

**Zeitschrift:** Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.  
Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société  
Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative  
= Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

**Herausgeber:** Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

**Band:** 144 (1964)

**Artikel:** Absicht und Zufall in der Chemie der alkalimetallorganischen  
Verbindungen

**Autor:** Wittig, Georg

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-90548>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.02.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

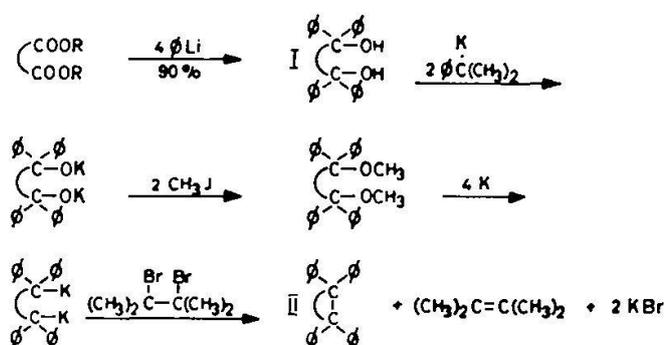
## Absicht und Zufall in der Chemie der alkalimetallorganischen Verbindungen

Prof. DR. GEORG WITTIG  
Heidelberg

Absicht und Zufall bestimmen die Wege der Forschung. Erfahrungsgemäss führt die von der Absicht vorgezeichnete Route nur selten zum Ziel, da der Zufall oder besser das unterwegs Zugefallene dazu nötigt, neue Wege zu gehen und bei hochgesteckten Zielen mitunter weite Umwege einzuschlagen. In dieser Zwangslage wird das ursprüngliche Ziel nicht mehr angesteuert, wenn das inzwischen Zugefallene neue Aspekte eröffnet und die Forschung in andere Bahnen lenkt. Bedeutende Entdeckungen – ich erinnere nur an die des Thiophens 1883 durch *Victor Meyer* hier in Zürich – gehen mitunter auf derartig zufallsbedingte Kursänderungen zurück.

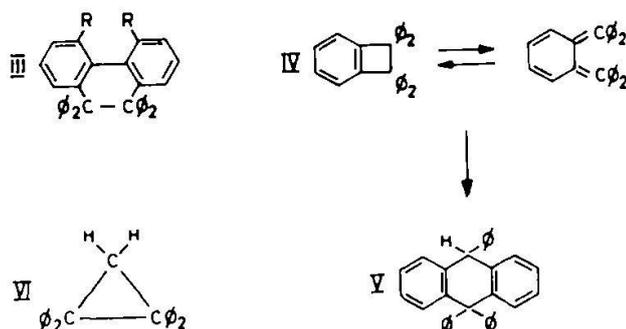
Ich bitte um Nachsicht, wenn ich das Wechselspiel zwischen Absicht und Zufall in der Chemie der alkalimetallorganischen Verbindungen an eigenen Arbeiten darlege, in denen ich mich zu Hause und daher kompetent fühle. Das Arbeitsfeld, das ich seit etwa dreissig Jahren mit besonderer Hinwendung bestelle, habe ich mir nicht in weitschauender Planung ausgesucht, sondern eine gelegentliche Beobachtung hat mich darauf gestossen. Die ursprüngliche Absicht zielte auf Klärung der folgenden Fragestellung. Was geschieht mit einer C—C-Bindung im Ring, wenn sie durch Arylhäufung an den beiden Kohlenstoffatomen geschwächt und gleichzeitig einer Baeyer-Spannung ausgesetzt ist? Wird sich gegebenenfalls der Ring unter dem nachhelfenden Zwang der Spannung zu einer Kette mit zwei radikalischen Enden öffnen?

Zur experimentellen Beantwortung der Frage wurden die zu prüfenden Kohlenwasserstoffe II auf dem folgenden Wege präpariert:



Ausgangsverbindungen waren die jeweiligen Dicarbonester, die in die zugehörigen Glykole I überzuführen waren. Während ihre Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid diese nur in mässigen Ausbeuten lieferte, erwies sich das nach *K. Ziegler* aus Brombenzol mit Lithium bequem zugänglich gemachte Phenyllithium dem Grignardreagenz weit überlegen. Zur Verwandlung der Glykole in ihre Dimethyläther metallierte man sie mit Phenylisopropylkalium und erhitze die Glykolate mit Methyljodid. Die anschliessende Alkalimetallspaltung und Entmetallierung mit Tetramethyläthylenbromid führten in guten Ausbeuten zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen II.

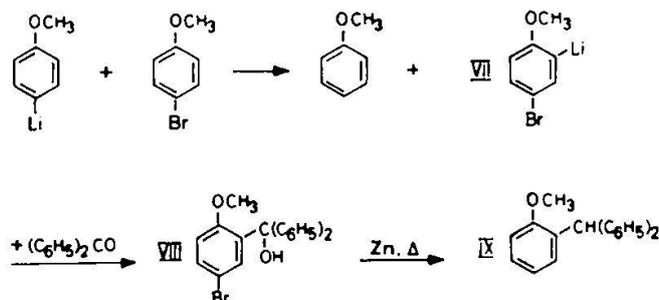
Nach diesem Verfahren wurden u. a. die Verbindungen III, IV und VI synthetisiert:



*Tetraphenyldihydrophenanthren* (III) erwies sich zum Unterschied vom vergleichbaren Hexaphenyläthan als ein stabiler Kohlenwasserstoff, der auch dann nicht zur Radikaldissoziation neigte, wenn durch Substitution in den mit R gekennzeichneten Positionen eine Ringspannung hineingetragen wurde, die mit der Verdrillung des Diphenylsystems einhergeht (1). Das stärker gespannte *Tetraphenyl-benzocyclobuten* (IV) entzog sich seiner Isolierung, da es im Augenblick seiner Entstehung sofort und quantitativ zum *Triphenyl-dihydroanthracen* (V) isomerisiert wurde (2). Dagegen konnte *Tetraphenylcyclopropan* (VI) auf dem vorgezeichneten Wege präpariert werden. Obwohl die Dreiringspannung eine Radikaldissoziation an der arylgeschwächten C—C-Bindung fördern sollte, zeigte die Verbindung selbst beim Schmelzpunkt bei 166° keinerlei Tendenz dazu (3). Alle diese gegen Sauerstoff unempfindlichen Zyklen liessen sich mit Alkalimetall wie Hexaphenyl- und Tetraphenyläthan in der zu erwartenden Weise aufspalten.

