

Wittig und sein Werk – über den 100. Geburtstag hinaus von Bedeutung**

Reinhard W. Hoffmann*

Prof. Georg Wittig

1897	geboren in Berlin
1916	Beginn des Chemiestudiums in Tübingen
1916–1919	Kriegsteilnahme und Gefangenschaft
1919–1923	Chemiestudium in Marburg
1923–1926	Habilitation in Marburg
1926–1932	Privatdozent in Marburg
1932–1937	apl. Professor in Braunschweig
1937–1944	a.o. Professor in Freiburg
1944–1956	o. Professor in Tübingen
1956–1967	o. Professor in Heidelberg
1979	Nobelpreis für Chemie
1987	gestorben in Heidelberg

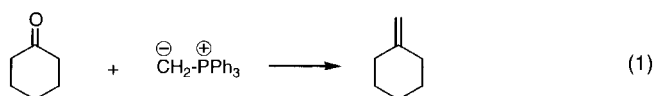


Wenn man verstehen will, wie sich die Chemie von der des 20. Jahrhunderts in die des 21. Jahrhunderts wandelt, dann muss man erkennen, welche Leitlinien für die Chemie zu Beginn und in der Mitte des 20. Jahrhunderts festgelegt wurden. Georg Wittig war ein Chemiker, der in der Mitte des 20. Jahrhunderts solche Leitlinien festgelegt hat. Sein Geburtstag hätte sich 1997 zum 100. Mal geöhrt. Damit ist Wittig inzwischen eine Person der Chemiegeschichte geworden, eine historische Person.

Beim Rückblick auf Vergangenes sieht man Entwicklungen zeitlich gestrafft und mancher (vermeintliche) Ballast wird abgeworfen. Wenn man unter dieser Prämisse sehen will, welche Bedeutung dem Werk von Georg Wittig für die Chemie in unserer Zeit zukommt, dann muss man zunächst eine Bestandsaufnahme machen, was die heutige junge Generation über die Chemie von Wittig weiß. So sind die

Wittig-Reaktion und auch die Wittig-Ether-Umlagerung weithin bekannt. Auch die Chemie des Dehydrobenzols wird von vielen mit dem Namen Wittig verknüpft. Wenn die heutige junge Generation jedoch nicht mehr über Wittigs Werk weiß, dann muss man das vor allem der Generation der heute 60-jährigen anlasten, denn sie hat offensichtlich nicht mehr über Wittig an die junge Generation weitergegeben.

Ist die Wittig-Reaktion – die Carbonyl-Olefinierung von Ketonen oder Aldehyden mit Phosphoryliden zu Alkenen – der bedeutendste Beitrag? Schon bei den ersten Untersuchungen von Wittig und Schöllkopf^[1] wurde deutlich, dass es mit dieser Reaktion möglich ist, beispielsweise Cyclohexanon in Methylcyclohexan zu überführen [Gl. (1)], eine Verbindung mit einer semicyclischen Doppelbindung. Strukturen dieser Art waren zuvor nur über Umwege und selten selektiv aufbaubar.



[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-8917
E-mail: rwho@chemie.uni-marburg.de

[**] Gekürzte Fassung eines Vortrags aus Anlass der Inauguration der Georg-Wittig-Lectureship an der Universität Heidelberg (27.10.1999).

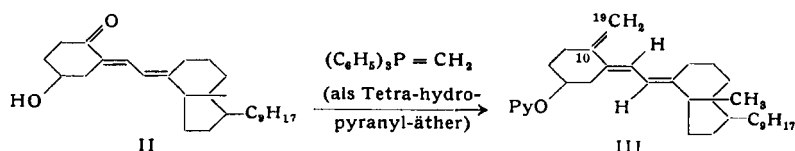
So mag es aus heutiger Sicht nicht wundern, dass dieser Aspekt der Wittig-Reaktion unmittelbaren Einzug in die

Naturstoffsynthese fand, denn bei der Synthese von Vitamin D musste man gerade eine solche Einheit aufbauen. Demzufolge nutzten Inhoffen et al. schon kurz nach der ersten Publikation von Wittig und Schöllkopf die Wittig-Reaktion in der Vitamin-D-Synthese (siehe Abbildung 1).^[2]

Partialsynthese einer „trans“-Vitamin D₂-Verbindung mit Hilfe der Reaktion von Wittig

Von Prof. Dr. H. H. INHOFFEN, Dr. J. F. KATH
und Dr. K. BRÜCKNER

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. Braunschweig

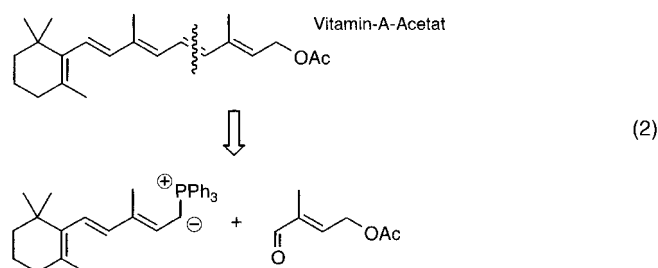


Wittig und Schöllkopf^[1,2] haben nun eine Reaktion beschrieben, durch die ein Ring-Keton mit Triphenylphosphin-methylid in eine entspr. Methylen-Verbindung umzuwandeln ist. Mit Einverständnis von Prof. Wittig haben wir die Reaktion auf unser C₂₇-Keton übertragen, um die für das antirachitische Vitamin charakteristische Methylen-Gruppe zu erzeugen.

