957).

[33c] J. A. Dixon, P. A. Gwinner u. D. C. Lini, J. Amer. chem. Soc. 87, 1379 (1965).

Wenn es auch nicht ohne weiteres möglich ist, Genaues über die Hybridisierung der Lithiumorbitale zu sagen, so darf doch davon ausgegangen werden, daß bei derartigen Mehrzentrenbindungen ein oder zwei Orbitale an jedem Lithium leer bleiben, die sich für die Addition eines Donators anbieten, wodurch eine Dissoziation des Hexameren, Tetrameren etc. eingeleitet wird. Jede Komplexbildung mit einem Elektronendonator, etwa im Dimeren (8), lockert die Alkylgruppen anionisch beträchtlich, d.h. aktiviert die Alkylolithium-Verbindungen.



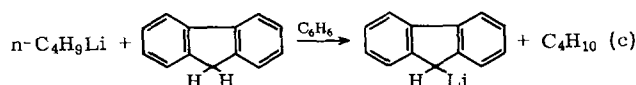
Die von Fraenkel^[16] auf Grund von NMR-Daten ausgesprochene Vermutung, daß Äthyllithium, Äthylmagnesiumbromid und Diäthylmagnesium in ätherischer Lösung als stark assoziierte Salze von Carbanionen vorliegen, gab Anlaß zu weiteren spektroskopischen Untersuchungen an lithiumorganischen Verbindungen^[24], welche jedoch nicht die erwarteten Hinweise auf solvatisierte Ionenpaare brachten. Allerdings scheint die NMR-Spektroskopie zum Nachweis unterschiedlich assoziierter und solvatisierter metallorganischer Verbindungen nicht sehr empfindlich zu sein^[13, 16, 24, 61].

Kinetische Untersuchungen zeigen andererseits, daß bei den Umsetzungen lithiumorganischer Verbindungen Dissoziationsgleichgewichte der Assoziate vorgelagert sind^[31, 32, 34], wodurch die Vorstellung vom Monomeren als dem eigentlichen Reaktanten – der eventuell nur in kleiner Konzentration vorliegt – gestützt wird.

So ergibt sich für die Geschwindigkeit r der Metallierung von Fluoren mit n-Butyllithium in Benzol Beziehung (a), d.h. der eigentlichen Reaktion ist das zum Monomeren führende Gleichgewicht (b) vorgelagert.

$$r = k [(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_6]^{1/6} [\text{Fluoren}] \quad (a)$$

$$\frac{1}{6} (n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_6 \rightleftharpoons n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} \quad (b)$$



Kürzlich konnten Waack und West^[34d] zeigen, daß auch bei der Metallierung von Triphenylmethan in Tetrahydrofuran Benzyllithium, Allyllithium und Phenyllithium als Monomere reagieren^[34e]. Die relativen Reaktivitäten

Benzyllithium > Allyllithium > n-Butyllithium > Phenyllithium > Vinylolithium > Methyllithium sprechen dafür, daß ein nucleophiler Angriff auf den Wasserstoff des Substrats bei den Metallierungen geschwindigkeitsbestimmend ist.

[34a] D. F. Worsfold u. S. Bywater, Canad. J. Chem. 38, 1891 (1960).

[34b] A. G. Evans u. D. B. George, J. chem. Soc. (London) 1961, 4653.

[34c] A. G. Evans u. N. H. Rees, J. chem. Soc. (London) 1963, 6039.

[34d] R. Waack u. P. West, J. Amer. chem. Soc. 86, 4494 (1964).

[34e] Ähnliches gilt für Styryllithium: S. Bywater u. D. J. Worsfold, Canad. J. Chem. 40, 1564 (1962).

4. Komplexe mit Lithiumhalogeniden sowie alkaliorganischen Verbindungen

Neben den Komplexen lithiorganischer Verbindungen mit Aminen und Äthern, von denen sich besonders die Dioxan-Komplexe mit Aryllithium-Derivaten durch Schwerlöslichkeit und leichte Isolierbarkeit^[33b, 35] auszeichnen, sind vor allem die mit Lithiumhalogeniden und anderen alkaliorganischen Verbindungen zu erwähnen.

Von der Tatsache, daß salzfreie Lösungen von Lithiumverbindungen reaktiver als salzhaltige sind, macht man häufig bei Metallierungs- und Polymerisations-Reaktionen Gebrauch^[36–38]. Aus LiBr-haltigen Äther-Lösungen von Phenyllithium konnten Wittig und Lange^[36a] das kristallisierte 2:1-Addukt Phenyllithium-LiBr erhalten, während Glaze und West^[39] Additionsverbindungen von Lithiumhalogeniden an Alkylolithium isolierten. Das Verhältnis RLi:LiBr im Addukt hängt von der Darstellung ab; es scheint sich jedoch um Mischungen von LiBr mit 1:1-Komplexen zu handeln. Das Butyllithium-LiBr-Addukt wird zwar von Wasser rasch hydrolysiert, reagiert mit Luftsauerstoff aber nur zögernd; dieser in Pentan suspendierte Komplex liefert keinen Gilman-Farbstest^[40], vielmehr erst seine Spaltprodukte nach Ätherzugabe. Somit können lithiorganische Verbindungen zu bequem handhabbaren Verbindungen deaktiviert werden, aus denen das aktive Reagens durch Ätherzugabe zurückgewonnen wird.

Die Deaktivierung dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß LiBr eine stärkere Lewis-Säure als die lithiorganischen Verbindungen ist und daher stabilere Koordinationsverbindungen als die RLi-Autokomplexe resultieren. Es konnte allerdings noch nicht entschieden werden, ob diesen Addukten ionische Strukturen wie (9) oder (10) zukommen, oder ob Elektronenmangelverbindungen vorliegen.



Brown^[40a] zeigte bei Äthyllithium-Lithiumäthylat-Komplexen, daß Alkoholat im Gegensatz zu Äthern und Aminen keine merkliche Dissoziation des Äthyllithium-Hexameren zu reaktiveren Assoziaten bewirkt. Entsprechendes könnte auch für die reaktionsträgen RLi/LiBr-Addukte gelten.

Die Beobachtung, daß die Wirksamkeit z.B. des Phenyllithiums als Startreagens bei der anionischen Styrol-Polymerisation von der zugesetzten Menge Lithiumhalogenid abhängt, konnte zum Nachweis der 1:1-Komplexe RLi:LiBr und zur

[35] N. G. Chernova u. B. M. Mikhailov, J. allg. Chem. (russ.) 25, 2280 (1955); Chem. Abstr. 50, 9365f, 11996i (1956); J. gen. Chem. UdSSR 25, 2249 (1956); B. M. Mikhailov u. N. G. Chernova, J. allg. Chem. (russ.) 29, 222 (1959); Chem. Abstr. 53, 21843h (1959).

[36a] G. Wittig, Angew. Chem. 62, 232 (1950).

[36b] G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 91, 873 (1958).

[37] R. Huisgen u. W. Mack, Chem. Ber. 93, 332 (1960), konnten 1:1-Komplexe zwischen Lithiumpiperidid und Lithiumhalogeniden nachweisen und deren Dissoziationskonstanten bestimmen.

[38] R. Waack u. M. A. Doran, Chem. and Ind. 1964, 496.

[39] W. Glaze u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 82, 4437 (1960); Chem. Engng. News 1960, No. 43, S. 40.

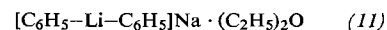
[40] H. Gilman u. F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925). – Diesem Gilman-Farbstest liegt die Darstellung eines Di- oder Triphenylmethan-Farbstoffs aus Michlers Keton und RM zugrunde.

[40a] T. L. Brown, J. A. Ladd u. G. N. Newman, J. organomet. Chemistry 3, 1 (1965).

Bestimmung der Assoziationskonstanten K ausgewertet werden^[38, 40b]:

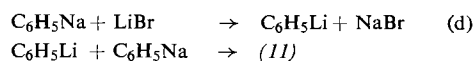
$$K = \frac{[\text{R-Li} \cdot \text{LiX}]}{[\text{R-Li}][\text{LiX}]} \quad \begin{array}{l} K = 13,5 \text{ l/mol} \\ (20^\circ\text{C}; \text{THF}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5; \text{X} = \text{Br}) \\ K = 115 \text{ l/mol} \\ (20^\circ\text{C}; \text{THF}; \text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-; \text{X} = \text{Br}) \end{array}$$

Von präparativer Bedeutung sind die von Wittig^[41] gefundenen Komplexe lithiorganischer Verbindungen mit natrium-, kalium- und caesiumorganischen Verbindungen. Man ging dabei von der Überlegung aus, daß das in Äther dimere Phenyllithium^[7, 8] als autokomplexes Ionenpaar (4) zu formulieren ist, wobei ein Lithiumatom als Koordinationszentrum fungiert und das andere dem negativen Komplexion kationisch zugeordnet wird. Daher sollte sich Li⁺ durch ein anderes Metallkation ersetzen lassen, ohne daß der Komplexcharakter aufgehoben wird; dies wurde durch Isolierung des in Äther schwerlöslichen, farblosen Komplexes (11) bestätigt.



Während Phenylnatrium Äther rasch zersetzt, ist (11), das aus Phenyllithium, Diphenylquecksilber und Natrium, oder aus Chlorbenzol, Natrium und Phenyllithium entsteht, tagelang in Äther stabil. Die Stabilität derartiger 1:1-Komplexe nimmt vom Lithium zum Caesium hin stark ab.

Ätherische Lösungen von (11) stabilisieren Phenylnatrium in jedem Überschuß, vermutlich dadurch, daß (11) durch seine Natrium-Ionen die Löslichkeit des Phenylnatriums stark herabsetzt, d.h. dieses sozusagen ausfällt. So ist es möglich, die Zersetzung von Phenylnatrium durch Zugabe einer ätherischen LiBr-Lösung – wobei über die Reaktionsfolge (d) der Komplex (11) entsteht – zu verhindern^[42].



Komplexe mit Lithiumalkylen lassen sich gleichfalls präparieren, wobei mit dem besonders aggressiven Dibutyllithium-natrium die Grenze der Anwendbarkeit ätherischer Medien erreicht sein dürfte. Die Komplexe stehen in ihrer Reaktivität zwischen den lithium- und natriumorganischen Verbindungen und bewähren sich besonders bei der Metallierung von Diphenyl- und Triphenylmethan, Anisol, Resorcin-dimethyläther, Diphenylsulfid, Triphenylamin und -phosphin. So wird Anisol von (11) innerhalb von zwei Tagen zu 71 % zu o-Methoxyphenyllithium metalliert; salzfreies Phenyllithium liefert im gleichen Zeitraum nur 17 %.

Aus Phenyllithium und Ammoniumsalzen (12) bilden sich Ammonium-Ylide^[43, 44], die durch Komplexbildung mit LiBr zu (13) stabilisiert werden. Dagegen zer-

[40b] Siehe auch F. J. Welch, J. Amer. chem. Soc. 82, 6000 (1960).

[41a] G. Wittig, R. Ludwig u. R. Polster, Chem. Ber. 88, 294 (1955).

[41b] G. Wittig u. F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 91, 865 (1958).

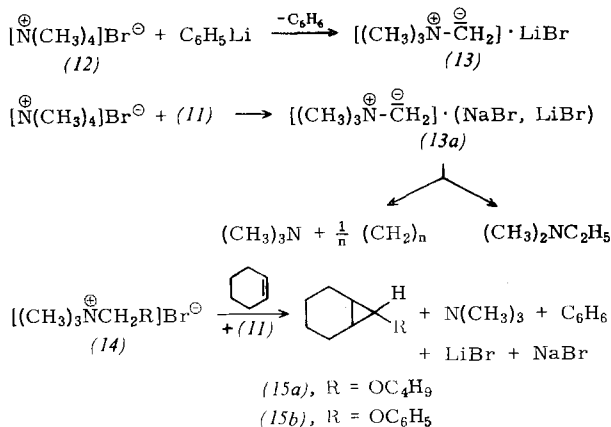
[41c] G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 91, 873 (1958).

[42] DBP 1003731 (7. März 1957), BASF, Ludwigshafen/Rh., Erf.: G. Wittig; Chem. Abstr. 1959, 16064b.

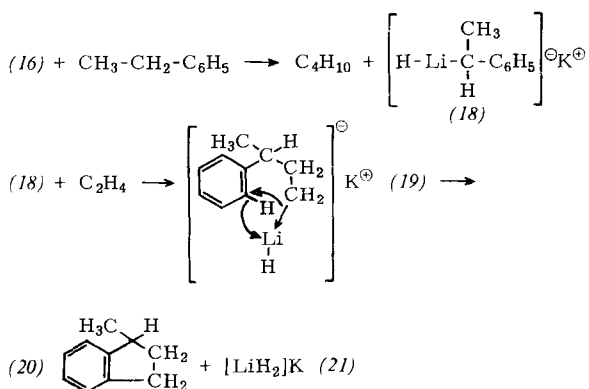
[43] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1, 13 (1956).

[44] Zur Struktur des Trimethylammonium-methylids siehe H. Daniel u. J. Paetsch, Angew. Chem. 76, 577 (1964).

setzt sich das analog mit (11) als Protonenacceptor gebildete Ylid (13a) zu Polymethylen und Trimethylamin, oder durch Stevens-Umlagerung zu Dimethyl-äthylamin, da NaBr ein weitaus schwächerer Komplexbildner als LiBr ist. Dieses Verhalten derartiger Ylide konnte in zwei Fällen zu Cyclopropan-Ringschlüssen ausgenutzt werden: So resultiert aus (11) und (14) in Gegenwart von Cyclohexen in mäßiger Ausbeute 7-n-Butoxy- (15a) oder 7-Phenoxy-norcaran (15b) [45].



Eberhardt [46] verwendet die aus Kaliumhydrid oder Kalium + Butyllithium darstellbaren at-Komplexe (16) und (17) als Katalysatoren bei der Umsetzung von Äthylbenzol mit Äthylen. Während sowohl Kaliumhydrid als auch n-Butyllithium bei Raumtemperatur nicht reagieren, liefert (16) mit Äthylbenzol unter Butan-Entwicklung und Rotfärbung sofort (18). Verbindung (18) addiert sich an Äthylen zu (19), und unter Hydrid-Abspaltung aus dem Aromaten erfolgt Ringschluß zum 1-Methylindan (20). Das komplexe Hydrid (21) lagert sich an Äthylen zu einem neuen Alkyl-hydrid-Komplex (22) an, der wiederum mit Äthylbenzol den Cyclus beginnt. So erhält man neben höhermolekularen Produkten aus Äthylen und Äthylbenzol insgesamt 70 % 1-Methylindan (20) und sek.-Butylbenzol; das letztgenannte entsteht durch Hydrolyse von (19).



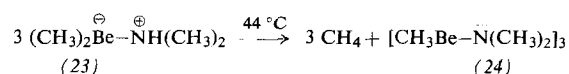
[45] D. Krauß, Dissertation, Universität Heidelberg, 1963; G. Wittig u. D. Krauß, Liebigs Ann. Chem. 679, 34 (1964).

