

ANGEWANDTE CHEMIE

92. Jahrgang 1980

Heft 9

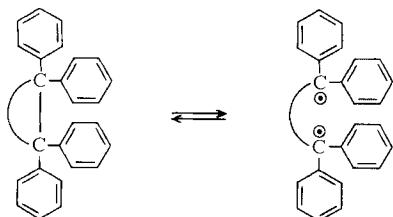
Seite 671–772

Von Diylen über Ylide zu meinem Idyll (Nobel-Vortrag)^[**]

Von Georg Wittig^[*]

Die chemische Forschung hat manches gemein mit dem Bergsteigen. Hier wie dort sind Entschlußkraft und Beharrlichkeit erforderlich, um das Ziel bzw. den Gipfel zu erreichen. Nach den Strapazen ist die Freude groß, am Ziel oder am Gipfel mit seiner prachtvollen Rundschaus zu sein. Aber speziell bei der chemischen Forschung ist mitunter, sofern man sich auf Neuland bewegt, das Resultat ein ganz anderes als erwartet; ein enttäuschendes oder aber ein beglückendes. Im Rückblick auf meine Forschertätigkeit will ich mich auf die positiven Ergebnisse beschränken^[1].

Vor rund 50 Jahren fesselte mich eine Idee, der ich experimentell nachging. Es handelte sich darum, wie sich die Ringspannung auf einen Cyclus auswirkt, wenn eine Häufung von Phenylgruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen die C—C-Bindung auflockert und eine Bildung von Di-radikalen (kurz Dyle genannt) prädisponiert.



Aus der Reihe der Versuchsergebnisse^[2] greife ich die Synthese der Kohlenwasserstoffe (1) und (4)^[3] heraus, von denen wir eine Diylbildung als möglich annahmen. Ausgangsmaterial waren geeignete Dicarbonsäureester, die wir in die entsprechenden Glykole umwandeln. Während diese

bei Einwirkung von Phenylmagnesiumhalogenid nur in mäßiger Ausbeute entstanden, erwies sich Phenyllithium als überlegen, das nach der Methode von K. Ziegler aus Brombenzol und Lithium leicht zugänglich geworden war. Die durch Einwirkung von Phenylisopropylkalium entstehenden Glykolate bildeten beim Erhitzen mit Methyliodid die zugehörigen Dimethylether, die bei der nachfolgenden Alkalimetallspaltung und Entmetallierung mit 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (1), (4) lieferten.

Das gebildete Tetraphenylbenzocyclobuten (1) indessen lagerte sich zum Triphenyl-dihydroanthracen (3) um^[3]. Demgegenüber erwies sich das in analoger Weise präparierte Tetraphenyl-dihydrophenanthren (4) als stabiler Kohlenwasserstoff, sogar dann, wenn Substituenten R das Biphenylsystem zur Verdrillung zwangen. Während sich (4) bei 340 °C nicht zersetzte und in Lösung stabil gegenüber Sauerstoff war, gab sich seine „arylgeschwächte“ C—C-Bindung gegenüber Kalium in der Aufspaltung zum ringoffenen Di-kalium-Derivat zu erkennen. Das Fazit der Untersuchungen über Radikalbildung und Ringspannung scheint demnach zu sein, daß der Ringschluß eher zu einer Stabilisierung als zu einer Lockerung der Ethan-Bindung beiträgt.

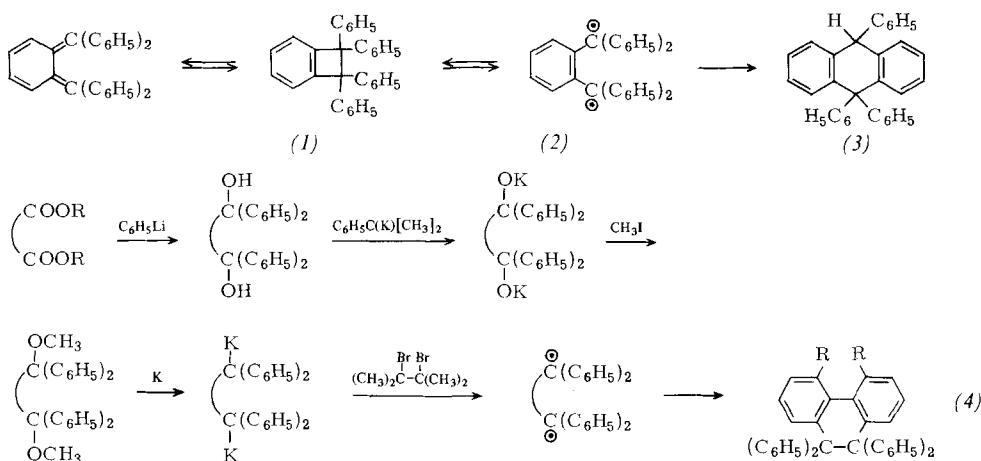
Dieser stabilisierende Einfluß wird durch das Verhalten des ebenfalls synthetisierten Tris-biphenylen-ethans (7) eindrucksvoll dokumentiert^[4].