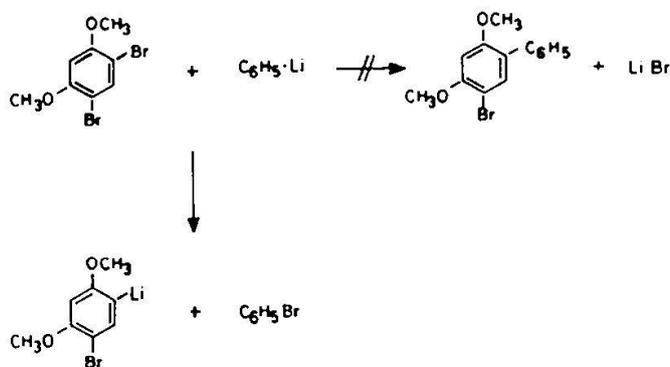
Da die Tendenz zur Diradikalbildung in den geprüften Verbindungen unterdrückt zu sein schien, sollten zur Erweiterung der Untersuchungsbasis nun anstelle der vier Phenyle vier Anisylgruppen in die Zyklen eingeführt werden. Zu diesem Zweck sollten die als Ausgangsverbindungen dienenden Dicarbonester statt mit Phenyllithium mit p-Anisyllithium zu den entsprechenden Glykolen umgesetzt werden. Das war die Absicht; aber das gesetzte Ziel wurde nicht mehr angesteuert, nachdem unerwartete Schwierigkeiten auftauchten, bei deren Behebung ein neues Ziel lockte.

Das nach *H. Gilman* aus *p*-Brom-anisol mit Lithium bereitete *p*-Lithium-anisol lieferte bei Einwirkung auf die Dicarbonester eine Mischung unaufgeklärter Verbindungen. Um zu ermitteln, was bei Behandlung von *p*-Brom-anisol mit Lithium passiert war, wurde das fragliche *p*-Lithium-anisol mit Benzophenon umgesetzt, da hier ein eindeutiger Reaktionsverlauf zu erwarten war:



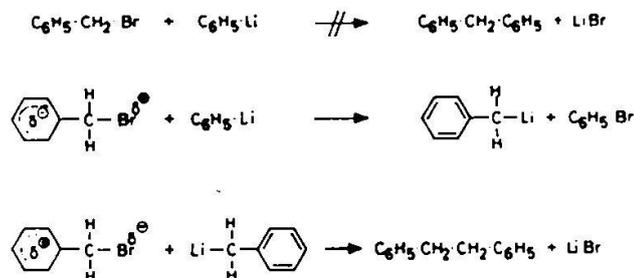
Statt des Diphenyl-*p*-anisyl-carbinols isolierte man als Hauptprodukt ein bromhaltiges Carbinol. Seine Struktur VIII ergab sich, als man es bei der Zinkstaubdestillation in das wohldefinierte Diphenyl-*o*-anisylmethan verwandeln konnte. Damit war auch der zur lithiumorganischen Verbindung VII hinführende Vorprozess geklärt (4). Das primär bei Einwirkung von Lithium auf *p*-Brom-anisol sich bildende *p*-Lithium-anisol hatte noch vorhandenes *p*-Brom-anisol zu VII orthometalliert, das sich mit Benzophenon zum isolierten Carbinol VIII vereinigte.

Nachdem man sich vergewissert hatte, dass auch Phenyllithium *p*-Brom-anisol zum *o*-Lithium-*p*-brom-anisol (VII) metallieren kann, war das Interesse wach geworden, allgemein die *Protonbeweglichkeit im Aromatenkern* in Abhängigkeit von Substituenten zu studieren. Im Zuge dieser Untersuchungen kam man zu dem überraschenden Resultat, dass sich Jod, Brom und gegebenenfalls auch Chlor am Benzolkern gegen das elektropositive Alkalimetall des Phenyllithiums austauschen können, statt die naheliegende Kondensation unter Lithiumhalogenid-Abspaltung einzugehen (5):



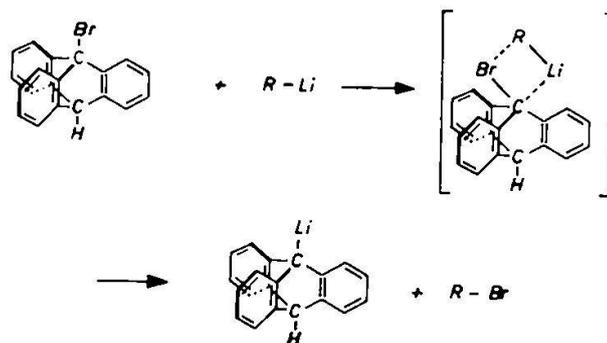
H. Gilman hat unabhängig und gleichzeitig dasselbe beobachtet, als er analoge Halogenaromaten mit Butyllithium behandelte.

Ein charakteristisches Beispiel in der fettaromatischen Reihe ist das *Benzylbromid*, das sich mit Phenyllithium nicht zum Diphenylmethan kondensiert, sondern in wenigen Minuten in vorzüglicher Ausbeute *Dibenzyl* bildet (6):



Zunächst wird das durch die elektronenanziehende Wirkung des Aromatenkerns kationisierte Brom gegen Lithium ausgewechselt, wobei Brombenzol und das zitronengelb sichtbar werdende Benzylolithium entstehen. Aber kurz darauf entfärbt sich die Lösung, da noch vorhandenes Benzylbromid, dessen Halogen infolge des auch elektronendrückenden Effektes des Aromatenkerns anionisch beweglich wird, sofort die Kondensation mit Benzylolithium zum Dibenzyl eingeht.