[46] G. G. Eberhardt, J. org. Chemistry 29, 643 (1964).

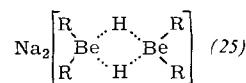
C. Komplexe berylliumorganischer Verbindungen

Elemente der zweiten und dritten Hauptgruppe tendieren noch mehr als Lithium zur Bildung di- und polymerer Elektronenmangelstrukturen in metallorganischen Verbindungen und Hydriden und haben einen ausgeprägten Lewis-Säure-Charakter. So erhält man mit alkaliorganischen Verbindungen at-Komplexe $\text{M[ZR}_3]$ und $\text{M[ZR}_4]$ und mit Elektronendonatoren, wie Aminen, Phosphinen, Äthern usw., Addukte $\text{R}_n\text{Z} \rightarrow \text{Z'R}_m$.

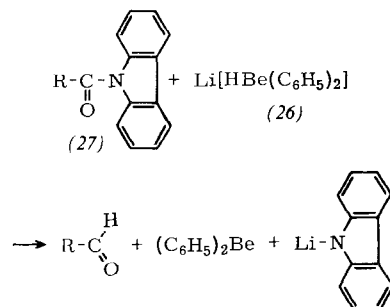
In Komplexen mit Alkoholen und sekundären Aminen macht sich das Zusammenwirken von kationischer Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms und anionischer Lockerung eines Alkylrestes im Donator- bzw. Acceptor-teil des Moleküls in überaus leicht erfolgenden Eliminierungen bemerkbar. So verliert (23) Methan und geht dabei in ein Trimeres, (24), mit einem N-Be-N-Be-N-Be-Ring über [47].



at-Komplexe von Dialkylberyllium-Derivaten konnten gleichfalls durch Einwirkung von Natriumhydrid auf Dimethyl- und Diäthylberyllium erhalten werden; vermutlich entsteht (25) [48a]. Auch über Komplexsalze des Diäthylberylliums mit Alkalifluoriden und -cyaniden ist berichtet worden [48b].



1952 wurde von Wittig und Hornberger [49] durch Zusammenschmelzen von Diphenylberyllium und Lithiumhydrid das Lithium-hydrido-diphenylberyllat (26) dargestellt und daraufhin untersucht, ob sich dieser Komplex, der bei der Reduktion ein Hydrid-Ion zur Verfügung stellen kann, zur Überführung von Säurechloriden in Aldehyde eignen würde. Dieses Ziel wurde über das aus dem entsprechenden Acylchlorid und Carbazol zugängliche Säureamid (27) erreicht; allerdings ist die Ausbeute mit anderen komplexen Hydriden wie Lithium-tetrahydridoaluminat, Lithium-hydrido-tri-n-butoxyborat und Lithium-hydridodiphenylzinkat besser. Mit der Methode



[47] G. E. Coates, F. Glockling u. N. D. Huck, J. chem. Soc. (London) 1952, 4512. — Siehe das entsprechende Verhalten von analogen Trialkylaluminium- und -gallium-Verbindungen [6].

[48a] G. E. Coates u. G. F. Cox, Chem. and Ind. 1962, 269; N. A. Bell u. G. E. Coates, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 59.

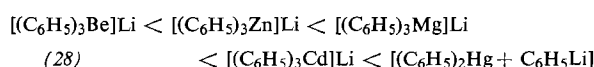
[48b] W. Strohmeier u. F. Gernert, Chem. Ber. 95, 1420 (1962).

[49] G. Wittig u. P. Hornberger, Liebigs Ann. Chem. 577, 11 (1952).

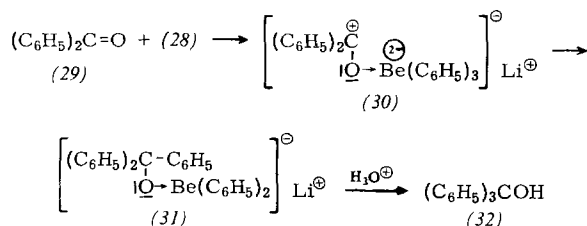
konnten ungesättigte Polyenaldehyde wie 5-Phenylpenta-2,4-dienal und 9-Phenyl-nonatetra-2,4,6,8-enal gewonnen werden.

Das Prinzip, mit Hilfe eines elektronenziehenden Resonanzsystems das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch Einbeziehung in ein cyclisches π -Elektronensystem zu beanspruchen und so die Geschwindigkeit nucleophiler Additionen an der Carbonylgruppe zu erhöhen, führte unabhängig zur einfachen Aldehyd-Synthese mit N-Methylaniliden^[50], Säureimidazoliden^[51] oder -pyrazoliden^[52] mit Lithium-tetrahydridoaluminat. Aldehyde sind heute direkt aus Säureamiden, Nitrilen oder Säurechloriden und komplexen Aluminiumhydriden bequem zugänglich^[53,54].

Diphenylberyllium liefert mit Phenyllithium das überaus beständige Lithium-triphenylberyllat (28)^[8], welches in Lösung praktisch nicht zerfällt, bei Raumtemperatur keinen Gilman-Farbstest^[40] gibt und Fluoren nicht mehr metalliert. Aus der Metallierungsgeschwindigkeit des Fluorens folgte dabei, daß der Zerfall der Addukte $[(C_6H_5)_3Z]^\ominus Li^\oplus$ in Phenyllithium und Diphenylmetall in der Reihe



zunimmt. Wie bei anorganischen Komplexen^[55] nimmt die Komplexbeständigkeit mit wachsendem Volumen des Zentralatoms ab. Obwohl sich (28) gegenüber Fluoren völlig indifferent verhält, d.h. kein Phenyllithium freisetzt, liefert es mit Benzophenon (29) zu 45 % Triphenylcarbinol (32), woraus gefolgert werden muß, daß der at-Komplex (28) als Ganzes mit dem Keton reagiert. (28) hat – im Gegensatz zu $[(C_6H_5)_4B]Li$ – am Zentralatom noch eine Oktettlücke, die durch Anlagerung an das Carbonylsauerstoffatom zu (30) (gelb; Halochromie; vgl. Abschn. F. 6) aufgefüllt werden kann:



Nach der Molekulargewichtsbestimmung liegt der at-Komplex (28) in Äther teilweise assoziiert vor. In Glykoldimethyläther bei 100 °C scheint er in Phenyllithium und Diphenylberyllium zu zerfallen, da Fluorbenzol metalliert und so Dehydrobenzol erzeugt werden kann^[56].

[50] Übersicht: F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer u. J. Eigen, Angew. Chem. 65, 525 (1953).

[51] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962); H. A. Staab u. H. Bräunling, Liebigs Ann. Chem. 654, 119 (1962).

[52] W. Ried u. F.-J. Königstein, Liebigs Ann. Chem. 622, 37 (1959); W. Ried, G. Deuschel u. R. Koteiko, ibid. 642, 121 (1961).

[53] H. C. Brown: Hydroboration. W. A. Benjamin, Inc., New York 1962.

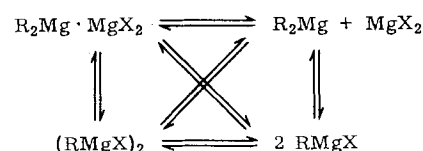
[54] H. C. Brown u. C. J. Shoaf, J. Amer. chem. Soc. 86, 1079 (1964); H. C. Brown u. C. P. Garg, ibid. 86, 1085 (1964); H. C. Brown u. A. Tsukamoto, ibid. 86, 1089 (1964).

[55] Fr. Hein: Chemische Koordinationslehre. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1954.

[56] H. Rabold, Dissertation, Universität Heidelberg, 1963.

D. Komplexe magnesiumorganischer Verbindungen

Von größter Bedeutung für organische Synthesen^[6,57,58] sind magnesiumorganische Verbindungen. Die Konstitution der Grignard-Verbindungen war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Diskussionen, die bis heute noch nicht abgeschlossen sind^[16,59–63]. Nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen sind folgende Gleichgewichtsmöglich, deren Lage sowohl von den Gruppen R und X (Cl, Br, J) als auch vom Lösungsmittel und der Konzentration abhängt:



Die Interpretation der Kinetik der Umsetzung magnesiumorganischer Verbindungen mit Ketonen ist durch die Problematik der Konstitution der metallorganischen Verbindungen selbst sehr erschwert^[64–69].

Einfache Verhältnisse fanden Smith und Su^[68a] beim spektroskopischen Verfolgen der Reaktion von 2,4-Dimethyl-4'-methylthio-benzophenon mit Methylmagne-

[57] M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Non-metallic Substances. Prentice Hall, Inc., New York 1954.

[58] E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis: The Chemistry of Organometallic Compounds. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

[59] R. E. Dessy, G. S. Handler, J. H. Wotiz u. C. A. Hollingsworth, J. Amer. chem. Soc. 79, 3476 (1957); R. E. Dessy u. G. S. Handler, ibid. 80, 5824 (1958); R. E. Dessy, J. org. Chemistry 25, 2260 (1960).

[60] G. D. Stucky u. R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 85, 1002 (1963); 86, 4825 (1964); L. J. Guggenberger u. R. E. Rundle, ibid. 86, 5344 (1964).

[61] E. C. Ashby u. W. E. Becker, J. Amer. chem. Soc. 85, 118 (1963); E. C. Ashby u. M. B. Smith, ibid. 86, 4363 (1964); E. C. Ashby, ibid. 87, 2509 (1965).

[62] A. D. Vreugdenhil u. C. Blomberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 453, 461 (1963).

[63] R. E. Dessy, S. E. J. Green u. R. M. Salinger, Tetrahedron Letters 1964, 1369.

[63a] D. O. Cowan, J. Hsu u. J. D. Roberts, J. org. Chemistry 29, 3688 (1964).

[63b] E. Weiß, Chem. Ber. 98, 2805 (1965).

[63c] M. B. Smith u. W. E. Becker, Tetrahedron Letters 1965, 3843.

[64] J. Miller, G. Gregoriou u. H. S. Mosher, J. Amer. chem. Soc. 83, 3966 (1961); D. O. Cowan u. H. S. Mosher, J. org. Chemistry 27, 1 (1962).

[65] N. M. Bikales u. E. J. Becker, Chem. and Ind. 1961, 1831; S. J. Storfer u. E. J. Becker, J. org. Chemistry 27, 1868 (1962); N. M. Bikales u. E. J. Becker, Canad. J. Chem. 41, 1329 (1963).

[66] M. Anteunis, J. org. Chemistry 26, 4214 (1961); 27, 596 (1962).

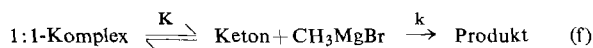
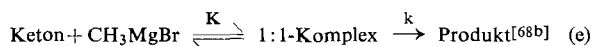
[67] H. O. House, D. D. Traficante u. R. A. Evans, J. org. Chemistry 28, 348, 355 (1963).

[68a] S. G. Smith, Tetrahedron Letters 1963, 409; S. G. Smith u. G. Su, J. Amer. chem. Soc. 86, 2750 (1964).

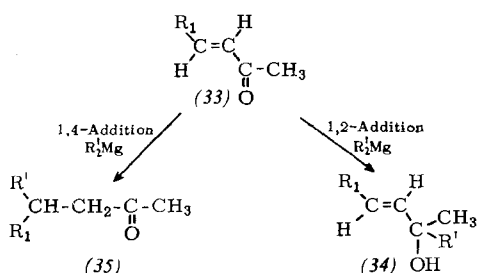
[68b] Einen entsprechenden Mechanismus schlugen auch N. M. Bikales u. E. J. Becker, Canad. J. Chem. 41, 1329 (1963), für die Addition von (allerdings dimer formuliertem) Methylmagnesiumbromid an Benzophenon in Tetrahydrofuran vor.

[69] H. O. House u. H. W. Thompson, J. org. Chemistry 28, 360 (1963).

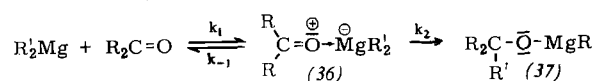
siumbromid, die einen bei 355 m μ absorbierenden 1:1-Komplex ergeben. Es konnte die Gleichgewichtskonstante $K = 6,2$ l/mol bei 25 °C in Äther für die Komplexbildung ermittelt werden, wobei allerdings keine Unterscheidung zwischen den kinetischen Schemata (e) und (f) möglich ist:



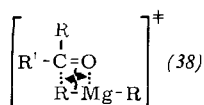
House^[67, 69] untersuchte den Mechanismus der Addition von Diäthylmagnesium und Äthylmagnesiumbromid an Ketone im Hinblick auf Faktoren, die bei α,β -ungesättigten Ketonen das Verhältnis von 1,2- zur 1,4-Addition beeinflussen. Einmal scheint die Reaktionsordnung für beide Additionsarten gleich zu sein und zum anderen beschleunigt MgBr_2 weder die Addition von Diäthylmagnesium oder Äthylmagnesiumbromid an Diäthylketon noch das Verhältnis von 1,2- zu 1,4-Anlagerung an trans-Pent-3-en-2-on (33), $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, oder trans-4-Phenylbut-3-en-2-on (33), $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, zu (34) oder (35).



Mit den Ergebnissen von House^[67] vereinbar wäre eine reversible Addition der Magnesiumverbindung zu einem Komplex (36), aus dem das Alkoholat (37) hervorgeht. Tatsächlich konnte man beim System Diisopropylketon/Diäthylmagnesium vorübergehend eine möglicherweise von (36) herrührende Färbung beobachten; jedoch konnten wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit keine spektroskopischen Messungen durchgeführt werden. Zwar sprechen auch die Resultate von Smith^[68] für derartige Komplexe (36) als Zwischenstufen, bei denen ein Alkylrest leicht vom negativierten Magnesium zum Kohlenstoff wandern könnte, jedoch läßt sich auf Grund der Ununterscheidbarkeit der Mechanismen (e)

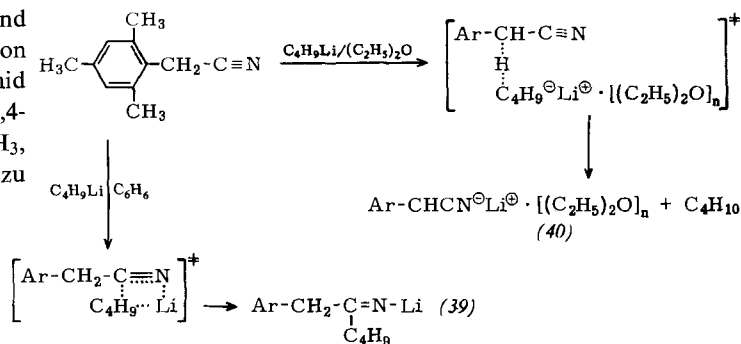


und (f) eine direkte Reaktion der Addenden zu (37) nicht eindeutig ausschließen. Als denkbarer, aber unbewiesener Übergangszustand wird (38) diskutiert.

