

- [7] 1:  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 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, Methylgruppen).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , interner Standard  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta = 7.24$ , 27°C):  $\delta = 0.08$  (Methylgruppen).
- [8] 0.35 mL (ca. 6.3 mmol)  $\text{HSO}_2\text{F}$  und 0.1 mL (ca. 0.31 mmol) 1 werden in 45 min bei  $2 \times 10^{-5}$  mbar auf eine homogene Matrix aus 0.08 mL (ca. 1.3 mmol)  $\text{SbF}_5$ , 2.4 mL  $\text{SO}_2\text{ClF}$ , 0.7 mL  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 0.3 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-196^\circ\text{C}$  kokondensiert. Aufwärmen auf  $-125^\circ\text{C}$  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. E19c (1990), S. 26–32.
- [9] 2:  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta = 53.80$ ):  $\delta (-100^\circ\text{C}) = 208.73$  ( $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) = 9.5$  Hz,  $\text{C}^\oplus$ ), 71.39 ( $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) < 3.5$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ), 25.00 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$ ,  $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) < 2.7$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ), 1.59 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 122$  Hz,  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.14 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$  Hz,  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.59 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$  Hz,  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen);  $\delta (-136^\circ\text{C}) = 208.74$  ( $\text{C}^\oplus$ ), 70.58 ( $\text{C}_\beta$ ), 25.27 ( $\text{C}_\beta$ ), 1.35 und 0.70 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen),  $-0.30$  ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard  $\text{CHDCl}_2$ ,  $\delta = 5.32$ ):  $\delta (-100^\circ\text{C}) = 2.81$  ( $\beta'\text{-H}$ ), 0.59 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.47 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen);  $\delta (-113^\circ\text{C}) = 2.89$  ( $\beta'\text{-H}$ ), 0.57 (br.  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.44 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen).
- [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 IGLO-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 Energienimum auf der Potentialhypersfläche (abgesichert durch Frequenzberechnungen). Die Struktur von 5a wurde vollständig optimiert, lediglich  $^1\text{Si}$  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  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit einer der zwei vermeintlich äquivalenten CH-Silyl-Gruppen:  $\star^1\text{Si}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha = 107.5^\circ$ ,  $d(\text{C}_\beta-\text{Si}) = 201$  pm und  $\star^2\text{Si}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha = 112.5^\circ$ ,  $d(\text{C}_\beta-\text{Si}) = 199$  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  $\beta$ -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  $\beta$ -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

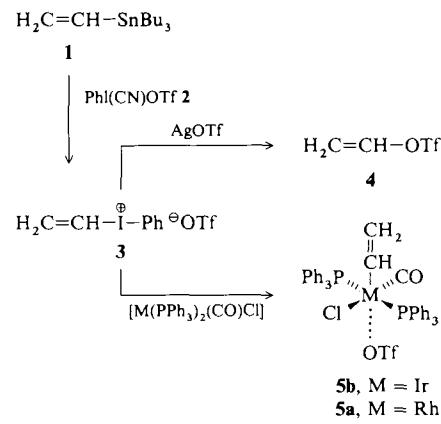
Vinylierungen sind wichtige Reaktionen der Organischen Chemie. Die meisten Vinylierungsreagentien sind jedoch nucleophil wie die Vinylmetallverbindungen der ersten und zweiten Hauptgruppe und die Vinylsilane und -stannane<sup>[1]</sup>. Vinylierungen können auch mit Acetylenen<sup>[2]</sup> sowie metallkatalysiert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

[\*] 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.

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

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<sup>[4]</sup> herstellen, ein möglicher Vorfänger für das Vinyl-Kation<sup>[5]</sup>; 4 sollte sich auch für metallkatalysierte Vinylkupplungen verwenden lassen<sup>[6]</sup>. 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  $\sigma$ -gebundenen Vinylsubstituenten in Organometallkomplexe, d. h. hauptsächlich die Verwendung von Vinylmagnesiumbromid in Verdrängungsreaktionen<sup>[7]</sup> und die Äquilibrierung von  $\pi$ -Ethenkomplexen<sup>[7a, 8]</sup>.



Das Salz 3 entsteht aus Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn 1 und Cyan(phenyl)iodoniumtriflat 2 in 75 % Ausbeute<sup>[9, 10]</sup>. 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  $^{13}\text{C}$ -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 Iodoniomsalz 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  $2088 \text{ cm}^{-1}$  (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<sup>[12]</sup>. Die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden sowie die oktaedrische Koordination ergeben sich aus den  $^{31}\text{P}$ -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 Vinylreakтивität umgepolt, so daß 3 bei oxidativen Additionen als Elektrophil eingesetzt werden kann. Bisher wurden oxidative Additionen zur Einführung von Alkylsubstituenten angewendet<sup>[13]</sup>, konnten jedoch wegen mangelnder Reaktivität der einfachen Vinylsubstrate nicht für Vinylierungen benutzt werden<sup>[14]</sup>.

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 Alkyliodoniumsalzen nicht isoliert werden.