Der Alkohol (6), der bei der Reaktion des Ketons (5) mit o-Biphenyl-lithium entstand, wandelte sich durch säurekatalysierte zweifache Wagner-Meerwein-Umlagerung in den gewünschten Kohlenwasserstoff (7) um.

Dieses erste aromatische Propellan, das ohne Zersetzung bei 475 °C schmilzt und dessen Struktur in Einklang mit dem NMR-Spektrum ist, erwies sich als unempfindlich gegenüber ethansprengender Natrium-Kalium-Legierung. Offenbar verhindert die dichte Arylpackung ein Eindringen des Metalls in das Moleküllinnere.

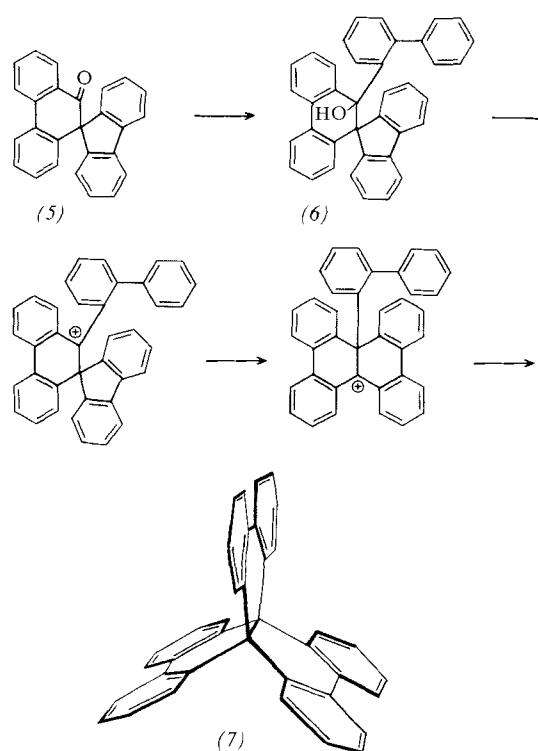
[*] Prof. Dr. G. Wittig
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1980. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieses Textes.



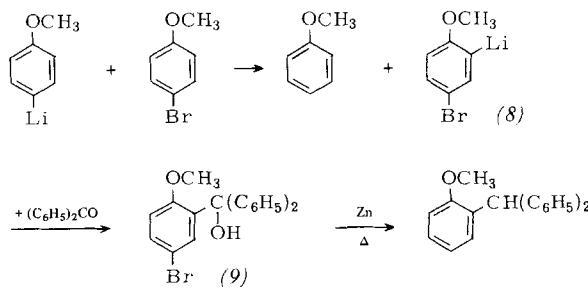
Da die diradikalbildende Tendenz in den genannten Kohlenwasserstoffen nicht evident wurde, beabsichtigten wir die Phenyl- durch Methoxyphenylgruppen zu ersetzen. Zu diesem Zweck sollten geeignete Dicarbonsäureester mit *p*-Methoxyphenyllithium zur Reaktion gebracht werden^[5]. Weil

des Substituenteneinflusses näher zu untersuchen. Dabei kamen wir zu dem überraschenden Resultat, daß Aryliodid, -bromid und sogar -chlorid das elektropositive Metall in Phenyllithium auszutauschen vermögen^[6], ein Reaktionsprinzip, das wir späterhin als „Umpolung“ bezeichneten^[7].

