

## REAKCE ORGANOLITHNÝCH SLOUČENIN S ALKALICKÝMI ALKOXYDY, 50 LET OD OBJEVU SUPERBÁZÍ

LUBOMÍR LOCHMANN<sup>a</sup>  
a MIROSLAV JANATA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Severní II. 597/22, 141 00 Praha 4, <sup>b</sup> Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6  
l.lochmann@volny.cz, janata@imc.cas.cz

Došlo 10.6.13, přijato 8.8.13.

Klíčová slova: organické sloučeniny a alkoxydy alkalických kovů, výměna lithium–těžší alkalický kov, superbáze, metalace

### Obsah

1. Úvod
2. Reakce organolithných sloučenin s lithnými alkoxydy
3. Reakce organolithných sloučenin s alkoxydy těžších alkalických kovů – objev superbází
4. Organokovová chemie superbází
  - 4.1. Výměna kovů lithium–těžší alkalický kov
    - 4.1.1. Rozsah reakce a příprava organických sloučenin těžších alkalických kovů
    - 4.1.2. Mechanismus výměny lithium–těžší alkalický kov
  - 4.2. Reakce superbází s organickými sloučeninami (substráty)
    - 4.2.1. Rozsah reakce superbází se substráty
    - 4.2.2. Superbáze 2. generace a jejich výhody
    - 4.2.3. Mechanismus reakce superbází se substráty
5. Použití superbází v organické syntéze
6. Použití superbází v polymerní chemii
7. Závěr

### 1. Úvod

Organolithné sloučeniny (RLi) představují důležitou skupinu činidel v organické chemii a jejich reakce s alkalickými alkoxydy vedly k významným výsledkům. Organolithné sloučeniny vytvářejí s lithnými alkoxydy (R'OLi) adukty bez výrazné změny jejich reaktivity. Naopak při reakci RLi s alkoxydy těžších alkalických kovů (R'OM, M = Na, K, Rb, Cs) dochází k výměně kov–kov za vzniku organické sloučeniny těžšího alkalického kovu (RM) a R'OLi. Reakce se projeví výrazným zvýšením reaktivity systému (proto název superbáze). Této reakce se využívá

k přípravě organických sloučenin těžších alkalických kovů a případně po reakci se substráty k syntéze substituovaných derivátů substrátů.

Tento referát pojednává především o organokovové chemii superbází, jejich využití v jiných oblastech je zmíněno jen okrajově.

### 2. Reakce organolithných sloučenin s lithnými alkoxydy

Reakci RLi s R'OLi vznikají adukty, jejichž reaktivita se neliší výrazně od reaktivity výchozích RLi<sup>1,2</sup>. Některé adukty byly izolovány v krystalickém stavu a jejich struktura byla vyřešena pomocí rentgenové difraktometrie<sup>3</sup>. Odlišné chování vykazují ale lithné alkoxydy obsahující v molekule ještě další heteroatomy (O, N), např. 2-(dimethylamino)ethoxid lithný, které reaktivitu použité RLi silně zvyšují<sup>4,5</sup>. Tento účinek je vysvětlován chelatací lithia více heteroatomy alkoxydu současně a lze jej označit za opravdovou „aktivaci organolithných sloučenin“.

### 3. Reakce organolithných sloučenin s alkoxydy těžších alkalických kovů – objev superbází

Alkoxydy těžších alkalických kovů (R'OM) reagují s RLi zcela odlišným způsobem než R'OLi. První zmínka o změně chování RLi v přítomnosti R'OM při polymerizaci dienu je obsažena v patentu autorů Wofforda a Hsieha<sup>6</sup> v roce 1963, později byla rozvedena v jejich publikaci<sup>7</sup>.

Přibližně ve stejnou dobu vyšetřovali interakci RLi s R'OM také Lochmann a spol.<sup>8</sup> (český patent z roku 1964). Objevili existenci výměny kovů lithium–těžší alkalický kov a vznik organických sloučenin těžšího alkalického kovu (RM), které byly izolovány a analyzovány<sup>8,9</sup>. Současně pozorovali zvýšenou reaktivitu systému RLi + R'OM vůči vhodným organickým substrátům a izolovali tak trifenylmethylsodium a benzylium po reakci s příslušnými uhlovodíky. Později byly tyto výsledky zlepšeny<sup>10</sup> použitím rozpustných R'OM a uznány jako československý objev<sup>11</sup>.

