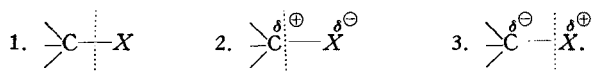


Ergebnisse und Probleme der organischen Anionochemie¹

Von G. WITTIG, Heidelberg²

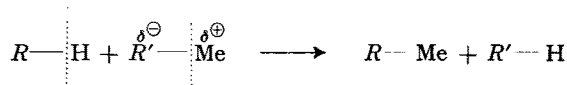
Innerhalb der stürmisch fortschreitenden Chemie beginnt sich ein Gebiet abzuzeichnen, das einmal dem Umfang und der Bedeutung nach den bislang gründlich erschlossenen gleichwertig koordiniert werden wird. Gemeint ist die organische Anionochemie³, die einleitend definiert und gegenüber den anderen Bereichen abgegrenzt sei.

Bei Abwandlungen organischer Molekeln können betroffene Atombindungen nach dreierlei Prinzipien aufgebrochen werden, die auf Grund des Elektronenpaar-Charakters der C-X-Bindung vorauszusehen sind:



Die die Molekeln verändernden Vorgänge heben also mit Radikalen, Kationen oder Anionen an, die entweder frei oder latent ihre Wirksamkeit entfalten. Unter diesem Blickwinkel lässt sich die organische Chemie in drei Kapitel aufgliedern; die *organische Anionochemie* umfasst sinngemäss alle Prozesse, die auf eine negative C-Aufladung des Molekelrumpfes zurückgehen.

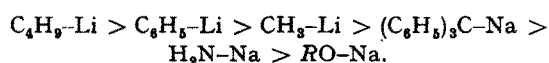
Welche Mittel stehen zur Verfügung, eine neutrale Molekel zu anionisieren? Grundsätzlich wird so verfahren, dass das am C haftende X durch einen elektropositiven Liganden ersetzt wird, der im Extremfall ein Alkalimetall-Kation ist. Handelt es sich bei X um Wasserstoff, der durch induktive oder elektromere Substituenteneinflüsse bereits azidifiziert ist, also eine gewisse Protonbeweglichkeit besitzt, dann lässt sich H gegen Me bei Einwirkung einer alkalimetallorganischen Verbindung gemäss:



austauschen, sofern das R'-Anion eine grössere Affinität zum Proton als R hat, also R'H eine schwächere Säure als RH ist. Der Aziditätsunterschied zwischen beiden Säuren bestimmt die Lage des sich einstellenden Gleichgewichtes. Die Geschwindigkeit der zum

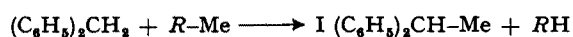
Gleichgewicht strebenden Hin- und Gegenreaktion wird nach neueren Untersuchungen⁴ sehr stark von Einflüssen der Solvation und Komplexbildung beherrscht und geht keineswegs symmetrisch mit den Basizitäten des R'- und R-Anions, worauf noch zurückzukommen ist.

An gebräuchlichen Agenzien zur Metallierung bzw. Anionisierung seien die folgenden aufgeführt, die bei ihrer Umsetzung mit dem Substrat RH in die zugehörigen «Säuren» übergehen:

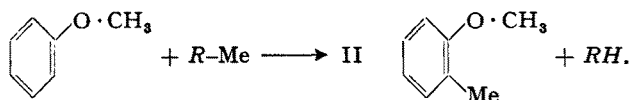


Entsprechend der in dieser Reihe abnehmenden Protonenaffinität der Anionen R' sinkt die Wirksamkeit der zugehörigen «Salze» – *cum grano salis* im ursprünglichen Wortsinn – in der gleichen Folge.

Einige Beispiele erläutern die Möglichkeiten der Metallierung. *Diphenylmethan*, das von Phenyllithium in Äther nicht angegriffen wird, liefert entsprechend dem Schema:



mit Butyllithium in 1,5 h 4% an dem orangefarbenen Produkt I, mit dem Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Li}]\text{Na}$ hingegen in derselben Zeit 30%⁵. Hier zeigt sich also, dass das im Komplex wirksame Phenylnatrium auf Grund der grösseren Polarität der C-Na-Bindung dem Phenyllithium überlegen ist. Analog liegen die Verhältnisse bei der Metallierung von *Anisol*, das bei der Umsetzung mit salzfreiem Phenyllithium in 48 h 17% und mit dem Diphenyllithium-natrium-Komplex 71% an *o*-Metall-anisol II bildet:



Da der protonlockernde induktive Effekt des Fluors grösser als der des Methoxyls ist, wird *Fluorbenzol* leichter als *Anisol* orthometalliert. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von HUIS-

¹ Nach einem Vortrag in der Heidelberger Akademie im Juli 1958.

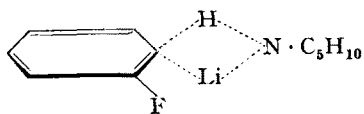
² Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

³ Vgl. G. WITTIG, *Angew. Chem.* **66**, 10 (1954).

⁴ R. HUISGEN, *Neue Beiträge zur nucleophilen aromatischen Substitution*, Vortrag anlässlich der GDCh-Tagung in Frankfurt (Main) am 4. Juni 1958.