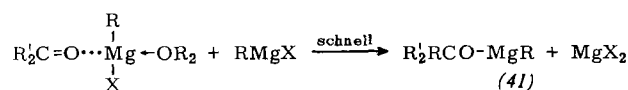
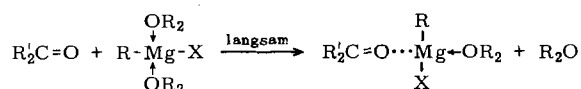


Danach wäre die normale 1,2-Addition magnesiumorganischer Verbindungen an $\text{C}=\text{O}$ - (auch an $\text{C}\equiv\text{N}$ - und $\text{C}=\text{N}$ -) Bindungen nach R. E. Dessy und F. Paulik^[70] zu den „assisted four-center mechanisms“ zu rechnen. Bei [70] R. E. Dessy u. F. Paulik, J. chem. Educat. 40, 185 (1963).

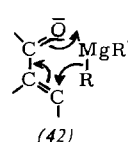
vielen Reaktionen kommt eine nucleophile oder elektrophile Unterstützung durch die Koordination in einem dem Reaktionszentrum benachbarten Molekülteil zustande. Bei den hier besprochenen Reaktionen gibt die Koordination des nucleophilen Heteroatoms (O, N) mit dem Metall eine Möglichkeit zur Unterstützung des Angriffs der Alkylgruppe R am Kohlenstoff unter Bildung der neuen $\text{C}-\text{C}$ -Bindung. So wird die Fähigkeit einer metallorganischen Verbindung, ein Carbanion an einen Reaktionspartner abzugeben, vergrößert, d. h. durch at-Komplexbildung^[11] eine größere anionische Lockerung herbeigeführt. Koordinative Unterstützung kann auch durch das Lösungsmittel erfolgen, wie aus dem unterschiedlichen Verhalten von Butyllithium in Benzol oder Äther hervorgeht (bevorzugt Reaktion zu (39) bzw.



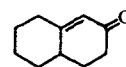
(40))^[70, 71]. Ashby und Smith^[61] halten den Übergangszustand (38) für unwahrscheinlich und erklären die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von R_2Mg und RMgX sowie den beträchtlichen Geschwindigkeitsabfall nach 50 % Umsatz bei der Anlagerung an Ketone u. a. mit folgenden Möglichkeiten:



Dabei wird die Verdrängung eines Moleküls Äther vom Magnesium durch das Keton als geschwindigkeitsbestimmend angesehen, und Verbindung (41) würde dann langsamer als das Grignard-Reagens weiterreagieren. Für die 1,4-Addition von Grignard-Verbindungen an ungesättigte Ketone wurde auch die häufige Vorstellung von einem Sechsring (42) im Übergangszustand in Frage gestellt, da cyclische ungesättigte Ketone mit transoider Anordnung des konjugierten Systems, z. B. (43) und (44), vergleichbare Mengen an 1,4-Addukt lie-



(42)



(43)

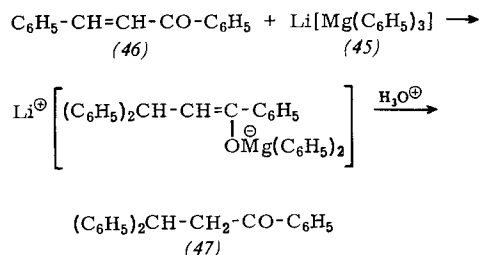


(44)

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

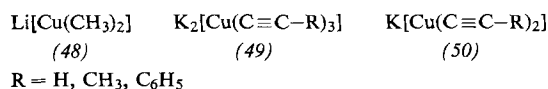
fern [69, 72a]. Der Anlagerungsmechanismus soll dem der Michael-Addition ähneln [69].

Auch Äther- und Dioxan-Addukte [6] magnesiumorganischer Verbindungen sowie ein aus Diphenylmagnesium und Phenyllithium darstellbarer at-Komplex (45) sind bekannt [8]. (45) dissoziiert zwar in Äther teilweise in die Komponenten, scheint jedoch in einigen Fällen auch als Ganzes zu reagieren. So resultiert mit Benzalacetophenon (46) durch 1,4-Addition fast ausschließlich β,β -Diphenylpropiophenon (47), während sich Phenyllithium nur in 1,2-Stellung anlagert [8].

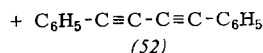
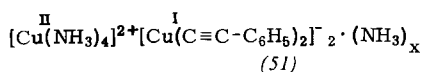
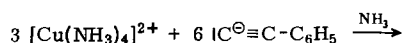


E. Komplexe mit Elementen der 1. und 2. Nebengruppe als Zentralatom

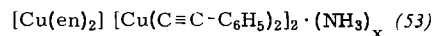
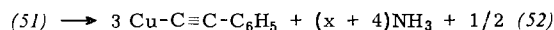
Von allen drei Elementen der ersten Nebengruppe sind at-Komplexe bekannt [72b]. So löst sich das aus Methyl-lithium und CuJ gebildete gelbe, ätherunlösliche Methylkupfer bei Zugabe eines zweiten Mols Methyl-lithium unter Entfärbung und wahrscheinlicher Bildung von Lithium-dimethylcuprat(I) (48) [73]. Die von *Nast* und *Pfab* [74] untersuchten diamagnetischen komplexen Acetylide (49) und (50) können sogar in Substanz dargestellt werden, hydrolysieren jedoch überaus leicht.



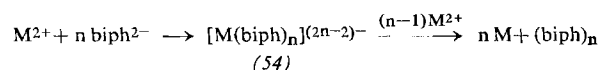
Vom zweiwertigen Kupfer sind keine Koordinationsverbindungen isolierbar, da Kupfer(II)-Ionen [75] in flüssigem NH_3 sowohl mit Alkynyl- wie mit Cyanid-Ionen Kupplungsreaktionen eingehen. Es konnte gezeigt



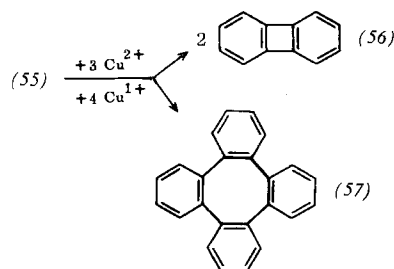
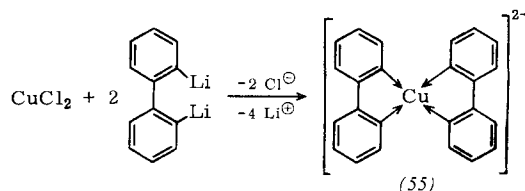
werden, daß zunächst nur ein Teil der Kupfer-Ionen zum Anion des Bis-phenyläthynyl-cuprats(I) (51) reduziert wird, wobei Diphenylbutadiin (52) anfällt. Das mit grüner Farbe gelöste (51) verliert beim Verdampfen des Lösungsmittels Ammoniak und gibt unter erneuter Oxidation (52). Mit Äthylendiamin („en“) konnten die empfindlichen violetten ($x = 12$) und grünen ($x = 2$) Komplexe (53) gefaßt werden.



Auch bei der Entstehung offenkettiger und cyclischer Poly-o-phenylene wie den o-Bi-, o-Quater- und o-Sexiphenylen [76] aus 2,2'-Dilithium-biphenyl und Übergangsmetallchloriden sind at-Komplexe (54) im Spiel, da die Reaktionsprodukte von der Natur des Metalls abhängen, wobei auffällt, daß häufig die Zahl der Benzolringe in den Kupplungsprodukten gleich der Koordinationszahl des Metalls ist. Mechanistische Studien



von *Wittig* und *Klar* [77] über die Wirkung von Cu(II)- und Cu(I)-Salzen bestätigten diese Annahmen. So fallen bei der Einwirkung von CuCl_2 auf 2,2'-Dilithium-biphenyl (Molverhältnis 2:1) 60 % o-Quaterphenylen neben 3 % o-Biphenylen an, was sich über einen Kupfer(II)-at-Komplex (55) deuten läßt. (55) erfährt unter dem Einfluß weiterer Kupfer(II)-Ionen oxidative Kupplung zu den Cyclopolyenen (56) und (57).

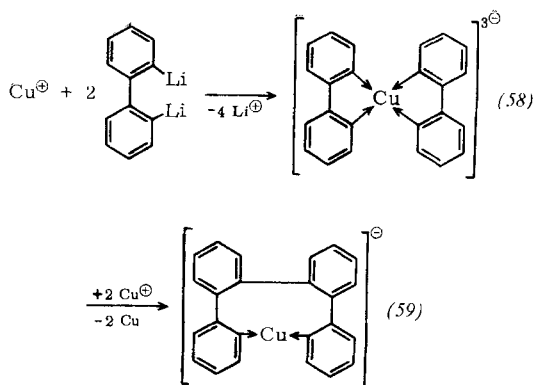


Aus Cu(I)Cl und 2,2'-Dilithium-biphenyl entstehen nach der Hydrolyse über die Komplexe (58) und (59) neben o-Quaterphenyl als Hauptprodukt o-Quaterphenylen und o-Octiphenyl, da (59) entweder Hydrolyse erleidet oder nochmals oxidative Kupplung eingeht.

Der Nachweis der kupferorganischen Komplexe gelang durch Jodolyse, wobei aus dem ätherlöslichen (59) bis

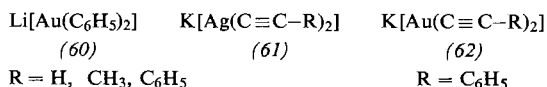
[76] G. Wittig u. G. Lehmann, Chem. Ber. 90, 875 (1957).

[77] G. Wittig u. G. Klar, unveröffentlicht; G. Klar, Dissertation, Universität Heidelberg, 1963. — Analoge Komplexe wurden auch mit MnCl_2 und FeCl_3 nachgewiesen.



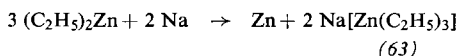
zu 55 % 2,2'''-Dijod-o-quaterphenyl resultierten. (59) muß ein überaus stabiler at-Komplex sein, da er sich bei Abwesenheit überschüssiger Kupfer-Ionen noch nach zwei Wochen mit Jod in guter Ausbeute umsetzt.

Neuerdings gelang auch die Synthese des Lithium-diphenylaurats(I) (60) [78], der Kalium-dialkynylargenate(I) (61) und -aurate(I) (62) [79], während vom dreiwertigen Gold ein Komplex mit einem organischen Liganden, das Natrium-trichlorophenylaurat(III), bereits 1931 beschrieben wurde [80]. (61) und (62), die sich in



flüssigem NH_3 als starke Elektrolyte erweisen, sind farblose, hydrolyseempfindliche Komplexe, deren Liganden leicht durch Cyanid substituierbar sind.

Die Stabilität anionischer Komplexe zink-, cadmium- und quecksilberorganischer Verbindungen nimmt in der Reihe $\text{Hg} < \text{Cd} < \text{Zn}$ stark zu. So gehören nicht nur Diäthylzink und Äthylzinkjodid zu den ersten beschriebenen metallorganischen Verbindungen [81], sondern dienten auch schon um 1858 Wanklyn zur Darstellung des ersten at-Komplexes, Natrium-triäthylzinkat (63), aus Diäthylzink und Natrium [82].



Verbindungen $\text{M}[\text{ZnR}_3]$ oder $\text{M}_2[\text{ZnR}_4]$ können entweder durch Einwirkung eines starken elektropositiven Metalls auf die zinkorganische Verbindung oder aus den Komponenten RM und R_2Zn dargestellt werden [8,49,83]. Wesentlichen Aufschluß über das Verhalten von Alkaliäthylen in anderen Metalläthylen als Lösungsmitteln

[78] A. Weiß, persönliche Mitteilung.

[79] R. Nast u. H. Schindel, Z. anorg. allg. Chem. 326, 201 (1963); R. Nast u. U. Kirner, ibid. 330, 311 (1964).

[80] M. S. Kharasch u. H. S. Isbell, J. Amer. chem. Soc. 53, 3053 (1931).

[81] E. Frankland, J. chem. Soc. (London) 2, 263 (1848/49).

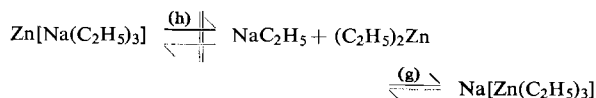
[82] J. A. Wanklyn, Liebigs Ann. Chem. 107, 125 (1858); 108, 67 (1858); 111, 234 (1859); 140, 211 (1866).

[83] A. v. Grosse, Chem. Ber. 59, 2646 (1926); H. Gilman u. L. A. Woods, J. Amer. chem. Soc. 67, 520 (1945); J. de Postin, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 1006 (1946); D. T. Hurd, J. org. Chemistry 13, 711 (1948); R. Nast u. R. Müller, Chem. Ber. 91, 2861 (1958); K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Chem. Ber. 95, 375 (1962).

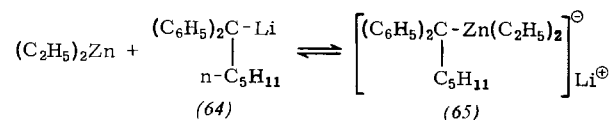
gaben von Hein [7,17,84] durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen. Während Äthylzink ungeschmolzen ist und Äthyllithium sowohl rein als auch in Benzol kein Leitvermögen zeigt, leiten alle untersuchten Alkaliäthyle in Diäthylzink den elektrischen Strom, wobei die molaren Leitfähigkeiten in folgender Reihe abnehmen:



Wenn bei einer Elektrolyse letztlich auch Diäthylzink zersetzt wird, so läßt sich doch zeigen, daß ein Gleichgewicht gemäß (g), aber nicht gemäß (h) vorliegen muß.



Die molare Leitfähigkeit liegt in der Größenordnung, die für ein weitgehend zu Ionenpaaren assoziiertes Salz in einem Lösungsmittel kleiner Dielektrizitätskonstante zu erwarten [85] ist. Am at-Komplex (65) aus 1,1-Diphenyl-n-hexyl-lithium (64) und Diäthylzink gelangen Waack und Doran [86] auf spektroskopischem Weg Aussagen über Dissoziationskonstante, Bindungsenergie und Ladungsänderung bei der Komplexbildung.



Die Zugabe von Diäthylzink zur tiefgefärbten Lösung von (64) in Tetrahydrofuran ($\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ m}\mu$) bewirkt eine Extinktionsabnahme und das Auftreten eines neuen kürzerwelligen Maximums ($\lambda_{\text{max}} = 375 \text{ m}\mu$), das von (65) herrührt. Die Reversibilität der Komplexbildung konnte durch Entfernen des Diäthylzinks mit Hilfe von Butyllithium aus dem Gleichgewicht nachgewiesen und die Gleichgewichtskonstante berechnet werden ($K = 103 \text{ l/mol}$, in THF/Hexan bei Raumtemp.); die Bindungsenergie der neu geknüpften Kohlenstoff-Zink-Bindung läßt sich zu etwa 19 kcal/mol abschätzen.

Bei der Komplexbildung (64) \rightarrow (65) beobachtet man im NMR-Spektrum eine Verschiebung der Signale der aromatischen Protonen nach niederem Feld, während die Signale der Methylenprotonen der am Zn haftenden Äthylgruppen bei höherem Feld erscheinen. Mit einer empirischen Beziehung [87] zwischen der Änderung der Elektronendichte und der dadurch bewirkten Änderung der chemischen Verschiebung läßt sich abschätzen, daß bei der Adduktbildung die Elektronendichte in den Benzolkernen von (64) um etwa 0,36 auf Kosten einer entsprechenden Zunahme im Diäthylzink-Teil in (65) abnimmt. Dabei dürfte diese negative Überschußladung weitgehend am Zinkatom lokalisiert sein.

