

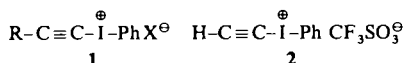
- [9] A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
 [10] Die geringere Reaktivität von **10** äußert sich auch darin, daß Cyclododeca-1,7-diin mit Adipinsäuredinitril und katalytischen oder äquimolaren Mengen an $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ keine Pyridinderivate, sondern nur **10** ergibt. Außerdem kann **10** nur dadurch zur Reaktion gebracht werden, daß das Dienophil selbst als Lösungsmittel eingesetzt wird.
 [11] Daten stimmen mit denen in P. Courtot, J.-C. Clement, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 2121, überein.
 [12] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 409.
 [13] G. B. M. Kostermans, M. Bobeldijk, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2471.
 [14] G. Wittig, P. Fritze, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 712 (1968) 79.
 [15] R. Gleiter, V. Seehlmann, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2893; D. F. Harvey, B. M. Johnson, C. S. Ung, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* 1 (1989) 15.

Ethynyl(phenyl)iodonium-triflat, $[\text{HC}\equiv\text{CIPh}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ – Darstellung, spektroskopische Eigenschaften, Bildungsmechanismus und Röntgenstrukturanalyse**

Von Peter J. Stang*, Atta M. Arif und Charles M. Crittell

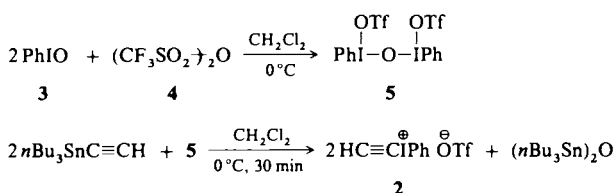
Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die zuletzt synthetisierten polykoordinierten Iodverbindungen, die Alkynyl(phenyl)iodonium-Salze **1**, haben sich rasch als wertvolle Reagentien erwiesen^[1]. Zum einen dienen sie als Vorstufen für Alkynylsulfonate^[2], -carboxylate^[3] und -phosphate^[4], zum anderen finden sie als Mikrobicide Verwendung^[5]. Alkynyl(phenyl)iodonium-Salze kuppeln mit Vinylkupfer-Reagentien zu konjugierten Enin-Verbindungen mit definierter Konfiguration an der Doppelbindung^[6]. Sie eignen sich ferner zur Synthese von Cyclopenten^[7] und sind Vorläufer eines ungewöhnlichen Vinylidiodins^[8].



Das unsubstituierte Alkynyl(phenyl)iodonium-Salz **2** war bisher nicht bekannt, und generell weiß man nur wenig über den Bildungsmechanismus dieser Verbindungen. Die Methoden zur Darstellung von **1** gehen entweder von Alkinen mit endständiger Dreifachbindung^[2,9] oder von Silylacetylenen^[10,11] aus. Keiner dieser beiden Wege war für die Synthese von **2** geeignet. Wir berichten nun über Darstellung, spektroskopische Eigenschaften, Röntgenstrukturanalyse und Bildungsmechanismus von **2**, dem einfachsten Alkynyl(phenyl)iodonium-Salz.

Die Umsetzung des Zefirov-Reagens **5**^[12], das in situ aus Iodosobenzol **3** und Trifluormethansulfonsäureanhydrid entsteht^[13], mit Tri-*n*-butylstannylacetylen führt mit 56% Ausbeute zum gewünschten Produkt **2** (Schema 1).



Schema 1. Tf = CF_3SO_2 .

[*] Prof. Dr. P. J. Stang, Dr. A. M. Arif, C. M. Crittell
Department of Chemistry, The University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Cancer Institute der National Institutes of Health (ROCA 16903) gefördert.