Abbildung 1. Faksimile zur Publikation von H. H. Inhoffen zur Anwendung der Wittig-Reaktion, *Angew. Chem.* 1955, 67, 276.

Aus dem Kontext der Entwicklung der Naturstoffsynthese heraus ist diese Tatsache aber bemerkenswert: Der Naturstoffsynthese kam in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts bis weit in die 60er Jahre hinein die Aufgabe zu, durch Synthese die vorgeschlagene Struktur des Naturstoffs zu beweisen.^[3] Deshalb wurden in der Naturstoffsynthese fast ausschließlich solche Reaktionen eingesetzt, deren Zuverlässigkeit zweifelsfrei erwiesen war. Wenn die Wittig-Reaktion schon ein Jahr nach ihrer Entdeckung Eingang in die Naturstoffsynthese fand (siehe Abbildung 1), dann zeigt dies die Einzigartigkeit der Reaktion.

Die Wittig-Reaktion war aber auch in einer weiteren Hinsicht einzigartig: Sie nahm ebenso unmittelbaren Einzug in die industrielle Synthese. Vitamin A und andere Carotinoide wurden seit Beginn der 50er Jahre von Roche in Basel produziert. Horst Pommer bei der BASF bemühte sich um alternative Syntheseverfahren und erkannte das Potential der Wittig-Reaktion für die Vitamin-A-Synthese [Gl. (2)].^[4]

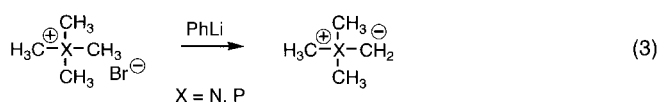


So kam es aus der Zusammenarbeit zwischen Wittig und Pommer bald zu einem richtungsweisenden Patent.^[5] Es war sowohl in wissenschaftlicher als auch in wirtschaftlicher

Hinsicht eine Par-Force-Leistung, dass die BASF in weniger als fünf Jahren von den ersten Laborversuchen bis zur großtechnischen Produktion von Vitamin A gelangte, eine Leistung, auf die die BASF zu Recht stolz sein kann. Die Wittig-Reaktion wird heute genauso wie in der unmittelbaren Folgezeit ihrer Entdeckung wie kaum eine andere gerüstaufbauende Reaktion in der Synthese genutzt.

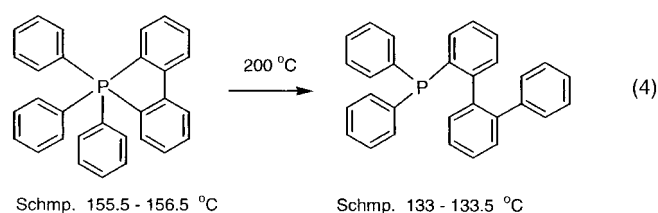
Wittig hat die Wittig-Reaktion weder konzipiert noch geplant. Er hat sie entdeckt. Das zeigt einmal mehr, dass zukunftssträchtige Forschung in der Regel nicht planbar ist. Es kommt vielmehr auf die Fähigkeit des Wissenschaftlers an, unerwartete Beobachtungen nicht nur richtig zu interpretieren, sondern deren Zukunfts-Potential zu erkennen. Wittig hatte diese Fähigkeit wie kaum ein anderer. Das hing auch damit zusammen, dass er sich nur sehr wenig an den Mode-Forschungsthemen seiner Zeit orientierte. Er wählte seine Fragestellungen ganz aus sich heraus. Dies ist für einen Wissenschaftler an einer Hochschule eine Konstellation, die leicht ins Abseits führen kann, aber eben auch die Konstellation, aus der heraus wirklich Neues gefunden werden kann.

Wittig war von der Carbokationen-Chemie eines Hans Meerwein beeindruckt, die er in seiner Zeit als Privatdozent (1929–1932) an dem von Meerwein geleiteten Marburger Institut kennenlernte. Er wollte eine zu der Chemie von Meerwein komplementäre Carbanionen-Chemie erschließen. So untersuchte er ganz allgemein Reaktionen, die zu carbanionischen Spezies führen und stieß dabei auf die Ylide, z. B. die Stickstoffylide bei der Deprotonierung des Tetramethylammoniums [Gl. (3)].