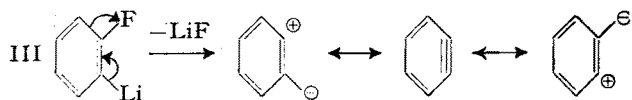
⁵ G. WITTIG und E. BENZ, *Chem. Ber.* **91**, 874 (1958).

GEN⁴, dass Lithium-piperidid sehr viel schneller als Phenyllithium Fluorbenzol metalliert, obwohl jenes aus Piperidin mit Phenyllithium hergestellt wird, obwohl also das Piperidid-Anion eine geringere Protonaffinität als das Phenyl-Anion hat. Der Autor erklärt diese Diskrepanz einleuchtend damit, dass die Orthometallierung das Übergangsstadium:

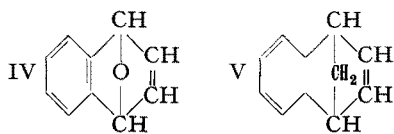


durchläuft, in dem das freie Dublett am Stickstoff entscheidend mitwirkt.

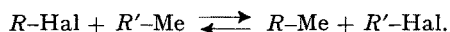
Zum Unterschied von der auch bei 100° stabilen Verbindung II spaltet III bereits bei Raumtemperatur Lithiumfluorid ab und geht in *Dehydrobenzol*⁶ über:



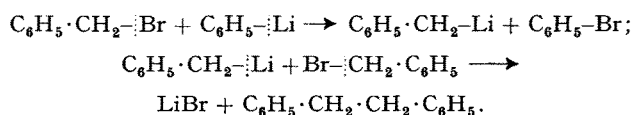
das als kurzlebige Intermediärprodukt unter anderem mit Dienen wie Furan und Cyclopentadien zu den Diels-Alder-Addukten IV und V abgefangen wurde:



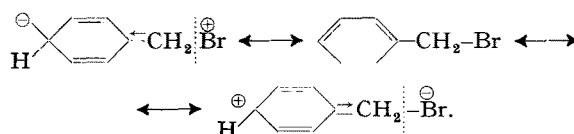
Eine weitere wichtige Methode zur Anionisierung organischer Molekeln gründet sich auf die Austauschbarkeit von Brom oder Jod gegen Metall entsprechend dem Schema:



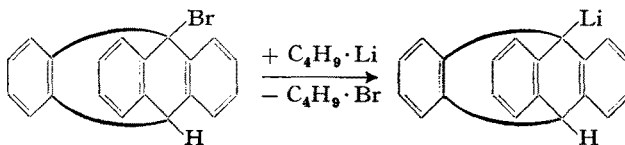
Diese Halogen-Metall-Austauschreaktionen⁷, die sich kaum messbar rasch vollziehen, sind insofern überraschend, als man erwarten sollte, dass zum Beispiel bei der Umsetzung von Benzylbromid mit Phenyllithium das elektronegative Brom mit dem Lithium-Kation zu Lithiumbromid zusammentritt und gleichzeitig Diphenylmethan entsteht. Erst mit dem zunächst sich bildenden Benzylolithium reagiert das Benzylbromid in der erwarteten Weise, wobei ausschliesslich Dibenzyl anfällt:



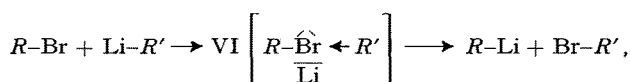
Die Ablösbarkeit des Broms als Kation oder Anion ist beim Benzylbromid auf die Mesomeriefähigkeit des Phenyls zurückzuführen:



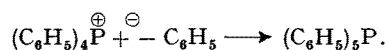
Aber diese Begründung ist nicht hinreichend und erklärt insbesondere nicht den schnellen Verlauf der Austauschreaktion, die reversibel ist. Aufschlussreich ist die Feststellung, dass *1-Brom-triptycen*, dessen Brückenkopf-Halogen sich gegenüber nukleophilen Reagenzien indifferent verhält⁸, bei Einwirkung von Butyllithium glatt in das Triptycylolithium umgewandelt wird⁹:



Da dem substituierenden Agens der Zugang zum bromtragenden 1-C von der Rückseite her versperrt und ausserdem die zur Brom-Abspaltung notwendige Spreitung der anderen Liganden in eine Ebene – im Gegensatz zu dem so reaktionsfreudigen Tritylbromid – unmöglich gemacht ist, muss der Brom-Lithium-Austausch räumlich auf den Bromliganden lokalisiert sein. Eine Erklärung bietet die intermediäre Bildung eines Anlagerungskomplexes VI nach:



der sich nach allen Erfahrungen augenblicklich formiert. Über diese, einer Einbuchtung im Gipfel des Energiediagramms entsprechende Zwischenstufe, vollzieht sich der Platzwechsel zwischen dem kationischen Brom und Lithium. Dass dabei die Elektronenhülle des Broms zu einem Dezett aufgeweitet wird, steht im Einklang mit dem Verhalten zum Beispiel des Tetraphenyl-phosphonium-bromides, das mit dem aggressiven Anion des Phenyllithiums – ebenfalls unter Oktettausweitung – in den homöopolaren *Pentaphenylphosphor* übergeht¹⁰:



Nach den genannten Methoden der Verdrängung eines Protons oder Halogenkations durch das Metall-

⁶ G. WITTIG, *Angew. Chem.* **69**, 245 (1957). – G. WITTIG und E. KNAUSS, *Chem. Ber.* **91**, 895 (1958).