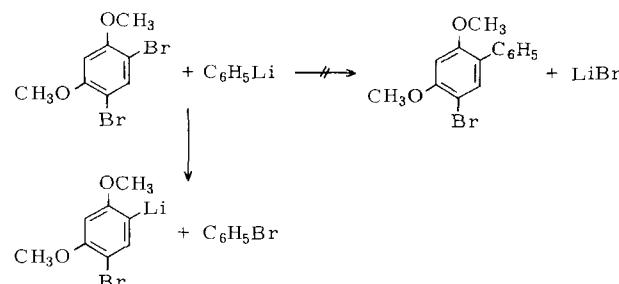


dabei unerwartet Schmieren entstanden, wurde das funktionalen einfache Benzophenon mit dem aus *p*-Brom-anisol und Lithium erhaltenen Gemisch umgesetzt. Anstatt des erwarteten (*p*-Methoxyphenyl)diphenyl-methanols isolierte man die bromhaltige Verbindung (9), deren Struktur durch Überführung in das wohlcharakterisierte bromfreie Derivat durch Zinkstaubdestillation bewiesen wurde. Demzufolge metalliert das ursprünglich gebildete (*p*-Methoxyphenyl)-lithium das noch anwesende *p*-Brom-anisol zur Verbindung (8), welche dann mit Benzophenon zum isolierten (9) weiterreagiert.

Nachdem festgestellt wurde, daß auch Phenyllithium *p*-Brom-anisol zu (9) abwandeln kann, interessierten wir uns dafür, die Labilität des aromatischen Protons als Funktion

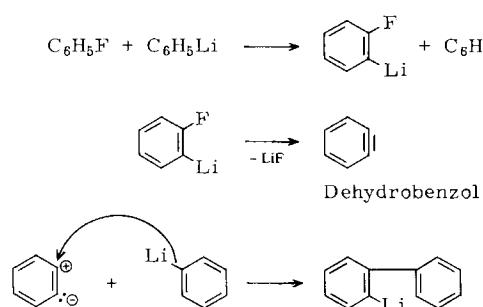


Gleichzeitig und unabhängig von uns hat H. Gilman das-selbe Verhalten bei der Umsetzung von Arylhalogeniden mit Butyllithium beobachtet.

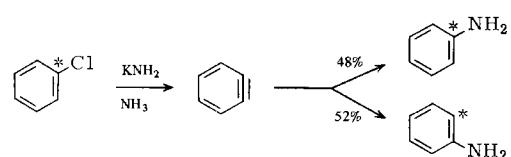


Bei den geprüften Halogen-substituierten aromatischen Systemen ließ sich Fluor nicht mit Lithium austauschen^[8]. Hier fanden wir einen unerwarteten Reaktionsverlauf. Zur Untersuchung der Biphenylbildung wurde jedes der Mono-halogenbenzole bei gleichen Versuchsbedingungen mit Phenyllithium umgesetzt. Fluorbenzol reagierte ungewöhnlich schnell zu etwa 75% Biphenyl, während die übrigen Halogenbenzole nur 5-7% lieferten. Unsere Erklärung hierfür war, daß der Biphenylbildung eine Metallierung des Halogenbenzols vorausgeht, welche durch den induktiven Effekt des stark elektronegativen Fluars gefördert wird. Diese Erklärung wurde durch den Befund gestützt, daß primär nicht Biphenyl, sondern *o*-Biphenyl-lithium entsteht. 1942 nahmen wir weiterhin an, daß eine Eliminierung von Metall und Halogen stattfindet, die zu Dehydrobenzol^[9] führt, das Phe-

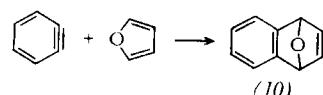
nyllithium zum gefundenen *o*-Biphenylyl-lithium abwandelt.



Einen Beweis für das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol lieferten – unabhängig von uns – J. D. Roberts et al.^[10], welche [1^{14}C]-Chlorbenzol mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak reagieren ließen und dabei jedes der beiden erwarteten Aniline in angenehrt 50proz. Ausbeute isolierten.



Späterhin konnten wir die Existenz des Dehydrobenzols dadurch nachweisen, daß es wie erwartet als Dienophil reagiert^[11]. Als Dien und Solvens wählten wir Furan, das als Ether metallorganische Umsetzungen fördern und gleichzeitig als Abfangmittel dienen sollte. In einem aufregenden Experiment ließen wir *o*-Bromfluorbenzol mit Lithiumamalgam in Furan reagieren und isolierten in guter Ausbeute das *endo*-Oxid (10), das durch Diels-Alder-Addition entstanden war.