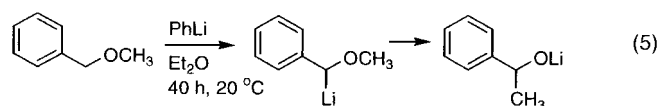


Doch genau genommen waren die gezeigten Experimente gar nicht daraufhin ausgerichtet. Wittig empfand Dogmen stets als Herausforderungen. Ihn reizte es, deren Gültigkeit zu widerlegen oder zumindest einzugrenzen. Ein Dogma seiner Zeit war, dass Elemente aus der ersten Periode des Periodensystems maximal tetravalente Verbindungen ausbilden können. Fünfbindiger Kohlenstoff wurde allenfalls als Übergangszustand bei der S_N2-Reaktion postuliert. Aber sollte es vielleicht nichtsdestotrotz möglich sein, eine Verbindung des fünfbindigen Stickstoffs durch Addition von Phenyllithium an das Tetramethylammoniumion zu bilden? Nun, es gelang nicht, weil die Reaktionspartner unter Deprotonierung zu den Stickstoffyliden reagierten.^[6] Als „Kontrollversuch“ prüfte er dann die Umsetzung des Tetramethylphosphoniumions mit Phenyllithium.^[7] Dabei wurde wiederum unter Deprotonierung ein Ylid gebildet, und dies war die Geburtsstunde der Phosphorylide. Um dennoch auf diese Weise Verbindungen mit fünfbändigem Phosphor zu erhalten, musste Wittig eben

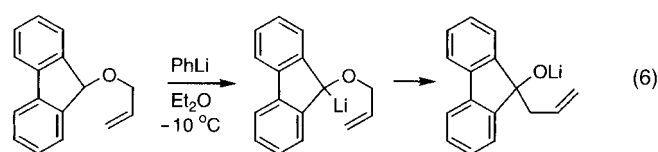
Reste am Phosphor wählen, die sich nicht deprotonieren lassen. Wittig konnte diesem Gedanken folgend aus dem Tetraphenylphosphoniumion das erste Pentaarylphosphoran erhalten.^[8] Diese Verbindungen haben bei Weitem nicht die Bedeutung der Phosphorylide erreicht, aber an ihnen lässt sich ein weiteres Charakteristikum von Wittigs Denk- und Arbeitsweise demonstrieren: Die Bestimmung von Schmelzpunkten war in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts deswegen wichtig, weil dies damals die einzige Methode war, die Identität oder Nichtidentität von zwei Verbindungen zu belegen. Das Kristallisieren hatte einen zentralen Stellenwert im Handeln der Chemiker der damaligen Generation. Der „Chef“ machte es selbst oder vollzog es selbst nach. War der gemessene Schmelzpunkt wirklich ein Schmelzpunkt oder nur ein Zersetzungspunkt oder gar ein Umwandlungspunkt? Um das abzuklären, wurde die Schmelze im Schmelzpunktröhr durch Reiben mit einem Blumendraht zum Erstarren gebracht und der Schmelzpunkt erneut bestimmt. Ein veränderter Schmelzpunkt wies auf eine unverhoffte Reaktion hin. So wurde nur auf Grund dieser Standardprozedur die Umlagerung von Pentaarylphosphoranen zu gerüstveränderten Triarylphosphinen entdeckt [Gl. (4)].^[9] Man fragt sich, ob die heutige Chemikergeneration solche einfachen Chancen nutzt, unvorhergesehene thermische Umlagerungen ans Licht zu bringen.



Aber auch eine andere Reaktion trägt Wittigs Namen: Die Wittig-Ether-Umlagerung [Gl. (5)]. Sie wurde bei Versuchen gefunden, Benzylether durch Deprotonierung in Carbanionen zu überführen.^[10]



Die Ether-Umlagerung ist eine Reaktion, bei der eine neue C-C-Bindung geknüpft wird. Solche gerüstbildenden Umlagerungen sind für die Synthese heute vor allem dann interessant, wenn sie es erlauben, neue stereogene Zentren in gezielter Weise aufzubauen. So ist die Wittig-Ether-Umlagerung von Benzylallylethern^[11] [Gl. (6)] heute eine oft genutzte Methode zum stereoselektiven Aufbau von Alkoholen.^[12]

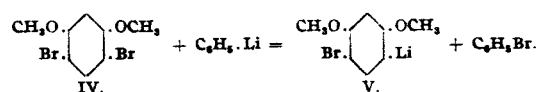


Eine andere in der präparativen Chemie wichtige Reaktion verbinden nur wenige Zeitgenossen mit dem Namen von Wittig. Das ist der Halogen/Metall-Austausch. Die Brom/Lithium-Austauschreaktion wurde praktisch zeitgleich (unabhängige Einreichung der Veröffentlichung binnen eines Vierteljahres) von Wittig^[13] und von Gilman^[14] gefunden, das heißt aber eben auch von Wittig.