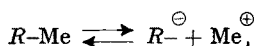
⁷ H. GILMAN *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 106 (1939). – G. WITTIG *et al.*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 1903 (1938); **74**, 1475 (1941).

⁸ P. D. BARTLETT *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1088 (1954); **72**, 1005 (1950).

⁹ G. WITTIG, *Tetrahedron* **3**, 91 (1958).

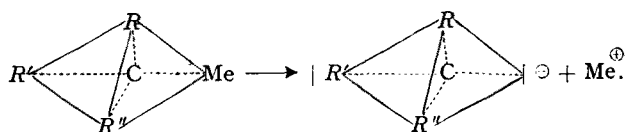
¹⁰ G. WITTIG und M. RIEBER, *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 187 (1949).

kation bilden sich die Verbindungen $R\text{-Me}$, deren Alkalimetall-Derivate eine besonders starke Polarität der C-Me-Bindung aufweisen. Während beim Tritylnatrium eine Ionendissoziation anzunehmen ist:



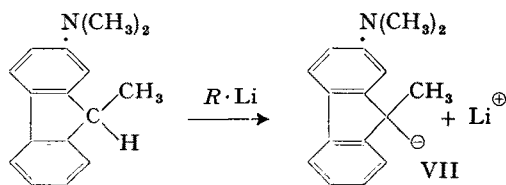
die zu Ionenassoziaten im Sinne von BJERRUM führt – die intensive Rotfärbung deutet auf das freie Tritylanion hin –, dürfte die Mehrzahl der alkalimetallorganischen Verbindungen wie das farblose Triptycyl-lithium oder Butyllithium völlig undissoziiert vorliegen¹¹. Ihre Reaktivität verdanken diese der Wirksamkeit der zugehörigen Kryptoanionen, deren Rolle ihr Pendant in den Kryptokationen etwa der Halogenide findet.

Die Skala, die also von den Ionenbildnern bis zu den homöopolaren Metallorganika betonter Polarität reicht, wird in einer entsprechenden Reihe konfigurativer Beständigkeiten evident. Man könnte meinen, dass die Tetraederanordnung bei dissoziierenden metallorganischen Verbindungen im anionisierten Molekelrumpf erhalten bleibt, da das freiwerdende Dublett den vierten Liganden vertritt:



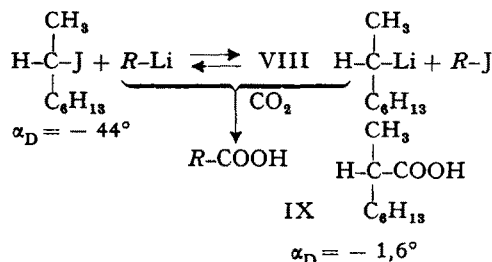
Aber das ist nicht der Fall.

Das optisch aktive 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren¹² wird bei Umsetzung mit Phenyllithium sofort racemisiert:



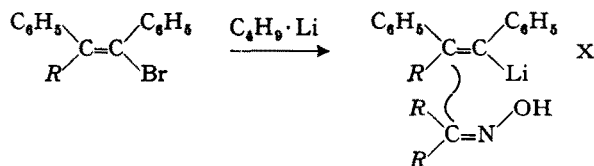
Bei der Anionisierung, die sich in der tiefen orangefarbenen Farbe des Metallierungsproduktes VII kundgibt, pendelt das Methyl in die spiegelbild-symmetrische Stellung.

Demgegenüber können gewisse lithiumorganische Verbindungen, in deren Molekeln das Metall homöopolar am Kohlenstoff haftet, bei tiefen Temperaturen kurzzeitig ihre Konfiguration erhalten¹³. So lieferte (-)-Jodoctan bei -70° mit Butyllithium und bei nachfolgender Carboxylierung (-)-2-Methyl-octansäure, in der ungefähr 20% der Asymmetrie geblieben war:

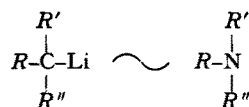


Da IX aus dem 2-Methyl-heptyllithium VIII hervorgegangen war, zeigt das Resultat, dass sowohl die Austausch- wie die Carboxylierungs-Reaktion teilweise stereoselektiv verlaufen waren und dass der metallierte Kohlenwasserstoff VIII unter den Versuchsbedingungen seine Konfiguration bewahrt hatte. Dagegen führten dieselben Umsetzungen bei 0° C zu völlig racemisierter Methyl-octansäure IX.

