

Von Peter J. Stang*

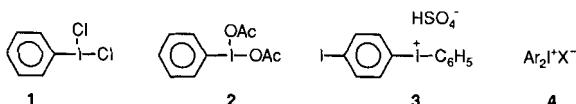
Neue synthetische
Methoden (86)

Verbindungen mit hochkoordinierten, mehrwertigen Hauptgruppenelementen sind eine interessante Alternative zu den vielen wohlbekannten Übergangsmetallkomplexen. Zu den ältesten und am besten bekannten stabilen organischen Verbindungen dieser Art zählen die Iod(III)-Verbindungen. Diaryliodoniumverbindungen Ar_2I^+ zum Beispiel sind schon seit über hundert Jahren bekannt und spielen eine wichtige Rolle in der Lithographie. Alkine und Alkene gehören ebenfalls zu den ältesten, wichtigsten und nützlichsten Verbindungen in der Organischen Chemie. Neben einfachen Kohlenwasserstoffen dieser Art ist auch eine Vielzahl funktionalisierter Derivate bekannt, die in der Organischen Chemie vielfach eingesetzt werden. Trotz der Allgegenwart und Bekanntheit von I^{III} -Verbindungen sowie von Alkenen und Alkinen war die Kombination dieser beiden Verbindungstypen in einer molekularen Einheit, also Verbindungen von mehrwertigem Iod mit mindestens einem Alkin- oder Alkenrest, bis vor kurzem unbekannt. Die Erfolge bei der Synthese von einfachen Alkinyl- und Alkenyl(phenyl)-iodoniumverbindungen in den achtziger Jahren bewirkten eine Renaissance vor allem der Acetylen- sowie der I^{III} -Chemie. Die Alkinyliodoniumverbindungen gehen mit einer Vielzahl von Nucleophilen Substitutionen am Acetylenrest ($\text{S}_{\text{N}}\text{-A}$) ein, die anders kaum möglich wären. Dabei entstehen funktionalisierte Alkine, einschließlich der bisher unbekannten Acetylencarboxylate, -sulfonate und -phosphate. Diese sind exzellente Substrate für Cycloadditionen und eine Vielzahl anderer interessanter Reaktionen.

1. Einleitung

Iod wurde 1811 entdeckt und spielt, obwohl es in der Natur relativ selten vorkommt, eine wichtige Rolle in biologischen Organismen, einschließlich dem des Menschen, bei dem es für die richtige Funktion der Schilddrüse lebensnotwendig ist. Es tritt meist einwertig auf und bildet verhältnismäßig schwache Bindungen zu Kohlenstoff und den anderen Elementen der ersten Achterperiode. Da es jedoch das am leichtesten polarisierbare und größte Element unter den gängigen Halogenen ist, kann es auch mehrwertig und hochkoordiniert stabile Verbindungen bilden.

Bereits vor über einhundert Jahren berichtete der deutsche Chemiker C. Willgerodt über die Herstellung von (Dichloriod)benzol **1**, die erste Verbindung mit dreifach koordiniertem Iod(III) mit mindestens einem Kohlenstoffsubstituenten, durch einfache Chlorierung von Iodbenzol^[1]. Dieser ersten Synthese folgten bald die Herstellung von (Diacetoxy-iod)benzol **2**^[2], dem Diaryliodoniumhydrogensulfat **3**^[3], dem ersten Iodoniumsalz, und von zahlreichen anderen organischen Verbindungen mit drei- und mehrfach koordiniertem Iod, so daß, als Willgerodt 1914 seine Übersicht über derartige Verbindungen veröffentlichte^[4], bereits nahezu 500 bekannt waren, wobei die Diaryliodoniumsalze **4** die am besten untersuchten waren.



In dem Jahrhundert seit der Publikation der Synthese von **1** durch Willgerodt war das Interesse an organischen Verbindungen mit drei- und mehrfach koordiniertem Iod bis in die

achtziger Jahre schwankend^[5]. Seit Anfang der achtziger Jahre erlebt die Chemie der organischen Verbindungen mit mehrfach koordiniertem (hypervalentem) Iod eine Renaissance^[6]. Dieses neuerwachte Interesse ist auf mehrere Faktoren zurückzuführen^[7]: erstens auf das Erkennen der Ähnlichkeiten (Ligandenaustausch, reduktive Eliminierung etc.) zwischen Verbindungen mit I^{III} und anderen polyvalenten Hauptgruppenelementen und Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle^[8]; zweitens auf die Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten und in der Reaktivität von I^{III} -Verbindungen und Verbindungen von Hg^{II} , Tl^{III} und Pb^{IV} , jedoch ohne die mit den Schwermetallanaloga verbundenen toxischen und Umweltprobleme; drittens auf die Aufmerksamkeit, die neben anderen Übersichtsartikeln^[6] in den achtziger Jahren zwei hervorragende *umfassende* Artikel von G. F. Koser^[9, 10] wieder auf diese einzigartigen Verbindungen lenkten; und schließlich entwickelten sich auch zahlreiche Iod(III)-Verbindungen wie **1**, **2**, PhIO **16** und $\text{PhI(O}_2\text{CCF}_3)_2$ **9** zu nützlichen, kommerziell erhältlichen organischen Reagentien^[11].

