

- [7] **1**: ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 203.88$ (zentrales Allen-C), 64.27 (terminale Allen-C), 0.63 ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 118.7$ Hz, Methyl-Gruppen). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , interner Standard CHCl_3 , $\delta = 7.24$, 27°C): $\delta = 0.08$ (Methyl-Gruppen).
- [8] 0.35 mL (ca. 6.3 mmol) HSO_3F und 0.1 mL (ca. 0.31 mmol) **1** werden in 45 min bei 2×10^{-3} mbar auf eine homogene Matrix aus 0.08 mL (ca. 1.3 mmol) SbF_5 , 2.4 mL SO_2ClF , 0.7 mL SO_2F_2 und 0.3 mL CD_2Cl_2 bei -196°C kokondensiert. Aufwärmen auf -125°C führt zu einer farblosen Lösung von **2**. Für experimentelle Einzelheiten siehe D. Lenoir, H.-U. Siehl in M. Hanack (Hrsg.), *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed. 1952–*, Vol. E 19c (1990), S. 26–32.
- [9] **2**: ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, interner Standard CD_2Cl_2 , $\delta = 53.80$): $\delta(-100^\circ\text{C}) = 208.73$ ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 9.5$ Hz, C^\oplus), 71.39 ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) < 3.5$ Hz, C_β), 25.00 ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$, $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) < 2.7$ Hz, C_β), 1.59 ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 122$ Hz, C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen), 0.14 ($^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$ Hz, C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen); $\delta(-136^\circ\text{C}) = 208.74$ (C^\oplus), 70.58 (C_β), 25.27 (C_β), 1.35 und 0.70 (C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen), -0.30 (C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen). ^1H -NMR (400 MHz, $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, interner Standard CH_2Cl_2 , $\delta = 5.32$): $\delta(-100^\circ\text{C}) = 2.81$ (β -H), 0.59 (C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen), 0.47 (C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen); $\delta(-113^\circ\text{C}) = 2.89$ (β -H), 0.57 (br. C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen), 0.44 (C_β -Si(CH_3)-Methyl-Gruppen).
- [10] C. U. Pittman, Jr., *Chem. Commun.* 1969, 122.
- [11] Y. Apeloig, A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2806.
- [12] a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020. b) Die Berechnungen wurden mit vollständig optimierter 6-31G*-Geometrie durchgeführt. Zu den bei den IGLÖ-Berechnungen verwendeten Basissätzen siehe W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* 23 (1991) 165–262.
- [13] a) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784; b) P. Willershausen, *Diplomarbeit*, Universität Marburg 1990.
- [14] Die Gaussian-86-Programm-Serie wurde eingesetzt: M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. H. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA.
- [15] L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2371; zu Anwendungen dieser Funktion auf Hyperkonjugation siehe beispielsweise Z. Rappoport, B. Abramovitch, M. Karni, Y. Apeloig, *Isr. J. Chem.* 29 (1989) 267.
- [16] a) 6-31G*-Berechnungen von **5** ergeben die Struktur **5c** als einziges Energieminimum auf der Potentialhyperfläche (abgesichert durch Frequenzberechnungen). Die Struktur von **5a** wurde vollständig optimiert, lediglich ^1Si wurde in der $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^\oplus$ -Ebene fixiert. b) Die auf 6-31G*-Niveau optimierte Struktur **5c** zeigt ebenso wie **5a**, allerdings weniger stark ausgeprägt, die bevorzugte σ - π -Wechselwirkung mit einer der zwei vermeintlich äquivalenten CH-Silyl-Gruppen: $\angle \text{Si}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha = 107.5^\circ$, $d(\text{C}_\beta-\text{Si}) = 201$ pm und $\angle \text{Si}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha = 112.5^\circ$, $d(\text{C}_\beta-\text{Si}) = 199$ pm.
- [17] a) P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3990; b) zur β -C-H-Hyperkonjugation im Cyclopentyl-Kation siehe P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *ibid.* 111 (1989) 5475; zur β -C-C-Hyperkonjugation im 2,3-Dimethyl-2-butyl-Kation siehe M. Saunders, G. W. Cine, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3955.