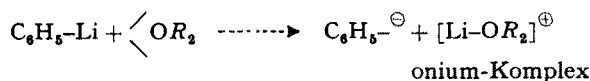
Ganz anders liegen die Verhältnisse bei ungesättigten Metallorganika, in denen das Metall an einer $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe haftet¹⁴. Die durch Brom-Lithium-Austausch gewonnenen *cis*- und *trans*-isomeren Metallierungsprodukte X gingen bei Carboxylierung und anderen metallorganischen Umsetzungen in die konfiguratativ unveränderten Derivate über, zum Beispiel:



Während also das ungesättigte Carbanion X analog den Oximen mit freiem Dublett am N konfiguratativ stabil ist, trifft das nicht zu bei Carbanionen etwa vom Typus VII, der mit seiner sterischen Labilität den ebenfalls konfiguratativ unbeständigen Aminen an die Seite zu stellen ist:



Diese konfigurate Unbeständigkeit unterstreicht, dass das Metallkation im System $R\text{Me}$ leicht abtrennbar ist und das verbleibende Carbanion mit seinem freien oder latenten Dublett in Analogie zu den Aminen als *nukleophiles Agens* wirksam wird. Das geeignete Solvens für metallorganische Verbindungen ist Äther, da er durch komplexe Bindung an das Metallkation die Polarität der C-Me-Gruppierung verstärkt¹⁵:



¹¹ G. WITTIG *et al.*, Liebigs Ann. Chem. 571, 184 (1951).

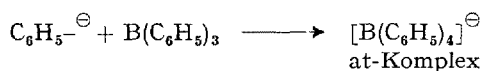
¹² K. ZIEGLER und A. WENZ, Chem. Ber. 83, 354 (1950). – G. WITTIG *et al.*, Chem. Ber. 83, 359 (1950).

¹³ R. L. LETSINGER, Angew. Chem. 70, 151 (1958).

¹⁴ D. Y. CURTIN *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 73, 2719, 4519 (1951); 77, 4566 (1955).

¹⁵ G. WITTIG, Angew. Chem. 70, 65 (1958).

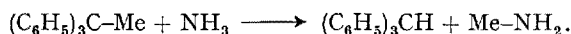
Fügt man zu einer derartigen ätherischen Lösung von Phenyllithium *Triphenylbor*, dann wird das Phenyl-Anion zum Tetraphenylborat-Anion komplexstabilisiert, das auch in Wasser unzersetzt löslich ist:



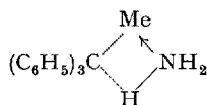
Damit wird aufgezeigt, dass es Möglichkeiten gibt, metallorganische Umsetzungen je nach Wahl des Mittels zu beschleunigen (über onium-Komplexe) oder zu verzögern (über at-Komplexe).

Die im ätherischen Medium ausserordentliche Reaktivität der alkalimetallorganischen Verbindungen kommt bei allen Typen der chemischen Abwandlung zur Geltung und wird präparativ auf breiter Basis genutzt³.

Substitution. Abgesehen von der bereits behandelten Verdrängung von Protonen oder kationisiertem Halogen durch Metallionen seien hier Beispiele aufgeführt, die erkennen lassen, dass das Metallkation einer metallorganischen Verbindung bei Umsetzungen nicht immer die passive Rolle des «Zuschauers» übernimmt, sondern aktiven Anteil nehmen kann. So wird *Trityl-natrium* in flüssigem Ammoniak entgegen den Erwartungen leichter als *Trityl-kalium* aminolysiert:

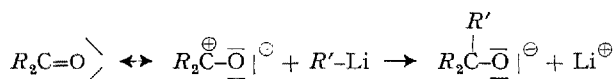


Die Ursache hierfür ist in der gegenüber dem Kaliumion stärkeren komplexbildenden Kraft des Natriumions zu suchen, die über das Zwischenstadium:



hinweg den Proton-Metallkation-Austausch erleichtert¹⁶. In gleicher Weise erklärt sich die Beobachtung, dass *Trityl-lithium* sofort, aber *Trityl-natrium* erst nach Stunden durch Piperidin zum Triphenylmethan entfärbt wird.

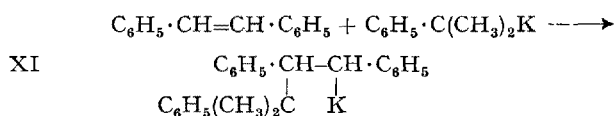
Addition. Dass unbeschadet der Mitwirkung des Metallkations dem Carbanion die entscheidende Rolle des nukleophilen Agens zufällt, wird bei den Anlagerungsprozessen deutlich. Alkalimetallorganika sind den Grignard-Verbindungen hinsichtlich ihrer Reaktionsfreudigkeit weit überlegen¹⁷. So laufen die Additionen namentlich lithiumorganischer Verbindungen an Carbonylderivate (Aldehyde, Ketone und Ester) generell schneller und vollständiger ab als bei Einsatz der magnesium-organischen Reagenzien:



¹⁶ CH. R. HAUSER *et al.*, J. org. Chem. 20, 1531 (1955). – G. WITTIG und E. BENZ, unveröffentlicht.

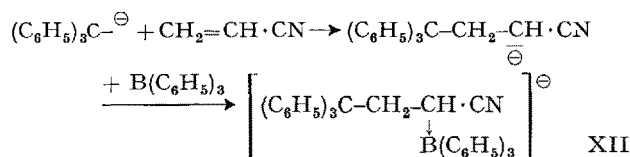
¹⁷ G. WITTIG, Angew. Chem. 53, 241 (1940). – K. ZIEGLER, Angew. Chem. 49, 455 (1936).