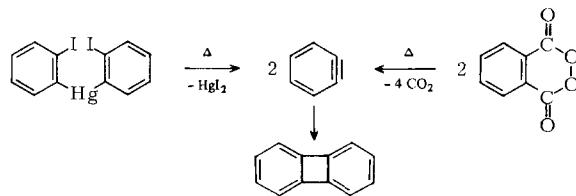


Die Lebensdauer von Dehydrobenzol in der Gasphase^[12] bestimmten wir durch thermische Zersetzung sowohl von Bis(*o*-iodphenyl)quecksilber als auch von Phthaloyl-peroxid zu Biphenylen bei 600 °C unter Argon bei verminderter Druck. Wenn Furan hinter die Zersetzungzone eingebracht wurde, bildete sich Naphthol, das aus dem Primärprodukt Dihydronaphthalin-*endo*-oxid entstanden war. Unter den angewandten Bedingungen betrug die Lebensdauer von Dehydrobenzol 20 ms.

Phenyllithium, das gewissermaßen als Wünschelrute so viele Gebiete erschlossen hatte, wurde in unserer Forschung immer wieder verwendet. Unsere Aufmerksamkeit wandte sich nun den protonlabilen Substraten, den aliphatischen wie den aromatischen, zu.

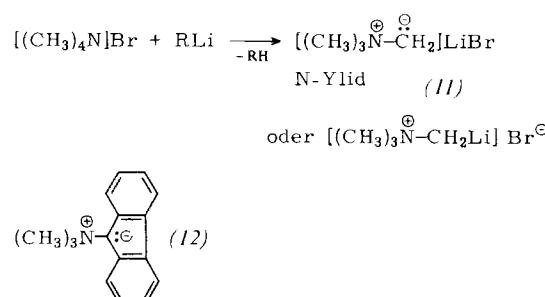
Der Prozeß des Proton-Metallkation-Austausches erschien uns von grundsätzlicher Bedeutung, denn die Elektronendichte am Kohlenstoff ist nach der Metallierung erhöht. Wie verhalten sich nun Carbanionen mit ihrer negativen Ladung im Gegensatz zu den Carbenium-Ionen mit ihrem positiv geladenen Kohlenstoff?

Zu jener Zeit waren wir noch nicht sicher, ob Wasserstoff am Kohlenstoff in quartären Ammoniumsalzen protonabil ist. Wir kamen zu diesem Resultat bei dem absurdem Versuch, aus Tetramethylammonium-salzen Pentamethylstickstoff zu erzeugen, und zwar durch Umsetzung von Tetramethylammonium-halogenid mit Methylolithium^[13].



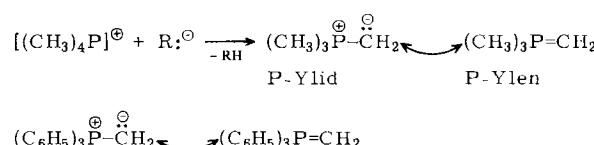
Es wurde experimentell bestätigt, daß das Oktettprinzip für die Elemente der ersten Achterperiode streng gültig ist. Das Ziel, Verbindungen mit pentakoordiniertem Zentralatom herzustellen, wurde erst erreicht, als man zu den höheren Elementen der fünften Hauptgruppe, also zu Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut, überging. Ihre Pentaphenyl-Derivate konnten leicht synthetisiert werden^[14] und im Falle des Antimons auch das Pentamethyl-Derivat, das als nicht polare Verbindung eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 126 °C repräsentiert^[15].

Tetramethylammonium-bromid verliert bei Einwirkung von Methyl- oder Phenyllithium ein Proton und bildet ein Produkt, das wir als Trimethylammonium-methylid (11) bezeichneten.



Wir nannten die neue Klasse von Verbindungen *N*-Ylide, da der Stickstoff dem benachbarten Kohlenstoff homöopolar (yl) und gleichzeitig ionisch (id) zugeordnet ist. Salzfrei konnte das Trimethylammonium-fluorenylid (12) isoliert werden, dessen Ylid-Struktur demgemäß unbestritten ist^[16]. Sowohl Ylide als auch Kryptoylide wurden anschließend genauer untersucht^[17].