2 ist ein stabiler, fast weißer, mikrokristalliner Feststoff. Sein IR-Spektrum zeigt die für Alkine mit endständiger Dreifachbindung charakteristischen C-H- und C-C-Streckungsschwingungsbanden bei 3285 und 2047 cm^{-1} sowie Banden bei 1174, 1232, 1251, 1276 und 634 cm^{-1} , die für ionische Triflate charakteristisch sind^[14]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** enthält ein Singulett bei $\delta = 3.75$, das durch das acetylenische H-Atom hervorgerufen wird, und Aren-Signale bei $\delta = 7.65$, 7.83 und 8.24. Die Tieffeldverschiebung dieser Signale läßt sich durch den starken elektronenziehenden Effekt des PhI^+ -Restes erklären. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale bei $\delta = 27.3$ und 98.3 für die α - und β -acetylenischen Kohlenstoffatome sowie bei $\delta = 117.6$, 134.2, 134.8 und 136.4 für die Aren-Kohlenstoffatome und ein Signal bei $\delta = 121.6$ (q , $J_{\text{FC}} = 319.1 \text{ Hz}$) für das Triflat-Kohlenstoffatom. Das stark tieffeldverschobene Signal des β -Kohlenstoffatoms ($\delta = 98.3$ im Vergleich zu 71.9 für Acetylen^[15]) weist auf einen beträchtlichen Anteil an positiver Ladung an diesem Kohlenstoffatom hin, der auf die Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{I}^+\text{Ph}$ und $\text{HC}=\text{C}=\text{I}^+\text{Ph}$ zurückzuführen ist. Analoge Tieffeldverschiebungen sind auch in den ^{13}C -NMR-Spektren von Alkynylphosphonium-Salzen beobachtet worden^[16]. Das ^{19}F -NMR-Signal des Triflats liegt bei $\delta = -77.6$.

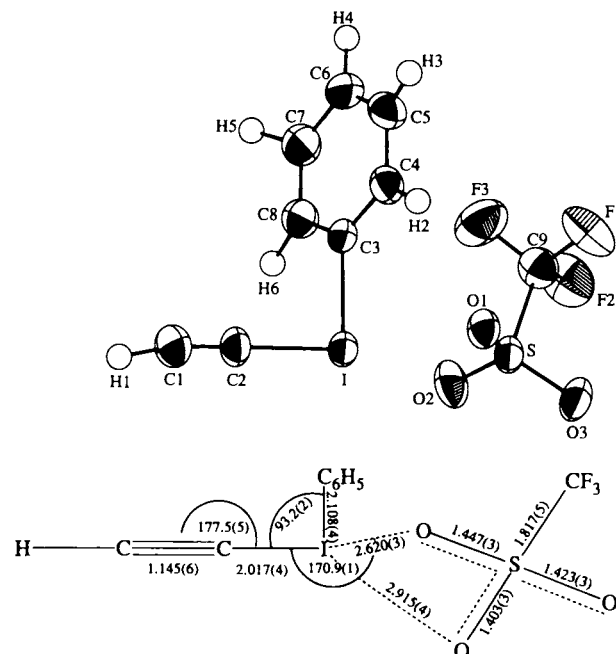


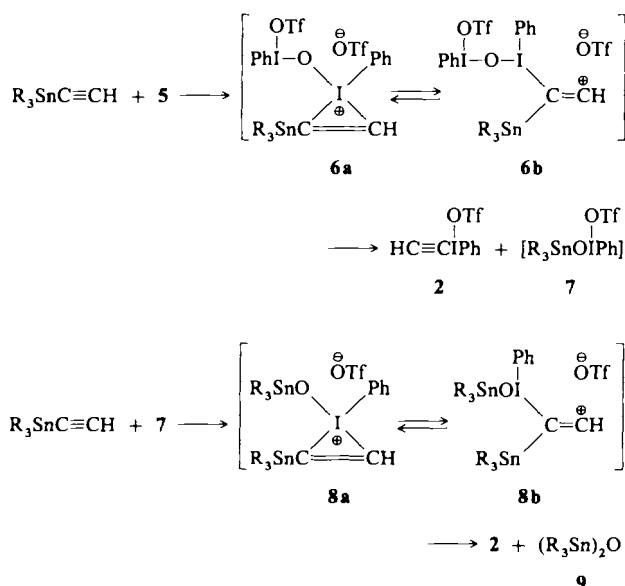
Abb. 1. Oben: Molekülstruktur (ORTEP) von **2** im Kristall. Unten: Strukturdetails wie Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. – Kristallographische Daten: Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 1014); monoklin, $a = 12.744(4)$, $b = 6.993(2)$, $c = 14.164(6)$ Å, $\beta = 101.79(3)^\circ$, $V = 1235.58 \text{ Å}^3$, $Z = 4$; Kristallgröße $0.29 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.032 \text{ g cm}^{-3}$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å), 2234 gemessene Reflexe, davon 2054 unabhängig; $2.50 < 2\theta < 48^\circ$, $\theta/2\theta$ -Scan. $I < 3.00\sigma(I)$, 1602 beobachtet, 154 Variable; $R = 0.0214$, $R_w = 0.0238$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **2** (aus CHCl_3) ergab (Abb. 1) wieder eine verzerrt pseudo-trigonalbipyramidale oder T-förmige Geometrie von **2**, die mit der 10-I-3-Natur^[17] von **2** übereinstimmt. Besonders erwähnenswert sind die I-O1- und I-O2-Abstände, die mit 2.620 und 2.915 Å von dem für kovalente I-O-Einfachbindungen