Trotz dieser langen und bemerkenswerten Entwicklung sowie des gegenwärtig beträchtlichen Interesses an Iod(III)-Verbindungen fehlten Alkinyl- **5** und einfache Alkenyliodoniumverbindungen **6** bis vor kurzem in der Familie der Verbindungen mit dreifach koordiniertem Iod und mindestens einem Kohlenstoffsubstituenten. Solche Verbindungen sind sowohl im Hinblick auf das dreifach koordinierte Iod als auch auf ihre Alkin-^[12] und Alkenchemie^[13] interessant,



denn sie repräsentieren sowohl eine neue, ungewöhnliche Klasse von Iod(III)-Verbindungen mit Kohlenstoffliganden als auch einzigartig funktionalisierte Alkine bzw. Alkene. Daher ist es das Ziel dieses Beitrags, einen kritischen und

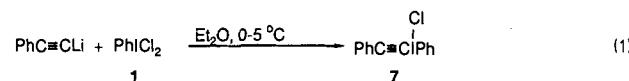
[*] Prof. Dr. P. J. Stang
Department of Chemistry
The University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

möglichst umfassenden Überblick über die Herstellung, die Charakterisierung und die Chemie dieser beiden relativ neuen Klassen organischer Iod(III)-Verbindungen zu geben, wobei der Schwerpunkt auf den neueren, intensiv genutzten Alkinylverbindungen liegt.

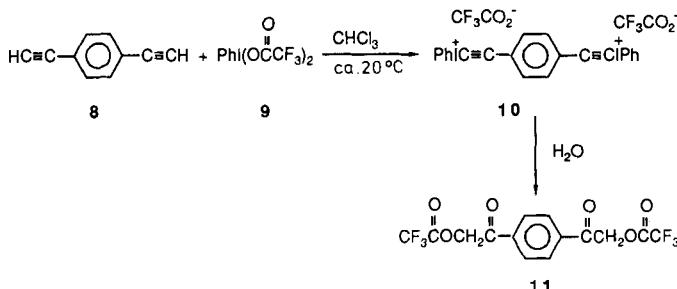
2. Synthesen von organischen Iod(III)-Verbindungen

2.1. Herstellung von Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen

Die erste Synthese einer Alkyliodoniumverbindung gelang Beringer und Galton^[14] 1965 durch Reaktion von Phenylacetylid mit Willgerodts (Dichloriod)benzol **1** [Gl. (1)].

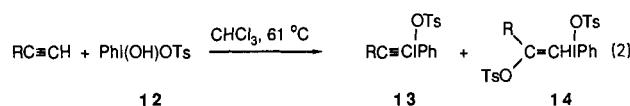


Die Ausbeute an Phenyl(β -phenylethinal)iodoniumchlorid **7** betrug jedoch nur zwischen 12 und 20%. Darüber hinaus zersetzte sich **7** in wenigen Stunden bei Raumtemperatur zu Chlor(phenyl)acetylen und Iodbenzol im Verhältnis 1:1. Wie wir sehen werden, war die Zersetzung, zumindest im nachhinein, zu erwarten, da Alkinyliodoniumverbindungen salzartig sein und ein nicht nucleophiles Gegenion haben müssen, um stabil zu sein. Die nächste Synthese einer Alkinyliodoniumverbindung stammt von Merkushev et al.^[15]. Sie setzten *para*-Diethinylbenzol **8** mit **9** in Chloroform um und erhielten das Iodoniumsalz **10** in 64% Ausbeute als kristalline Verbindung, die jedoch nur IR-spektrosko-

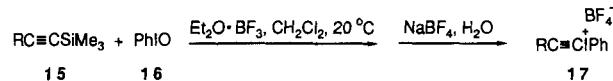


pisch und durch die „Hydrolyse“ zum Bis(ketoester) **11** charakterisiert wurde.