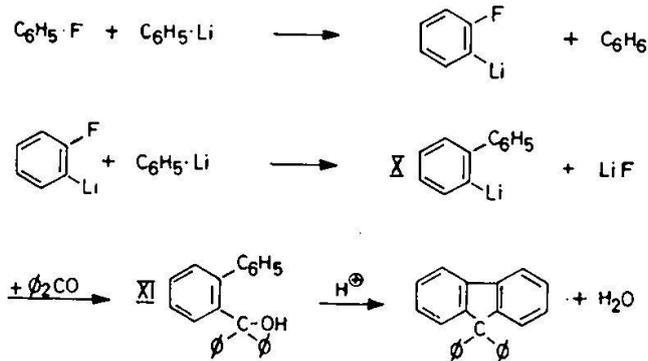
Die rapide verlaufende Metall-Halogen-Austauschreaktion ist offenbar ein Mehrzentrenvorgang, der sich an der Vorderseite der ihren Platz wechselnden Liganden abspielt. Hierfür spricht das Verhalten des *Triptycylbromids* gegenüber Butyllithium, das ebenfalls rasch und ungehemmt sein Brom gegen Lithium austauscht (7):



Das ist insofern bemerkenswert, als nach *P. D. Bartlett* selbst aggressive nucleophile Agenzien wie Natriumamid gegenüber dem am Brückenkopf sitzenden Brom wirkungslos sind. Denn einerseits wird eine  $S_N2$ -Reaktion von der Rückseite her durch die drei räumlich fixierten Benzolkerne unmöglich gemacht, und andererseits setzt eine  $S_N1$ -Reaktion wie beim hochreaktiven Triphenylmethylbromid eine hier sterisch unterbundene, planare Einstellung der drei Aromatenkerne voraus. Dass im entstando-

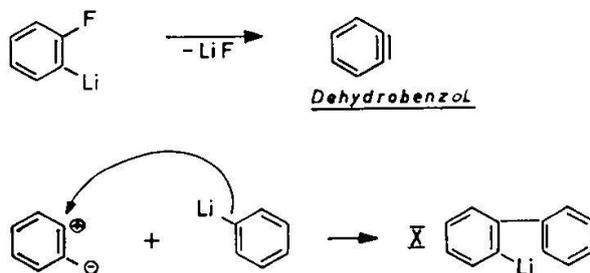
nen *Triptycylithium* eine Einebnung auch nicht näherungsweise vorliegt, zeigt seine Farblosigkeit im Gegensatz zum tiefroten Triphenylmethyl-lithium.

Nicht austauschföhig ist unter den Halogenen der Fluorligand am Benzol. Aber auch die Kondensation von *Fluorbenzol* mit Phenyllithium unter Bildung von Diphenyl geht einen anormalen Weg:



Der Befund, dass die Diphenylbildung hier viel leichter als mit den drei übrigen Halogenbenzolen erfolgt, wurde von uns zunächst so interpretiert, dass das besonders ausgeprägt elektronegative Fluor eine Orthometallierung begünstigt und dass erst o-Lithium-fluorbenzol die Kondensation zum o-Lithiumdiphenyl (X) eingeht. Dass X gebildet wird, konnte bei Umsetzung der Reaktionsmischung mit Benzophenon nachgewiesen werden, wobei das Carbinol XI zu fassen war, das sich bei Säureeinwirkung zum Diphenylfluoren dehydratisierte.

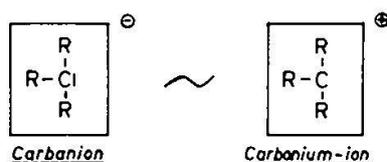
Unverständlich dabei blieb aber, warum im o-Lithium-fluorbenzol das Fluor jetzt so reaktiv geworden war. Zur Interpretation wurde von uns 1942 die These aufgestellt, dass zunächst eine Lithiumfluorid-Eliminierung zum Aromaten mit formeller Dreifachbindung erfolgt und sich das nur kurzlebig auftretende *Dehydrobenzol* mit noch vorhandenem Phenyllithium zum nachgewiesenen o-Lithium-diphenyl (X) vereinigt:



Über Dehydrobenzol, später auch Arin genannt, sind zahlreiche seine Existenz sichernde Untersuchungen durchgeführt worden (8) – in Ana-

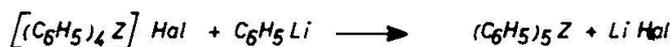
logie mit dem ebenfalls nur durch Indizienbeweise feststellbaren Carben und dessen Derivaten.

Nachdem mit dem Reagenz Phenyllithium, das für uns die Bedeutung einer Wünschelrute zur Auffindung ergiebiger Quellen gewonnen hatte, Wege in Neuland erschlossen waren, richtete sich unser Interesse jetzt generell auf das Verhalten protonenbeweglicher Substrate gegenüber metallierenden Einflüssen – auch abseits der aromatischen Systeme:



Der Prozess des Proton-Metallkation-Austausches erschien insofern von grundsätzlicher Bedeutung, als mit vollzogener Metallierung  $R-H \rightarrow R-Li$  die Elektronendichte am betroffenen Kohlenstoffatom erheblich vergrößert und im Extremfall ein freies bzw. solvatisiertes *Carbanion* zu erwarten war, das mit seiner negativen Aufladung konträr dem Carboniumion mit positiv geladenem Kohlenstoff gegenübersteht. Es lockte also das seinerzeit noch nicht angesteuerte Ziel: Wie verhalten sich die entstehenden Carbanionen mit ihrem negativ aufgeladenen Rumpf, und welche Antiparallelen eröffnen sich beim Vergleich mit den Eigenschaften der bereits umfassend studierten Carboniumionen? Auf die Resultate der in Fluss gekommenen Arbeiten (9) kann ich hier nicht eingehen, da das Spiel von Absicht und Zufall im Vordergrund der Betrachtungen steht.

Dass auch in *quartären Ammoniumsalzen* Wasserstoff am Kohlenstoff protonbeweglich ist, wussten wir damals nicht. Wir stiessen darauf, als wir in einer absurden Zielsetzung, Pentamethylstickstoff zu synthetisieren, Tetramethylammoniumhalogenid mit Methyllithium umsetzten:



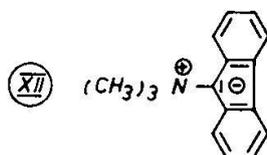
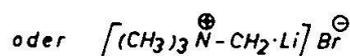
Z = P, As, Sb oder Bi



Im Experiment bestätigend, dass das Oktettprinzip für die Elemente der ersten Achterperiode – also auch für Stickstoff – streng gilt, wurde das Ziel, Verbindungen mit pentavalentem Zentralatom zu präparieren,

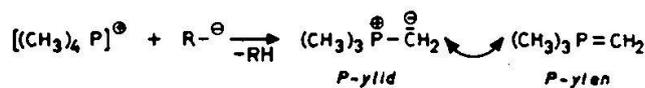
erst erreicht, als man die analogen Versuche auf die anderen Elemente der V. Hauptgruppe, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut, übertrug. Es gelang die Synthese ihrer *Pentaphenylderivate* (10) und beim Antimon schliesslich die Darstellung des *Pentamethylantimons* (11), das – ebenfalls rein homöopolarer Natur – eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 126° ist.