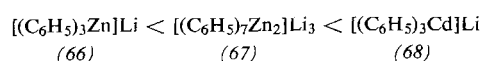
[84] Fr. Hein, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 28, 469 (1922); Fr. Hein u. Fr. A. Segitz, Z. anorg. allg. Chem. 158, 153 (1926).

[85] Siehe [6], S. 24. — Zur molaren Leitfähigkeit von Äthyllithium in Diäthylzink in Abhängigkeit von der Äthyllithium-Konzentration siehe [7] sowie G. Jander u. L. Fischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 971 (1958).

[86] R. Waack u. M. A. Doran, J. Amer. chem. Soc. 85, 1651, 2861, 4042 (1963).

[87] T. Schaefer u. W. G. Schneider, Canad. J. Chem. 41, 966 (1963).

Auch die Phenylkomplexe des Zinks und Cadmiums^[8] zerfallen in Lösung mehr oder weniger, wobei die Metallierungsgeschwindigkeit des Fluorens in gleicher Folge zunimmt:



Das weniger acide Fluorbenzol wird von (66) auch bei 100 °C nicht mehr metalliert^[56].

Das stabilste Addukt, (66), ist in Äther monomer, während (67) unter diesen Bedingungen teilweise in (66) und Phenyllithium zerfällt. Molekulargewichtsbestimmungen von Diphenylquecksilber allein und in Gegenwart von Phenyllithium bestätigten die chemische Erfahrung, daß die quecksilberorganische Verbindung keine merkliche Neigung zur Komplexbildung besitzt. Mit Trifluormethyl-Liganden konnten jedoch komplexe Anionen mit Quecksilber als Zentralatom erhalten werden^[88].

F. Komplexe bor- und aluminiumorganischer Verbindungen

1. Alkylborate

Die Stabilität der at-Komplexe erreicht bei Elementen der dritten Hauptgruppe wie Bor und Aluminium ein Maximum, da hier durch Anlagerung von Elektronendonatoren an ZR_3 in jedem Fall die äußere Elektronenschale des Zentralatoms Z zum Oktett aufgefüllt wird. Außerdem werden in der Folge $Li[Li(C_6H_5)_2] < Li[Be(C_6H_5)_3] < Li[B(C_6H_5)_4]$ die Phenylgruppen mit zunehmender Wertigkeit und Ladung des Zentralatoms immer stärker gebunden.

Die Chemie der bor- und aluminiumorganischen Verbindungen, insbesondere der Hydride und Alkyl-Derivate, wurde in zahlreichen Übersichtsreferaten und Monographien festgehalten, in denen auch die Komplexchemie des Bors^[6,53,89–92] und Aluminiums^[6,93–96] gebührenden Raum einnimmt.

Trialkyl- und Triarylborane zeigen eine große Neigung, ihr Elektronensextett durch Koordination zum Oktett aufzufüllen. So stellte bereits *Frankland*^[97] vor über 100 Jahren fest, daß Trimethylboran mit Ammoniak und Kaliumhydroxid-Lösungen reagiert, womit er – wenn auch nicht in Substanz – den ersten organischen Borat-Komplex gewonnen haben dürfte:

[88] *H. J. Emeléus u. J. J. Lagowski*, J. chem. Soc. (London) 1959, 1497.

[89] *M. F. Lappert*, Chem. Reviews 56, 959 (1956).

[90] *H. C. Brown in H. Zeiss: Organometallic Chemistry*. Reinhold Publishing Corp., New York 1960, S. 150.

[91] *E. Schenker*, Angew. Chem. 73, 81 (1961).

[92] *R. Köster*, Angew. Chem. 75, 1079 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 174 (1964).

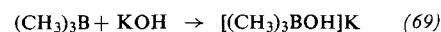
[93] *K. Ziegler et al.*, Liebigs Ann. Chem. 629 (1960).

[94] *K. Ziegler in H. Zeiss: Organometallic Chemistry*. Reinhold Publishing Corp., New York 1960, S. 194.

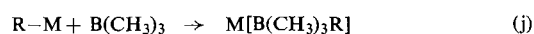
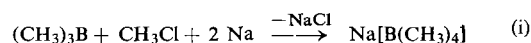
[95] *K. Ziegler*, Angew. Chem. 71, 623 (1959); 72, 829 (1960); 76, 545 (1964).

[96] *H. Lehmkuhl*, Angew. Chem. 75, 1090 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 107 (1964).

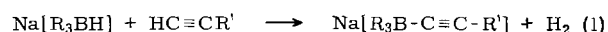
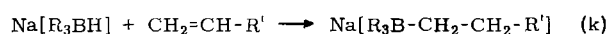
[97] *E. Frankland u. B. F. Duppa*, Proc. Roy. Soc. (London) 10, 568 (1859); 12, 123 (1863); Liebigs Ann. Chem. 115, 319 (1860); 124, 129 (1862); J. chem. Soc. (London) 15, 363 (1862).



Die leicht zugänglichen Alkylborate werden im allgemeinen entweder aus Trialkylboranen, Alkylhalogeniden und Natrium^[98] oder aus Trialkylboranen und alkaliorganischen Verbindungen nach Reaktion (i) bzw.



(j) dargestellt^[29,89,99]. Auch die Einwirkung komplexer Borhydride auf Olefine und Acetylene führt gemäß Gl. (k) und (l) zu at-Komplexen^[98b,100].



Einige dieser Komplexe zeigen ungewöhnliche Eigenschaften, etwa Löslichkeit in Benzol (z. B. $LiB(CH_3)_3C_2H_5$) und niederen Schmelzpunkt (z. B. $NaB(C_2H_5)_3H$)^[99], so daß hier wie bei gewissen Aluminiumkomplexen^[94,96] neben salzartigen Strukturen möglicherweise solche mit Elektronenmangelbindungen in Betracht gezogen werden müssen. Die überaus luftempfindlichen Alkalimetall-tetraalkylborate konnten zur Charakterisierung in die beständigeren, in Wasser schwer löslichen Tetramethylammonium- und Tetra-butylphosphonium-Derivate übergeführt werden^[29].

Daß z. B. im at-Komplex $Li[B(C_2H_5)_4]$ die negative Ladung vom Bor auf die Äthylgruppen übertragen wird, äußert sich im NMR-Spektrum, wo die Signale der α -Methylengruppen bei höherem Feld (0,5 ppm höher) als die des Standards Tetramethylsilan zentriert sind^[29,100a]. Umgekehrt wurde bei Oxonium-Salzen für die zum Sauerstoff α -ständigen Methyl- bzw. Methylenprotonen eine erhebliche Verschiebung der Signale zu niedrigeren τ -Werten im Vergleich zu den analogen Neutralverbindungen beobachtet^[100b].

Die in reinem Wasser recht stabilen Borate $M[BR_4]$ werden durch Essigsäure-Zusatz rasch hydrolysiert, wobei sich jedoch nur 25 % der zu erwartenden Menge Kohlenwasserstoff rasch abspalten, der Rest dagegen langsam. Somit scheint die Hydrolyse in einer raschen Protonierung von $M[BR_4]$ unter Verlust eines Mols Alkan zu bestehen [Gl. (m)], auf die eine langsame Hydrolyse des Trialkylborans folgt [Gl. (n)] (vgl. dazu auch [53, 101, 102]). Im Verlauf der Reaktion (n) lagert sich ver-

[98] a) *K. Ziegler u. H. Hoberg*, Angew. Chem. 73, 577 (1961). b) *J. B. Honeycutt jr. u. J. M. Riddle*, J. Amer. chem. Soc. 83, 369 (1961).

[99] *J. R. Johnson, H. R. Snyder u. M. G. van Campen jr.*, J. Amer. chem. Soc. 60, 115 (1938); *H. J. Schlesinger u. H. C. Brown*, ibid. 62, 3429 (1940); *H. C. Brown, H. J. Schlesinger, J. Sheft u. D. M. Ritter*, ibid. 75, 192 (1953); *D. T. Hurd*, J. org. Chemistry 13, 711 (1948).

[100] *P. Binger u. R. Köster*, Tetrahedron Letters Nr. 4, 1961, 156; 1965, 1901.

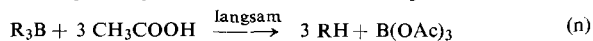
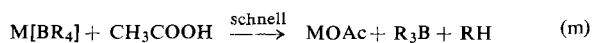
[100a] Siehe dazu auch *A. G. Massey, E. W. Randall u. D. Shaw*, Spectrochim. Acta 20, 379 (1964); 21, 263 (1965).

[100b] *F. Klages, J. E. Gordon u. H. A. Jung*, Chem. Ber. 98, 3748 (1965).

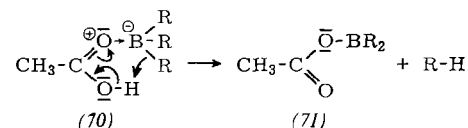
[101] *D. Ulmschneider u. J. Goubeau*, Chem. Ber. 90, 2733 (1957).

[102] *H. Meerwein u. H. Sönke*, J. prakt. Chem. [2] 147, 251 (1937); *J. Goubeau, R. Epple, D. Ulmschneider u. H. Lehmann*, Angew. Chem. 67, 710 (1955); *H. C. Brown u. K. Murray*, J. Amer. chem. Soc. 81, 4108 (1959). *L. Toporcer, R. E. Dessy u. S. J. E. Green*, ibid. 87, 1236 (1965).

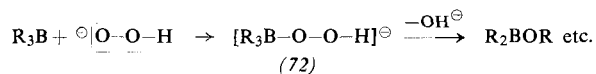
mutlich zunächst das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eines Säuremoleküls koordinativ an das Bor zu



(70) an, worauf das Proton einen anionisch beweglichen Alkylrest intramolekular angreift. Wegen der im Vergleich zu (70) geringeren Neigung von (71), mit einem weiteren Molekül Säure zu koordinieren, erfolgt auch hier die weitere Hydrolyse langsamer.



Sowohl die Trialkylborane^[53,103] als auch die Komplexe $M[BR_4]$ ^[29] werden rasch von Sauerstoff oxidiert. Zur Überführung von Olefinen durch Hydroborierung in Alkohole ist die Oxidation der Trialkylborane mit alkalischem Wasserstoffperoxid, in deren Verlauf gleichfalls intermediär ein Borat-Komplex (72) auftritt^[53],



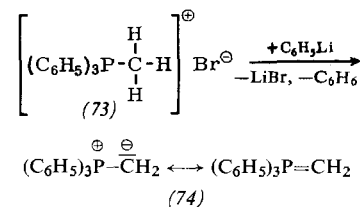
von Bedeutung. Dieser Chemismus mit anionischer Wanderung eines Alkylrestes R vom Bor zum Sauerstoff ist mit der stets beobachteten Konfigurationserhaltung in Einklang.

Ein solcher Oxidationsmechanismus ist jedoch bei den Boraten $M[BR_4]$ unwahrscheinlich, da das Zentralatom koordinativ abgesättigt ist. Außerdem verläuft die hauptsächlich zu n-Butanol führende Oxidation von Lithium-tetrabutylborat nicht über eine Dissoziation in Butyllithium und Tributylboran. So ist eine direkte Einschiebung von Sauerstoff in die Bor-Kohlenstoff-Bindung oder eine Hydroperoxid-Bildung am α -Kohlenstoffatom des Butylrestes diskutiert worden^[29]. Die anionische Lockerung der Liganden in at-Komplexen kann sich nicht nur in einer reversiblen Dissoziation in das Donator- und Acceptorpaar äußern, sondern auf Grund der Ladungsübertragung vom Bor auf das benachbarte Kohlenstoffatom in $M[BR_4]$ sollte dort eine gewisse Neigung zur Ablösung von Hydrid-Wasserstoff vorhanden sein.

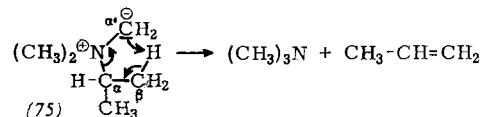
Die Verwirklichung des umgekehrten Vorganges, die Loslösung eines Protons vom α -Kohlenstoffatom aus onium-Komplexen, führte Wittig^[43,104] zu den „Yliden“. So erleichtert der induktive Elektronenzug des Zentralatoms in Ammonium- und Phosphonium-Salzen die Anionisierung mit starken Protonenacceptoren, wobei man z.B. aus (12) und (73) zum Trimethylammoniumethyld^[44] bzw. Triphenylphosphinmethylen (74), den Muttersubstanzen der Ammonium- bzw. Phosphonium-Ylide, gelangt.

[103] S. B. Mirviss, J. Amer. chem. Soc. 83, 3051 (1961); L. Parts u. I. T. Miller jr., Inorg. Chem. 3, 1483 (1964).

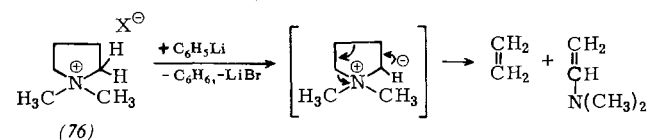
[104] Übersichten: G. Wittig, Experientia 12, 41 (1956); Angew. Chem. 68, 505 (1956); U. Schöllkopf, ibid. 71, 260 (1959); A. Maercker: Organic Reactions. Vol. 14, S. 270 J. Wiley & Sons, Inc., New York 1965.



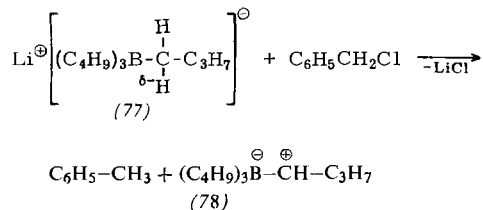
Auch der Hofmann-Abbau quartärer Ammonium-Salze mit lithiumorganischen Verbindungen verläuft über die primäre Bildung eines Ylids (75) mit folgender β -Eliminierung, d.h. er ist als α',β -Eliminierung anzusehen^[43,105,106].



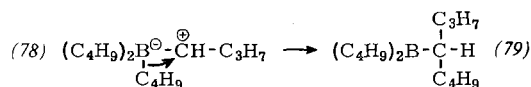
Als Folge des Protonenentzugs kann sich beim N,N-Dimethylpyrrolidinium-System (76) eine Grobsche Fragmentierung^[107] des Ringsystems anschließen^[108].



Jäger und Hesse^[109] setzten umgekehrt Lithium-tetrabutylborat (77) mit Hydrid-Acceptoren wie Benzylchlorid, Benzhydrylchlorid und Triäthylxonium-fluoroborat um.