Diese Reaktion war für die damalige Zeit präzedenzlos und paradox, was sich in dem Zitat von Georg Wittig in Abbildung 2 widerspiegelt. Es gehörte schon Mut dazu, so etwas zu publizieren. Denn wäre die Interpretation nicht

**316. Georg Wittig, Utta Pockels und Hermann Dröge:
Über die Austauschbarkeit von aromatisch gebundenem Wasserstoff
gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums.**

[Aus d. Chem. Instituten d. Techn. Hochschule Braunschweig u. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 26. Juli 1938.)

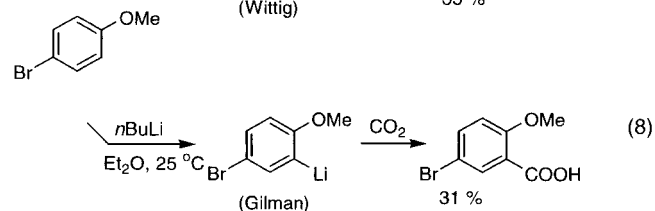
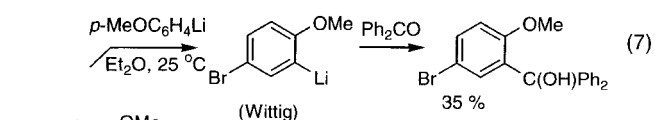


... Es hat sich also die folgende jedem chemischen Gefühl widerstrebende Reaktion abgespielt: Daß Brom und das Alkalimetallatom statt der Vereinigung einen Austausch von Molekül zu Molekül vorziehen, ist u. W. bisher noch nicht beobachtet worden; aber das Ergebnis ist gesichert, da die Reaktion, die wiederholt angesetzt wurde, rasch und ohne nennenswerte Nebenproduktbildung erfolgt.

Abbildung 2. Faksimile der Veröffentlichung von Wittig zum Halogen/Metall-Austausch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1938, 71, 1903.

richtig gewesen, die weitere wissenschaftliche Karriere des jungen außerplanmäßigen Professors aus Braunschweig wäre wohl in Frage gestellt gewesen. Nun, die Beobachtungen zum Halogen/Metall-Austausch erwiesen sich als richtig. Diese Reaktion ist nach und nach zu einer der wichtigsten Methoden geworden, wenn es um die Erzeugung von Vinyl- oder Aryllithium-Verbindungen geht.

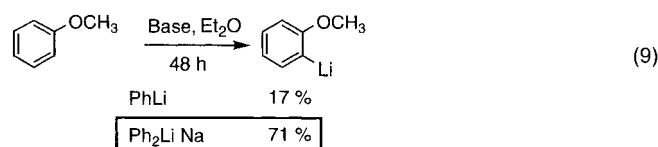
Bei dieser richtungsweisenden Arbeit von Wittig^[13] wurde noch eine zweite Beobachtung gemacht (wieder zeitgleich mit Gilman^[14]): die Substituenten-gesteuerte Metallierung von aromatischen Verbindungen in *ortho*-Stellung zu Methoxygruppen [Gl. (7, 8)].



Heute weiß man,^[15] dass elektronegative Substituenten, die lithiumorganische Verbindungen koordinieren, zu solch einer Substituenten-dirigierten *ortho*-Metallierung führen. Dieses Gebiet hat sich nach den ersten Beobachtungen von Wittig und Gilman inzwischen sehr breit entwickelt und gehört heute

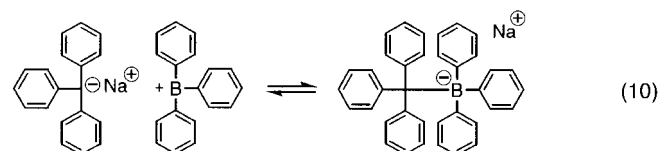
zum Rückgrat des Methodenarsenals der Arenchemie.^[16] Wittig selbst konnte nicht ahnen, dass heute einige der umsatzstärksten Pharmawirkstoffe wie Losartan^[17] oder Efavirenz^[18] mit der Substituenten-gesteuerten *ortho*-Metallierung hergestellt werden. In allen diesen Entwicklungen war Phenyllithium das Schlüsselreagens von Wittig, ein Reagens, das er oft als seine Wünschelrute bezeichnete. Aber woher kam Phenyllithium? Der Zugang zu Phenyllithium war 1930 von Karl Ziegler erschlossen worden,^[19] mit dem Wittig eng befreundet war. Beide hatten ihre akademische Laufbahn in Marburg begonnen und dort über Jahre am selben Institut gewirkt.