Ein allgemeinerer Zugang zu stabilen Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen (in Form der Tosylate) wurde von Koser et al.^[16] Anfang der achtziger Jahre entwickelt. Dabei werden terminale Alkine mit (Hydroxy(tosyloxy)-iod)benzol **12**^[17, 18] in siedendem Chloroform umgesetzt [Gl. (2)]. Allerdings wird neben der gewünschten Iodinium-



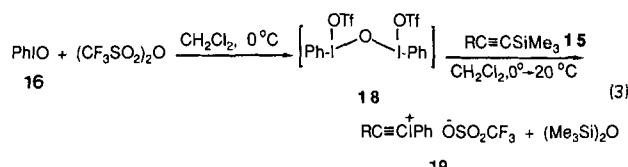
verbindung **13** immer auch die verwandte Alkenylverbindung **14** erhalten, was Reinigungsprobleme aufwirft und die Ausbeute schmälert. Nichtsdestotrotz war die Entdeckung dieses relativ einfachen Verfahrens durch Koser et al. der Anstoß für die darauf folgenden raschen Entwicklungen in der Synthese und der Chemie dieser neuen Klasse von Phenylodoniumverbindungen. In meiner Gruppe wurde eine Reihe von Modifikationen und Verbesserungen für die einfache Herstellung von Alkinyl(phenyl)iodoniumtosylaten **13**^[19, 20] entwickelt, so daß diese jetzt routinemäßig in reiner Form in 60–90 % Ausbeute erhältlich sind. Parallel dazu synthetisierten Fujita et al.^[21] eine Reihe von Alkinyl(phenyl)iodoniumtetrafluoroboraten **17** in 50–85% Ausbeute durch Reaktion von Trimethylsilylalkinen **15** mit Iodosobenzol **16** und $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ in Dichlormethan und anschließende Behandlung mit NaBF_4 in Wasser.



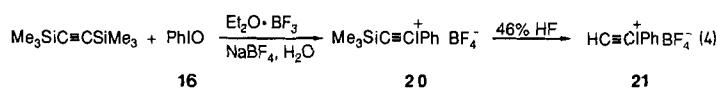
In jüngster Zeit wurden von uns zwei effiziente Methoden zur Synthese von Alkinyl(phenyl)iodoniumtrifluormethansulfonaten (-triflaten, OTf) entwickelt. Bei der ersten setzt man ein Trimethylsilyl- oder Stannylalkin mit in situ erzeugtem Zefirov-Reagens **18**^[22, 23] um [Gl. (3)]. So kann man eine Reihe von Alkinyliodoniumtriflaten **19** in guter bis exzellenter Ausbeute (45–95%) als stabile mikrokristalline Pulver erhalten^[24].



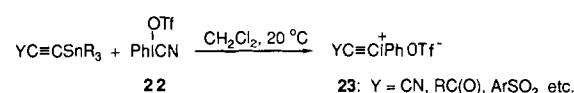
Peter J. Stang wurde im November 1941 in Nürnberg geboren und lebte bis 1956 in Ungarn. Er studierte bis 1963 an der DePaul University, Chicago, (B.S.) und promovierte 1966 an der University of California in Berkeley bei A. Streitwieser, Jr. Nach einer Postdoktorandenzeit bei P. von R. Schleyer und einem Jahr als Lektor an der Princeton University ging er 1969 an die University of Utah, wo er gegenwärtig Professor und Chairman des Department of Chemistry ist. 1977/1978 war er mit einem Senior US Scientist Award der Alexander-von-Humboldt-Stiftung ein Jahr in Tübingen. Weitere Auslandsaufenthalte führten ihn 1985 nach Japan, 1986 ans Technion in Haifa, 1988 nach Zagreb und 1989 in die Sowjetunion. 1992 ist er als BASF-Gastprofessor in Kaiserslautern. 1986 wurde er Fellow der American Association for the Advancement of Science, und seit 1982 ist er Mitherausgeber des Journal of the American Chemical Society. Im Februar 1992 erhielt er die Ehrendoktorwürde der russischen Akademie der Wissenschaften und der staatlichen Moskauer Universität. Seine Hauptarbeitsgebiete sind reaktive Intermediate (Vinylkationen und ungesättigte Carbene), Organometallchemie (Mechanismus von Kreuzkupplungsreaktionen zwischen ungesättigten Verbindungen), Alkinylodonium- und Alkinylesterchemie sowie gespannte Ringe (Alkylidencyclopropane). Er hat über 200 Arbeiten publiziert, darunter als Coautor ein Lehrbuch zur Spektroskopie organischer Verbindungen und eine Monographie über Vinylkationen.