Tetramethylammoniumhalogenid hingegen verliert bei Einwirkung von Methyl- oder Phenyllithium ein Proton und bildet ein Anionisierungsprodukt, das wir *Trimethylammoniummethyloid* nannten:



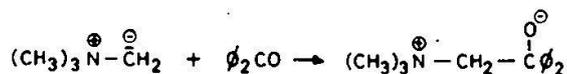
Hier liegt eine neue Verbindungsklasse vor, die *N-Ylide* bezeichnet wurde, da N mit dem benachbarten Kohlenstoff einerseits homöopolar (Yl) verbunden und ihm gleichzeitig ionogen (id) zugeordnet ist (12). Da die Grundverbindung der Ylide nicht salzfrei existiert, bleibt ihre Struktur noch offen. Dagegen ist dem salzfrei zu gewinnenden *Trimethylammonium-fluorenylid* (XII) die Ylidstruktur zuzuerkennen (13). Ylide bzw. Kryptoylide wurden in der Folgezeit umfassend bearbeitet (14).

Die Übertragung der Anionisierungsreaktionen von den quartären Ammoniumsalzen auf *quartäre Phosphoniumhalogenide* lehrte, dass diese sich viel leichter mit lithiumorganischen Agenzien in die zugehörigen P-Ylide verwandeln lassen (15):



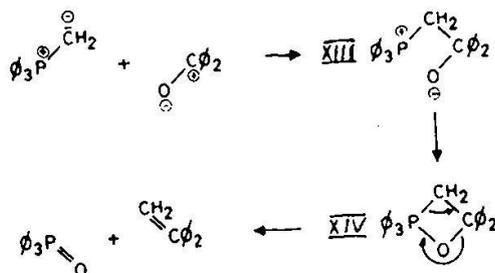
Die Ursache für deren ungleich grössere Protonenbeweglichkeit ist darin zu suchen, dass Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff seine äussere Elektronenschale zum Dezett aufweiten kann und daher eine energie-senkende Resonanzstabilisierung zwischen der Ylid- und Ylen-Form erreicht wird. Dasselbe gilt für Phosphoniumsalze wie Methyl-triphenylphosphonium-halogenid, das bei Protonentzug das Triphenylphosphin-methylen mit partieller P=C-Bindung liefert.

Bei den N-Yliden wurde die «semipolare» N—C-Bindung mit der Addition von Benzophenon nachgewiesen, wobei wohldefinierte Betaine entstanden:



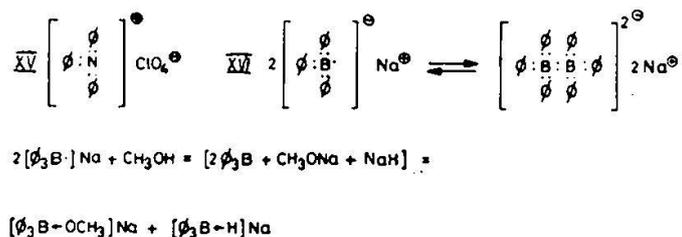
Als man nun dieselbe Reaktion mit *Triphenylphosphinmethylen* anstellte, erhielt man nicht das erwartete Betainaddukt, sondern in guten Ausbeuten Triphenylphosphinoxid und as. Diphenyläthylen (16). Dieser Befund war unerwartet, aber zu verstehen.

Das ebenfalls primär sich formierende Betain XIII geht aufgrund der Fähigkeit des Zentralatoms zur Dezettbildung in das nicht isolierbare Vierringgebilde XIV über, das zu den gefundenen Endprodukten fragmentiert:



Dass die einleitende Stufe die Betainbildung ist, folgt aus der Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Benzaldehyd zum isolierbaren Betain, das erst beim Erhitzen die Zerfallsreaktion zum Triphenylphosphinoxid und Styrol eingeht. Wenn auch dieses Prinzip, *Carbonylderivate zu olefinieren*, bereits mehr als 30 Jahre zuvor von *H. Staudinger* entdeckt war, so eröffnete erst unsere zufällige Beobachtung den Weg zur allgemeinen präparativen Anwendung. Besonderes Interesse gewann das Verfahren zur Synthese von Naturstoffen, auf die ich hier nicht eingehen kann (17).

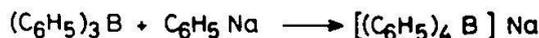
Ebenfalls unbeabsichtigt leiteten Arbeiten über *Radikalanionen* zu einer neuen Problematik, wie ich jetzt erläutern möchte:





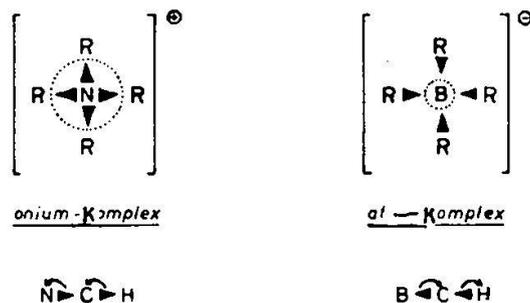
Triphenylboranat-Komplex. Dieses Accelerando zusammen mit dem Befund, dass unter diesen Bedingungen bevorzugt das Produkt einer 1,2-Anlagerung XIX entsteht, lassen sich zwanglos wie folgt interpretieren. Triphenylbor bildet mit dem Dimethylbutadien einen  $\pi$ -Komplex XVIII, der dem nucleophilen Angriff des Triphenylmethylanions leichter zugänglich wird, da die Elektronendichte am 1-Kohlenstoff des Diens vermindert ist. Mit der Bindung des Triphenylmethylanions am 1-Kohlenstoff wandelt sich der  $\pi$ -Komplex in das Endprodukt mit  $\sigma$ -gebundenem Triphenylbor am 2-Kohlenstoff um.

Da sich Triphenylmethylnatrium mit Triphenylbor aus sterischen Gründen nicht vereinigen kann, bildet diese Kombination einer Lewis-Base und Lewis-Säure ein Antagonistenpaar, mit dem sich neue reaktive Möglichkeiten eröffnen. Entfällt beim carbanionischen Partner das Moment der sterischen Hinderung, dann äussert Triphenylbor seine starke Tendenz zur Komplexbildung:



Als charakteristisches Beispiel erwähne ich die Vereinigung von Phenylnatrium mit Triphenylbor zum *Natrium-tetraphenyl-borat*, das als analytisches Reagenz zum Nachweis von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-ionen sowie zur Bestimmung und Trennung von Ammonium- und Alkaloidsalzen Eingang in die Laboratorien gefunden hat.