Asi o tři roky později popsal Schlosser reakci butyllithia (BuLi) s různými organickými substráty za předavku elektrondonorních sloučenin jako jsou ethery, a kromě toho také v přítomnosti *tert*-butoxydraselného (*t*-BuOK)<sup>12</sup>. Zpozoroval zvýšenou reaktivitu tohoto systému s organickými substráty a prokázal ji po reakci s elektrofilními činidly *in situ* izolací vzniklých substituovaných substrátů. Změnu reaktivity BuLi vysvětlil jeho solvatací *t*-BuOK, v analogii k působení etherů. Poté se dlouhodobě zabýval reakcemi systému BuLi + *t*-BuOK s nejrůznějšími

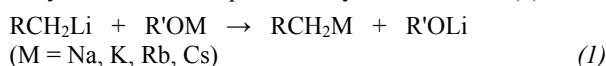
organickými substráty a přispěl významně k jeho využití v organické syntéze (viz kapitola 5).

#### 4. Organokovová chemie superbází

##### 4.1. Výměna kovů lithium–těžší alkalický kov

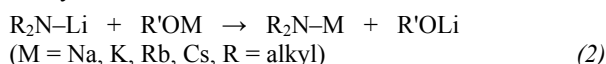
###### 4.1.1. Rozsah reakce a příprava organických sloučenin těžších alkalických kovů

Po smíšení roztoků RLi a R'OM v nasycených alifatických uhlovodících proběhne výměna kov–kov (1):



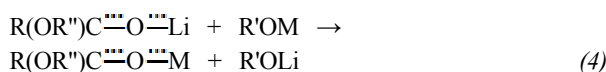
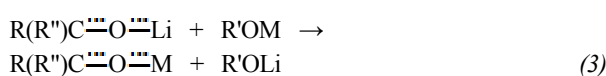
Při ní se vylučuje nerozpustná sloučenina těžšího alkalického kovu, kterou lze snadno oddělit od roztoku R'OLi (cit.<sup>8–11</sup>). Pro izolaci RM je výhodné použít rozpustné R'OM (např. *tert*-pentoxidy) v poměru [ROM]/[RLi] = 1/1,3. Primární alkylolithné nebo aryllithné sloučeniny tak poskytují odpovídající sloučeniny těžších alkalických kovů v dobrém výtěžku a v relativně čistém stavu, např. cit.<sup>9,14–20</sup>, a metoda je jednou z nejpoužívanějších<sup>13</sup>. Reakce (1) probíhá i v roztocích tetrahydrofuranu (THF), ze kterých se žádná sraženina nevylučuje. Její průběh byl prokázán izolací produktů<sup>21</sup> nebo NMR spektry<sup>22</sup>. Precipitace produktu tedy není nutnou podmínkou pro výměnu kovů. Reakce (1) probíhá v uhlovodících také se sekundárními a terciárními RLi, avšak vzniklé sloučeniny těžších alkalických kovů jsou za daných podmínek nestálé a rozkládají se za vzniku alkenů a hydridů těžšího alkalického kovu<sup>9</sup>.

Analogická výměna kov–kov probíhá také u sloučenin, v nichž je lithium vázáno na dusík, tj. s lithnými amidy<sup>23</sup>:



Tímto způsobem lze připravit některé dialkylsubstituované amidy těžších alkalických kovů v prostředí benzenu v přijatelném výtěžku.

Podobná výměna kovů byla také prokázána u sloučenin se speciální vazbou kyslík–lithium, tj. u enolátů ketonů<sup>24</sup> nebo esterů<sup>25</sup>:



Tyto reakce mají menší preparativní význam, protože enoláty těžších alkalických kovů lze připravit přímo metalací karbonylových sloučenin snadno dostupnými hexamethylsilylazidy těžších alkalických kovů. Tyto výměny kovů se ale mohou uplatnit při aniontové polymerizaci methakrylátů.