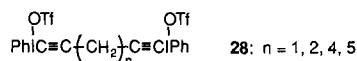
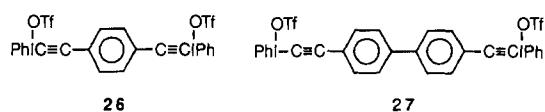
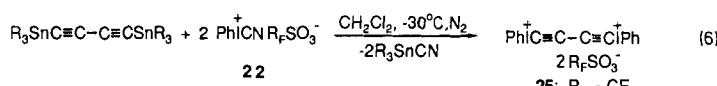
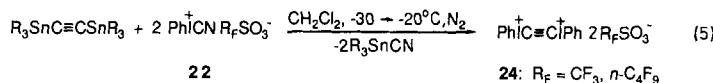
Mit einem Stanny- statt eines Silylsubstituenten zur Stabilisierung^[25] des intermediär auftretenden Vinylkations (siehe unten) ist es sogar möglich, die Stammverbindung Ethynyl(phenyl)iodoniumtriflat in 56% Ausbeute zu erhalten (siehe auch Abschnitt 3.3)^[26]. Das entsprechende Tetrafluoroborat **21** wurde durch Desilylierung von **20** mit HF/H₂O erhalten [Gl. (4)]^[27].



Beim zweiten Verfahren verwendet man Stannylalkine und das Iodoniumtriflat **22**^[28]. Hierbei ist es nicht nur möglich, eine Vielzahl von β -Alkyl- und β -Arylethynyl(phenyl)iodoniumtriflaten **19**, sondern auch die bis dahin unzugänglichen β -funktionalisierten Ethynyl(phenyl)iodoniumtriflate **23** herzustellen^[29].



Ebenfalls auf diesem Wege konnten wir^[30] die neuartigen Bis(iodonium)acetylene **24** [Gl. (5)] und - α,β -diine **25** [Gl. (6)] sowie die verwandten Bis(iodonium)verbindungen **26**–**28** erhalten^[31]. Diese Reaktion von **22** stellt eine

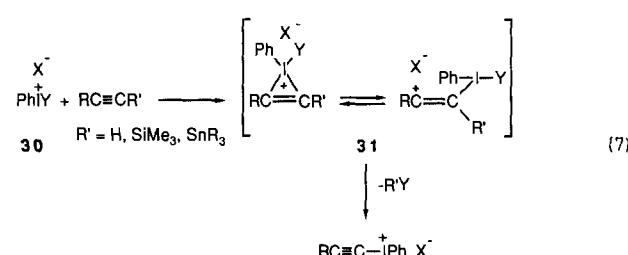


Iodoniumübertragungsreaktion dar und ist heute die am breitesten anwendbare und einfachste Methode zur Herstellung von Alkinyliodoniumverbindungen^[29, 30]. Sie kann auch zur Herstellung von Buta-1,3-diinyl(phenyl)iodoniumtriflaten **29** genutzt werden^[32].



Aus dem bisher Geschilderten wird klar, daß Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen in den letzten Jahren gut zugänglich wurden^[20, 21, 24, 26, 29, 30] und heute ein neues Mitglied in der Familie der Verbindungen mit mehrfach koordiniertem Iod und Kohlenstoffsubstituenten darstellen.

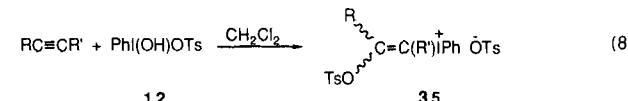
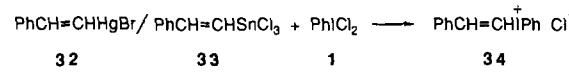
Obwohl es nur wenige Befunde zum Mechanismus der Bildung dieser Alkinyliodoniumverbindungen gibt, ermöglichen indirekte Hinweise eine vernünftige Hypothese. Außer bei der ursprünglichen Synthese von **7** durch Beringer werden bei allen Methoden elektrophile Iodoniumreagentien wie **9**, **12**, **18**, und **22** verwendet. Daher muß sich im ersten Schritt eine Iodoniumverbindung **30** elektrophil an ein Alkin unter Bildung eines Vinylkations^[33] und/oder einer cyclischen Iodoniumverbindung (**31**) addieren. Anschließende Abspaltung von R'Y ergibt die Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindung [Gl. (7)]. Gestützt wird dieser Mechanismus^[20]



dadurch, daß die Reaktion in polaren Lösungsmitteln besser verläuft, sowie durch die Regiochemie der Addition und vor allem dadurch, daß β -Silicium- und β -Zinnsubstituenten Carbokationen^[25, 34], besonders Vinylkationen^[34, 35], stabilisieren.