Das „inverse“ Ylid (78), das die positive Ladung am Kohlenstoff, die negative dagegen am Heteroatom, dem vierbindigen Bor, trägt, konnte zwar nicht in Substanz isoliert werden, doch sind die Folgeprodukte mit seinem intermediären Auftreten in Einklang^[109a]. Das Bor-Ylid (78) geht durch intramolekulare anionotrope Umlagerung unter Wanderung eines Butylrestes in Di-n-butyl-(1-propylpentyl)boran (79) über, welches seinerseits zu Eliminierungsschritten (zu Dibutylborhydrid und 3- und 4-Octen) sowie Additionsreaktionen fähig



[105] F. Weygand, H. Daniel u. H. Simon, Chem. Ber. 91, 1691 (1958).

[106] Übersicht: A. C. Cope u. E. R. Trumbull, Org. Reactions, Vol. 11, S. 317, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1960.

[107] C. A. Grob, Experientia 13, 126 (1957).

[108a] F. Weygand u. H. Daniel, Chem. Ber. 94, 1688 (1961).

[108b] G. Wittig u. W. Tochtermann, Chem. Ber. 94, 1692 (1961).

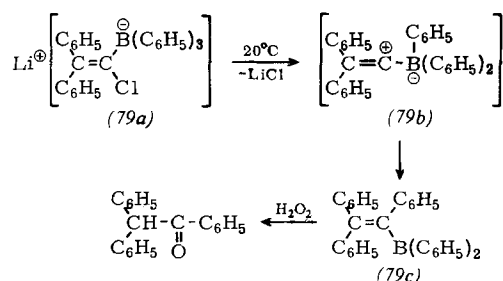
[108c] H. Daniel, Liebigs Ann. Chem. 673, 92 (1964).

[109] H. Jäger u. G. Hesse, Chem. Ber. 95, 345 (1962).

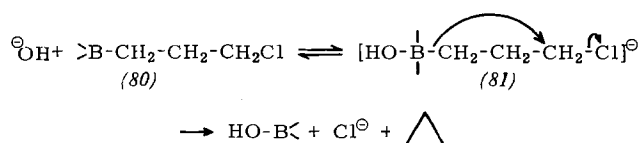
[109a] Al-Ylide werden diskutiert bei H. Hoberg, Angew. Chem. 77, 1084 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1088 (1965).

ist [110]. So erhält man aus (79) als Endprodukt ein Gemisch von Oct-3-en und Oct-4-en neben Octanolen, die durch Oxidation bei der Hydrolyse anfallen. Die Stabilisierung von (78) zu (79) kann wiederum als Gegenstück zur Stevens-Umlagerung der Stickstoff-Ylide angesehen werden.

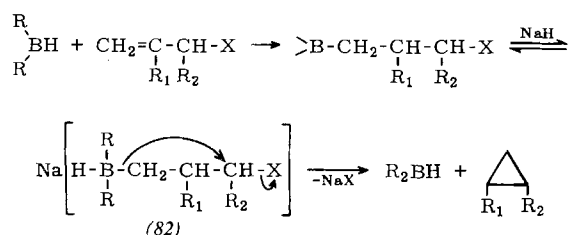
Neuerdings haben Köbrich und Merkle [110a] das Bor-Salz (79a) über das intermediär anzunehmende Bor-Ylid (79b) zum Isomeren (79c) umgelagert, wie die anschließende Oxidation zum Phenyl-benzhydrylketon beweist:



Als weiteres Beispiel für die Reaktionsmöglichkeiten von Alkylborat-Komplexen sei die elegante Synthese von Cyclopropan-Derivaten nach Hawthorne angeführt [111]: Die durch Hydroborierung von Allylhalogeniden zugänglichen 3-Halogenborane (80) werden mit wässrigem Alkalihydroxid zu Cyclopropan-Derivaten gespalten; aus Allylchlorid resultiert Cyclopropan selbst. Die Anwesenheit von Basen ist für einen schnellen Reaktionsablauf wichtig, da im Komplex (81) der Alkylrest anionisch beweglicher wird, was eine leichte nucleophile Verdrängung des Chlorid-Ions am γ -Kohlenstoffatom



zur Folge hat. Diese Dreiring-Synthese wurde von Binger und Köster [100] durch Verwendung von Natriumhydrid verbessert. Da das im ersten Schritt zur Hydroborierung verwendete Dialkylboran bei der Spaltung des at-Komplexes (82) wieder anfällt, ergibt sich somit als Bruttogleichung eine Dreiring-Synthese aus Natriumhydrid mit einer Allylverbindung.



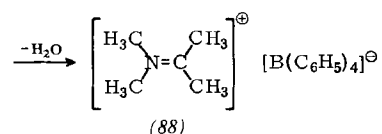
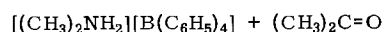
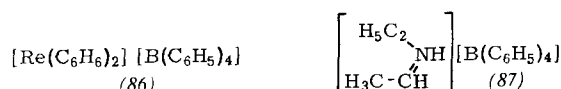
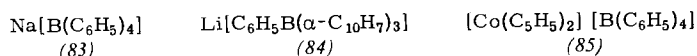
[110] H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 81, 6434 (1959).

[110a] G. Köbrich u. H. R. Merkle, persönliche Mitteilung.

[111] M. F. Hawthorne u. J. A. Dupont, J. Amer. chem. Soc. 80, 5830 (1958); M. F. Hawthorne, ibid. 82, 1886 (1960).

Unter den Arylborat-Komplexen kommt dem (Lithium- und) Natrium-tetraphenylborat (Kalignost) (83) [112] die größte Bedeutung zu, da dieses Reagens aus wässrigen Lösungen, in denen es völlig stabil ist, Kalium-, Rubidium-, Caesium-, Silber-, Thallium-, Ammonium- und Phosphonium-Kationen fällt [113].

Das aus Tri- α -naphthylboran und Phenyllithium leicht zugängliche Komplexsalz (84) fällt gleichfalls zahlreiche Kationen (NR_4 , K, Cs, Rb, Ag, Pb, Hg, Fe), wobei die Borate noch schwerer löslich sind als die Tetraphenylborate [114]. So können organische Amine in Konzentrationen von 1 mg/10 ml Wasser mit (84) noch quantitativ nachgewiesen werden, aber nicht mehr mit Kalignost. (83) eignet sich auch zur Isolierung kationischer Metall-Aromaten- π -Komplexe, wie am Beispiel des Biscyclopentadienyl-kobalt(III)- [115] und des Dibenzolrhenium(I)-Komplexes [116] (85) bzw. (86) gezeigt werden konnte. Außerdem werden selbst die als Tetrafluoroborate und Hexachloroantimonate sehr empfindlichen Immonium-Kationen [117] durch rasche Fällung mit Kalignost aus wässrigen Lösungen vor der Hydrolyse geschützt [siehe (87)]. Derartige stabile Immonium-tetraphenylborate, z.B. (88), sind auch direkt aus Alkylammonium-tetraphenylboraten und Ketonen oder Aldehyden erhältlich [108b, 117].



Ganz allgemein sind reaktive Kationen nur in Gegenwart kaum polarisierbarer und wenig nucleophiler komplexer Anionen (vgl. auch Triäthylxonium-fluoroborat) existenzfähig. So wurde auch das erste beständige Tetraphenylbismutonium-Salz als Tetraphenylborat isoliert [118].

Von den zahlreichen Arylboraten interessieren noch die überaus beständigen Spiroverbindungen (89), die ent-

[112] G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 110 (1949); G. Wittig u. A. Rückert, ibid. 566, 101 (1950); G. Wittig u. P. Raff, ibid. 573, 195 (1951).

[113] P. Raff u. W. Brotz, Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951); H. Flaschka, ibid. 136, 99 (1952); H. W. Spier, Biochem. Z. 322, 467 (1952); A. Heyrovsky, Chem. Listy 54, 360 (1960); Chem. Abstr. 54, 12900b (1960); Analytica chim. Acta 22, 405 (1960); Chem. Abstr. 54, 13973c (1960); Z. analyt. Chem. 173, 301 (1960).

[114] J. Rabiant, J. Renault u. J. A. Gautier, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 254, 1819 (1962).

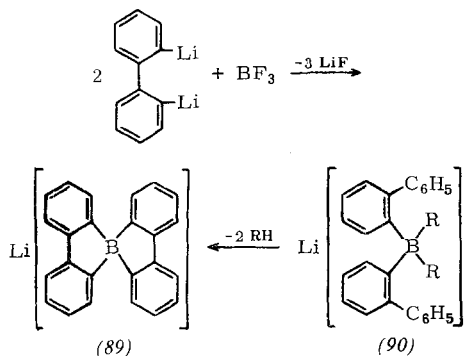
[115] E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 8b, 327 (1953).

[116] E. O. Fischer u. A. Wirz Müller, Chem. Ber. 90, 1725 (1957).

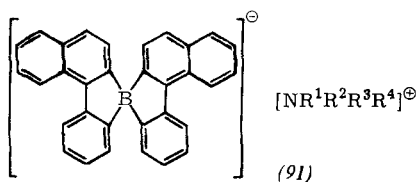
[117] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 381 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 444 (1964).

[118] G. Wittig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 578, 136 (1952).

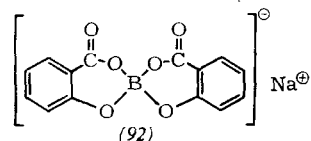
weder aus 2,2'-Dilithium-biphenyl^[119] oder durch Zersetzung des Komplexes (90) zugänglich sind^[120]. Substituiert man derartige Borspirane asymmetrisch, so erhält



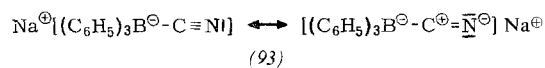
man optische Antipoden, wie von *Torssell*^[121] durch Spaltung von (91) mit einem optisch aktiven Ammonium-Salz gezeigt werden konnte.



Die Koordinationsverbindung (92) mit vier Bor-Sauerstoff-Bindungen konnte bereits vor 40 Jahren von *Boeseken* gespalten werden (vgl. [121]).

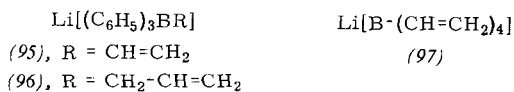
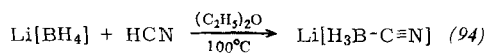


Eine noch bessere Hydrolysestabilität von (83) läßt sich durch Ersatz eines Phenylrestes durch die Cyanid-Gruppe im Natrium-triphenylcyanoborat (93) ^[112] erreichen, das erst mit wäßriger Säure bei 100 °C zersetzt wird. Der

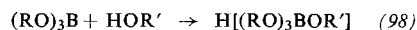


Elektronenzug vom Bor zum positiv geladenen Kohlenstoff führt zu einer zusätzlichen Verfestigung der Bor-Phenyl-Bindungen und erschwert dort bei der sauren Hydrolyse den Angriff eines Protons.

Beim Lithium-cyanotrihydridoborat (94) wirkt die Cyano-
gruppe gleichfalls der Beweglichkeit des Wasserstoffs
als Hydrid entgegen^[112, 122]; (94) reagiert auch bei 100 °C
nicht mit überschüssiger Blausäure. Während sich Lithium-tetra-
hydridoborat bereits mit Wasser langsam und mit Säuren
rasch zersetzt, kommt es bei (94) erst in stark mineralaurer
Lösung in der Wärme zur Wasserstoffentwicklung (bei 100 °C
quantitativ). Von neueren Komplexen seien noch die von
Seyferth^[123] bearbeiteten Vinyl- und Allylverbindungen (95)
bis (97) erwähnt.

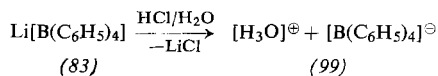


Nach Meerwein^[124] entstehen aus Borsäureestern und Alkoholen komplexe Alkyloxosäuren (98), die eine weitaus größere Acidität als der Alkohol besitzen und mit Basen titrierbar



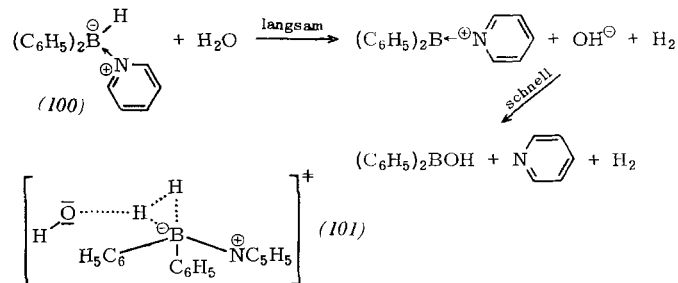
sind. Derartige Verbindungen, in denen ein Alkohol durch Komplexbildung zu einer relativ starken Säure geworden ist, entstehen mit Lewis-Säuren zahlreicher Elemente^[2,55].

Es interessierte, ob durch eine geeignete Reaktionsfolge auch eine formale Trennung der Benzolmolekel in ein Proton und ein komplexes Anion gelingen würde, d.h. ob aus Lithium-tetraphenylborat die zugehörige Säure (99) erhalten werden könnte.



Beim Ansäuern einer kalten wäßrigen Lösung von (83) ist die zugesetzte Säure zunächst mit Basen zurücktitrierbar; in der Wärme tritt dagegen rasche Zersetzung zu Triphenylboran und Benzol ein^[112]. Nach kinetischen Untersuchungen^[125] scheint ein Proton einen Benzolring im Tetraphenylborat-Anion elektrophil unter Entstehung eines zwitterionischen Komplexes anzugreifen, der dann in Benzol und Triphenylboran zerfällt. Die saure Hydrolyse des Tetraphenylborats verläuft somit nach dem gleichen Chemismus wie die Spaltung der Phenylboronsäure zu Benzol und Borsäure, was als „Protodeboronation Reaction“ bezeichnet wird^[126].

Die Hydrolyse des Pyridin-Diphenylboran-Addukts in Acetonitril führt zu Diphenylborinsäure, Wasserstoff und Pyridin^[127]. Auf Grund der bei der Hydrolyse des deuterierten Komplexes ($k_H:k_D = 1,52$) und der bei der Deuterolyse ($k_H:k_D = 6,9$) beobachteten kinetischen Isotopieeffekte wurde ein Übergangszustand (101) vorgeschlagen, der dem elektrophilen Substitutionen am Kohlenstoff entspricht^[128].



[124] *H. Meerwein u. Th. Bersin*, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); 476, 113 (1929).

[125] *J. N. Cooper* u. *R. E. Powell*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1590 (1963).

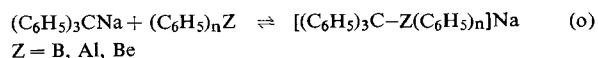
[126] H. G. Kuivila u. K. V. Nahabedian, J. Amer. chem. Soc. 83, 2159, 2164, 2167 (1961).

[127] *M. F. Hawthorne u. E. S. Lewis*, J. Amer. chem. Soc. 80, 4291, 4293, 4296 (1958).

[128] S. Winstein u. T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. 78, 2597 (1956); A. N. Nesmejanov u. A. E. Borisov, Tetrahedron 1, 158 (1957). — Übersicht bei G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 453 (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 382 (1962).