Darüber hinausgehend sind Additionen an C=C-Gruppen möglich, die mit Grignard-Verbindungen versagen. Als Beispiel unter vielen sei die Vereinigung von *Phenyl-isopropyl-kalium* mit *Stilben* zum Addukt XI genannt¹⁸:



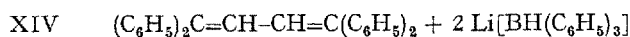
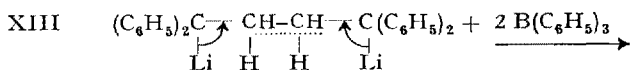
Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt für die in ihrer Auswirkung bedeutsame Aufklärung des Mechanismus der metallorganisch geleiteten Polymerisation durch ZIEGLER¹⁹. Der Mesomerieanteil des Phenyls im Stilben oder allgemeiner die Resonanz konjugierter Systeme ermöglicht hier den nukleophilen Angriff metallorganischer Reagenzien²⁰.

Eine Bestätigung fand diese Interpretation mit der Beobachtung, dass sich carbanionisch angeregte Polymerisationen mit Lewis-Säuren wie *Triphenylbor* zu isolierbaren Komplexen abstoppen lassen. So liefert *Acrylnitril*, das von Trityl-natrium allein explosionsartig polymerisiert wird, bei Anwesenheit von Triphenylbor in massvoller Reaktion über die Stufen:



den Boranat-Komplex XII, der in Form seines Natriumsalzes unzersetzt in Wasser löslich ist²².

Eliminierung. Im Carbanion bleibt die Reaktivität nicht auf den Ort der negativen Aufladung beschränkt, sondern diese Art der Aktivierung kann auf Liganden am benachbarten Kohlenstoff übergreifen, die sich unter Ausbildung einer C=C-Gruppe anionisch ablösen. Ein instruktives Beispiel hierfür ist die Umwandlung des *Dilithium-tetraphenyl-butans* zum Tetraphenylbutadien in Gegenwart von Triphenylbor²³:



Die negative Aufladung der Kohlenstoffatome 1 und 4 (XIII) fördert die Bereitschaft zur Abspaltung von

¹⁸ K. ZIEGLER und K. BÄHR, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 253 (1928).

¹⁹ K. ZIEGLER, Angew. Chem. 68, 721 (1956).

²⁰ Dass auch bei Anlagerungsprozessen das Metallkation entscheidend mitwirken kann, belegt die 1,2- und 1,4-Addition an ungesättigte Aldehyde sowie Ketone je nach Wahl der metallorganischen Verbindung; siehe ²¹.

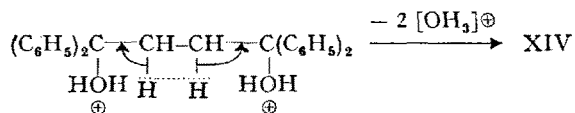
²¹ Vgl. G. WITTIG und O. BUB, Liebigs Ann. Chem. 566, 121 (1950).

²² G. WITTIG und D. WITTENBERG, Liebigs Ann. Chem. 606, 7 (1957).

²³ G. WITTIG und W. STILZ, Liebigs Ann. Chem. 598, 85 (1956).

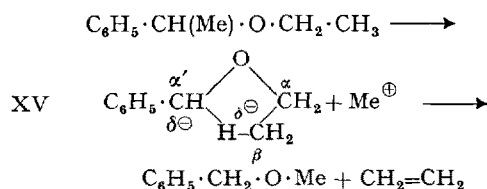
Hydrid-Ionen (am 2- und 3-C), die vom Akzeptor zum Triphenyloboratan-Komplex aufgenommen werden. Das treibende Moment ist die Bildung des energiearmen Konjugationssystems XIV.

Dieser Vorgang ist invers der Erzeugung desselben Kohlenwasserstoffes XIV aus *Tetraphenyl-butandiol* unter der Einwirkung von Säure:



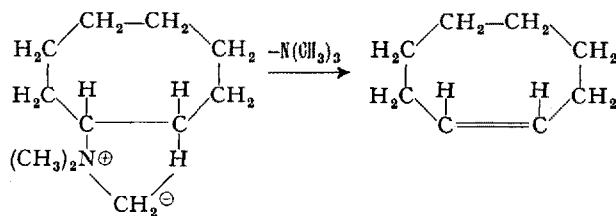
Hier werden die Kohlenstoffatome 1 und 4 unter Eliminierung von Wasser elektropositiv aufgeladen, was zu einer Abstossung von Protonen am 2- und 3-C führt. Eine Kohärenz der hier in Stufen beschriebenen säure-katalysierten Dehydratisierung ist wahrscheinlich²⁴.

Ebenfalls eine Eliminierungsreaktion ist der Zerfall von *metalliertem Benzyl-äthyläther* zu Lithium-benzylat und Äthylen²⁶:



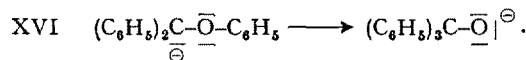
Hier liess sich der Reaktionsverlauf am deuterierten Benzyläthyl-äther klarstellen. Die zunächst erfolgende α' -Anionisierung führt zu einer Abwanderung eines β -ständigen Protons zum α' -C über eine Wasserstoffbrücke gemäss XV. Die Tendenz also zur *Ladungsverteilung* erleichtert die β -Eliminierung, die mit abnehmender α' -Protonenbeweglichkeit erschwert wird, wie das bei metallorganischer Zersetzung von *Diäthyl-äther* zu Äthanolat und Äthylen der Fall ist²⁷.