###### 4.1.2. Mechanismus výměny lithium–těžší alkalický kov

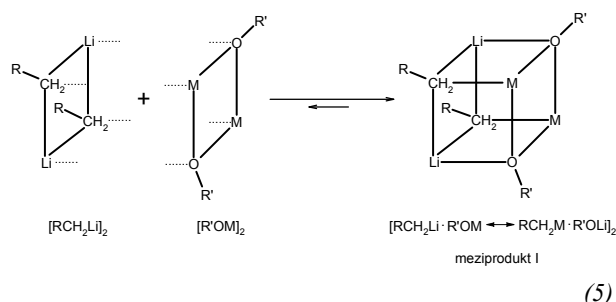
Výměna lithium–těžší alkalický kov probíhá v systému RLi + R'OM u různých typů RLi a má tedy v tomto

rozsahu obecnou platnost. Společným znakem těchto reakcí je vznik R'OLi.

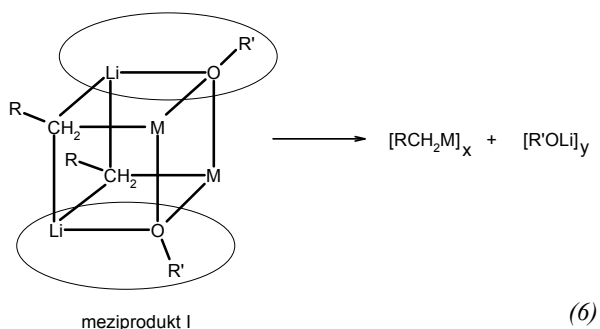
Mechanismus výměny kov–kov zahrnuje řadu dílčích agregačních a koordinačních reakcí a všechny jeho podrobnosti nejsou ještě zcela objasněny. Vylučování nerozpustného produktu nemůže být jediná příčina této reakce, protože probíhá i v roztoku THF bez vzniku sraženiny.

Je známo, že organické sloučeniny i alkokidy alkalických kovů tvoří velmi stabilní nadmolekulární agregáty pomocí elektrondeficitních vazeb<sup>17,26,27</sup>. Popsány byly i smíšené agregáty, např. [BuLi<sub>x</sub>·BuOLi<sub>4-x</sub>] viz cit.<sup>28</sup> a jiné typy<sup>1,27</sup>. Stupeň agregace je u těchto látek většinou v rozmezí 2–10. Podle některých výsledků vstupují tyto sloučeniny do svých reakcí v agregované formě a nikoliv jako monomery po deagregaci<sup>27,29</sup>. Tuto představu podporuje i skutečnost, že struktura agregátů R'OM ovlivňuje produkty reakcí systému RLi + R'OM se substráty<sup>30,31</sup>. Proto byl i pro výměnu lithium–těžší alkalický kov navržen mechanismus s účastí agregátů reagujících sloučenin<sup>16</sup> a je níže ukázán na modelu dimerů. Ve skutečnosti tak ale mohou reagovat i vyšší agregáty.

Po smíšení RLi + R'OM vzniká reakcí dimerů v prvním reakčním stupni meziproduct I tak, že lithné atomy agregátů organolithné sloučeniny koordinují kyslíkové atomy agregátů alkokidu, přičemž násobný počet heteroatomů agregátu alkokidu vytvoří cheláty, v nichž jsou koordinační vazby lithia lépe saturovány (5):



V dalším reakčním stupni se z meziproductu I odštěpí R'OLi a dochází ke stabilizaci fragmentů agregací na konečné produkty (6):



Hnací silou výměny kovů se zdá být tvorba lithných alkokidů podle konceptu HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)<sup>32</sup>, podle kterého jsou preferovány vazby mezi tvr-

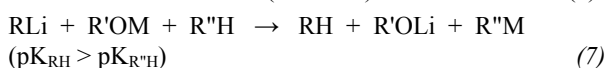
dými atomy lithia a kyslíku i mezi měkčími atomy těžších alkalických kovů a uhlíku. Takový průběh reakce podporuje také známá vyšší stabilita agregátů lithných alkoxidů vůči elektronodorním rozpouštědlům ve srovnání s alkoxidy těžších alkalických kovů<sup>26</sup>.

#### 4.2. Reakce superbází s organickými sloučeninami (substráty)

Organické sloučeniny těžších alkalických kovů vykazují obecně mnohem vyšší reaktivitu než odpovídající sloučeniny organolithné a podobně se chovají i superbáze, tj. směsi RLi + R'OM. Proto nacházejí superbáze široké uplatnění při reakcích se substráty. Podstatná je zde okolnost, že při těchto reakcích vzniká vždy sloučenina substrátu s těžším alkalickým kovem.