### Experimentelles

**3:** Eine Suspension von 0.60 g (1.58 mmol) **2**[10] in 30 mL Dichlormethan wurde unter Stickstoff bei  $-40^{\circ}\text{C}$  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*-butylzinn-cyanid zu entfernen. Zur Kristallisation wurde das Öl, gelöst in wenig Dichlormethan, in heftig gerührtes Hexan gegossen. Das Lösungsmittel wurde dekantert 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,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.22$  (dd,  $J_{\text{H}-1,\text{H}-2} = 5.2$ ,  $J_{\text{H}-1,\text{H}-3} = 15.0$  Hz, 1H; H-1), 6.95 (dd,  $J_{\text{H}-2,\text{H}-1} = 5.2$ ,  $J_{\text{H}-2,\text{H}-3} = 6.8$  Hz, 1H; H-2, *trans* zu I), 7.20 (dd,  $J_{\text{H}-3,\text{H}-2} = 6.8$ ,  $J_{\text{H}-3,\text{H}-1} = 15$  Hz, 1H; H-3, *cis* zu I), 7.57 (*t*,  $J = 7.8$  Hz, 2H;  $H_{\text{meta}}$ ), 7.75 (*t*,  $J = 7.3$  Hz, 1H;  $H_{\text{para}}$ ), 7.99 (*d*,  $J = 8.4$  Hz, 2H;  $H_{\text{ortho}}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 109.5$  (*s*; =CH), 110.1 (*s*;  $C_{\text{atom}}$ ), 120.5 (*q*,  $J_{\text{C},\text{F}} = 320$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 132.5, 133.2, 136.6 (3s;  $\text{CH}_{\text{atom}}$ ), 133.4 (*s*; =CH<sub>2</sub>); IR [16]:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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  $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_1\text{IO}_3\text{S}^{\oplus}$ : 230.96706, gefunden: 230.96655.

[17]: Eine Lösung von 0.84 g (2.21 mmol) **3** in Benzoniatrip 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,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.14$  (dd,  $J_{\text{H}-2,\text{H}-3} = 3.7$ ,  $J_{\text{H}-2,\text{H}-1} = 5.5$  Hz; H-2, *trans* zu OTf), 5.36 (dd,  $J_{\text{H}-3,\text{H}-2} = 3.7$ ,  $J_{\text{H}-3,\text{H}-1} = 13.0$  Hz, 1H; H-3, *cis* zu OTf), 6.84 (dd,  $J_{\text{H}-1,\text{H}-2} = 5.5$ ,  $J_{\text{H}-1,\text{H}-3} = 13.1$  Hz, 1H; H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 106.4$  (*s*; =CH<sub>2</sub>), 119.4 (*q*,  $J_{\text{C},\text{F}} = 319$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 143.5 (*s*; =CH); IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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 ( $M = \text{Ir}$ : 15 mg,  $M = \text{Rh}$ : 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 ( $M = \text{Ir}$ ) oder 5 h ( $M = \text{Rh}$ ) gerührt. Durch Fällung mit Pentan erhielt man **5** mit leichten Verunreinigungen durch zersetzes **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,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.43$  (dm,  $J_{\text{H}-3,\text{H}-1} = 16.4$  Hz, 1H; H-3, *cis* zu Ir), 5.41 (dm,  $J_{\text{H}-2,\text{H}-1} = 8.2$  Hz, 1H; H-2, *trans* zu Ir), 6.67 (dd,  $J_{\text{H}-1,\text{H}-2} = 8.3$ ,  $J_{\text{H}-1,\text{H}-3} = 16.5$  Hz, 1H; H-1);  $^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -8.3$ ; IR [16]:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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  $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{ClIrOP}^{\oplus}$ : 807.13280, gefunden: 807.13280. **5b:**  $\text{Fp} = 55-120^{\circ}\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.40$  (dm,  $J_{\text{H}-3,\text{H}-1} = 16.4$  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;  $\text{H}_{\text{atom}}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 15.1$  (*d*,  $J_{\text{P},\text{Rh}} = 88.5$  Hz); IR [16]:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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) 157378 w. Neuere Veröffentlichungen: N. P. Lebedeva, I. V. Kalaus, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1989, 856; *Chem. Abstr.* 112 (1990) 178801f; V. D. Shelyukov, 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. Trzhitsinskaya, 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 beispielweise: 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. Cacchi, 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.

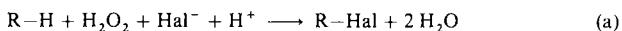
- [6] J. M. Brown, N. A. Cooley, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1031, zit. Lit.
- [7] Neuere Veröffentlichungen: a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5732; b) J. Martinez, J. B. Gill, H. Adams, N. A. Bailey, J. M. Saez, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 394 (1990) 583.
- [8] Siehe beispielweise 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[ethenylphenyliodonium]hexachlorostannat aus Trichlor(vinyl)zinn und Iodosobenzodichlorid 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 Alkinyl(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 Vinylonaflat 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 Pee \*

In memoriam Richard Kuhn

Haloperoxidasen sind Oxidoreductasen, die mit Peroxiden (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Halogenid-Ionen (Chlorid oder Bromid) die Halogenierung organischer Substrate katalysieren [Gl. (a)]. Die Halogenierung verläuft in zwei Schritten. Im



Hal = Br, Cl

ersten, enzymkatalysierten Schritt werden die Halogenid-Ionen durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder andere Peroxide oxidiert. Die dabei gebildete  $\text{Hal}^+$ -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<sup>[1]</sup> oder den Cofaktor Vanadium<sup>[2]</sup>. Die bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidasen enthalten dagegen weder einen Cofaktor noch eine prosthetische Gruppe<sup>[3, 4]</sup>. Dadurch unterscheiden sie sich sowohl von den übrigen Haloperoxidasen als auch von allen anderen Oxidoreduktasen, 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 Pee, 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 Pee) gefördert.