Für die *ortho*-Metallierung, für die Komplexierungs-assistierte Metallierung erprobte Wittig immer wieder noch reaktivere starke Basen. Er war wohl der erste, der „komplexe Basen“ einsetzte. So erkannte er, dass eine 1:1-Mischung aus Phenyllithium und Phenylnatrium Anisol rascher deprotonierte als Phenyllithium oder Phenylnatrium allein [Gl. (9)].^[20]

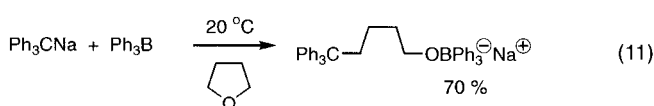


Mit dieser Arbeit entdeckte Wittig die Prototypen der heute genutzten Lochmann/Schlosser-Basen (Kalium-*tert*-butylat + Butyllithium)^[21] oder der Basensysteme von Caubère (Natrium-*tert*-butylat/Natriumamid).^[22] Diese Chemie steht heute noch am Anfang ihrer Entwicklung.

Auch ein anderes von Wittig formuliertes Konzept wurde rasch von der Fachwelt rezipiert: Ungeladene Lewis-Basen und positiv geladene Elektrophile ergeben Oniumkomplexe, während anionische Lewis-Basen und ungeladene Elektrophile zu negativ geladenen At-Komplexen führen, eine Bezeichnung, die von Wittig eingeführt wurde.^[23] Bei dem Studium solcher At-Komplexe stieß Wittig auf eine besonders faszinierende Kombination: Triphenylmethylnatrium + Triphenylbor. Aufgrund der sterischen Hinderung in dem resultierenden At-Komplex liegt das Gleichgewicht nicht vollständig auf der rechten Seite. Das heißt, dass das Triphenylmethylanion (Lewis-Base) und das Triphenylbor (Lewis-Säure) in Lösung in erheblichen Stationär-Konzentrationen koexistieren [Gl. (10)].

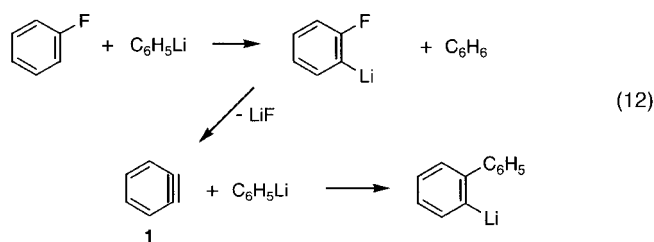


Dies ermöglichte zum ersten Mal die Lewis-Säure-Katalyse von Lewis-Basen-induzierten Reaktionen.^[24] Dies sei an einem Beispiel illustriert: Triphenylmethylnatrium einerseits oder Triphenylbor andererseits sind in Lösung in THF stabil. In Kombination lösen Triphenylmethylnatrium und Triphenylbor die Ringöffnung von THF aus, der erste Schritt bei der THF-Polymerisation [Gl. (11)].



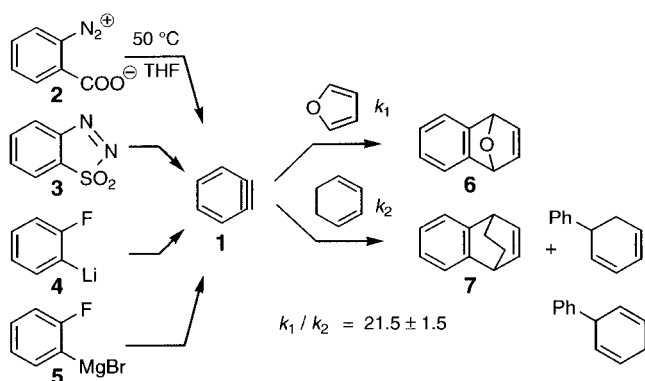
Wittig war sich völlig klar über die Wirkungsweise dieser „Triphenylmethylnatrium-initiierten, Triphenylbor-assistierten Reaktionen“, wie er sie nannte. Nach diesen ersten Beobachtungen von Wittig wurden zahlreiche weitere Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen von Organometallverbindungen beschrieben.^[25] Das Prinzip wurde dabei mehrfach wiederentdeckt!

Die Substituenten-gesteuerte *ortho*-Metallierung stand Parte bei einer weiteren, völlig unerwarteten Reaktion, die Wittig entdeckte. Bei der Umsetzung von Fluorbenzol mit Phenyllithium entstand 2-Biphenyllithium [Gl. (12)].