##### 4.2.1. Rozsah reakce superbází se substráty

Nejčastějším typem reakce superbáze se substrátem je substituce vodíku za kov (metalace) ukázaná na reakci (7):



Reakce superbází se substráty mohou být různých typů, vedle metalace např. adice na násobné vazby uhlík–uhlík<sup>15</sup>, za specifických podmínek vedoucí k polymerům, izomerizace substrátů, reakce superbází s organickými halogenidy podle Wurtze<sup>14,33</sup> a mnoho jiných.

Řada organických sloučenin těžších alkalických kovů byla získána reakcí superbází s některými uhlovodíky (zejména aromatickými) jako sraženiny v prostředí alifatických nasycených uhlovodíků (např. cit.<sup>34,35</sup>). Většinou byly použity poměry činidel  $[\text{RLi}]/[\text{R'OM}]/[\text{substrát}] = 1 : 1-1,3 : 1$  (případně více substrátu, pokud je ho dostatek). Organické sloučeniny těžších alkalických kovů vznikaly reakcí (7) i v roztocích THF a jejich struktura byla potvrzena pomocí NMR (cit.<sup>20,36</sup>) nebo EPR (cit.<sup>37</sup>) spekter anebo izolací produktů<sup>38</sup>. Z toho vyplývá, že ani při reakcích superbází se substráty není vylučování nerozpustného produktu nutnou podmínkou pro reakci.

U substrátů, které nabízejí pro metalaci více míst o přibližně stejné reaktivitě, tj. aciditě a/nebo sterické přístupnosti, se objevuje otázka regioselektivity substituce. Mohou totiž současně vznikat různé produkty v závislosti jak na struktuře substrátu, tak i na reakčních podmínkách. Obecně platí, že přednostně je substituováno místo s vyšší aciditou nebo v těsném sousedství skupiny s heteroatomem (zejména kyslíkem nebo dusíkem) (CIPE mechanism, viz níže), např. toluen je metalován převážně v bočním řetězci, methoxybenzen v *ortho* poloze k methoxyskupině. Složení superbáze hraje rovněž roli, např. při metalaci toluenu podporuje přítomnost lithných alkoxidů substituci na jádře, naopak přebytek draselných alkoxidů (superbáze 2. generace) tuto substituci výrazně potlačuje ve prospěch metalace v bočním řetězci<sup>40</sup>.

Metalace toluenu superbázemi obsahujícími menší než ekvimolární množství R'OM (např. [*terc*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OK]/[RLi] = 0,3) poskytla sice benzyalkalium v očekávané čís-

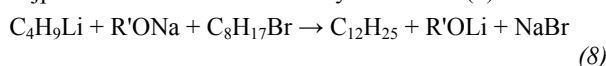
totě, avšak v množství přesně odpovídajícímu množství použitého R'OK, a to přestože ve směsi bylo stále ještě přítomné nezreagované RLi (cit.<sup>39</sup>). Z toho plyne, že alkoxid těžšího alkalického kovu se reakce zúčastní ve stechiometrickém poměru a tudíž nepůsobí jen jako katalyzátor reakce RLi.

V jiných reakcích byl vyšetřován vliv koncentrace lithného alkoxidu na rychlost metalace toluenu v rozsahu koncentrací  $[\text{R'OLi}]/[\text{RLi}] = 0$  až 7 nastaveným buď přidáním nadbytečného R'OLi, nebo pečlivým vymytím lithného alkoxidu vzniklého reakcí (7) (cit.<sup>40</sup>). Rychlost metalace toluenu závisela na koncentraci R'OLi jen v malé míře, a proto tento alkoxid není zodpovědný za vysokou reaktivitu superbáze.

Pokud reakce substrátu se superbází má sloužit pro *in situ* reakci s elektrofilem, je výhodnější použít superbázi obsahující přebytek R'OM ( $[\text{R'OM}]/[\text{RLi}] = 2-3$ ) a *terc*-pentoxid draselný (*t*-PenOK) místo *t*-BuOK.