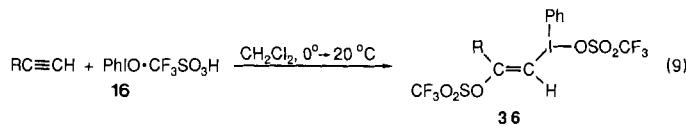
2.2. Herstellung von Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen

Obwohl seit den Zeiten Willgerodts einige β -Halogenvinyliodoniumverbindungen bekannt geworden sind^[4, 5, 9], waren die Methoden zu ihrer Herstellung recht begrenzt und ineffizient. Nach neueren Vorschriften^[36] gewinnt man β -substituierte Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen wie **34** in niedrigen Ausbeuten (5–10%) durch Reaktion der entsprechenden Alkenylquecksilberbromide (**32**) oder Alkenylstannane (**33**) mit Willgerodts (Dichloriod)benzol **1**. Ein allgemeiner anwendbares und einfacheres Verfahren^[16] ergibt Phenyl(β -tosyloxyalkenyl)iodoniumtosylate **35** in 40–60% Ausbeute aus Alkinen und der Iodoniumverbindung **12** [Gl. (8)]. Auf ähnliche Weise erhält man durch eine hoch-

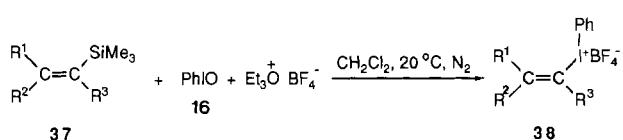


stereoselektive elektrophile *anti*-Addition von **16** · CF₃SO₃H an Acetylenderivate ((E)- β -Trifluormethansulfonyloxyalke-

nyl)iodoniumtriflate **36** in Ausbeuten zwischen 87 und 100 % [Gl. (9)]^[37].



Die beste und allgemeinste Methode zur Synthese von Alkenyliodoniumverbindungen wurde von Fujita, Ochiai et al. entwickelt^[38]. Diese Methode nutzt die Reaktion leicht verfügbarer Alkenylsilane **37**^[39] mit **16** und $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, die stereospezifisch unter Erhalt der Geometrie des Olefins abläuft. Auf diese Art konnte eine beträchtliche Zahl acyclischer und cyclischer Alkenyl(phenyl)iodoniumtetrafluoroborate **38** in 60–94% Ausbeute erhalten werden^[38]. Damit



öffnet sich der Weg zur Erforschung und Verwendung dieser Alkenyl-I^{III}-Reagentien.

3. Charakterisierung und Eigenschaften der Iod(^{III})-Verbindungen

3.1. Physikalische Eigenschaften

Die meisten Alkinyl- und Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen sind mikrokristalline Feststoffe. Ihre Stabilität hängt sowohl von den Substituenten am Alkin oder Alken ab als auch vom Gegenion. Je weniger nucleophil das Gegenion ist, desto stabiler sind die resultierenden Iodoniumverbindungen. Deshalb werden am häufigsten BF_4^- und CF_3SO_3^- und in etwas geringerem Maße ClO_4^- als Gegenionen verwendet. Tosylate, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, und Mesylate, CH_3SO_3^- , können zwar auch stabil sein, sind es aber meist in geringerem Maße als die erstgenannten. Im allgemeinen sind einfache Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen wie **13**, **17** und **19** mit R = Alkyl oder H im festen Zustand im Kühlschrank unbegrenzt haltbar. Substituierte Verbindungen wie **23** und die Bis(iodonium)verbindungen **24** und **25** sind dagegen weniger stabil.

Obwohl von Explosionen bei $(\text{Ph}^+\text{I}-\text{O}^-\text{IPh})_2\text{BF}_4^-$ ^[41] und dem Perchloratanalogon von **40** berichtet wurde^[40], hatten wir weder mit Alkinyl(phenyl)iodoniumtriflates noch mit -tosylaten irgendwelche Probleme. Trotzdem ist es vernünftig, vorsichtig mit allen Iodoniumverbindungen umzugehen.

3.2. Spektroskopische Eigenschaften

Sowohl die Alkinyl- als auch die Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen weisen sehr charakteristische spektroskopische Eigenschaften auf. Die Fast-Atom-Bombardement(FAB)-Massenspektren enthalten im allgemeinen einen

Peak für die intakten Kationen $\text{RC}\equiv\text{C}^+\text{IPh}$, ($M - \text{OTf}$)⁺, bzw. $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}^+\text{IPh}$, ($M - \text{BF}_4$)⁺, der zur Identifizierung des jeweiligen Salzes sehr nützlich ist. Die IR-Spektren weisen für die Anionen charakteristische starke Absorptionsbanden auf: Für BF_4^- sind dies intensive, breite Banden zwischen 1000 und 1100 cm⁻¹, für CF_3SO_3^- zwei intensive Banden bei etwa 1270 und 1000 cm⁻¹. Darüber hinaus ist für Alkinylverbindungen eine C≡C-Absorption – obwohl im allgemeinen schwach – bei 2120 bis 2190 cm⁻¹ zu finden.