Ethenyl(phenyl)iodonium-trifluormethansulfonat [$\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}[\text{OSO}_2\text{CF}_3]$] – Synthese und Verwendung als Vinyl-Kation-Äquivalent**

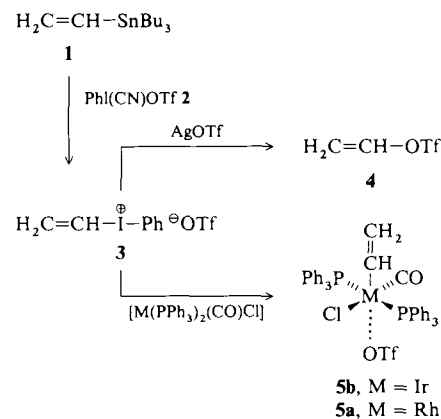
Von Peter J. Stang* und Jörg Ullmann

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Vinylierungen sind wichtige Reaktionen der Organischen Chemie. Die meisten Vinylierungsreagentien sind jedoch nucleophil wie die Vinylmetallverbindungen der ersten und zweiten Hauptgruppe und die Vinylsilane und -stannane^[1]. Vinylierungen können auch mit Acetylen^[2] sowie metallkatalysiert^[3] durchgeführt werden. Für die elektrophile Ein-

führung der $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Gruppe, etwa durch Vinylether, -acetate und -halogenide, gibt es dagegen nur wenige Beispiele^[1].

Ethenyl(phenyl)iodonium-trifluormethansulfonat (triflat) **3** ist ein neuartiges elektrophiles Vinylierungsreagens mit vielversprechenden Verwendungsmöglichkeiten bei Vinylierungen, die mit den obengenannten Reagentien nicht gelingen. Beispielsweise läßt sich aus **3** das bisher unbekannte unsubstituierte Vinyltriflat **4**^[4] herstellen, ein möglicher Vorläufer für das Vinyl-Kation^[5]; **4** sollte sich auch für metallkatalysierte Vinylkupplungen verwenden lassen^[6]. Darüber hinaus sollte **3** oxidativ an Organometallverbindungen addiert werden können und so formal als Äquivalent für das Vinyl-Kation fungieren. Dieser Weg ergänzt die herkömmlichen Methoden zur Einführung des σ -gebundenen Vinylsubstituenten in Organometallkomplexe, d. h. hauptsächlich die Verwendung von Vinylmagnesiumbromid in Verdrängungsreaktionen^[7] und die Äquilibration von π -Ethenkomplexen^[7a, 8].



Das Salz **3** entsteht aus Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn **1** und Cyan(phenyl)iodoniumtriflat **2** in 75 % Ausbeute^[9, 10]. Aus **3** bildet sich in Gegenwart katalytischer Mengen Silbertriflat durch Spaltung der C-I-Bindung das bisher unbekannte Stamm-Vinyltriflat **4**. Bei Benzonitril als Lösungsmittel läßt sich **4** direkt aus der Reaktionsmischung abdestillieren (Ausbeute 15–20 %). Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der Vinyl-C-Atome von **4** gegenüber denen von **3** vertauscht (**3**: $\delta_{\text{CH}_2} = 133.4$, $\delta_{\text{CH}} = 109.5$; **4**: $\delta_{\text{CH}_2} = 106.4$, $\delta_{\text{CH}} = 143.5$).

Das Iodoniumsalz **3** reagiert mit Organometallverbindungen als starkes Elektrophil. Mit dem Vaska-Komplex und seinem Rh-Analogon reagiert es zu den neuen stabilen oktaedrischen Ir- bzw. Rh-Verbindungen **5a**, **b** (Ausbeute 84 bzw. 75 %). Die IR-Spektren zeigen starke CO-Banden bei $\tilde{\nu} = 2063$ (**5a**) und 2088 cm^{-1} (**5b**). Im fernen Infrarotbereich des Spektrums von **5a** weist eine Ir-Cl-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 307 \text{ cm}^{-1}$ auf eine *trans*-Anordnung der Liganden Cl und CO hin^[12]. Die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden sowie die oktaedrische Koordination ergeben sich aus den ^{31}P -NMR-Spektren mit typischen Hochfeldsignalen (**5a**: $\delta = -8.3$ (s); **5b**: $\delta = 15.1$ (d)).