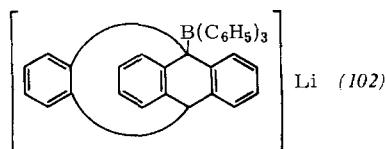
3. Komplexe mit Tritylnatrium

Die aus Tritylnatrium mit Lewis-Säuren wie Triphenylboran, Triphenylaluminium und Diphenylberyllium entstehenden at-Komplexe nehmen eine Sonderstellung ein, da sie aus sterischen Gründen gemäß Gl. (o) teilweise stark dissoziieren, worauf schon die hellrote Farbe der Lösungen hindeutet [129, 133, 135]:

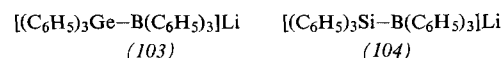


Da das Tritylnatrium-Triphenylboran-Addukt selbst im Kristall farbig ist, wurde vermutet, daß das Elektronenpaar des Tritylanions nicht covalent zum Bor fixiert ist, sondern – ähnlich wie im Tritylnatrium selbst – über die Phenylgruppen delokalisiert bleibt [129].

Im Gegensatz dazu ist der aus Triptycyl-1-lithium und Triphenylboran erhältliche farblose at-Komplex (102) nicht merklich dissoziiert und selbst in Wasser haltbar [130]. Im farblosen Triptycyl-1-lithium ist im Gegensatz zum Tritylnatrium eine mesomere Delokalisierung des Carbanion-Elektronenpaares nicht möglich, und außerdem sind bei (102) die sterischen Voraussetzungen



für eine Adduktbildung günstiger. Auch (103) und (104) sind relativ beständige Komplexe [131]. Es gelingt nicht, in (104) den Triphenylsilylrest mit Phenyllithium durch Phenyl zu ersetzen.



Antagonistische Lewis-Base/Lewis-Säure-Paare wie Tritylnatrium /Triphenylboran, die miteinander praktisch nicht reagieren, erlauben z.B., aus Tritylnatrium und einer geeigneten Verbindung eine neue natriumorganische Verbindung zu erzeugen und diese gleichzeitig durch Abfangen mit Triphenylboran nachzuweisen. So kann man die durch Tritylnatrium induzierte Polymerisation von Butadien-Derivaten [132] untersuchen, wobei die entstehenden Metallorganika (105) und (106) nicht durch weitere Anlagerung an das Dien polymerisieren, sondern bei gleichzeitiger Gegenwart von Lewis-Säuren (C₆H₅)_nZ (Triphenylboran, Triphenylaluminium, Diphenylberyllium, Diphenylmagnesium) als at-Komplexe (107) oder (108) abgefangen werden können [133]. Da bei dieser Methodik die Addukte (107) und (108) sowie die bei der Hydrolyse entstehenden Kohlenwasserstoffe

[129] G. Wittig, H. G. Reppe u. Th. Eicher, Liebigs Ann. Chem. 643, 47 (1961).

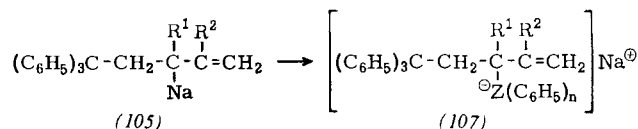
[130] G. Wittig u. W. Tochtermann, Liebigs Ann. Chem. 660, 23 (1962).

[131] D. Seyferth, G. Raab u. S. O. Grim, J. org. Chemistry 26, 3034 (1961).

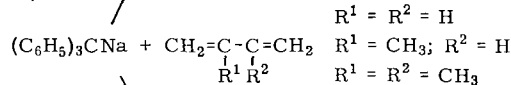
[132] K. Ziegler u. L. Jakob, Liebigs Ann. Chem. 511, 45 (1934).

[133] G. Wittig u. H. Schloeder, Liebigs Ann. Chem. 592, 38 (1955); G. Wittig u. D. Wittenberg, ibid. 606, 1 (1957).

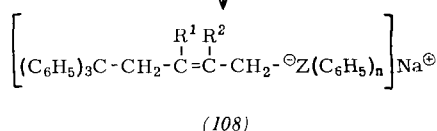
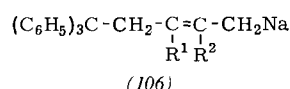
analytisch untersucht werden können, besteht die Möglichkeit, das Ausmaß der 1,2- und 1,4-Addition abzuschätzen. Es ergibt sich, daß mit sinkender Stabilität (B > Al > Be > Mg) der at-Komplexe (107) und (108) die Polymerisation immer mehr so verläuft wie ohne Komplexbildner-Zusatz.



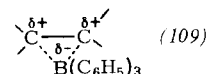
1,2-Addition ↗



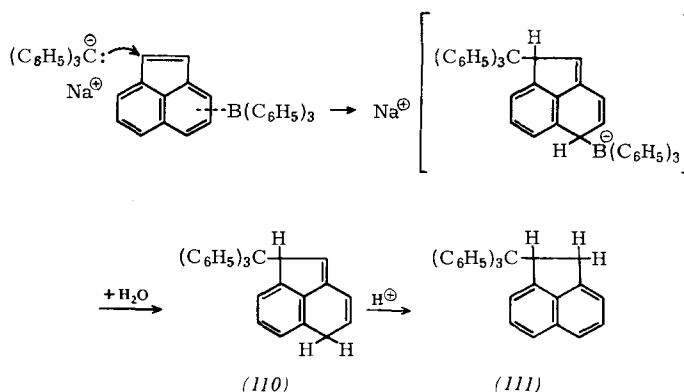
1,4-Addition ↘



Die interessanten Befunde, daß das reaktionsträge 2,3-Dimethylbutadien von Tritylnatrium allein nicht angegriffen wird, aber bei Anwesenheit von Triphenylboran ein 1,2-Addukt (107) bildet, und daß die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Vinylchlorid mit Tritylnatrium durch Triphenylboran beschleunigt wird, sprechen dafür, daß die Borverbindung – möglicherweise durch einen π-Komplex (109) – Reaktionen an der Doppelbindung erleichtert.

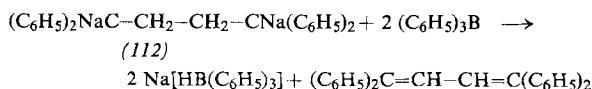


Die so gesteuerte Polymerisation des Acenaphthylens [129] führt über eine vermutliche 1,6-Addition des Antagonistenpaares nach Hydrolyse zum ungesättigten Kohlenwasserstoff (110), der sich mit Säuren zum 1-Tritylacenaphthen (111) umlagert.

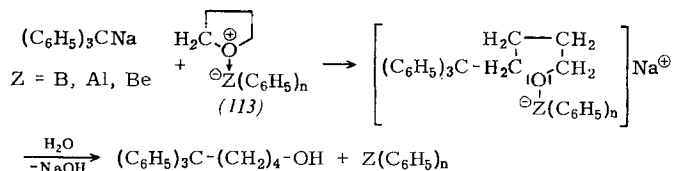


Die Eigenschaft des Triphenylborans, mit sperrigen alkaliorganischen Verbindungen, z.B. (112), keine oder weitgehend dissoziierte Addukte zu liefern, ermöglicht

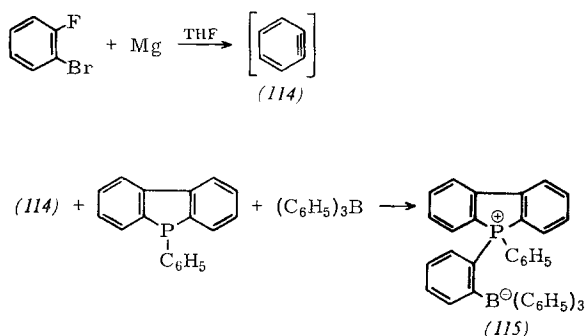
die Einführung von C=C-Doppelbindungen unter Abspaltung von Metallhydrid [1, 134].



Die Fähigkeit derartiger Antagonistenpaare, geeignete Molekeln gleichzeitig nucleophil und elektrophil anzugreifen, eröffnet eine neue Möglichkeit zur Spaltung cyclischer Äther wie Tetrahydrofuran, 2,5-Dihydrofuran, Cumarin und Dioxan. Im onium-at-Komplex (113) wird die Ätherbindung so gelockert, daß der nucleophile Angriff des Tritylnatriums am gleichfalls positivierten α -Kohlenstoffatom zur Ringsprengung führt [134, 135].



Das Lewis-Säure/Lewis-Base-Paar Triphenylboran/2,2'-Biphenylen-phenylphosphin hat sich beim Dehydrobenzol-Nachweis bewährt; es entstand das Betain (115) [136].



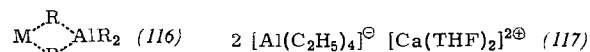
Über die aus Boranen und Borhalogeniden mit Elektronendonatoren entstehenden komplexen Addukte [6, 89, 90, 137], auch über Aminoborane [138] sowie über Radikalanionen von Borverbindungen [6] ist zusammenfassend berichtet worden.

4. Alkylaluminat

Über Aluminiumalkyl-Komplexe, denen auch bei technischen Verfahren große Bedeutung zukommt, liegen neuere Zusammenfassungen von Ziegler [93-95] und Lehmkuhl [96] vor.

Es sei lediglich nochmals darauf hingewiesen, daß bei den Komplexen $\text{M}_m[\text{AlR}_4]_n$ in Abhängigkeit vom Al-

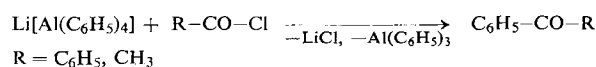
kali- oder Erdalkalimetall-Kation (vor allem bei $\text{M} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Mg}$, Mg , Li , Ca und Sr) neben heteropolaren Strukturen auf Grund der niederen Leitfähigkeiten, der Flüchtigkeit und der Löslichkeit in unpolaren Solventien auch Strukturen mit Elektronenmangelbindungen (116) in Betracht gezogen werden müssen [138a]. Sowohl bei den Alkali- als auch Erdalkalimetall-tetraäthylaluminaten nimmt mit steigender Ordnungszahl von M der Salzcharakter zu, wie aus den spezifischen Leitfähigkeiten hervorgeht [94, 96].



Bei Solvatation des Kations durch Elektronendonatoren beobachtet man zunehmende Bereitschaft zur ionischen Dissoziation, z.B. bei (117). So kann die Leitfähigkeit des Calciumtetraäthylaluminats durch Tetrahydrofuran stark erhöht werden [96].

5. Arylaluminat

Lithium-tetraphenylaluminat [139] zeigt zwar einen negativen Gilman-Farbstest [40], wird jedoch von Wasser im Gegensatz zum Lithium-tetraphenylborat leicht hydrolysiert. Die Hydrolyse verläuft wahrscheinlich nicht über ein Gleichgewicht zwischen $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und freiem Phenyllithium + Triphenylaluminium, da $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ weder mit Benzophenon noch mit Benzoesäureestern zu Carbinolen reagiert. Bei der leichteren Hydrolysierbarkeit des $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ gegenüber $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ spielen die Größenverhältnisse und Elektronegativitätsunterschiede zwischen Zentralatom und Kohlenstoffatom eine Rolle. Außerdem sind beim Aluminium Zwischenstufen mit höherer Koordinationszahl als vier möglich. $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ reagiert mit Säurechloriden wie Benzoyl- und Acetylchlorid zu Benzo- bzw. Acetophenon. Dabei muß der Aluminat-Komplex als Ganzes mit dem Säurechlorid reagieren, welches wohl elektrophil an der Aluminium-Kohlenstoff-Bindung angreift.



An diesem Beispiel wird ebenfalls deutlich, wie durch Komplexbildung die Reaktionsbereitschaft einer metallorganischen Verbindung entweder verstärkt, oder wie hier beim Phenyllithium, welches ja allein mit Acylchloriden Carbinole liefert, vermindert werden kann, d.h. nach Wittig [1] im Sinne eines „Accelerando“ oder „Ritardando“ beeinflusst wird.

Während einerseits bei lithiumorganischen Verbindungen (siehe Abschn. B.3) die komplexe Solvatation des Lithiumkations durch Lewis-Basen die Neigung zur Dissoziation und damit die Reaktivität erhöht, führt die Komplexbildung mit einer das freie Elektronenpaar des potentiellen Carbanions beanspruchenden Lewis-Säure wie Triphenylaluminium zu einer Reaktivitätsverminderung, welche sich in Abhängigkeit von der Natur des Komplexbildners entweder in einer Verzögerung oder sogar im völligen Ausbleiben sonst charakteristischer Umsetzungen der Lithiumverbindung äußern kann.

Natrium-tetraphenylaluminat ist kürzlich auch aus Natriumtetraäthylaluminat und Benzol zugänglich geworden [Gl. (p)], wobei die anionische Verdrängung der Äthyl- durch Phenyl-

[138a] K. Mach, J. organomet. Chemistry 2, 410 (1964).

[139] G. Wittig u. G. Keicher, Naturwissenschaften 34, 216 (1947); G. Wittig u. O. Bub, Liebigs Ann. Chem. 566, 113 (1950).

[134] G. Wittig u. A. Rückert, Liebigs Ann. Chem. 566, 101 (1950); G. Wittig u. W. Stiltz, ibid. 598, 85, 93 (1956). — Diese Abspaltung ist mechanistisch das Gegenstück zur Bildung von Tetraphenylbutadien aus Tetraphenylbutan-1,4-diol mit Säuren; siehe Diskussion bei [1].

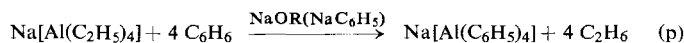
[135] G. Wittig u. O. Bub, Liebigs Ann. Chem. 566, 113 (1950); G. Wittig u. G. Kolb, Chem. Ber. 93, 1469 (1960).

[136] G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 92, 1999 (1959).

[137] F. G. A. Stone, Chem. Reviews 58, 101 (1958).

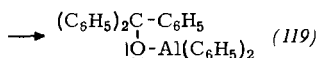
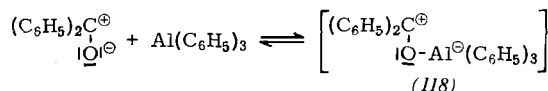
[138] K. Niedenzu, Angew. Chem. 76, 168 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 86 (1964).

gruppen von Natriumalkoholat oder Phenylnatrium katalysiert wird, so daß der eigentliche Reaktionspartner, Phenylnatrium, stets nachgebildet werden kann [96].



6. Triphenylaluminium und Carbonylverbindungen

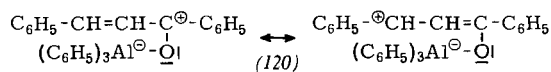
Im Gegensatz zum $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ reagiert Triphenylaluminium mit Ketonen unter Bildung von Carbinolen [139]. So erhält man mit Benzophenon nach 16-tägigem Stehen bei Raumtemperatur 23 % Triphenylcarbinol [140].