Am aufschlußreichsten sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Alle Alkinyl- und Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen liefern im Bereich zwischen $\delta = 7.50$ und 8.25 drei Signale im Verhältnis 2:1:2 für die Phenylprotonen (Abb. 1). Die relative Tieffeldlage dieser Signale ist in Einklang mit dem starken elektronenziehenden Effekt der Iodoniumeinheit und der Entschirmung durch sie. So ist σ_1 z. B. für ICl_2 1.17 und für I(OAc)_2 0.85, während es für Iod selbst nur 0.45 beträgt^[42]. Auch in Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen **38** sind deshalb H_α und H_β mit $\delta = 6.8$ –7.8 erheblich entschirmt^[38].

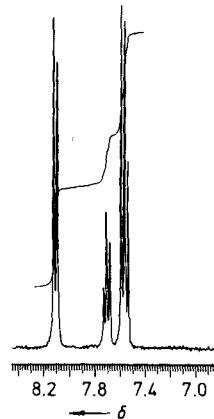


Abb. 1. Charakteristische Form der ¹H-NMR-Spektren von Alkinyl- und Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen im aromatischen Bereich.

Die charakteristischsten Merkmale der ¹³C-NMR-Spektren sind die Signale der acetylenischen oder olefinischen Kohlenstoffatome der Alkinyl- **5** bzw. Alkenylverbindungen **6**: Die Signale für C_α und C_β in **5** liegen im allgemeinen zwischen $\delta = 20$ –40 bzw. 110–120. Die Lage des β -C-Signals bei tiefem Feld ist sowohl auf eine Beteiligung der Resonanzstruktur **5'** an der Elektronenverteilung in Alkinyl-iodoniumverbindungen als auch auf Spinorbitaleffekte des Iodatoms zurückzuführen^[43]. Beispielsweise befinden sich

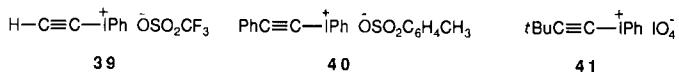


in der Stammverbindung **39** die Signale für das β -Kohlenstoffatom bei $\delta = 98.3$ und für das α -Kohlenstoffatom bei $\delta = 27.3$, während das Signal von Acetylen bei $\delta = 71.9$ liegt^[26]. Interessanterweise tritt das ¹³C-NMR-Signal für **24** ($\text{R}_F = \text{CF}_3$) bei $\delta = 51.8$, also zwischen den Signalen für C_α und C_β von **5** und hochfeldverschoben zum ¹³C-NMR-Signal von Acetylen auf^[30]. Bei Alkinyl(phenyl)iodoniumtriflates gibt es ein weiteres Signal, meistens bei $\delta = 121$ (q, $J_{F,C} \approx 319$ Hz), für das Kohlenstoffatom des Triflatrests. Die Alkenyliodoniumverbindungen **6** zeigen ähnliche Spektren.

Die Signale liegen für C_α bei $\delta = 75\text{--}118$ und für C_β bei $\delta = 146\text{--}159$ ^[38]. Schließlich liefern sowohl die Iodoniumtriflate als auch die Iodoniumtetrafluoroborate sehr charakteristische Signale in den ^{19}F -NMR-Spektren: bei $\delta = -77.5$ bis -79.0 für CF_3SO_3^- und bei $\delta \approx -150$ für BF_4^- .

3.3. Kristallstrukturanalysen

Bis heute gibt es von drei Alkynyl(phenyl)iodoniumverbindungen Kristallstrukturanalysen: von **39**^[26], **40**^[19b] und **41**^[44]. Die ORTEP-Darstellung und wichtige Struk-



turdaten der einfachsten Verbindung, Ethynyl(phenyl)iodoniumtriflat **39**, sind in Abbildung 2 zu sehen.