Die Einführung des Vinylsubstituenten in Organometallverbindungen durch **3** ist eine neuartige Vinylierungsmethode. Während in Vinylmagnesiumbromid der Vinylsubstituent carbanionischen Charakter hat und als Nucleophil reagiert, ist in **3** die Vinylreaktivität umgepolt, so daß **3** bei oxidativen Additionen als Elektrophil eingesetzt werden kann. Bisher wurden oxidative Additionen zur Einführung von Alkylsubstituenten angewendet^[13], konnten jedoch wegen mangelnder Reaktivität der einfachen Vinylsubstrate nicht für Vinylierungen benutzt werden^[14].

[*] Prof. Dr. P. J. Stang, Dr. Jörg Ullmann
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Cancer Institute der National Institutes of Health gefördert (2ROCA16903). J. U. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten von **3**, z.B. in Cycloadditionen, werden untersucht. Vorläufige Studien zeigen, daß **3** mit Cyclopentadien reagiert. Das erwartete Produkt kann jedoch wegen der thermischen Instabilität von Alkylidoniumsalzen nicht isoliert werden.

Experimentelles

3: Eine Suspension von 0.60 g (1.58 mmol) **2** [10] in 30 mL Dichlormethan wurde unter Stickstoff bei -40°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.46 mL (1.58 mmol) **1** [15] in 10 mL Dichlormethan versetzt. Anschließend ließ man das heterogene Gemisch auf Raumtemperatur kommen und erhielt eine klare, gelbliche Lösung. Nach Zugabe von Hexan unter heftigem Rühren setzte sich ein gelbliches Öl ab, das zweimal mit Hexan gewaschen wurde, um Tri-*n*-butylzinncyanid zu entfernen. Zur Kristallisation wurde das Öl, gelöst in wenig Dichlormethan, in heftig gerührtes Hexan gegossen. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.45 g (75%) farbloses, mikrokristallines **3**. $\text{Fp} = 32^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.22$ (dd, $J_{\text{H-1, H-2}} = 5.2$, $J_{\text{H-1, H-3}} = 15.0$ Hz, 1H; H-1), 6.95 (dd, $J_{\text{H-2, H-1}} = 5.2$, $J_{\text{H-2, H-3}} = 6.8$ Hz, 1H; H-2, *trans* zu 1), 7.20 (dd, $J_{\text{H-3, H-2}} = 6.8$, $J_{\text{H-3, H-1}} = 15$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu 1), 7.57 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; H_{meta}), 7.75 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H; H_{para}), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; H_{ortho}). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 109.5$ (s; C_{arom}), 120.5 (q, $J_{\text{C, F}} = 320$ Hz; CF_3), 132.5, 133.2, 136.6 (3s; CH_{arom}), 133.4 (s; $=\text{CH}_2$); IR [16]: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3087$, 3072, 3004, 2946, 1588, 1568, 1474, 1446, 1379, 1253, 1223, 1165, 1156, 1025, 992, 733; MS(FAB): m/z 231 (M^{\oplus}); Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_3\text{IO}_3\text{S}^{\oplus}$: 230.96707, gefunden: 230.96655.

4 [17]: Eine Lösung von 0.84 g (2.21 mmol) **3** in Benzonitril wurde mit 10 Mol-% (0.06 g) Silbertriflat versetzt. Nach 3 d Rühren wurde 0.06 g 15% farbloses **4** abdestilliert. $\text{Kp} = 80^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.14$ (dd, $J_{\text{H-2, H-3}} = 3.7$, $J_{\text{H-2, H-1}} = 5.5$ Hz; H-2, *trans* zu OTf), 5.36 (dd, $J_{\text{H-3, H-2}} = 3.7$, $J_{\text{H-3, H-1}} = 13.0$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu OTf), 6.84 (dd, $J_{\text{H-1, H-2}} = 5.5$, $J_{\text{H-1, H-3}} = 13.1$ Hz, 1H; H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): $\delta = 106.4$ (s; $=\text{CH}_2$), 119.4 (q, $J_{\text{C, F}} = 319$ Hz; CF_3), 143.5 (s; $=\text{CH}$); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3111$, 2994, 1646, 1428, 1309, 1250, 1215, 1145, 1086, 963, 798; MS(EI): m/z 176 (M^{\oplus}); Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{S}^{\oplus}$: 175.97550, gefunden: 175.97532.