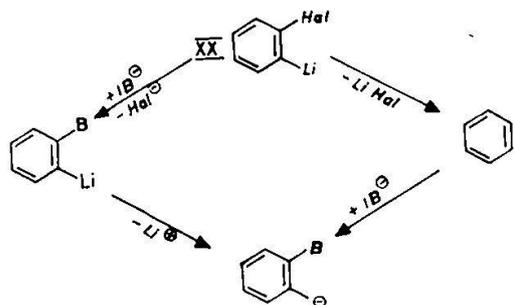
Mit der systematischen Verfolgung dieser komplexchemischen Arbeitsrichtung wurde das ursprüngliche Projekt der Untersuchung des radikalischen Triphenylbornatriums beiseite gestellt und seitdem nicht mehr aufgegriffen. Die in grösserer Zahl hergestellten Komplexverbindungen mit negativ aufgeladenem Zentralatom nannten wir *at-Komplexe* (20):



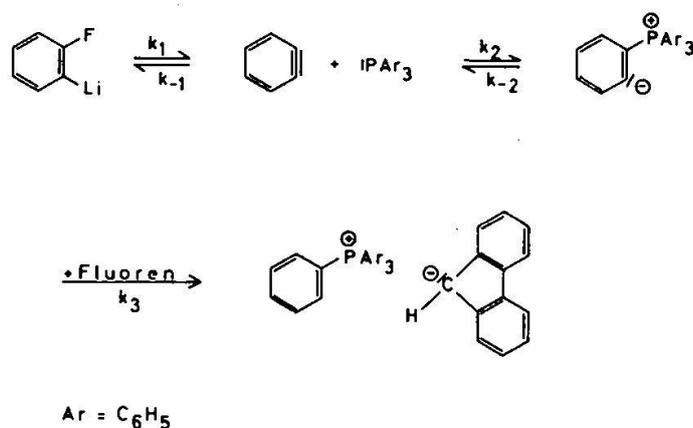
Ihre Konfrontierung mit den längst bekannten onium-Komplexen lässt die folgende Gesetzmässigkeit deutlich werden: Aufgrund der vom Zentralatom ausgehenden induktiven Effekte werden in onium-Komplexen alle Liganden R kationisch gelockert und in ihrem Bereich die Wasserstoffe an benachbarten Kohlenstoffatomen protonbeweglich, während invers in at-Komplexen alle Liganden R am Zentralatom anionisch gelockert und Wasserstoffe an benachbarten Kohlenstoffatomen hydrid-

beweglich werden. Diese Grundregel erklärt viele Vorgänge und ist als heuristisches Prinzip wertvoll, wie ein Beispiel später bestätigen wird.

Zurückkehrend zum *Dehydrobenzol-Problem* erschien die Klärung der Frage notwendig, ob nucleophile Agenzien mit orthometalliertem Halogenbenzol XX erst nach der Metallhalogenid-Eliminierung zum Dehydrobenzol reagieren – wie das bei der oben erwähnten Umsetzung von Dehydrobenzol mit Phenyllithium bereits vorweggenommen war – oder ob eine direkte nucleophile Verdrängung des Halogenanions möglich ist:

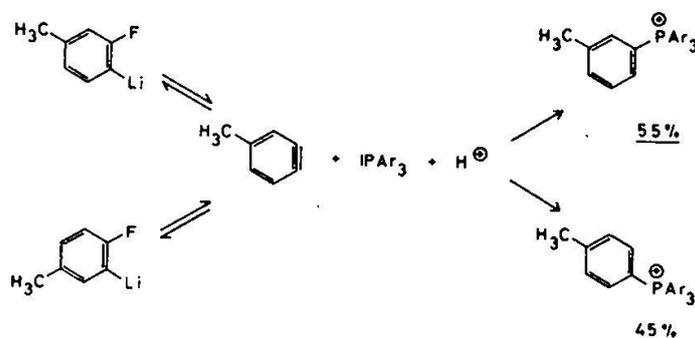


Wenn man das nach *H. Gilman* bereitete und bei tiefer Temperatur stabile *o-Lithium-fluorbenzol* bei  $-70^\circ$  mit nucleophilem Triphenylphosphin und mit Fluoren vereinigt, geschieht nichts:



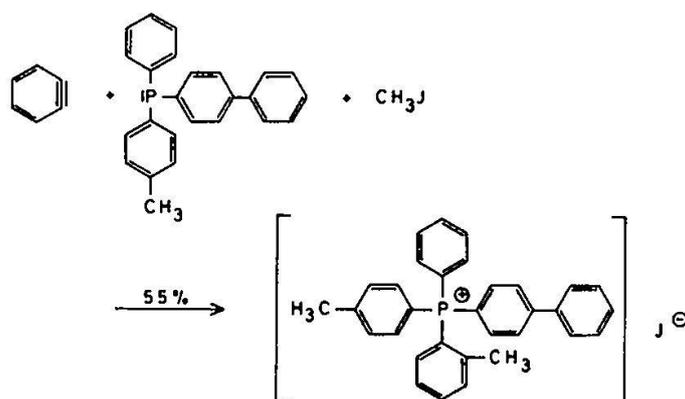
Beim Erwärmen färbte sich die Lösung rot – ein Hinweis darauf, dass das schwach saure Fluoren unter Protonverlust in das Fluorenylanion übergegangen ist. Man isolierte nach Zusatz von Säure in guter Ausbeute *Tetraphenylphosphoniumhalogenid* und Fluoren. Das Resultat lässt noch offen, ob im ersten Schritt entweder Fluor durch Triphenylphosphin unmittelbar nucleophil verdrängt und das sich formierende *o-Lithiumderivat* durch Fluoren entmetalliert wird oder ob im Sinne der hier formulierten Stufen zunächst unter Lithiumfluorid-Eliminierung Dehydrobenzol entsteht, das sich mit Triphenylphosphin zum Anion vereinigt und durch Fluoren zum Endprodukt entladen wird.

Zur Entscheidung in der Alternative wurden die analogen Versuche mit den beiden methylmarkierten o-Lithium-fluorbenzolen durchgeführt (21):



Es zeigte sich, dass unabhängig von der Wahl der Ausgangsverbindung bei Einwirkung von Triphenylphosphin und Fluoren dieselbe Mischung von m- und p-Tolyl-triphenylphosphoniumsalz isolierbar ist. Hieraus folgt zwingend, dass sich ein und dieselbe kurzlebige Zwischenstufe – das *Dehydrotoluol* – gebildet hat, das – in Übereinstimmung mit Befunden von *J. D. Roberts* und anderen Autoren – die Addition des nucleophilen Triphenylphosphins zum gleichen Gemisch aus m- und p-Isomeren bei einem geringen Überwiegen des ersteren dirigiert.