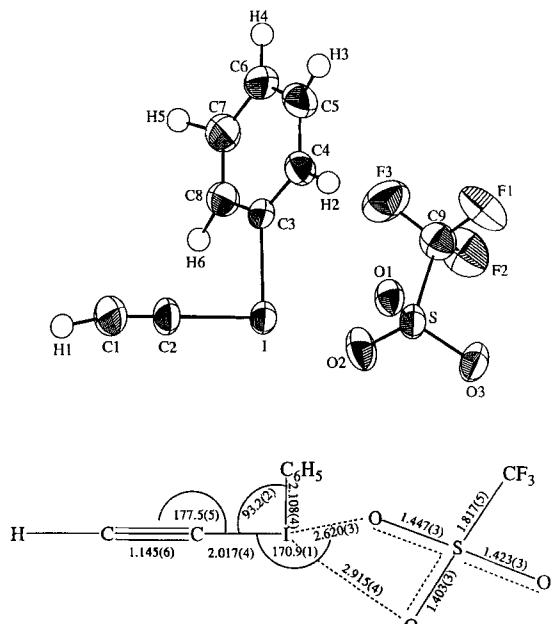
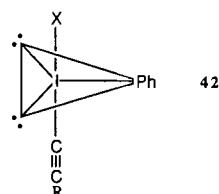


Abb. 2. Oben: Struktur von **39** im Kristall (ORTEP). Unten: Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$].

In allen drei Verbindungen lässt sich die Geometrie der Iodumgebung als verzerrte trigonale Pseudobipyramide oder als T-förmige Anordnung (**42**) beschreiben. Dies ist in

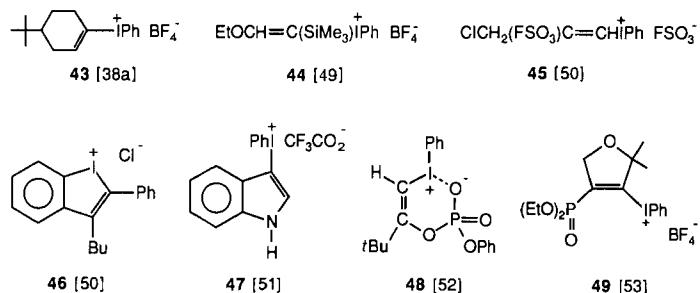


Einklang mit der hypervalenten Natur dieser Salze (10-I-3)^[18a]. Anders gesagt, das Zentralatom Iod ist von drei Liganden umgeben und hat zehn Elektronen in der Valenzschale. Die äquatorialen Positionen sind von der Phenyl-

gruppe und zwei freien Elektronenpaaren besetzt, die axialen Positionen werden vom Alkynylrest und vom Gegenion eingenommen. Wie erwartet, besetzen die elektronegativsten Gruppen die axialen Positionen und die weniger elektronegative Phenylgruppe eine äquatoriale Position. Ähnliche Strukturen haben die verwandten mehrwertigen (10-I-3)-Iodverbindungen PhICl_2 ^[45], PhI(OH)OTs **12**^[46] und PhI(OAc)_2 **2**^[47].

Das wichtigste Merkmal der Struktur von **39** (ähnlich auch bei **40** und **41**) sind die I-O-Abstände von 2.620 und 2.915 Å, die deutlich außerhalb der Summe der theoretischen Kovalenzradien von I und O und auch der I-O-Einfachbindungsänge von 1.99 Å liegen. Dieser Befund und die drei nahezu identischen S-O-Bindungsängen von 1.424 ± 0.023 Å weisen deutlich auf die ionische Natur dieser Verbindungen sogar im festen Zustand hin. Diese Strukturbefunde sind in Einklang mit den Ergebnissen jüngster theoretischer Berechnungen zum Bindungscharakter, vor allem mit der Dominanz ionischer Bindungsverhältnisse und negativer Hyperkonjugation über d-Orbitalbeteiligung in hypervalenten Molekülen^[48].

Unter den Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen wurden bis heute die Verbindungen **43**–**49** röntgenographisch analysiert. Auch diesen Iodoniumverbindungen ist eine



trigonale Bipyramide, analog zu **42**, gemeinsam, in der die Phenylgruppe eine äquatoriale Position und der Alkenylrest und das Gegenion axiale Positionen einnehmen. Sekundäre Wechselwirkungen und verzerrte Geometrien der trigonalen Bipyramide treten bei vielen I^{III}-Verbindungen einschließlich **5** und **6** auf. Ein typisches Beispiel ist die neuartige zwitter-

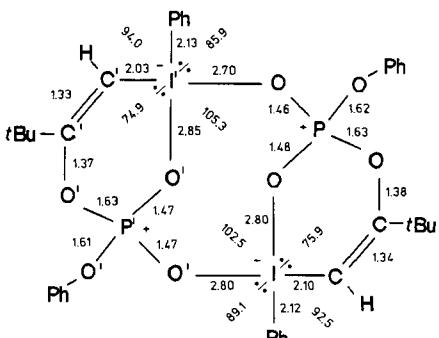


Abb. 3. Wichtige Bindungslängen [\AA] und Strukturmerkmale des (12-I-4)-Alkenyliodoniumdimers (**48**)₂.