Wittig interpretierte dessen Bildung als eine Reaktionssequenz, bei der Fluorbenzol zuerst *ortho*-metalliert wird. Anschließend sollte Lithiumfluorid abgespalten werden unter Bildung der reaktiven Zwischenstufe „Dehydrobenzol“ **1**, die dann überschüssiges Phenyllithium zu Biphenyllithium addiert.^[26]

Aus heutiger Sicht erscheint das durchaus plausibel, doch für die Zeit vor 1950 war dies eine absolut waghalsige Vorstellung. Dies war eine Zeit, in der reaktive Zwischenstufen keinen Platz in der Vorstellungswelt der Chemiker hatten. An Reaktionen interessierte nur das Ausgangsmaterial und das Produkt. Was dazwischen ablief, interessierte allenfalls ein paar Außenseiter. So waren ja selbst die Carbokationen eines Hans Meerwein zu dieser Zeit noch nicht allgemein akzeptiert. In einer solchen Zeit eine Zwischenstufe mit Dreifachbindung in einem Sechsring zu postulieren, kam fast einem wissenschaftlichen Selbstmordversuch gleich. Wittig hat lange gezögert, bis er es wagte, seine These zu publizieren. Er war und blieb aber skeptisch, gerade auch gegenüber seinen eigenen Hypothesen. Und so sprach er über weitere Jahrzehnte von Dehydrobenzol immer als einer „Chemie des als ob“.^[27] Für ihn waren die erhaltenen Ergebnisse zwar mit der Annahme von Dehydrobenzol vereinbar, sie bewiesen aber weder dessen Existenz noch Struktur. Diese Skepsis blieb bestehen, selbst nachdem J. D. Roberts durch brillante Markierungsexperimente die Symmetrie der Zwischenstufe dokumentiert hatte,^[28] ja selbst nachdem Wittig in dem wohl überzeugendsten Experiment, Dehydrobenzol in Diels-Alder-Additionen abgefangen hatte.^[29] Wittig akzeptierte erst 1964 die Existenz von Dehydrobenzol als real, nachdem Huisgen in eleganter Weise durch die Bestimmung von Konkurrenzkonstanten gezeigt hatte (Schema 1),^[30] dass unabhängig von der Erzeugungsmethode, d. h. den Vorläufermolekülen **2–5**, eine Zwischenstufe gene-

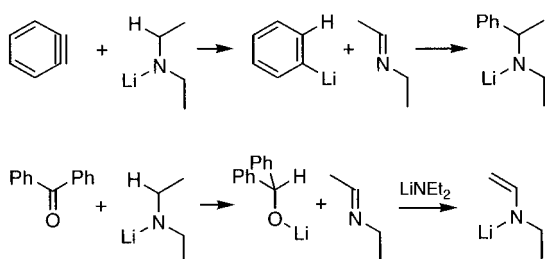


Schema 1. Huisgens Beweis der Identität der Zwischenstufe Dehydrobenzol **1** aus verschiedenen Vorläufern.

riert wurde, die zwischen Furan und Cyclohexadien in identischer Weise selektiert.

Diese Zwischenstufe ist damit in allen diesen Reaktionen mit hoher Wahrscheinlichkeit identisch. Einfacher Strukturvergleich der verschiedenen Ausgangsmaterialien einerseits und der Produkte **6** bzw. **7** andererseits lässt keinen anderen Schluss zu, als dass die Zwischenstufe Dehydrobenzol **1** mit der gezeigten Verknüpfung der Atome sein muss.

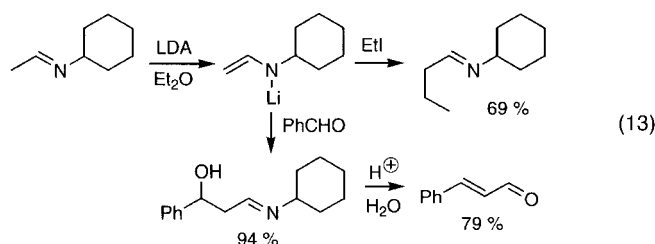
Wittig war auch der erste, der erkannte, dass sich Lithiumdialkylamide als Hydridendonoren nutzen lassen, auch dies eine Reaktion, die von Wittig weder gesucht noch geplant war. Es war wieder eine Zufallsbeobachtung, deren Bedeutung Wittig schnell erkannte. Wittig wollte Dehydrobenzol aus Fluorbenzol freisetzen, wobei er zur Deprotonierung Lithiumdiethylamid einsetzte. Er fand, dass Dehydrobenzol unter diesen Bedingungen zu Phenyllithium weiterreagierte, wobei Lithiumdiethylamid als Reduktionsmittel diente (Schema 2).^[31] Diese Reaktion entsprach damit der Meerwein-Verley-Ponndorf-Reduktion.



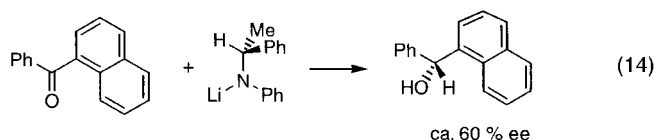
Schema 2. Lithiumdiethylamid als Hydriddonor.