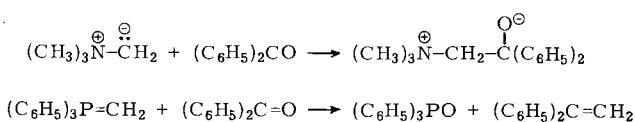
Als wir dieses Konzept auf die Phosphoniumsalze ausdehnten, stellten wir fest, daß sie bei Einwirkung von Organolithium-Verbindungen noch leichter als die analogen Ammoniumsalze in die zugehörigen *P*-Ylide umgewandelt werden konnten.



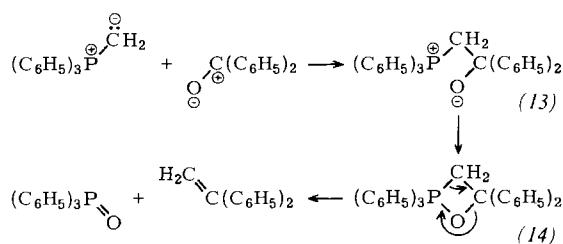
Der Grund für die größere Protonenbeweglichkeit ist darin zu suchen, daß der Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff seine äußere Elektronenschale zu einem Dezett erweitern

kann. Diese Tatsache ermöglicht eine energiesenkende Resonanzstabilisierung zwischen Ylid- und Ylenform.

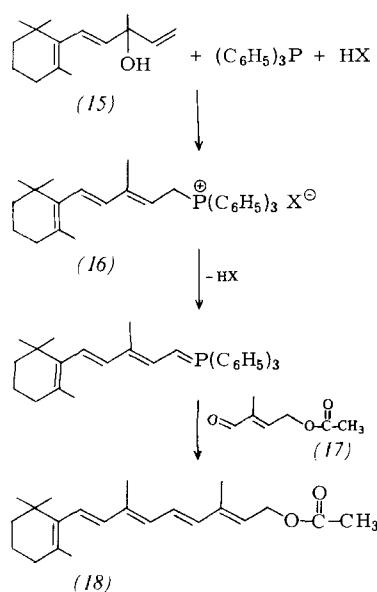
Im Falle der *N*-Ylide wurde die semipolare Natur der N—C-Bindung durch ihre Fähigkeit unterstrichen, sich an Benzophenon zum wohldefinierten Betain zu addieren^[18].



Als wir nun dieselbe Reaktion am Triphenylphosphan-methylen durchführten, entstand nicht das erwartete Betainaddukt, sondern überraschenderweise Triphenylphosphan-oxid und 1,1-Diphenyl-ethylen^[19]. Offenbar bildete das ursprünglich entstandene Betain (13), dank der Fähigkeit des Zentralatoms, seine Elektronenschale zu erweitern, den nicht isolierbaren Vierring (14), der dann in die beiden Endprodukte zerfiel^[20].

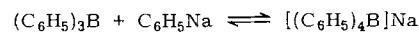


Daß der erste Reaktionsschritt eine Betainbildung ist, wurde bei der Reaktion von Triphenylphosphan-methylen mit Benzaldehyd gezeigt. In diesem Falle konnte das Betain als Zwischenprodukt isoliert werden. Dieses Betain fragmentiert erst beim Erhitzen zu Triphenylphosphan-oxid und Styrol^[20]. Der Reaktionstypus^[21] erschien von grundsätzlicher Bedeutung für die präparative Chemie und hat auch Eingang in die Industrie gefunden^[22]. So ließen sich u. a. Vitamin A und β -Carotin präparieren. Hier beschränke ich mich auf die Synthese des Vitamins A, das unter der Leitung von *H. Pommer*^[22] in der BASF industriell dargestellt wird.

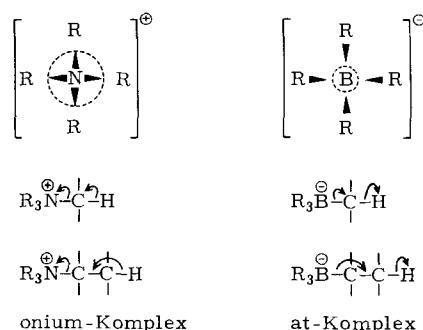


Das aus Vinyl- β -ionol (15) und Triphenylphosphan sowie Säure erhältliche Phosphoniumsalz (16) geht unter HX-Abspaltung in das zugehörige Phosphan-methylen-Derivat über, das bei der Umsetzung mit γ -Formylcrotyl-acetat (17) das Vitamin A in Form seines Acetats (18) liefert.