Mit der Klärung der Sachlage, dass Triphenylphosphin mit Dehydrobenzol in Gegenwart von Fluoren unter sehr milden Bedingungen quar-tärisiert werden kann, wurde gleichzeitig eine Methode erschlossen, vier unter sich verschiedene Arylreste mit Phosphor zum Phosphoniumsalz zu vereinigen, wie an einem Beispiel gezeigt sei:

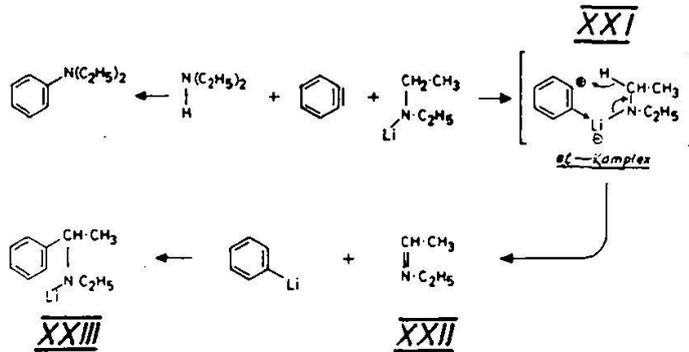


Das sich abhebende Problem ist jetzt, das optisch aktive Phosphoniumsalz mit Lithiumarylen zum Pentaarylphosphoran abzuwandeln und die *Stereochemie des pentavalenten Zustandes* zu erforschen.

Beim weiteren Studium der Frage, ob o-metalliertes Halogenbenzol oder Dehydrobenzol bei nucleophilen Reaktionen der Partner ist, brachte

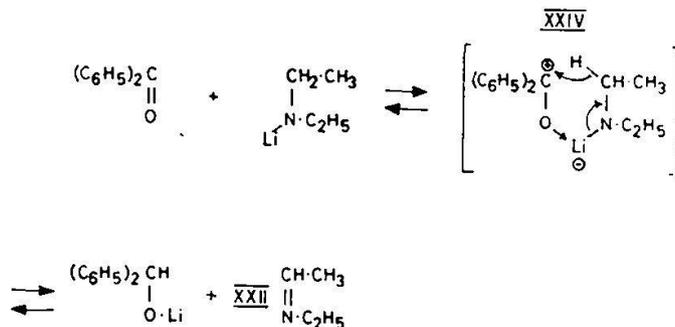
uns der Zufall auf den Gedanken einer *gelenkten Aldoladdition*, worüber ich abschliessend berichten möchte.

Bei Umsetzung von Fluorbenzol mit Phenyllithium in Gegenwart von Diäthylamin bildete sich hauptsächlich Diäthylanilin und merkwürdigerweise auch das isomere  $\alpha$ -Phenyl-diäthylamin:



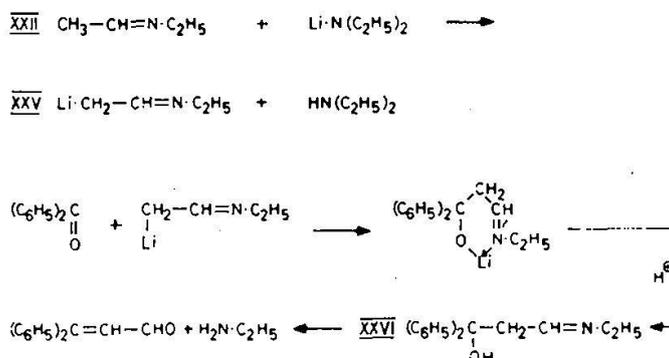
Eine eingehende Untersuchung der Seitenreaktion ergab mit einiger Sicherheit, dass sich das aus Phenyllithium mit Diäthylamin zunächst entstehende Lithiumdiäthylamid mit kurzlebig auftretendem Dehydrobenzol zu dem nicht isolierbaren *at*-Komplex XXI vereinigen muss, über den hinweg unter Hydridverschiebung eine Disproportionierung zur Schiffschen Base XXII und Phenyllithium erfolgt. Diese beiden Verbindungen vereinigen sich zum Lithiumderivat XXIII, das bei der nachfolgenden Hydrolyse das  $\alpha$ -Phenyl-diäthylamin liefert (22).

Während im Kontrollversuch die letzte Stufe der Addition von Phenyllithium an Äthyliden-äthylamin zum Endprodukt leicht zu bestätigen war, blieb noch problematisch der Redoxvorgang über den *at*-Komplex:



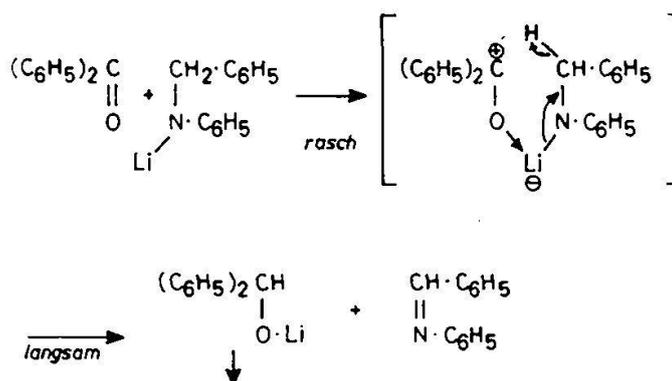
Zur Sicherung der These, dass *Lithiumdiäthylamid als Hydrid-Donator* fungieren kann, wurde es mit *Benzophenon* umgesetzt, dem – wie wir jetzt rückblickend sehen – bei Aufklärung ganz verschiedener Vorgänge eine Schlüsselrolle zufiel. Man erwartete eine Reduktion zum Benzhydrolat und damit gekoppelt eine Oxydation zur Schiffschen Base Äthyliden-äthylamin (XXII) über den *at*-Komplex XXIV, der im Vierzentrenprozess das Gleichgewicht zwischen Anfangs- und Endzustand vermittelt.