berechneten Wert von 1.99 Å stark abweichen, sowie die drei nahezu gleich langen S···O-Bindungen (1.424(23) Å), die den stark ionischen Charakter von **2** unterstreichen. Interessant ist auch die mit 1.145(6) Å ungewöhnlich kurze C≡C-Bindung. Aus 350 Acetylenen, deren Struktur bisher bestimmt wurde^[17], ergibt sich eine durchschnittliche C≡C-Bindungslänge von 1.181–1.183 Å^[18], und nur einige wenige C≡C-Bindungen sind kürzer als 1.167 Å^[17]. Die Strukturmerkmale von **2** zeigen ansonsten gute Übereinstimmung mit den strukturellen Eigenschaften anderer dreifach koordinierter Iodverbindungen^[2, 19] wie PhICl₂ und PhI(OAc)₂.

Der Bindungsmechanismus von **2** verdient besondere Aufmerksamkeit. Im allgemeinen werden Alkynyliodonium-Salze **1**^[2, 9–11] durch elektrophile Addition einer Iodonium-Verbindung an ein Alkin synthetisiert, wobei sich zunächst ein Vinyl-Kation bildet^[20]. Das hohe Energieniveau^[20] des unsubstituierten Vinyl-Kations erklärt die geringe Reaktivität von unsubstituiertem Acetylen und damit auch die Tatsache, daß **2** bisher nicht dargestellt werden konnte. Es ist wohl bekannt^[21, 22], daß durch Si-Substitution α-Kationen destabilisiert und β-Kationen (Me₃SiC–C⁺) stabilisiert werden. Wir fanden, daß aber selbst mit Me₃SiC≡CH **2** nicht zu erhalten ist. Lambert et al.^[23] berichteten kürzlich, daß ein Stannylrest in β-Position ein Kation 10²⁰–10³⁵mal besser stabilisiert als ein Silylrest. In der Tat gelang durch die Umsetzung von nBu₃SnC≡CH mit dem stark ionischen (und damit auch stark elektrophilen) Zefirov-Reagens **5** die Synthese von **2**.

Die elektrophile Addition von **5** an nBu₃SnC≡CH führt zum β-Zinn-stabilisierten Vinylkation-Ionenpaar **6**, das unter Abspaltung der Iodonium-Verbindung **7** zu **2** reagiert. **7** addiert sich dann an ein weiteres Molekül des Edukts unter Bildung des β-Zinn-stabilisierten Vinylkation-Ionenpaares **8**, das gleichfalls zu **2** und zum Stannylether **9** zerfällt. Dieser Mechanismus (Schema 2) ist in guter Übereinstimmung mit



Schema 2. R = nBu.

der Stöchiometrie der Reaktion, erklärt die Bildung von **9** und macht plausibel, warum allein das Stannylacetylen zum unsubstituierten Ethynyliodonium-Salz **2** reagiert. Die Ionen **6a** und **6b** benötigen den stark stabilisierenden Effekt des β-Stannylrests, um überhaupt entstehen zu können.