Daß auch Bor als tetrakoordiniertes Zentralatom fungieren kann, wurde durch Addition von Phenylnatrium an Triphenylbor nachgewiesen. Dieser Komplex dient heute als analytisches Reagens zum Nachweis von Kalium-, Rubidium- und Caesium-Ionen sowie zur quantitativen Bestimmung und Trennung von Ammonium- und Alkaloid-Salzen.



Die Komplexsalze mit negativ geladenem Zentralatom nannten wir aus verständlichen Gründen „at-Komplexe“^[23]. Ihr Vergleich mit den bereits bekannten „onium-Komplexen“ führte zu folgender Regel: In onium-Komplexen sind aufgrund des induktiven Effektes des Zentralatoms alle Liganden R kationisch gelockert und die Wasserstoffatome an den benachbarten Kohlenstoffatomen protonenbeweglich;



dagegen sind in at-Komplexen alle Liganden am Zentralatom anionisch gelockert und die Wasserstoffatome an den benachbarten Kohlenstoffatomen hydridlabil. Diese Regel erklärt zahlreiche Reaktionen; auf ihre Bedeutung als heuristisches Prinzip kann ich aus Zeitmangel hier nicht näher eingehen.

Damit komme ich zum Schluß meiner Betrachtungen. Die Wanderung von den Diylen zu den Yliden endet bei meinem Idyll. Darunter verstehe ich den Abschluß meiner Forschertätigkeit als Emeritus, der es mir gestattete, frei von Verpflichtungen des Lehrers weiter als Chemiker zu arbeiten und mich schließlich ganz den musischen Neigungen zu widmen.

Ich möchte diesen Rückblick mit dem herzlichen Dank an meine Mitarbeiter schließen, ohne die mein Werk nicht zu stande gekommen wäre.

Eingegangen am 13. Mai 1980 [A 331]

- [1] Vgl. G. Wittig, Acc. Chem. Res. 7, 6 (1974).
- [2] G. Wittig, M. Leo, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 854 (1928); 62, 1405 (1929).
- [3] G. Wittig, M. Leo, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2395 (1931); G. Wittig, H. Petri, Justus Liebigs Ann. Chem. 505, 17 (1933).
- [4] G. Wittig, W. Schoch, Justus Liebigs Ann. Chem. 749, 38 (1971).
- [5] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1903 (1938).
- [6] G. Wittig, U. Pockels, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 89 (1939).
- [7] G. Wittig, P. Davis, G. Koenig, Chem. Ber. 84, 627 (1951).
- [8] G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 1193 (1940).

- [9] G. Wittig, Naturwissenschaften 30, 696 (1942).
[10] J. D. Roberts, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 75, 3290 (1953).
[11] G. Wittig, L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 (1956).
[12] G. Wittig, H. F. Ebel, Justus Liebigs Ann. Chem. 650, 20 (1961); H. F. Ebel, R. W. Hoffmann, ibid. 673, 1 (1964).
[13] G. Wittig, M. Rieber, Justus Liebigs Ann. Chem. 562, 187 (1949).
[14] G. Wittig, K. Clauss, Justus Liebigs Ann. Chem. 577, 26 (1952); 578, 136 (1952).
[15] G. Wittig, K. Torsell, Acta Chem. Scand. 7, 1293 (1953).
[16] G. Wittig, G. Felletschin, Justus Liebigs Ann. Chem. 555, 133 (1944).
[17] Vgl. A. W. Johnson: Ylid Chemistry. Academic Press, New York 1966.
[18] G. Wittig, M. Rieber, Justus Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949).
[19] G. Wittig, G. Geißler, Justus Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).
[20] G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).
[21] Über eine Variante der Carbonyl-olefinierung siehe J. Boutagy, R. Thomas, Chem. Rev. 74, 87 (1974).
[22] H. Pommer, Angew. Chem. 89, 437 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 423 (1977).
[23] G. Wittig, Angew. Chem. 62, 231 (1950); 70, 65 (1958).

Aus kleinen Eicheln wachsen große Eichen – von den Boranen zu den Organoboranen (Nobelvortrag)^[**]

Von Herbert C. Brown^[*]

I. Einleitung

Dieser Nobel-Vortrag gibt mir die Gelegenheit, meine Forschungsarbeiten auf dem Borangebiet vom Beginn in meiner Dissertation 1936 bis zum heutigen Tage nachzuzeichnen, an dem diese Arbeiten durch die Verleihung des Nobel-Preises (zusammen mit denen meines Freundes Georg Wittig) gewürdigt wurden.