##### 4.2.2. Superbáze 2. generace a jejich výhody

Účinek struktury a koncentrace R'OM na vlastnosti superbází připravených ze sodných alkoxidů a BuLi byl nejprve sledován na reakci s oktylbromidem (8):



Reakční rychlost stoupala v řadě alkoxidů R'ONa: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CONa < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CONa < CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CONa a s poměrem  $[\text{R'ONa}]/[\text{RLi}] = 1$  až 3, a to více než tisíckrát<sup>30</sup>. Současně se dvojnásobně zvýšil výtěžek produktu syntézy (dodekanu) na účet vedlejších reakcí.

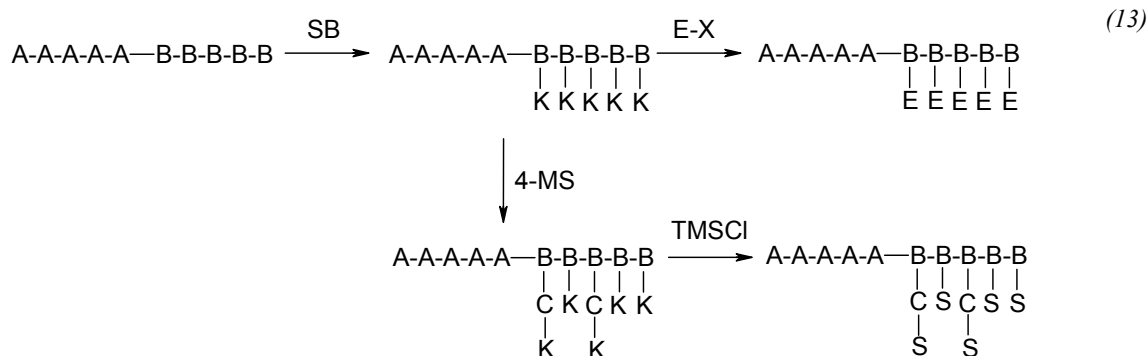
Podobné výsledky byly nalezeny i při metalaci ethylbenzenu superbázemi připravenými z BuLi a obdobných alkoxidů draselných. Rychlost metalace, konverze ethylbenzenu a výtěžek produktu metalace byly vyšší u superbází připravených z více rozvětvených alkoxidů a použitých ve vyšší koncentraci než u superbáze připravené z ekvimolárního množství *t*-BuOK<sup>31</sup>. Vzhledem k zřetelně lepším výsledkům můžeme takové superbáze označit za superbáze 2. generace. Jejich výhodnější vlastnosti můžeme vysvětlit méně pevnou agregací u více rozvětvených alkoxidů, a tudíž snadnější reakcí s RLi. Zvýšená koncentrace R'OM v superbázi urychluje výměnu kovů, a tím i zvýší koncentraci RM. Zřetelně zlepšení vlastností superbází se projevuje většinou již náhradou *t*-BuOM za *t*-PenOM v přebytku.

##### 4.2.3. Mechanismus reakce superbází se substráty

Reakce superbází se substráty zahrnuje řadu dílčích reakcí a vykazuje některé charakteristické znaky:

- vznikají sloučeniny substrátu s těžšími alkalickými kovy,
- alkoxid těžšího alkalického kovu se reakce se substrátem zúčastní ve stechiometrickém poměru a nepůsobí tedy jen jako katalyzátor,
- výtěžek, struktura i čistota sloučeniny substrátu s těžším alkalickým kovem závisí na struktuře a koncentraci R'OM v superbázi,





A-A-A-A-B-B-B-B = blokový kopolymer

SB = superbáze; K = draslík; E-X = elektrofilní činidlo [E = např.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ]

4-MS = 4-methylstyren; C = poly(4-methylstyren); TMSCl = chlorotrimethylsilan; S =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

následnou *in situ* reakcí s oxidem uhličitým vznikla cyklohexen-1-karboxylová kyselina s výtěžkem 63 %. Reakcí superbáze, připravené z BuLi a *t*-PenOK (v heptanu při 25 °C), s butyl bromidem byl syntetizován<sup>33</sup> oktan ve výtěžku 80 %. Podrobnější výčet syntetických aplikací superbází je mimo rozsah tohoto referátu.