Man isolierte Benzhydrol in 35prozentiger Ausbeute, aber statt des angenommenen Äthyliden-äthylamins eine komplizierter zusammengesetzte Schiffsche Base, der die Struktur XXVI zukam:



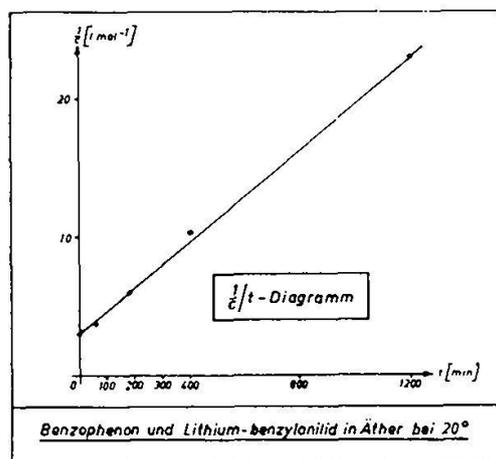
Ohne auf die Wege und Irrwege einzugehen, die zur Klärung des Sachverhaltes eingeschlagen wurden und schliesslich in einer strengen Beweisführung die Herkunft der isolierten Base XXVI sicherten, möchte ich das Ergebnis herausstellen (23). In der Tat disproportionieren Lithiumdiäthylamid und Benzophenon über den postulierten *at*-Komplex, der sich für kurze Zeit mit seiner tiefvioletten Färbung zu erkennen gibt, zum Äthyliden-äthylamin und Benzhydrolat. Die entstandene Schiffsche Base XXII wird nun von noch vorhandenem Lithiumdiäthylamid zum Folgeprodukt XXV metalliert, das sich mit noch vorhandenem Benzophenon zur isolierten Schiffschen Base vereinigt.

Das Erstaunliche dabei ist, dass sich der Gesamtprozess bei 0° in Äther über alle Zwischenstufen hinweg innerhalb einer Minute abspielt und vollendet. Der *Redoxvorgang* wird zum alleinigen Prozess, wenn man ein metalliertes Amin einsetzt, das bei seiner «Oppenauer-Oxydation» eine Schiffsche Base bildet, die nicht metalliert werden kann:

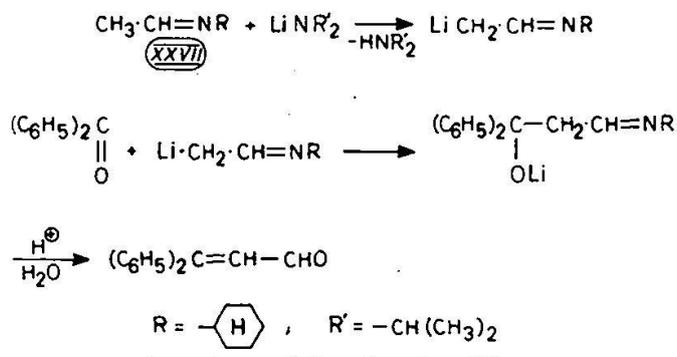


Am Beispiel des *Lithiumbenzylanilids* konnte gezeigt werden, dass es mit Benzophenon in angenähert 90prozentigem Umsatz zum Benzylidenanilin und Benzhydrol abgewandelt wird. Am Ende der hier über Stunden

währenden Umsetzung hatte sich die auf den at-Komplex zurückgehende tief braunrote Farbe zu einem Ocker aufgehellt. Eine reaktionskinetische Studie ergab, dass, wie die lineare Abhängigkeit des Konzentrationsabfalles von der Zeit erkennen lässt, die Bedingungen einer Reaktion zweiter Ordnung hinreichend erfüllt sind, in die beide Partner mit je erster Ordnung eingehen:



Unser Hauptaugenmerk bei der komplex verlaufenden Umsetzung von Lithiumdiäthylamid mit Benzophenon richtete sich nun auf den der Redoxreaktion folgenden Prozess, der die Schiffsche Base XXVI lieferte:



Da diese bei anschließender Säurebehandlung mit ausgezeichneter Ausbeute in  $\beta$ -Phenyl-zimtaldehyd überging, ist damit eine Aldolkondensation realisiert, bei der sich die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Acetaldehyds mit einer Ketocarbonylgruppe überdies eines aromatischen Ketons umsetzt.

Hier hat der Zufall eine Chance zugespielt, die genutzt wurde. Die Möglichkeit einer gezielten Aldoladdition konnte zu einer präparativ brauchbaren Methodik entwickelt werden, die generell anwendbar ist. Eine Selbstaddition der eingesetzten Schiffschen Basen wird vermieden, wenn man das aus Cyclohexylamin mit dem Aldehyd bereitete Derivat XXVII unter  $0^\circ$  mit Lithiumdiisopropylamid in Äther metalliert und

hierzu das Keton fñgt. Die nach Hydrolyse anfallenden Aldoladdukte sind durchweg wohlkristallisiert und lassen sich mit Säuren in die zugehörigen ungesättigten Aldehyde überführen. So konnte die im Lehrbuch von *Karrer* aufgeführte Synthese des Citrals auf diesem Wege wesentlich vereinfacht und ergiebiger gestaltet werden.

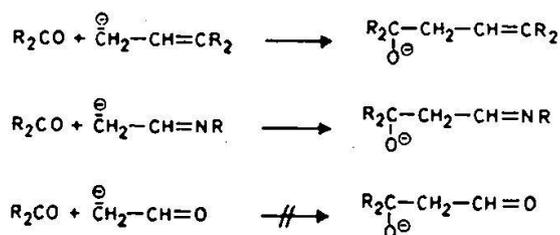
Aus den inzwischen in grösserer Zahl durchgeführten Synthesen sei als weiteres Beispiel die des  $\beta$ -Jonyliden-acetaldehyds aus  $\beta$ -Jonon und der Schiffschen Base des Acetaldehyds herausgehoben:

*Ausbeuten der gezielten Aldolkondensationen*

Komponenten	Addukt	Ungesättigte Aldehyde	Ausbeute
$(C_6H_5)_2CO + CH_3 \cdot CH:NR$	92 %	$(C_6H_5)_2C=CH-CHO$	81 %
$(C_6H_5)_2CO + C_2H_5 \cdot CH:NR$	91 %	$(C_6H_5)_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}=CHO$	59 %
$(C_6H_5)_2CO + CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:NR$	22 %	$(C_6H_5)_2C=CH-CH=CH-CHO$	52 %
$C_6H_5-CHO + CH_3 \cdot CH:NR$	94 %	$C_6H_5-CH=CH-CHO$	77 %
$C_6H_5-COCH_3 + CH_3 \cdot CH:NR$	80 %	$C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}=CH \cdot CHO$	65 %
$\beta$ -Jonon + $CH_3 \cdot CH:NR$	80 %	$\beta$ -Jonyliden-acetaldehyd	42 %
Cyclohexanon + $CH_3 \cdot CH:NR$	92 %	Cyclohexyliden-acetaldehyd	58 %

Das in 80prozentiger Ausbeute anfallende Addukt vom Schmelzpunkt 46 bis 47° liess sich – allerdings nur in 42prozentiger Ausbeute – zum  $\beta$ -Jonyliden-acetaldehyd hydrolysieren (24). Damit war unerwartet ein Ziel erreicht, das von uns schon 1939 angesteuert war (25). Da auch zyklische Ketone wie Cyclohexanon – hier 92% Addukt und 58% Cyclohexyliden-acetaldehyd – eingesetzt und ausserdem Ketone mit anderen Ketonen gezielt kondensiert werden können, dürfte die neue Präparierungsweise auch bei Naturstoffsynthesen nützlich und in bestimmten Fällen anstelle der phosphororganischen Carbonylolefinierung willkommen sein.