Dieses Prinzip der α',β -Eliminierung wurde auch beim Hofmann-Abbau erkannt, sofern man quartäre Ammoniumsalze mit Metallorganika umsetzt²⁸. Ein eindeutiger Beweis dafür ist der Reaktionsverlauf beim *Cyclooctyl-brommethyl-dimethyl-ammoniumbromid*, das über das primär entstehende N-Ylid ausschliesslich *cis*-Cycloocten liefert:



Cyclooctyl-trimethyl-ammonium-bromid bildet mit Phenyllithium ebenfalls *cis*-Cycloocten, dagegen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak ausschliesslich das *trans*-Isomere und schliesslich bei der thermischen Zersetzung der quartären Base eine Mischung der *cis*- und *trans*-Formen; ein Hinweis, dass beim normalen Hofmann-Abbau beide Prozesse der β - und α',β -Eliminierung nebeneinander einhergehen.

Isomerisation. Anders verhalten sich metallierte Äther, deren Konstitution eine Eliminierung ausschliesst. So lagert sich der anionisierte *Benzhydryl-phenyläther* zum Triphenylcarbinolat um²⁹:



Da die Isomerisation vollständig abläuft und da fernerhin XVI in tieferer Lösung eine ausgeprägte Absorptionsbande besitzt, konnte der Vorgang reaktionskinetisch auf kolorimetrischer Basis untersucht werden. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes unter den angewandten Bedingungen kleiner Konzentrationen zeigt, dass der metallierte Äther völlig dissoziiert ist. Wie fernerhin aus der linearen Abhängigkeit

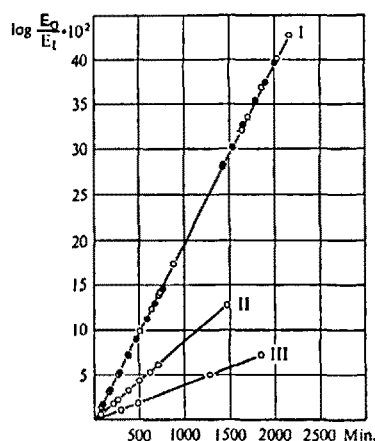


Abb. 1. Lithium-benzhydryl-phenyläther in Glykol-dimethyläther. Isomerisation bei 40,6° C (I), 34,6° C (II) und 28,6° C (III)

° 1. Messung;

• 2. Messung

der $\log E_0/E_t$ -Werte von der Zeit (Abb. 1 und 2) zu entnehmen ist, sind für die Isomerisationen in Glykol-dimethyläther und Tetrahydrofuran bei allen drei Temperaturen die Bedingungen der Monomolekulari-

²⁹ G. WITTIG *et al.*, VII. Mitt. Suomen Kemistilehti [B] 31, 2 (1958); VI. Mitt. Liebigs Ann. Chem. 605, 69 (1957).

²⁴ Sehr viel leichter erfolgen Eliminierungen bei Olefinen wie etwa dem *o*-Brom-styrol, das unter der Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen in Phenyl-acetylen übergeht:



vgl. ²⁵.

²⁵ G. WITTIG *et al.*, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1481 (1941); 77, 306 (1944).

²⁶ G. WITTIG und L. LÖHMANN, Liebigs Ann. Chem. 550, 266 (1942). – A. LÜTTRINGHAUS *et al.*, Liebigs Ann. Chem. 557, 59 (1947). – R. L. LETSINGER, Angew. Chem. 70, 154 (1958).

²⁷ K. ZIEGLER und N. G. GELLERT, Liebigs Ann. Chem. 567, 185 (1950).

²⁸ G. WITTIG *et al.*, III. Mitt. Liebigs Ann. Chem. 612, 102 (1958). – F. WEYGAND *et al.*, Chem. Ber. 91, 1691 (1958).

tät streng erfüllt. Aus der Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten wurde eine Aktivierungsenergie von rund 25 kcal errechnet.

Aus diesen Messungen, die in Übereinstimmung mit chemischen Befunden stehen, folgt, dass die Phenylgruppe innerhalb des Kraftfeldes des Anions vom O zum C wandert.

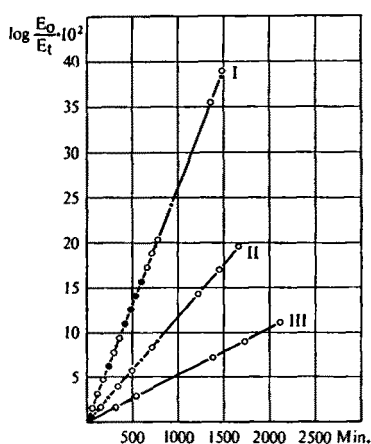
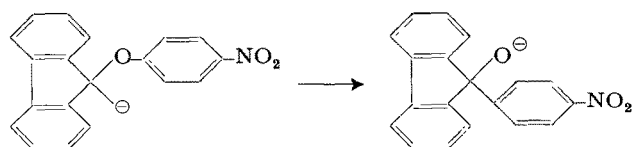


Abb. 2. Lithium-benzhydryl-phenyläther in Tetrahydrofuran. Isomerisation bei 40,6° C (I), 34,6° C (II) und 28,6° C (III)