## 6. Použití superbází v polymerní chemii

Superbáze byly také častokrát použity různým způsobem v polymerní chemii; zde jsou uvedeny jen některé typické příklady. Superbáze posloužily jako iniciátory aniontové polymerizace některých monomerů, např. dienu<sup>7,45–47</sup>, styrenu<sup>48</sup>, směsi styrenu a butadienu<sup>49</sup>, methakrylátových esterů<sup>50</sup> a jiných. Změnou struktury, kovu a koncentrace komponent superbáze je možné ovlivnit, a to v širokých mezích, některé polymerizační parametry, kinetiku polymerizace, konverzi monomeru a účinnost iniciátoru. Tyto změny pak mohou vést i ke změnám vlastností syntetizovaných polymerů, jako jsou molekulová hmotnost, distribuce molekulových hmotností nebo mikrostruktura polymeru.

Některé polymery byly použity jako substráty pro reakci se superbázemi; tímto způsobem byly získány vícenásobně metalované polymery. Po následné reakci s elektrofilními činidly vznikly polymery mnohonásobně substituované funkčními skupinami, s novými vlastnostmi, jako např. polytopicky funkcionalizovaný polystyren<sup>51,52</sup> nebo polybutadien<sup>53</sup>. Polytopicky metalované polymery mohou být použity také jako makroiniciátory pro polymerizaci vhodných monomerů a vytvořit tak nejrůznější polymerní struktury<sup>54</sup> (viz schéma (13)).

## 7. Závěr

Reakcí RLi a R'OM vznikají organické sloučeniny těžších alkalických kovů, podobně jako při reakcích superbází se substráty. Z toho vyplývá, že v některém reakčním

stupni probíhá výměna lithium–těžší alkalický kov, a že je nedílnou součástí reakce superbáze se substrátem. Proto se zdá být označení pro tyto reakce „transformace organolithných sloučenin“ případněji než dosud užívaný název „aktivace organolithných sloučenin“. Vzhledem k vysoké reaktivitě superbází s organickými sloučeninami lze očekávat jejich stále širší použití v organokovové, syntetické nebo polymerní chemii.

## LITERATURA

- Lochmann L., Pospíšil J., Vodňanský J., Trekoval J., Lím D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 2187 (1965).
- Lochmann L., Lukáš R.: Collect. Czech. Chem. Commun. 37, 569 (1972).
- Marsch M., Harms K., Lochmann L., Boche G.: Angew. Chem. 102, 334 (1990).
- Gros A. F., Fort Y.: Eur. J. Org. Chem. 2009, 4199.
- Nugay N., Nugay T., Jerome R., Tessie P.: J. Mol. Catal. A: Chem. 179, 59 (2002).
- Wofford C. F.: US 3,294,768 (1963).
- Hsieh H. L., Wofford C. F.: J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. 7, 449 (1969).
- Lochmann L., Pospíšil J., Lím D.: CS 132254 (1964).
- Lochmann L., Pospíšil J., Lím D.: Tetrahedron Lett. 7, 257 (1966).
- Lochmann L., Lím D.: J. Organomet. Chem. 28, 153 (1971).
- Lochmann L., Trekoval J.: Československý objev č. 60 (1990).
- Schlosser M.: J. Organomet. Chem. 8, 9 (1967).
- Smith J. D.: Adv. Organomet. Chem. 43, 267 (1999).
- Lochmann L., Trekoval J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 76 (1988).
- Lochmann L.: Eur. J. Inorg. Chem. 2000, 1115.
- Lochmann L., Janata M.: článek v přípravě.
- Weiss E.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32, 1501 (1993).