Hinterher muss man sich wundern, dass das Verfahren nicht schon längst aufgrund der folgenden Überlegungen entwickelt wurde:



Metallierte Allylverbindungen lassen sich glatt an Ketone anlagern, nicht dagegen anionisierte Aldehyde, da sie sich in einer Selbstaddition zu rasch verbrauchen. Zwischen der die  $\text{CH}_2$ -Gruppe aktivierenden  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung steht die  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung der Schiffischen Basen, deren Verhalten gegenüber Carbonylpartnern nicht ohne weiteres vorherzusehen war.

Mit der hier dargelegten Reaktionsweise metallierter Schiffischer Basen habe ich – das möchte ich nicht verschweigen – das eigentliche Thema meines Vortrages verlassen. Die Mesomerie zwischen den beiden negativ aufgeladenen Grenzformeln verdeutlicht, dass hier keine metallorganischen Verbindungen strengster Observanz bzw. keine reine Carbanionen mehr vorliegen:



Die energienkende Verteilung der negativen Ladungseinheit auf Kohlenstoff und Stickstoff erklärt die leicht erfolgende Anionisierung der Schiffischen Basen.

Im Rückblick auf das Beabsichtigte und Zugefallene könnte man geneigt sein, das Thema meines Vortrages so umzuformulieren: «30 Jahre währende Forschung – eine missglückte Chemie». Diese Art Tiefstapelei hätte ihre Berechtigung, wenn man den Wert einer wissenschaftlichen Untersuchung danach bemisst, ob ein gesetztes Ziel geradlinig angesteuert und erreicht wird. Tatsächlich aber ist es so, dass der Zufall das Steuer übernahm und zu einem Zickzackkurs zwang, der in unbekannte Häfen führte. Aber dasselbe passierte Christoph Columbus, als er vor etwa 450 Jahren den kühnen Entschluss fasste, Indien anzusegeln und Amerika erreichte. Wenn auch die Tragweite der Entdeckungsreisen im Bereich der Chemie unverhältnismässig bescheidener ist, so scheint mir der Vergleich nicht unangebracht. Nach dem Stand unserer Erkenntnis bedeutet auch heute noch das Experimentieren auf unerschlossenem Feld ein Wagnis, das schmerzliche Enttäuschungen bringen, aber auch Entdeckerfreuden schenken kann, die wiederum zu neuen Abenteuern locken.

## LITERATUR

1. Wittig G., Petri H.: Liebigs Ann. Chem. 505, 17 (1933).
2. — Leo M.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2395 (1931).
3. — Obermann B.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 67, 2053 (1934).
4. — Pockels U., Dröge H.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1903 (1938).
5. — Pockels U.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 89 (1939); Fuhrmann G.: Ibid. 73, 1197 (1940).
6. — Witt H.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 1474 (1941).
7. — Tochtermann W.: Liebigs Ann. Chem. 660, 23 (1962).
8. — «Phenyllithium, der Schlüssel zu einer neuen Chemie metallorganischer Verbindungen», Naturwissenschaften 30, 696 (1942); Wittig G.: «Bildungsweise und Reaktionen von Dehydrobenzol», Angew. Chem. 69, 245 (1957); Wittig G.: «Kleine Ringe mit Kohlenstoffdreifachbindung – noch eine Chemie des Als ob», Pure and Applied Chemistry 7, 173 (1963).
9. — «Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Anionochemie», Angew. Chem. 66, 10 (1954); Wittig G.: «Ergebnisse und Probleme der organischen Anionochemie», Experientia 14, 389 (1958); Wittig G.: «Alkalimetallorganische Verbindungen – ein Kapitel der organischen Anionochemie», Bull. Soc. chim. France 1963, 1352.
10. — Rieber M.: Liebigs Ann. Chem. 562, 187 (1949); Clauss K.: Ibid. 577, 26 (1952); 578, 136 (1952).
11. — Torssell K.: Acta chem. scand. 7, 1293 (1953).
12. — Wetterling M.-H.: Liebigs Ann. Chem. 557, 193 (1947).
13. — Felletschin G.: Liebigs Ann. Chem. 555, 133 (1944).
14. — «Über Ylide und Ylid-Reaktionen», Angew. Chem. 63, 15 (1951).
15. — Rieber M.: Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949).
16. — Geissler G.: Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).
17. — Schöllkopf U.: Chem. Ber. 87, 1318 (1954); Wittig G.: «Ursprung und Entwicklung in der Chemie der Phosphin-alkylene», Angew. Chem. 68, 505 (1956); Wittig G.: «Triphenylphosphinmethylen-Derivate als olefinierende Reagenzien und als Hilfsmittel zur Synthese von Naturstoffen», Festschrift Arthur Stoll, Birkhäuser, Basel 1957, S. 48 ff.
18. — Keicher G., Rückert A., Raff P.: Liebigs Ann. Chem. 563, 110 (1949).
19. — Schloeder H.: Liebigs Ann. Chem. 592, 438 (1955); Wittig G., Wittenberg D.: Ibid. 606, 1 (1957).
20. — «Über metallorganische Komplexverbindungen», Angew. Chem. 62, 231 (1950); Wittig G.: «Komplexbildung und Reaktivität in der metallorganischen Chemie», Angew. Chem. 70, 65 (1958).
21. — Matzura H.: Unveröffentlicht.
22. — Schmidt H.-J., Renner H.: Chem. Ber. 95, 2377 (1962).
23. — Frommeld H.-D.: Chem. Ber. 97, im Druck (1964).
24. — Frommeld H.-D., Suchanek P.: Angew. Chem. 75, 978 (1963).
25. — Hartmann H.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 1387 (1939).