5: Eine Lösung von 0.019 mmol ($\text{M} = \text{Ir}$: 15 mg, $\text{M} = \text{Rh}$: 13 mg) $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ [18] und 8.7 mg (0.023 mmol) **3** in 20 mL Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff und unter Lichtausschluß 30 min ($\text{M} = \text{Ir}$) oder 5 h ($\text{M} = \text{Rh}$) gerührt. Durch Fällung mit Pentan erhielt man **5** mit leichten Verunreinigungen durch zersetztes **3**. Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan (oder Ether/Hexan) lieferte 84% **5a** in Form fast farbloser Kristalle bzw. 75% **5b** in Form gelber Kristalle. **5a**: $\text{Fp} = 178-210^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.43$ (dm, $J_{\text{H-3, H-1}} = 16.4$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu Ir), 5.41 (dm, $J_{\text{H-2, H-1}} = 8.2$ Hz, 1H; H-2, *trans* zu Ir), 6.67 (dd, $J_{\text{H-1, H-2}} = 8.3$, $J_{\text{H-1, H-3}} = 16.5$ Hz, 1H; H-1); $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -8.3$; IR [16]: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3061$, 2063, 1579, 1484, 1436, 1315, 1265, 1230, 1202, 1093, 1004, 744, 693; MS(FAB): m/z 807 (M^{\oplus} -OTf); Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{ClIrOP}^{\oplus}$: 807.13280, gefunden: 807.13285. **5b**: $\text{Fp} = 55-120^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.40$ (dm, $J_{\text{H-3, H-1}} = 16.4$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu Rh), 4.97 (m, 1H; H-2, *trans* zu Rh), 6.67 (m, 1H; H-1), 7.39-7.82 (m, 30H; H_{arom}); $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.1$ (d, $J_{\text{P, Rh}} = 88.5$ Hz); IR [16]: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3069$, 2088, 1574, 1482, 1436, 1324, 1259, 1233, 1204, 1171, 1029, 1016, 746, 692, 685; MS(FAB): m/z 627 ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]^{\oplus}$); Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Rh}^{\oplus}$: 627.08778, gefunden: 627.08708.

Eingegangen am 29. April 1991 [Z 4597]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Übersicht: T. Ohnuma, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 41 (1983) 768; Chem. Abstr. 99 (1983) 157378w. Neuere Veröffentlichungen: N. P. Lebedeva, I. V. Kalas, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1989, 856; Chem. Abstr. 112 (1990) 178801f; V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun, M. I. Shumilin, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, Zh. Obshch. Khim. 58 (1988) 1583; Chem. Abstr. 110 (1989) 212906q; K. Tamao, K. Maeda, T. Yamaguchi, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 4984.
- [2] a) B. A. Trofimov, S. E. Korostova, S. G. Shevchenko, E. A. Polubentsev, A. I. Mikhaleva, Zh. Org. Khim. 26 (1990) 1110; J. Org. Chem. USSR Engl. Transl. 26 (1990) 956; b) B. V. Trzhtsinskaya, N. D. Abramova, E. V. Rudakova, A. V. Afonin, V. V. Keiko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1988, 1882; Chem. Abstr. 110 (1989) 231516d.
- [3] Siehe beispielsweise a) F. L. Wang, W. Ueda, Y. Morikawa, T. Ikawa, Chem. Lett. 1989, 281; b) K. Karabelas, A. Hallberg, J. Org. Chem. 53 (1988) 4909; c) A. Arcadi, E. Bernocchi, A. Burini, S. Caachi, F. Marinelli, B. Pietroni, Tetrahedron Lett. 30 (1989) 3465, zit. Lit.
- [4] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, Synthesis 1982, 85.
- [5] a) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian: Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979; b) P. Vogel: Carbocation Chemistry, Elsevier, Amsterdam 1985.