18. Niemeyer M., Power P. P.: *Organometallics* 16, 3258 (1997).
19. Glaze W. H., Duncan D. P.: *J. Organomet. Chem.* 99, 11 (1975).
20. Schade Ch., Bauer W., Schleyer P. v. R.: *J. Organomet. Chem.* 295, C25 (1985).
21. Hoffmann D., Bauer W., Schleyer P. v. R., Pieper U., Stalke D.: *Organometallics* 12, 1193 (1992).
22. Bauer W., Lochmann L.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 7482 (1992).
23. Lochmann L., Trekoval J.: *J. Organomet. Chem.* 179, 123 (1979).
24. Lochmann L., De R. L., Trekoval J.: *J. Organomet. Chem.* 156, 307 (1978).
25. Lochmann L., Trekoval J.: *J. Organomet. Chem.* 99, 329 (1975).
26. Halaška V., Lochmann L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 3245 (1968).
27. Brown T. L.: *Pure Appl. Chem.* 23, 447 (1970).
28. McGarrity J. F., Ogle C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1805 (1984).
29. Bartlett P. D., Goesel C. V., Weber W. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7425 (1969).
30. Lochmann L.: *J. Organomet. Chem.* 376, 1 (1989).
31. Lochmann L., Petránek J.: *Tetrahedron Lett.* 32, 1483 (1991).
32. Pearson R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533 (1963).
33. Lochmann L., Trekoval J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 51, 1439 (1986).
34. Lochmann L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 52, 2710 (1987).
35. Hill M. S., Hitchcock P. B.: *J. Organomet. Chem.* 664, 182 (2002).
36. Boche G., Etzrodt H.: *Tetrahedron. Lett.* 24, 5477 (1983).
37. Clark W. D., Schleyer P. v. R., Courtneidge J. L., Davies A. G.: *J. Organomet. Chem.* 273, C1 (1984).
38. Hoffmann D., Bauer W., Hampel F., van Eikema Hommes N. J. R., Schleyer P. v. R., Otto P., Pieper U., Stalke D., Wright D. S., Snait R.: *J. Am. Chem. Soc.* 116, 528 (1994).
39. Lochmann L., Trekoval J.: *J. Organomet. Chem.* 326, 1 (1987).
40. Lochmann L., Jakubův H., Brandsma L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, 1445 (1993).
41. Gessner V. H., Däschlein C., Strohmam C.: *Chem. Eur. J.* 15, 3320 (2009).
42. Schlosser M.: *Pure Appl. Chem.* 60, 1627 (1988).
43. Schlosser M.: *Mod. Synth. Methods* 6, 227 (1992).
44. Schlosser M. (ed.): *Organometallics in Synthesis. A Manual.* 2. vyd., str. 1. Wiley, Chichester 2002.
45. Cheng T. C., Halasa A. F.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 14, 573 (1976).
46. Nakhmanovich B. I., Zolotareva I. V., Arest-Yakubovich A. A.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, 2015 (1999).
47. Gordon III. B., Blumenthal M.: *Polym. Bull.* 14, 69 (1985).
48. Marechal J.-M., Carlotti S., Shchleglova L., Deffieux A.: *Polymer* 44, 7601 (2003).
49. Nakhmanovich B. I., Arest-Yakubovich A. A., Prudskova T. N., Litvinenko G. I.: *Macromol. Rapid Commun.* 17, 31 (1996).
50. Vlček P., Lochmann L.: *Prog. Polym. Sci.* 24, 793 (1999).
51. Nemes S., Borbély J., Borda J., Kelen T.: *Polym. Bull.* 27, 123 (1991).
52. Lochmann L., Frechet J. M. J.: *Macromolecules* 29, 1767 (1996).
53. Halasa A. F., Mitchell G. B., Stayer M., Tate D. P., Oberster A. E., Koch R. W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 14, 497 (1976).
54. Janata M., Lochmann L., Brus J., Holler P., Tuzar Z., Kratochvíl P., Smitt B., Radke W., Müller A. H. E.: *Macromolecules* 30, 7370 (1997).

**L. Lochmann and M. Janata** (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Reactions of Organolithium Compounds with Alkali Metal Alkoxides. 50 Years of Superbase Discovery**

Reactions of organolithium compounds (RLi) with alkali metal alkoxides and the discovery of Superbases are described. Superbases made from organolithium compounds and heavier alkali metal alkoxides (R'OM) are strong bases with reactivity dramatically exceeding that of the parent RLi. Lithium-heavier alkali metal exchange occurs in this system with the formation of lithium alkoxide and a heavier alkali metal compound. These can be easily prepared in this way. The metal interchange takes also place with compounds containing nitrogen-lithium bonds (*N*-substituted amides) or special oxygen-lithium linkages in ketone-enolates or ester enolates. Thus, this metal interchange is of general nature. The driving force for the interchange is obviously the formation of lithium alkoxide. Superbases react with many types of organic compounds (substrates) giving rise to heavier alkali metal derivatives of the compounds. Superbases containing a higher than equimolar amount of R'OM and with a more branched structure than *t*-BuOM are more advantageous in reactions with substrates (Superbases of second generation). The metalated substrate can be converted to a substituted substrate by reaction with an electrophile *in situ*. This is the frequent use of Superbases in synthetic and polymer chemistry. For reactions of Superbases with substrates, various mechanisms can be considered, but the lithium-heavier alkali metal interchange must take place in some reaction step.