Der Carbonyl-Sauerstoff schiebt sich vermutlich mit einem freien Elektronenpaar in die Lücke am Aluminium, wobei schnell und eventuell reversibel ein Addukt (118) entsteht, das durch anionische Phenylwanderung vom nunmehr negativ geladenen Aluminium zum positiv geladenen Kohlenstoff in geschwindigkeitsbestimmender Reaktion in (119) übergeht. Im Einklang damit steht der Befund, daß Benzaldehyd in siedendem Xylol mit Triphenylboran – in allerdings mäßiger Ausbeute – Benzhydrol liefert [141].

So ergibt die Umsetzung von Benzophenon mit Phenyllithium oder Triphenylaluminium, die miteinander den Komplex $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ bilden, zwar das gleiche Endprodukt Triphenylcarbinol, jedoch mit dem leichter ein Carbanion (zum Angriff am positivierten Kohlenstoff) liefernden Phenyllithium in ätherischen Medien rascher. Da allgemein die anionische Beweglichkeit des Restes R in RLi durch Anlagerung von Donatoren gefördert wird, hat man bereits eine schnelle und reversible Addition des Carbonyl-Sauerstoffs von Ketonen an das Li in LiR diskutiert [142].

Für die primäre Bildung von Komplexen gemäß (118) spricht auch die Gelb- bis Rotfärbung, die vorübergehend bei der Umsetzung von Triphenylaluminium mit Ketonen wie Benzalacetophenon auftritt, denn die Farbe weist auf mesomeriestabilisierte Addukte wie (120) hin.



Derartige Halochromieerscheinungen beobachteten und deuteten bereits Pfeiffer [143] und Meerwein [144] bei der Einwirkung von Aluminiumhalogeniden und -alkylen auf Aldehyde und Ketone.

[140] H. Gilman u. K. E. Marple, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 133 (1936).

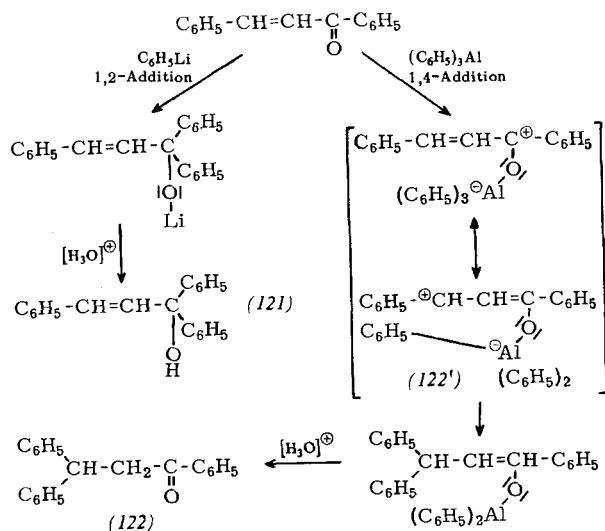
[141] H. Gilman u. K. E. Marple, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 77 (1936).

[142] C. G. Swain u. L. Kent, J. Amer. chem. Soc. 72, 518 (1950); siehe auch P. D. Bartlett in H. Gilman: Organic Chemistry. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1953, Bd. 3, S. 96.

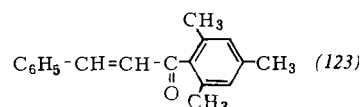
[143] P. Pfeiffer, K. Kollbach u. E. Haack, Liebigs Ann. Chem. 460, 138 (1928).

[144] H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert u. H. Sönke, J. prakt. Chem. [2] 147, 226 (1937).

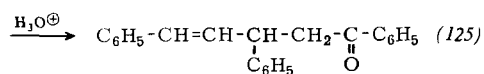
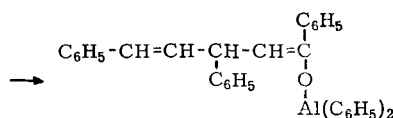
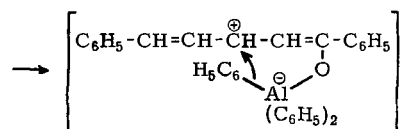
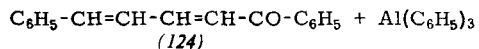
Wittig und Schließer [145] untersuchten die Addition von Phenyllithium und Triphenylaluminium an ungesättigte Ketone und Aldehyde im Hinblick auf die 1,2- und 1,4-Addition, z. B. zu (121) oder (122).



Bei sterisch völlig ungehinderter Carbonylgruppe wie im Zimtaldehyd lagern sich beide Reagentien in 1,2-Stellung an. Ist aber der Angriff an der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe sterisch erschwert, so addiert sich zwar noch Phenyllithium bevorzugt in 1,2-Stellung, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aber ausschließlich in 1,4-Stellung. Bei besonders starker Blockierung wie im (2-Phenylvinyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-keton (123), bei dem sich ein Phenylanion von keiner Seite mehr an den Kohlenstoff der Carbonylgruppe anlagern kann, bleibt sowohl dem $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wie dem LiC_6H_5 nur die Möglichkeit zur 1,4-Addition.



Zur Prüfung der Frage, ob die leichte 1,4-Addition auf eine Sechsringkonstellation zurückzuführen ist, wurde $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Phenyl-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)-keton (124) umgesetzt. Dabei wurden nur Phenyl-(2,4-diphenylbut-3-enyl)-keton (125) (1,4-Addition!), aber keine Reaktionsprodukte einer 1,6- oder 1,2-Anlagerung erhalten.



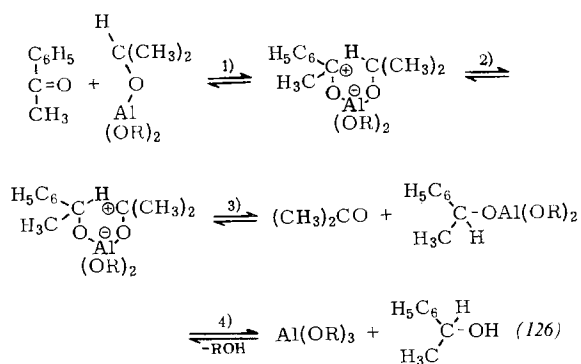
[145] W. Schliesser, Dissertation, Universität Tübingen, 1953.

Während die Arbeiten von House^[67,69] gegen einen Sechsring bei der 1,4-Addition magnesiumorganischer Verbindungen an ungesättigte Ketone sprechen (siehe Schluß von Abschn. D), führt die Einwirkung von $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf Cyclohex-2-enon zu keinem 1,4-Anlagerungsprodukt. Neben wenig 1,2-Anlagerungsprodukt erhält man nur Polymere, so daß beim Aluminium weiterhin die Möglichkeit in Betracht gezogen werden muß, daß die 1,4-Addition tatsächlich aus einem Addukt (122') erfolgt und über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft.

7. Hydridverschiebungen

Mechanistisch eng verwandt mit der Anlagerung von Triphenylaluminium an Ketone ist die Reduktion (und entsprechend die Oppenauer-Oxidation) von Carbonylverbindungen mit Triäthylaluminium^[144], Borsäureestern^[146], Aluminiumalkoholaten^[147,148] und Grignard-Verbindungen^[149]. Dabei ermöglicht sowohl die räumliche Nachbarschaft als auch die durch das negative Zentralatom bewirkte anionische Beweglichkeit des Wasserstoffs den Übertritt eines Hydrid-Ions von einem Kohlenstoffatom zum anderen^[150]. Die Reduktion mit Aluminiumalkoholaten kann in folgende Einzelschritte zerlegt werden:

1. Koordination des Ketons mit dem monomeren oder polymeren Alkoholat,
2. Hydridverschiebung,
3. Trennung des in Stufe 2 gebildeten Ketons vom Komplex,
4. Alkohololyse des gemischten Alkoholats zum gebildeten Alkohol.



Shiner und Whittacker^[151] nehmen auf Grund von NMR-Untersuchungen eine schnelle und reversible Komplexbildung des tri- und tetrameren Aluminiumiso-

[146] H. Wuyts u. A. Duquesne, Bull. Soc. chim. Belgique 48, 77 (1939); Chem. Abstr. 33, 72743 (1939); H. G. Kuivila, S. C. Slack u. P. K. Siiteri, J. Amer. chem. Soc. 73, 123 (1951).

[147] H. Meerwein, B. v. Bock, B. Kirschnik, W. Lenz u. A. Migge, J. prakt. Chem. [2] 147, 211 (1936).

[148] A. L. Wilds, Org. Reactions, Vol. 2, S. 178 (1944); C. Djerassi, ibid. Vol. 6, S. 207 (1951); D. C. Bradley, Metal Alkoxides. Advances Chem. Ser. No. 23, Amer. chem. Soc., Washington, D.C. 1959, S. 10.

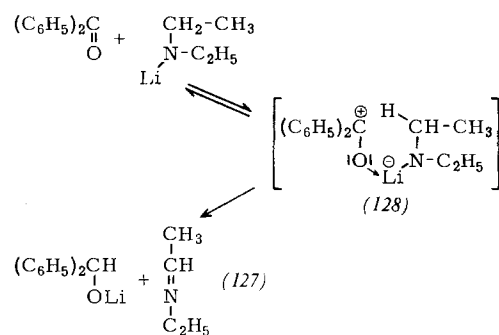
[149] R. Hamelin, Bull. Soc. chim. France 1961, 915, 926.

[150] R. B. Woodward, N. L. Wendler u. F. J. Brutschy, J. Amer. chem. Soc. 67, 1425 (1945).

[151] V. J. Shiner jr. u. D. Whittacker, J. Amer. chem. Soc. 85, 2337 (1963).

propylats^[152] mit Aceton in Toluol ohne vorherige Dissoziation des Alkoholats zum Monomeren an. Die spektroskopisch untersuchte Bildung von α -Phenyläthylalkohol (126) aus Acetophenon und trimerem oder tetramerem Al-isopropylat in Benzol/Isopropanol verläuft wesentlich langsamer als die von Aceton, woraus folgt, daß hier nicht – wie üblicherweise angenommen wird – die Hydridverschiebung 2., sondern wohl die Alkohololyse des gemischten Alkoholats 4. der langsamste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Es stellte sich nun die Frage, ob auch die komplexbildenden Eigenschaften des Lithiums ausreichen würden, um über einen Koordinationsschritt 1 (wie er bei Bor-, Aluminium- und Magnesium-Derivaten möglich ist), eine Redox-Reaktion einzuleiten. Tatsächlich gelang Wittig^[153] kürzlich die Reduktion von Benzophenon mit Lithiumdiäthylamid zu Lithium-benzhydrolat, wobei gleichzeitig das sekundäre Amin unter „Oppenauer-Oxidation“ in die Schiffsche Base (127) übergeht. Da



(127) von Lithiumdiäthylamid metalliert wird und sich an überschüssiges Keton anlagert (gezielte Aldolkondensation^{[153,154]!}), wurde das System Benzophenon/Lithium-N-benzylanilid, bei dem solche Weiterreaktionen ausgeschlossen sind, kinetisch untersucht und festgestellt, daß die Umsetzung zur Schiffschen Base 1. Ordnung in bezug auf jede der Komponenten ist. Da bei diesen Reaktionen intermediär eine sehr wahrscheinlich von (128) herrührende Färbung auftritt, stellt sich auch hier die Frage, ob die Hydridverschiebung über einen onium-at-Komplex (128) vor sich geht^[155].

Die Reduktionswirkung metallierter Amine war bereits von der reduktiven Enthalogenierung einiger Arylhalogenide her bekannt^[156-159], und in einem Fall war auch

[152] V. J. Shiner jr., D. Whittacker u. V. P. Fernandez, J. Amer. chem. Soc. 85, 2318 (1963).

[153] G. Wittig, H. J. Schmidt u. H. Renner, Chem. Ber. 95, 2377 (1962); G. Wittig u. H. D. Frommelt, ibid. 97, 3541, 3548 (1964); H. D. Frommelt, Dissertation, Univers. Heidelberg, 1964.

[154] G. Wittig, H. D. Frommelt u. P. Suchanek, Angew. Chem. 75, 978 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 683 (1963).

[155] G. Wittig u. H. Wulff (persönliche Mitteilung) gelang es, einen tief weinroten diamagnetischen Komplex aus Benzophenon und Lithiumdiphenylamid zu isolieren.

[156a] H. Gilman, N. N. Crounse, S. P. Massie jr., R. A. Benkeser u. S. M. Spatz, J. Amer. chem. Soc. 67, 2106 (1945).

[156b] R. A. Benkeser u. C. E. DeBoer, J. org. Chemistry 21, 281 (1956).

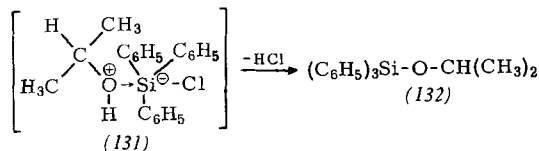
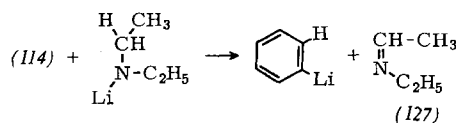
[157a] H. S. Mosher u. E. J. Blanz jr., J. org. Chemistry 22, 445 (1957).

[157b] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 76, 206 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 342 (1964).

[158] R. Huisgen u. H. König, Chem. Ber. 92, 203 (1959).

[159] W. Mack u. R. Huisgen, Chem. Ber. 93, 608 (1960).

(131), die dann in Triphenyl-propyloxysilan (132) zerfällt. Die durch Methanol in t-Butanol oder Pentan bewirkte Racemisierung von optisch aktivem α -Naphthylphenyl-methyl-fluorsilan, bei der sonst keine merkbare

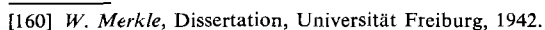


(133) selbst, das als methanol-stabilisiertes Ionenpaar vorliegen dürfte, wäre optisch aktiv und könnte unter Konfigurationserhaltung oder -umkehr wieder in $\text{RR}'\text{R}''\text{Si}^+\text{F}^-$ übergehen, je nachdem welche Substituenten (z. B. R und R' oder R' und F) sich auf die Methoxygruppe hin bei deren Austritt bewegen; dabei ist nicht nötig, daß sich in (133) das Siliciumatom in der aus R, R', R' und F gebildeten Ebene befindet. Die Befunde ließen sich natürlich auch mit einem, allerdings weniger wahrscheinlichen sechsbindigen Siliciumkomplex mit zwei Methoxygruppen erklären.

$$\begin{array}{c}
 (+)\text{-RR'R''SiF}^* + \left\{ \text{CH}_3^\oplus\text{OH}_2^\ominus | \overline{\text{O}}\text{CH}_3 \right\} \xrightleftharpoons[k_{\text{ret}}]{k_i} \left[\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{F}-\text{Si}^*-R \\ | \quad | \\ R'' \quad R' \end{array} \right]^\ominus [\text{CH}_3^\oplus\text{OH}_2] \\
 \qquad \qquad \qquad \searrow k_2 \qquad \qquad \qquad \downarrow \begin{matrix} k_{\text{inv}} \\ k_i \end{matrix} \\
 \text{RR'R''SiOCH}_3 + \text{HF} + \text{CH}_3\text{OH} \qquad (-)\text{RR'R''SiF}^* + \left\{ \text{CH}_3^\oplus\text{OH}_2 | \overline{\text{O}}\text{CH}_3 \right\}
 \end{array}$$

Das Silicium besitzt die Möglichkeit zur Oktettaufweitung unter Beteiligung von d-Orbitalen, so daß Substitutionsreaktionen am vierbindigen Silicium über fünfbindige Zwischenstufen oder nach Art eines S_N2 -Mechanismus verlaufen können^[161, 167].

