

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

Vorwort der Redaktion

In früheren Jahren, das letztemal 1933, haben wir umfangreiche Berichte über die Fortschritte der organischen Chemie veröffentlicht. Allein das Gebiet war viel zu groß, als daß es bei der gebotenen Kürze in völlig befriedigender Form hätte abgehandelt werden können. Wir haben es daher seit längerem vorgezogen, Fortschrittsberichte über besonders wichtige Einzelkapitel der organischen Chemie abfassen zu lassen. Diese Fortschrittsberichte setzen wir fort, indem wir eine umfangreiche, vorläufig sechzehn Beiträge umfassende Reihe über „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“ herausbringen. Die Wichtigkeit des Gegenstandes liegt auf der Hand, trotzdem fehlt es an wirklich brauchbaren Darstellungen. Bei der Planung der Reihe konnten wir uns der Hilfe vieler namhafter Fachgenossen erfreuen. Besonderen Dank schulden wir Prof. Dr. Criegee, Karlsruhe, und Direktor Dr. O. Bayer, Leverkusen. Jeder Abschnitt ist von einem hervorragenden Kenner des Gebietes geschrieben. So wird also nicht eine bloße Literaturzusammenstellung vorgelegt, sondern eine Sammlung, in der sich Kritik und eigene Erfahrung vereinen. Sobald sie abgeschlossen ist, werden wir die Reihe als Sonderdruck herausgeben.

Plan der Aufsatzreihe

Molekulardestillation.
Chromatographie.
Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren.
Hydrierungen mit Kupfer-Chromoxyd als Katalysatoren.
Dehydrierungen mit Schwefel, Selen oder Palladium.
Reduktion nach Meerwein-Ponndorf und Oxydation nach Oppenauer.

Benutzung biochemischer Oxydationen und Reduktionen für präparative Zwecke.
Oxydationen mit Selendioxyd.
Oxydationen mit Bleitetraacetat und Perjodsäure.
Diensynthesen.
Vergrößerung von Ketten und Ringen mit Diazomethan.

Synthesen mit lithiumorganischen Verbindungen.
Borfluorid als Katalysator bei chemischen Reaktionen.
Einführung von Fluor in organische Körper.
Substitutionen an aliph. Verbindungen.
Neue Verfahren zur Reindarstellung von Proteinen.

1. Synthesen mit lithiumorganischen Verbindungen

Von Prof. Dr. GEORG WITTIG

Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

Inhalt: Darstellung der lithiumorganischen Verbindungen — Austauschreaktionen mit Lithiumverbindungen, gleichzeitig ein Weg zur Darstellung weiterer lithiumorganischer Derivate — Additionsreaktionen der lithiumorganischen Verbindungen.

Die alkaliorganischen Verbindungen vom Typus RMe bilden hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit eine Reihe, in der die Umsetzungsgeschwindigkeit unter vergleichbaren Bedingungen in der Folge:



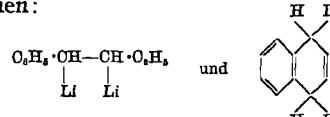
zunimmt¹⁾. Die lithiumorganischen Verbindungen als Anfangsglied der Reihe vermitteln chemisch den Übergang zu den magnesiumorganischen Derivaten, wie dies entsprechend der Stellung der betreffenden Elemente im Periodischen System zu erwarten ist.

Sie zeigen nämlich die vielfältige Reaktionsweise der Grignard-Verbindungen und sind wie diese in Äther löslich und meist haltbar (im Gegensatz zu den natrium- und kaliumorganischen Substanzen), andererseits besitzen sie eine gegenüber den Magnesiumderivaten gesteigerte Reaktionsfähigkeit. Der Vorteil beim Arbeiten mit lithiumorganischen Verbindungen liegt also darin begründet, daß diese die Vorteile der Magnesiumreagentien mit denen der alkaliorganischen Verbindungen auf das glücklichste vereinigen, wenn man von der größeren Sauerstoffempfindlichkeit²⁾ absieht, die ein Arbeiten unter Sauerstoffausschluß fordert. Die Mehrzahl der Umsetzungen verläuft bereits in der Kälte augenblicklich und zum großen Teil praktisch vollständig. Da in solchen Fällen lediglich die Handhabungen einer Titration vorzunehmen sind, so genügt es, nähere experimentelle Angaben an einigen Schulbeispielen aufzuführen.

Neben graduellen Verschiedenheiten im Verhalten der lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen findet man auch Unterschiede grundsätzlicher Art, die im folgenden besonders herausgehoben werden sollen.

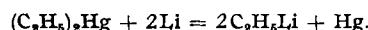
Darstellung der lithiumorganischen Verbindungen.

Nach Schlenk u. Mitarb.³⁾ können gewisse ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe Alkalimetalle anlagern, wobei z. B. folgende Metalladdukte des Stilbens und Naphthalins entstehen:



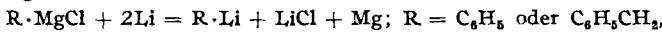
Da jedoch derartige Additionsreaktionen zwangsläufig in die Reihe der weniger ausbaufähigen Dilithiumderivate führen, so seien sie hier nur erwähnt. Auch auf die Arbeit von Ziegler u. Mitarb.⁴⁾, wonach das Lithium Butadiene über Metalladdukte polymerisiert, kann in diesem Zusammenhang nur verwiesen werden (vgl. a. S. 245).

Zur Herstellung der einfachen Monolithiumverbindungen kann man nach Schlenk u. Holtz⁵⁾ das freie Alkalimetall auf quecksilberorganische Derivate in indifferenten Lösungsmitteln einwirken lassen:



Doch ist dieser Weg zur Gewinnung größerer Mengen an Lithiumalkylen schlecht gangbar.

Auch das andere ältere Verfahren der Metallverdrängung, das zur Darstellung des Phenyllithiums⁶⁾ und Benzyllithiums⁷⁾ angewandt wurde:



hat seine Nachteile, da das Lithium in großem Überschub tagelang auf stark verdünnte Lösungen einwirken muß⁸⁾.

¹⁾ Vgl. Gilman u. Kirby, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1265 [1933]; Gilman u. Young, J. org. Chem. **1**, 315 [1936].

²⁾ Über die Reaktionsweise der Lithiumverbindungen mit Sauerstoff s. Eu, Müller u. Töpel, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 273 [1939]; Gilman u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **61**, 951 [1939].

³⁾ Vgl. u. a. Schlenk u. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 72ff. [1928].

⁴⁾ Ebenda **511**, 64 [1934].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 262 [1917].

⁶⁾ Die Bildung des Phenyllithiums aus Phenylmagnesiumbromid und Lithium benötigt nach Schlenk jr., Diss., Berlin 1929, S. 19 u. 43, etwa 8 Tage.

⁷⁾ Ziegler u. Diersch, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 448 [1931].

⁸⁾ In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß α -Lithium-furan und α -Lithiumthiophen aus den Stannaverbindungen durch direkte Substitution mittels des Alkalimetalls zu gewinnen sind; Gilman u. Mitarb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 584 [1935].