1936 war Diboran, B_2H_6 , eine chemische Rarität, die in Kleinstmengen in nur zwei Laboratorien – bei Alfred Stock in Karlsruhe und bei H. I. Schlesinger an der University of Chicago – hergestellt wurde. Daß die einfachste Bor-Wasserstoff-Verbindung nicht als BH_3 , sondern als B_2H_6 existiert, wurde damals als ernstes Problem für die Valenztheorie von G. N. Lewis angesehen^[1]. Professor H. I. Schlesinger und sein Assistent Anton B. Burg an der University of Chicago untersuchten die Chemie des Diborans in der Hoffnung, daß vertiefte Kenntnisse der Reaktionen die Lösung des Strukturproblems erleichtern würden.

Ich erhielt 1935 den Assoc. Sci.-Grad vom Wright Junior College (Chicago) und 1936 den B.S.-Grad von der University of Chicago. Warum entschied ich mich in meiner anschließenden Doktorarbeit für ein so exotisches Arbeitsgebiet wie die Borhydride?

Zufällig schenkte mir meine damalige Freundin, Sarah Baylen, die bald darauf meine Frau wurde, zur Abschlußprüfung Alfred Stocks Buch „The Hydrides of Boron and Silicon“^[1]. Ich las es und fand Interesse an diesem Gebiet. Wie kam es aber, daß sie gerade dieses Buch auswählte? Nun, es war die Zeit der Wirtschaftskrise. Niemand von uns hatte viel Geld. So kaufte sie das billigste Chemiebuch (\$ 2.06), das damals in der Buchhandlung der University of Chicago erhältlich war. So sehen die Ereignisse aus, die zu einer Karriere führen können!

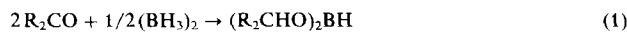
Kurz bevor ich mit meiner Doktorarbeit begann, hatten H. I. Schlesinger und Anton Burg entdeckt, daß Kohlenmonoxid mit Diboran zu einer neuen Verbindung, Boran-Carbonyl, H_3BCO ^[2], reagiert. Es gab damals ausführliche Diskussion-

nen, ob es sich um eine einfache Additionsverbindung handle, oder ob die Reaktion unter Verschiebung eines Hydridions vom Bor zum Kohlenstoff abgelaufen sei.



Ein Beitrag zur Lösung dieses Problems wurde vom Verständnis der Reaktionen von Diboran mit Aldehyden und Ketonen erhofft. Dementsprechend wurde ich zu solchen Untersuchungen ermutigt.

Nachdem ich die Hochvakuumtechniken beherrschte, die Stock für Arbeiten mit Diboran entwickelt hatte, studierte ich die Reaktionen von Diboran mit Aldehyden, Ketonen, Estern und Säurechloriden. Dabei zeigte sich, daß einfache Aldehyde und Ketone bei 0 °C sehr schnell mit Diboran reagieren (sogar bei -78 °C) und dabei Dialkoxyborane ergeben (1).



Diese Dialkoxyborane werden durch Wasser leicht zu den entsprechenden Alkoholen hydrolysiert (2).



Die Ester Methylformiat und Ethylacetat reagierten langsam, wurden jedoch ebenfalls quantitativ reduziert. Keine Reaktion beobachteten wir dagegen bei Chloral, Acetylchlorid und Phosgen^[3].

Meine Dissertation war 1938 fertiggestellt; die Ergebnisse wurden 1939 veröffentlicht^[3]. Zu jener Zeit gab es für den Organiker keine wirklich befriedigende Methode, um die Carbonylgruppe von Aldehyden oder Ketonen unter so milden Bedingungen wie mit Diboran zu reduzieren. Weshalb fanden unsere Arbeiten trotzdem nur so wenig Resonanz? Der Grund lag darin, daß Diboran 1939 eine äußerst seltene Substanz war, die in winzigen Mengen in nur zwei Laboratorien auf der Welt hergestellt wurde und sich nur mit einer aufwendigen spezialisierten Technik handhaben ließ. Wie hätte ein Organiker eine so ausgefallene Substanz als Reagens für seine Synthesen in Betracht ziehen können?

[*] Prof. Dr. H. C. Brown
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, Indiana 47907 (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1980. -- Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.