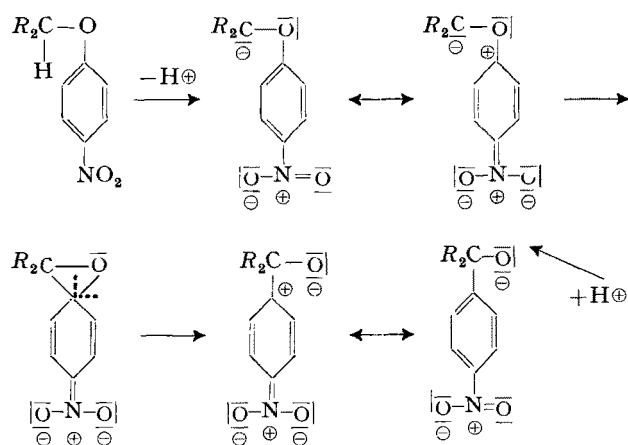
° 1. Messung

2. Messung

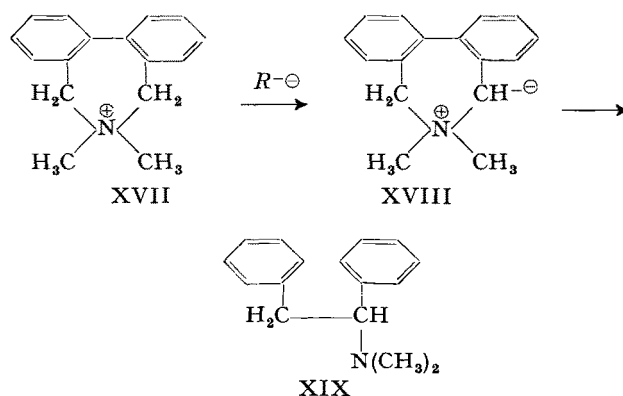
Hiermit im Einklang steht auch das Verhalten anionisierter Äther mit substituierter Phenylgruppe. So lässt sich *Fluorenyl-p-nitro-phenyläther* besonders leicht in alkalischem Milieu zum 9-Nitro-phenyl-fluorenoil umlagern²⁹:



Dieses Resultat ist verständlich, da die Nitrogruppe auf Grund ihres +E-Effektes das paraständige Kohlenstoffatom positiviert und entsprechend dem folgenden Schema die Fixierung des sich verschiebenden Nitrophenyls am Carbanion herausfordert:

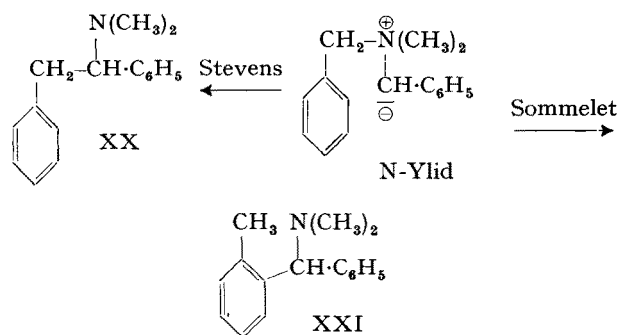


Intraanionische Isomerisationen sind nicht auf Ätherderivate beschränkt. Auch geeignete quartäre Ammoniumsalze verändern ihr Atomgerüst bei Einwirkung lithiumorganischer Verbindungen. Eingehend untersucht ist die *Stevens-Umlagerung*³⁰, die auch präparative Bedeutung gewonnen hat. So lassen sich *Phenanthren* und Derivate wie folgt synthetisieren:



Das zyklische Ammoniumsalz XVII bildet unter Einwirkung lithiumorganischer Reagenzien das N-Ylid XVIII, dessen kationisch gelockerte «Benzylgruppe» sich vom Stickstoff zum Kohlenstoff unter Bildung von XIX bewegt. Sein Jodmethylat lässt sich unter den Bedingungen des Hofmann-Abbaus leicht in das Phenanthren überführen.

Das XVII verwandte *Dimethyl-dibenzyl-ammoniumbromid* lagert sich bei seiner Metallierung entsprechend zum Dimethylamino-dibenzyl XX um. Nebenher aber erfolgt hier ein zweiter Entladungsprozess, der zum isomeren Dimethylamino-benzyl-toluol XXI führt:



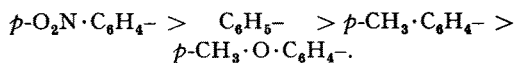
Dieser von uns als Sommelet-Umlagerung bezeichnete Vorgang wurde wie die Stevens-Isomerisation von WITTIG *et al.*³¹ im Sinne von Ylid-Isomerisationen geklärt und ihr Chemismus an mehreren Beispielen eindeutig bewiesen³².

³⁰ G. WITTIG, *Angew. Chem.* **63**, 15 (1951); *Exper.* **12**, 41 (1956).

³¹ G. WITTIG *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 116 (1948). – Vgl. J. F. BUNNETT, *Quart. Rev.* **12**, 15 (1958).