Bereits 1931 wurden Salze eines Silicats (134) beschrieben, in denen das Zentralatom an drei Moleküle Brenzcatechin gebunden ist^[164]. Derartige Verbindungen (134) lassen sich leicht aus ortho-Kieselsäure-tetraäthylester, Brenzcatechin und Aminen darstellen^[165], eine Reaktion, die sich analog zur Synthese von Derivaten (135) mit möglicherweise fünfbändigem Silicium eignet. Die Methode versagt für Koordinationsverbindungen mit mehr als einer Si-C-Bindung. Die Struktur von Anio-



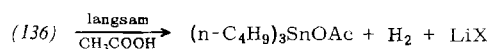
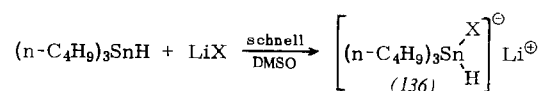
[163] L. H. Sommer u. P. G. Rodewald, J. Amer. chem. Soc. 85, 3898 (1963).

[164] A. Rosenheim, B. Raibmann u. G. Schendel, Z. anorg. allg. Chem. 196, 160 (1931).

373

nen wie (134) ist allerdings noch nicht völlig geklärt, da diese nach Untersuchungen von *Weiß*^[166] nicht monomer, sondern dimer sind und daher entweder mit der Koordinationszahl 4 oder 6 am Silicium formuliert werden können. Auch Versuche zur Trennung von (134) in optische Antipoden waren bislang erfolglos^[166].

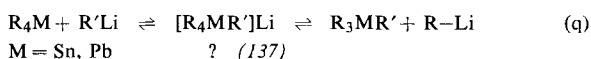
Auch bei zinnorganischen Verbindungen ist bei Substitutionsreaktionen die Bildung von at-Komplexen unter Oktetaufweitung wahrscheinlich gemacht worden. Nach *Dessy*^[167] ist die nucleophile Unterstützung durch Anionen bei der Acetolyse von Tri-n-butylzinnhydrid in Dimethylsulfoxid (allgemein in aprotischen Lösungsmitteln) von Bedeutung, da durch Lithiumsalze, die sich



zu (136) anlagern können, eine beträchtliche Geschwindigkeitserhöhung eintritt. Im at-Komplex (136)^[168] ist der Wasserstoff als Hydrid beweglicher und somit dem Angriff der Essigsäure zugänglicher.

Eine derartige nucleophile Unterstützung und Beschleunigung („nucleophilic assistance“)^[170] dürfte bei vielen nucleophilen Substitutionen auftreten, bei Elementen mit Elektronenlücke oder der Möglichkeit zur Oktetaufweitung.

Auch bei der für zinn- und bleiorganische Verbindungen charakteristischen Transmetallierungsreaktion (q)^[169], die neuerdings zur Darstellung von Vinyl- und Allyllithium-Verbindungen verwendet wurde^[170], könnten at-Komplexe wie (137) mit fünf- oder sechsbindigem Metall als Zwischenstufen auftreten. Bei (q) handelt es



sich um Gleichgewichtsreaktionen, die in den untersuchten Fällen (R = Propenyl) mit Retention der geometrischen Konfiguration des Restes R in R_4Sn verlaufen^[170].

Salze mit komplexen zinnorganischen Anionen und großen organischen Kationen sind seit langem bekannt^[171, 172].

[166] A. *Weiß*, G. *Reiff* u. A. *Weiß*, Z. anorg. allg. Chem. 311, 151 (1961).

[167] R. E. *Dessy*, Th. *Hieber* u. F. *Paulik*, J. Amer. chem. Soc. 86, 28 (1964).

[168] Verbindungen mit fünfbindigem Zinn werden diskutiert bei: O. *Schmitz-DuMont* u. G. *Bungard*, Chem. Ber. 92, 2399 (1959); I. R. *Beattie*, G. P. *McQuillan* u. R. *Hulme*, Chem. and Ind. (London) 1962, 1429; R. C. *Poller*, J. organomet. Chemistry 3, 321 (1965).

[169] H. *Gilman* u. F. W. *Moore*, J. Amer. chem. Soc. 62, 3206 (1940); H. *Gilman*, F. W. *Moore* u. R. G. *Jones*, ibid. 63, 2482 (1941).

[170] D. *Seyferth* et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 3583 (1961); 84, 361, 4266 (1962); 86, 883 (1964); J. org. Chemistry 26, 563, 4797 (1961).

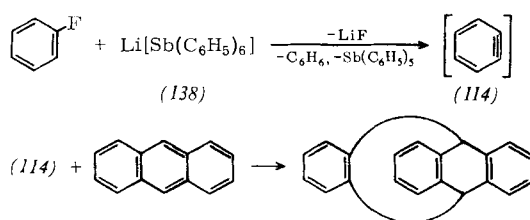
[171] P. *Pfeiffer*, Liebigs Ann. Chem. 376, 310 (1910); O. A. *Reutov*, O. A. *Ptitsyna* u. N. D. *Patrino*, J. allg. Chem. (russ.) 28, 588 (1958); Chem. Abstr. 52, 17151a (1958).

[172] D. *Seyferth* u. S. O. *Grim*, J. Amer. chem. Soc. 83, 1610 (1961).

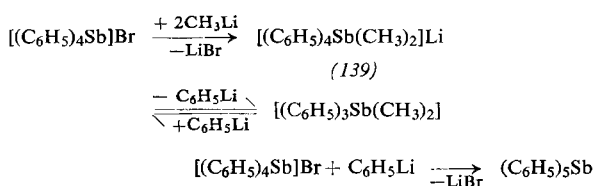
H. Komplexe mit Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe

Pentaphenylphosphor, -arsen, -antimon und -wismut^[173] sind homöopolare Verbindungen mit der seltenen Koordinationszahl 5, deren Zentralatome über ein Elektronendezett verfügen. Am Pentaphenylantimon, das mit Phenyllithium das isolierbare Lithiumhexaphenylantimonat (138) ergibt, konnte zuerst gezeigt werden, daß die penta-covalenten Verbindungen der fünften Hauptgruppe noch ein Anion unter Bildung eines Elektronendodezetts am Zentralatom anlagern können^[173].

(138) steht in Lösung im Gleichgewicht mit $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ und LiC_6H_5 , wie aus der Metallierbarkeit von Fluoren hervorgeht. Der geringfügige Zerfall ermöglicht, minimale Konzentrationen an Phenyllithium einzusetzen, was *Wittig* und *Benz*^[174] zu einer einfachen Triptycen-Synthese im „Eintopfverfahren“ aus (138), Fluorbenzol und Anthracen führte. „Freies“ Phenyllithium würde



durch Addition an Dehydrobenzol der Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen weitgehend den Rang ablaufen. (138) eignet sich zur Metallierung von Chloroform bzw. Benzylchlorid, wobei mit Cyclohexen bis zu 60 % Dichlor- bzw. 15 % Phenylnorcaran erhalten wurden^[156]. Auch der anionische Ligandenaustausch zwischen Tetraphenylstiboniumbromid und Methyllithium, der letztlich zum Pentaphenylantimon führt, könnte über at-Komplexe (139) verlaufen^[175, 176].



Bei der Umsetzung von Pentaphenylantimon mit Butyllithium konnte umgekehrt Pentabutylantimon nach der Hydrolyse zu 47 % als Tetrabutylstibonium-tetraphenylborat nachgewiesen werden, während Methyllithium mit Pentaphenylantimon Pentamethylantimon liefert^[177]. Da sich bei der Vereinigung von Phenyllithium mit Pentaphenylphosphor^[173, 178] und -arsen^[173] kein

[173] G. *Wittig* u. M. *Rieber*, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 (1949); G. *Wittig* u. K. *Clauss*, ibid. 577, 26 (1952), 578, 136 (1952).

[174] G. *Wittig* u. E. *Benz*, Tetrahedron 10, 37 (1960).

[175] G. *Wittig* u. K. *Torssell*, Acta chem. scand. 7, 1296 (1953).

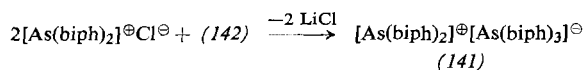
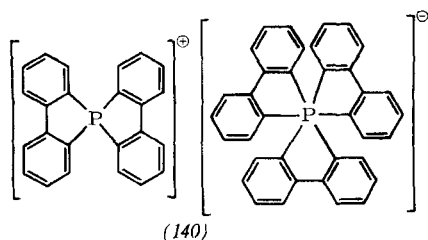
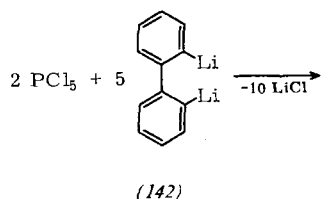
[176] An Pentaalkyl-Derivaten konnte bisher lediglich Pentamethylantimon erhalten werden.

[177] G. *Wittig* u. G. *Steinhoff*, unveröffentlicht.

[178] M. *Schlosser* u. T. *Kadibelban*, persönliche Mitteilung.

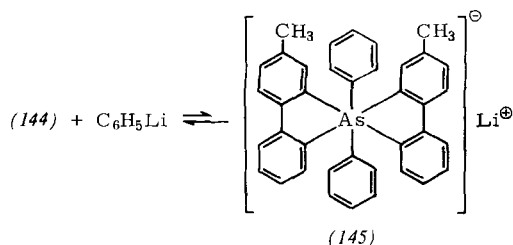
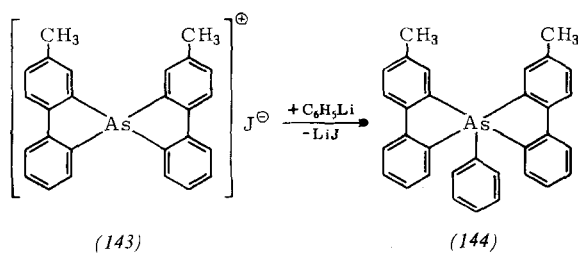
at-Komplex bildet, scheint ein zu (138) analoges Gleichgewicht weitgehend auf Seite der Komponenten zu liegen. Zwar gelingt auch beim Phosphor [177, 178] und Arsen [179] der Ligandenaustausch mit lithiumorganischen Verbindungen ohne Schwierigkeit, doch ist noch nicht gesichert, ob dabei at-Komplexe – für die vieles spricht – als Zwischenstufen auftreten, oder ob die Substitutionen gemäß einem S_N2 -Mechanismus verlaufen.

Inzwischen hat Hellwinkel [179, 180] nachgewiesen, daß Phosphor und Arsen stabile Komplexe (140) bzw. (141) der Koordinationszahl 6 bilden können. (140) und (141)



lassen sich mit Alkalihalogeniden spalten, wobei aus (140) + NaJ Natrium-tris(biphenylyl)phosphat resultiert, das in optische Antipoden getrennt werden konnte, so daß die oktaedrische Struktur dieser Komplexe mit sechsbändigem Phosphor als gesichert angesehen werden darf.

Möglicherweise ist der Verlust der optischen Aktivität durch Einwirkung von Phenyllithium auf das optisch aktive Arsoniumjodid (143) darauf zurückzuführen, daß das zunächst

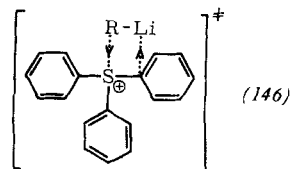


[179] D. Hellwinkel, persönliche Mitteilung.

[180] D. Hellwinkel, Angew. Chem. 76, 756 (1964); 77, 378 (1965); Chem. Ber., 98, 576 (1965).

gebildete aktive (144) weiteres LiC_6H_5 reversibel zum at-Komplex (145) anlagert, wobei zwangsläufig racemisches (144) entsteht [181].

$\text{Li}[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]$ konnte nicht gewonnen werden [182]. Franzen und Merz [183] beobachteten einen raschen Ligandenaustausch zwischen Triarylsulfonium- sowie telluronium-Salzen und lithiumorganischen Verbindungen. Die Autoren neigen zur Annahme, daß der Austausch weder über eine Zwischenstufe mit vierbindigem Schwefel oder Tellur noch über einen fünfbändigen at-Komplex verläuft, sondern über einen cyclischen Übergangszustand (146) auf der Sulfonium- bzw. Telluronium-Stufe, in dem der Aryl- oder Alkyl-Rest der lithiumorganischen Verbindung als Elektronendonator und das Lithiumkation als Acceptor wirken.



Allerdings müssen beim Tellur auch die anderen Wege in Betracht gezogen werden, da nach Untersuchungen von Hellwinkel und Fahrbach [179] Tetraaryltellur-Derivate einen raschen Substituentenaustausch mit lithiumorganischen Verbindungen zeigen [*].

I. Schluß

Die vorliegende Übersicht dürfte gezeigt haben, daß der Grundgedanke, die anionische Aktivierung der Liganden in at-Komplexen als Gegenpol zur kationischen Aktivierung in den onium-Komplexen, brauchbar zu sein scheint. Inwieweit diese Vorstellungen zu Gesetzmäßigkeiten erhoben werden können, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen sowie für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse. Ihm sowie den Herren Dr. H. F. Ebel und Dr. H. Küppers habe ich außerdem für kritische Durchsicht des Manuskripts zu danken.

Eingegangen am 3. Februar 1965, ergänzt am 26. Januar 1966
[A 502]

[181] G. Wittig u. D. Hellwinkel, Chem. Ber. 97, 769 (1964).

[182] G. Wittig u. H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. 577, 39 (1952).

[183] V. Franzen u. C. Merz, Liebigs Ann. Chem. 643, 24 (1961).

[*] Über metallorganische Komplexe mit Elementen der höheren Nebengruppen siehe:

Fr. Hein u. R. Weiß, Z. anorg. allg. Chem. 295, 145 (1958); W. Herwig u. H. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 79, 6561 (1957); 81, 4798 (1959); W. Herwig, W. Mettesics u. H. Zeiss, ibid. 81, 6203 (1959); M. Tsutsui u. H. H. Zeiss, ibid. 81, 6090 (1959); Fr. Hein u. R. Weiß, Naturwissenschaften 46, 321 (1959); H. Funk u. W. Hanke, Z. anorg. allg. Chem. 307, 157 (1961); B. Saray u. M. Dettke, Angew. Chem. 75, 1022 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 690 (1963); R. Nast, Angew. Chem. 72, 26 (1960); R. Nast u. K. Kasperl, Chem. Ber. 92, 2135 (1959); R. Nast u. W. Hörl, ibid. 95, 1470 (1962); R. Nast u. W. D. Heinz, ibid. 95, 1478 (1962); R. Nast, P.-G. Kirst, G. Beck u. J. Gremm, ibid. 96, 3302 (1963); C. Beermann u. K. Clauss, Angew. Chem. 71, 627 (1959).