Aufgrund der stark elektronenziehenden Iodonium-Gruppe sollte das Acetylen-Derivat **2** zu den stärksten CH-

Säuren zählen. Kresge et al.^[24] haben kürzlich den pK_a-Wert von HC≡CCN zu 8 bestimmt. In Kenntnis dieses Wertes sollte man für **2** einen pK_a-Wert zwischen 2 und 5 erwarten, der dem der Carbonsäuren ähnelt und in derselben Größenordnung wie der von HF^[25] (3.2) liegt.

Eingegangen am 22. August 1989 [Z 3516]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Übersichtsartikel: a) R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 244; b) A. Vargolis, *Synthesis* 1984, 709; c) G. F. Koser in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, New York 1983, Kapitel 25, S. 1265–1351; d) G. A. Olah: *Halonium Ions*, Wiley, New York 1975; e) D. F. Banks, *Chem. Rev.* 66 (1966) 243.
- [2] P. J. Stang, B. W. Surber, Z. C. Chen, K. A. Roberts, A. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 228.
- [3] P. J. Stang, M. Boehshar, H. Wingert, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3272.
- [4] P. J. Stang, T. Kitamura, M. Boehshar, H. Wingert, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2225.
- [5] A. J. Margida, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4703; C. S. Carman, G. F. Koser, *ibid.* 48 (1983) 2534.
- [6] P. J. Stang, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7561.
- [7] M. Ochiai, M. Kunishima, Y. Nagao, K. Fuji, M. Shiro, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8281.
- [8] P. J. Stang, H. Wingert, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7235.
- [9] L. Rebrovic, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4700; G. F. Koser, L. Rebrovic, R. H. Wettach, *ibid.* 46 (1981) 4324.
- [10] T. Kitamura, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4105.
- [11] M. Ochiai, M. Kunishima, K. Sumi, Y. Nagao, E. Fujita, M. Arimoto, H. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4501.
- [12] N. S. Zefirov, V. V. Zhdankin, Y. V. Dan'kov, A. S. Koz'min, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 20 (1984) 401; *Zh. Org. Khim.* 20 (1984) 446; J. Gallos, A. Vargolis, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 757.
- [13] T. R. Hembre, C. P. Scott, J. R. Norton, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3650.
- [14] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* 86 (1986) 17.
- [15] G. C. Levy, R. L. Lichter, G. L. Nelson: *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980.
- [16] H. J. Bestmann, L. Kisiowski, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1320.
- [17] J. C. Martin, *Science (Washington, DC)* 221 (1983) 509.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Open, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S1–S19.
- [19] N. W. Alcock, R. M. Countryman, S. Esperas, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 854; C. K. Lee, T. C. W. Mak, W. K. Li, J. F. Kirner, *Acta Crystallogr.* 39 (1974) 2812; E. M. Archer, T. G. D. Van Schalkwyk, *ibid.* 6 (1953) 88; D. G. Nae, J. Z. Gougoutas, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2129; E. Shafter, W. Wolf, *Nature (London)* 203 (1964) 512.
- [20] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian: *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979.
- [21] M. D. Schiavelli, D. M. Jung, A. K. Vaden, P. J. Stang, T. E. Fisk, D. S. Morrison, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 92, zit. Lit.
- [22] J. B. Lambert, G. T. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7838, zit. Lit.
- [23] J. B. Lambert, G. T. Wang, D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5422; J. B. Lambert, G. T. Wang, *Tetrahedron Lett.* 21 (1988) 2551.
- [24] T. Aroella, C. H. Arrowsmith, M. Hojatti, A. J. Kresge, M. F. Powell, Y. S. Tang, C. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7198.
- [25] D. D. Perrin: *Ionization Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1982.

trans-1,2-Difluor-1,2-bis((tetracarbonyl)cobaltio)-ethen, ein Difluorethin-Komplex mit μ²-η¹-η¹-Koordination**

Von Dieter Lentz* und Dagmar Preugschat

Bisher sind nur wenige Komplexe mit Dihalogeneethin-Liganden bekannt^[1, 2]. Kürzlich berichteten wir

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, D. Preugschat
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für seine Hilfe bei der Kristallstrukturuntersuchung.