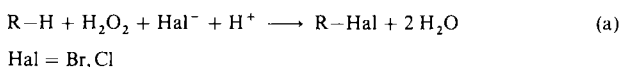
- [6] J. M. Brown, N. A. Cooley, Chem. Rev. 88 (1988) 1031, zit. Lit.
- [7] Neuere Veröffentlichungen: a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 5732; b) J. Martinez, J. B. Gill, H. Adams, N. A. Bailey, J. M. Saez, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. 394 (1990) 583.
- [8] Siehe beispielsweise a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 4581; b) T. W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCanley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, ibid. 112 (1990) 9212.
- [9] Über die Bildung von Bis[(ethenyl)phenyliodonium]hexachlorostannat aus Trichlor(vinyl)zinn und Iodosobenzoldichlorid in 5% Ausbeute wurde früher berichtet: A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, A. V. Petrakov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 197 (1971) 337; Dokl. Chem. Engl. Transl. 197 (1971) 343. Durch Anionenaustausch wurden etliche andere Gegenionen eingeführt.
- [10] Verbindung **2**, ein mildes Iodonium-Transferreagens, wurde kürzlich entwickelt: V. V. Zhdankin, C. M. Crittall, P. J. Stang, N. S. Zefirov, Tetrahedron Lett. 31 (1990) 4828. Mit **2** lassen sich außer **3** auch etliche andere neue Alkynyl(phenyl)-iodonium-triflate herstellen [11].
- [11] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 6437; ibid. 113 (1991) 4571; b) P. J. Stang, J. Ullmann, Synthesis 1991, im Druck.
- [12] a) J. P. Collman, C. T. Sears, Inorg. Chem. 7 (1968) 27; b) J. M. Jenkins, B. L. Show, J. Chem. Soc. 1965, 6789.
- [13] F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): The Chemistry of the Metal Carbon Bond, Wiley, London 1985.
- [14] a) Z. Rappoport, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 104 (1985) 309; b) Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 7; c) P. J. Stang, A. K. Datta, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 1358.
- [15] D. Seyferth, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 515.
- [16] Zwischen NaCl-Platten dispergiertes Pulver.
- [17] Das Vinylnonaflat ist durch Reaktion von Nonafluorbutansulfonsäure mit Acetylen zugänglich: E. Eckes, L. R. Subramanian, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1973, 1967. Eine Ausbeute wurde nicht angegeben.
- [18] a) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, Inorg. Synth. 11 (1968) 99; b) K. Vrieze, J. P. Collman, C. T. Sears, M. Kubota, ibid. 11 (1968) 101.

Eine Metall-Ionen- und Cofaktor-unabhängige enzymatische Redoxreaktion: die Halogenierung durch bakterielle Nicht-Häm-Haloperoxidasen **

Von Theodor Haag, Franz Lingens und Karl-Heinz van Pée*

In memoriam Richard Kuhn

Haloperoxidasen sind Oxidoreductasen, die mit Peroxiden (z.B. H_2O_2) und Halogenid-Ionen (Chlorid oder Bromid) die Halogenierung organischer Substrate katalysieren [Gl. (a)]. Die Halogenierung verläuft in zwei Schritten. Im



ersten, enzymkatalysierten Schritt werden die Halogenid-Ionen durch H_2O_2 oder andere Peroxide oxidiert. Die dabei gebildete Hal^+ -Spezies greift im zweiten Schritt in einer nicht notwendigerweise enzymkatalysierten Reaktion elektrophil am organischen Substrat an. Bei allen bisher untersuchten Haloperoxidasen verläuft der Elektronentransfer vom Halogenid-Ion zum Peroxid über eine prosthetische Häm-Gruppe^[1] oder den Cofaktor Vanadium^[2]. Die bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidasen enthalten dagegen weder einen Cofaktor noch eine prosthetische Gruppe^[3, 4]. Dadurch unterscheiden sie sich sowohl von den übrigen Haloperoxidasen als auch von allen anderen Oxidoreductasen, da Redox-Enzyme normalerweise einen Cofaktor oder eine prosthetische Gruppe zur Elektronenübertragung benötigen. Als Beispiele dieser bakteriellen Nicht-Häm-Haloper-

* Priv.-Doz. Dr. K.-H. van Pée, Dipl.-Chem. T. Haag, Prof. Dr. F. Lingens
Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, W-7000 Stuttgart 70

** Diese Arbeit wurde von dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319416A) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Heisenberg-Stipendium für K.-H. van Pée) gefördert.