Mehr noch, auch durch Benzophenon wurde Lithiumdiethylamid zu einer Schiff-Base dehydriert; letztere wurde unter den Reaktionsbedingungen zu einem Azaenolat deprotoniert. Dies war die Geburtsstunde der Azaenolate, die heute einen festen Platz im Methodenarsenal der präparativen Chemie haben. Wittig selbst hat bereits deren Potential zur „gezielten Aldolkondensation“ erschlossen [Gl. (13)].^[32]

Aber wir wollen uns hier auf den ersten Schritt der Reaktionskaskade, der Nutzung von Lithiumdiethylamid als Hydriddonor konzentrieren. Wenn man mit Lithiumdiethylamid nicht enolisierbare Ketone reduzieren kann (Wittig zeigte das), siehe Schema 2, dann sollte es auch möglich sein,



prochirale Ketone mit „chiralem“ Lithiumdiethylamid enantioselektiv zu reduzieren. Das gelingt in der Tat, wie Wittig 1969 belegte [Gl. (14)].^[33]

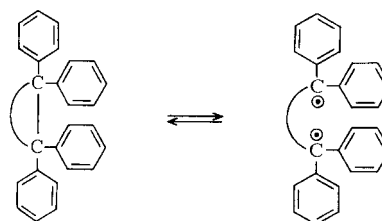


Mit 60 % *ee* wurde eine sehr hohe asymmetrische Induktion erreicht, die Ende der 60er Jahre rekordverdächtig war. Mit verbesserten chiralen Lithiumdialkylamiden wurden dann z. B. 1999 Enantioselektivitäten > 95 % erzielt.^[34] Wittig war damit einer der Wegbereiter bei der Entwicklung von Reagentien zur enantioselektiven Reduktion von Ketonen.

Als Wittig schließlich 1979 den Nobelpreis erhielt, war er in einem Alter, in dem nur noch ein Rückblick möglich war. In seinem Nobelvortrag „Von Diylen über Ylide zu meinem Idyll“ ging Wittig auf die Leitmotive seines wissenschaftlichen Werkes ein (siehe Abbildung 3).^[35] Am Anfang stand die Radikalchemie. Er wollte kinetisch persistente Diradikale,

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

Von Georg Wittig^[*]

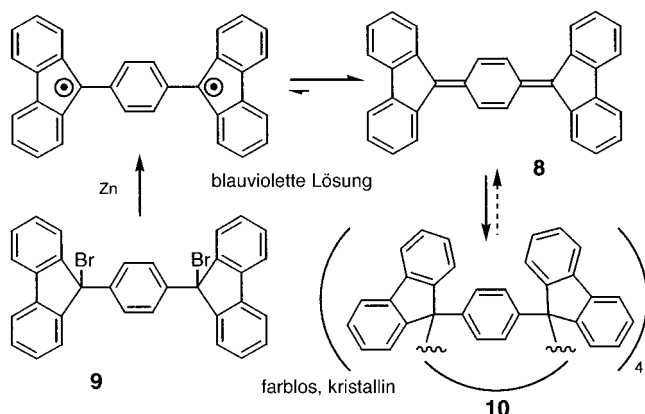


... Das Fazit der Untersuchungen über Radikalbildung und Ringspannung scheint demnach zu sein, daß der Ringschluß eher zu einer Stabilisierung als zu einer Lockerung der Ethan-Bindung beiträgt.

Abbildung 3. Faksimile aus Wittigs Rückblick auf die Chemie der Diylen (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* **1980**, 92, 671.

„Diyle“, erzeugen. Dabei war das persistente Triphenylmethylradikal von Gomberg^[36] der gedankliche Vorläufer.

Durch konjugative Stabilisierung des Diradikals einerseits und durch Destabilisierung der Dimerisierungsprodukte andererseits wollte Wittig zu persistenten Diradikalen gelangen. Aus diesem Kontext heraus ist zu verstehen, warum Wittig die in Schema 3 dargestellte Reaktion untersuchte.



Schema 3. Tetramerisierung eines stabilisierten Diyls zum Kohlenwasserstoff ($C_{32}H_{40}$)₄.

Die reduktive Dehalogenierung von **9** führte zu einem Kohlenwasserstoff der Summenformel $C_{32}H_{20}$ – einem stabilen Diradikal? Sorgfältige Molekulargewichtsbestimmungen zeigten jedoch, dass die Substanz „tetramer“ war.^[37] Die genaue Struktur von **10** wurde erst Jahre später durch Kristallstrukturanalyse gesichert.^[38] Diese Substanz muss Wittig aber auch dadurch fasziniert haben, dass sie piezochrom und thermochrom ist. Wittig gehörte zu der Chemikergeneration, für die die Klärung der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe die wesentliche Fragestellung war. Jeder im Arbeitskreis von Wittig wusste, wie sehr er auf die Klärung aller auftretenden Farbphänomene fixiert war. Nun, die beim Erhitzen von **10** auftretende Farbe hat, wie wir heute wissen, mit dem Auftreten der gesuchten Biradikale zu tun, da das Tetramer **10** bei Energiezufuhr in das Monomer **8** dissoziiert.