³² Vgl. G. WITTIG, *Angew. Chem.* **68**, 505 (1956). Das erste P-Ylid dürfte von H. STAEDINGER und J. MEYER [*Helv. chim. Acta* **2**, 619, 635 (1919)] hergestellt sein. Später, 1936, hat F. KRÖHNKE [vgl. *Angew. Chem.* **65**, 605 (1953); *Chem. Ber.* **91**, 1295 (1958)] in origi-

Hier wie bei allen intraanionischen Umlagerungen hat sich herausgestellt, dass sich die wandernden Liganden in die folgende Reihe abnehmender Beweglichkeit einordnen:



Danach wechselt die *p*-Nitrophenyl-Gruppe bevorzugt ihren Platz, während sich der Anisyl-Rest nicht vom Haftatom trennt.

Demgegenüber nimmt die Beweglichkeit der abwandernden Liganden bei Isomerisationen, die sich am Kation vollziehen, in umgekehrter Folge ab. Dies gilt unabhängig davon, ob diese Reste

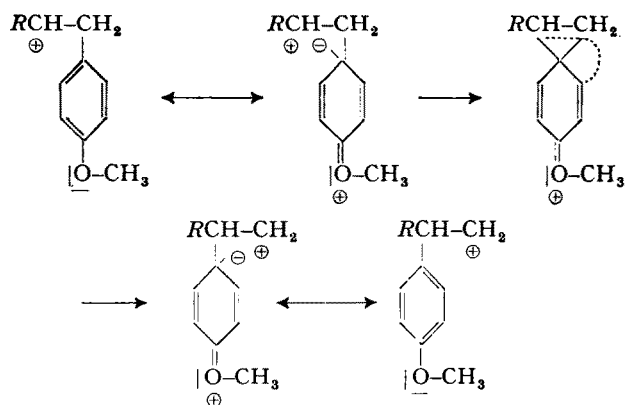
vom C zum C (Pinakolin- und Retropinakolin-Umlagerung),

vom C zum N (Beckmann- und Stieglitz-Umlagerung) oder

vom C zum O (Criegee-Umlagerung)

verlagert werden³³.

Die bei intrakationischen Isomerisationen hervortretende Beweglichkeit der Anisylgruppe wird kommentarlos durch das folgende Schema verständlich:

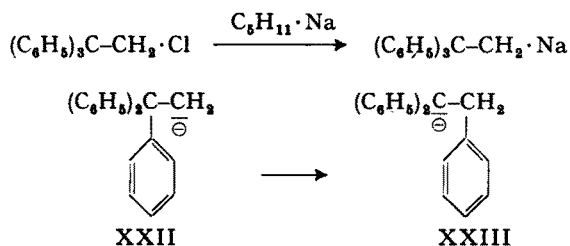


nellen Untersuchungen die von ihm als Pyridinium-betaine bezeichnete Verbindungsklasse entdeckt, die letzten Endes *resonanzstabilisierte* N-Ylide sind. Um 1941 haben G. WITTIG und M. H. WETTERLING [siehe Liebigs Ann. Chem. 555, 133 (1944)] bei Versuchen, durch Umsetzung von Tetramethyl-ammonium-halogenid mit Phenyllithium das Phenyltetramethyl-ammonium zu synthetisieren, die Muttersubstanz der N-Ylide, das farblose Trimethyl-ammonium-methylid, nachgewiesen, das nach neueren Arbeiten [G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. 599, 5 (1956)] als Komplex

$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2^--\text{Li}^+-\text{Hal}^-]$ formuliert wird.

³³ Literatur siehe G. WITTIG und R. CLAUSNIZER, Liebigs Ann. Chem. 588, 145 (1954).

Auf dem Gebiet der *intraanionischen* Isomerisationen, bei denen also bewegliche Liganden vom O zum C (Ätherisomerisation) und vom N zum C (Stevens- und Sommelet-Isomerisation) abwandern, fehlte noch die dritte Variante, nämlich die Ligandenverschiebung vom C zum C. Diese Lücke ist neuerdings ausgefüllt worden³⁴. Es wurde beobachtet, dass *Triphenyl-äthylchlorid* bei Einwirkung von Amylnatrium oder Natriumamid über das Anion XXII zum Isomeren XXIII umgewandelt wird, das je nach den angewandten Bedingungen in 1,1,2-Triphenyl-äthylen und andere Derivate überging:



Es bleibt abzuwarten, ob auch bei dieser intraanionischen Umlagerung die oben gebrachte Reihe der Ligandenbeweglichkeit bestätigt wird.

Rückblickend ergibt sich, dass eine negative Aufladung am Kohlenstoff den anionisierten Molekelrumpf zu allen Reaktionstypen bereit macht, die umgekehrt auch bei positiver C-Aufladung bekannt sind. Wie bei ihrer Kationisierung erschliesst auch die im anionisierten Zustand aktive Molekel eine Fülle von präparativen Möglichkeiten, von denen manche realisiert, aber viele noch nicht ausgeschöpft sind.

Summary



In the alkali-metal organic compounds *R*-Me, the organic part of the molecule, which is negatively charged, displays, as anion or as cryptoanion, a specific activity which becomes evident in the metallation ('anionisation') of organic molecules, and in the processes of substitution, addition, elimination, and isomerisation. The present-day state of opinions is described by characteristic examples.

³⁴ E. GROVENSTEIN, JR., J. Amer. chem. Soc. 79, 4985 (1957). - H. E. ZIMMERMANN und F. J. SMETOWSKI, J. Amer. chem. Soc. 79, 5455 (1957).