Diese Beobachtungen fanden lange Zeit keine Beachtung. Heute erlangen sie in einem ganz anderen Kontext Bedeutung: Bei der Tetramerisierung des Diradikals werden vier ganz einfach zugängliche Bausteine in einem Schritt zu einem kugelförmigen Gebilde zusammengefügt. So gelang es dann 1999, aufbauend auf Wittigs Beobachtungen ein 32-armiges Dendrimer mit einem sehr dichten Kern auf einen Schlag zu erhalten.^[39]

Dies zeigt, dass Wittigs Werk in immer wieder neuen Aspekten über seinen 100. Geburtstag hinaus von Bedeutung ist. Die nächste Generation muss nur wahrnehmen, welche Fundgrube an Beobachtungen und Konzepten Wittigs Werk auch heute noch darstellt.

- [1] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318–1330.
- [2] H. H. Inhoffen, J. F. Kath, K. Brückner, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 276–278.
- [3] A. Eschenmoser, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 513–525.

- [4] H. Pommer, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 437–443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 423–429.
- [5] G. Wittig, H. Pommer (Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen), DE Patent 950552, **1956** [*Chem. Abstr.* **1959**, 53, 436].
- [6] G. Wittig, M. H. Wetterling, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 557, 193–201.
- [7] G. Wittig, M. Rieber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, 177–187.
- [8] G. Wittig, M. Rieber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, 187–192.
- [9] G. Wittig, A. Maercker, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 747–768.
- [10] G. Wittig, L. Löhmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, 550, 260–268.
- [11] G. Wittig, H. Döser, I. Lorenz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, 192–205.
- [12] T. Nakai, K. Mikami, *Org. React.* **1994**, 46, 105–209.
- [13] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, 71, 1903–1912.
- [14] H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 106–109.
- [15] S. T. Chadwick, R. A. Rennels, J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8640–8647.
- [16] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879–933.
- [17] R. D. Larsen, A. O. King, C. Y. Chen, E. G. Corley, B. S. Foster, F. E. Roberts, C. Yang, D. R. Lieberman, R. A. Reamer, D. M. Tschäen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, Y. S. Lo, L. T. Rossano, A. S. Brookes, D. Meloni, J. R. Moore, J. F. Arnett, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6391–6394.
- [18] M. E. Pierce, R. L. Parsons, Jr., L. A. Radesca, Y. S. Lo, S. Silverman, J. R. Moore, Q. Islam, A. Choudhury, J. M. D. Fortunak, D. Nguyen, C. Luo, S. J. Morgan, W. P. Davis, P. N. Confalone, C.-y. Chen, R. D. Tillyer, L. Frey, L. Tan, F. Xu, D. Zhao, A. S. Thompson, E. G. Corley, E. J. J. Grabowski, R. Reamer, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8536–8543.
- [19] K. Ziegler, H. Colonius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 479, 135–149.
- [20] a) G. Wittig, R. Ludwig, R. Polster, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 294–301; b) G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 865–872; c) G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 873–882.
- [21] a) L. Lochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1115–1126; b) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1968**, 60, 1627–1634.
- [22] P. Caubère, *Top. Curr. Chem.* **1978**, 73, 49–124.
- [23] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 65–71.
- [24] a) G. Wittig, A. Rückert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 566, 101–113; b) G. Wittig, H. Schloeder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 592, 38–53; c) G. Wittig, D. Wittenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 606, 1–23; d) G. Wittig, H. G. Reppe, T. Eicher, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 643, 47–67.
- [25] a) B. Achmatowicz, E. Baranowska, A. R. Daniewski, J. Pankowski, J. Wicha, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5597–5600; b) M. J. Eis, J. E. Wrobel, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3693–3694.
- [26] G. Wittig, *Naturwissenschaften* **1942**, 30, 696–703.
- [27] G. Wittig, *Pure Appl. Chem.* **1963**, 7, 173–191.
- [28] J. D. Roberts, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3290–3291.
- [29] G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1334–1351.
- [30] R. Huisgen, R. Knorr, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1017–1021.
- [31] G. Wittig, H.-J. Schmidt, H. Renner, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 2377–2383.
- [32] a) G. Wittig, H. D. Frommelt, P. Suchanek, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 978–979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 683–684; b) G. Wittig, H. Reiff, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 8–15; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 7–14; siehe auch: G. Stork, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2178–2180.
- [33] G. Wittig, U. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 762, 1–12.
- [34] K. Takeda, Y. Ohnishi, T. Koizumi, *Org. Lett.* **1999**, 1, 237–239.
- [35] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 671–675.
- [36] M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 3150–3163.
- [37] G. Wittig, E. Dreher, W. Reuther, H. Weidinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 726, 188–200.
- [38] J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, E. Dreisidler, R. Goddard, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1821–1834.
- [39] J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1765–1768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1658–1660.