ionische Alkenylverbindung **48**, die im festen Zustand als Dimer vorliegt (Abb. 3)^[52]

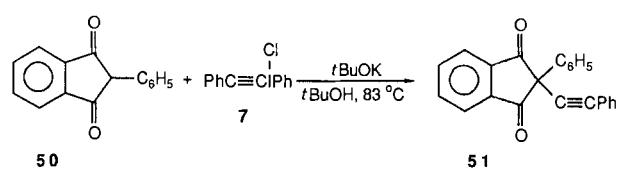
4. Chemie der Iod(III)-Verbindungen

4.1. Chemie der Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen

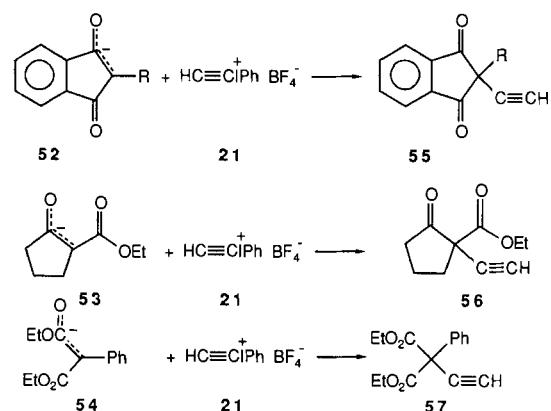
Nucleophile Substitutionen an Acetylenen ($S_N\text{-A}$) sind – obgleich bekannt – generell schwierig^[54]. Iodoniumreste jedoch stellen ausgezeichnete Abgangsgruppen dar^[55], und vor allem die Tatsache, daß aus Phenyliodoniumsalzen neutrales Iodbenzol frei wird, sollte – in Analogie zur Abspaltung von neutralem Stickstoff aus Diazoniumsalzen – $S_N\text{-A}$ -Reaktionen erleichtern. Außerdem können Alkinyl-iodoniumverbindungen **5** formal als maskierte Alkinylkationen $\text{RC}\equiv\text{C}^+$ betrachtet werden, d.h. die normale Acetylen-Reaktivität ist umgepolt und Reaktionen mit Nucleophilen im Unterschied zu den bekannten Reaktionen von Acetyliden $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ mit Elektrophilen sind möglich. Daher ist es zumindest grundsätzlich möglich, von „Alkinyllierungen“ mit **5** als Alkinyllierungsagens zu sprechen – in Analogie zur wohlbekannten Alkylierung mit gesättigten Verbindungen RX .

4.1.1. Alkinyllierungen

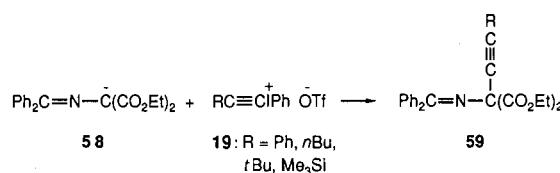
Über die erste Alkinyllierung mit einer Alkinyl-iodoniumverbindung berichteten Beringer und Galton^[14]. Die Reaktion von **7** mit dem Anion des Indandions **50** in siedendem $t\text{BuOH}$



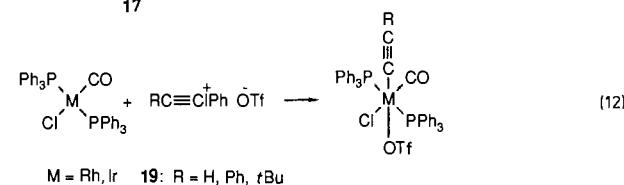
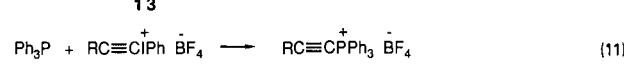
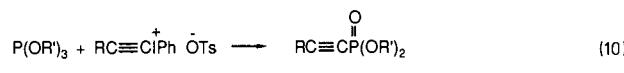
$t\text{BuOH}$ ergab das Phenylethinyliindandion **51** in 73 % Ausbeute. Ochiai et al.^[27] zeigten, daß **21** mit einer Reihe von β -Dicarbonylenolaten **52–54** zu den entsprechenden Ethinylverbindungen **55–57** reagiert. Bachi, Stang et al.^[24]



wiederum setzten Alkinyl(phenyl)iodoniumtriflate **19** mit dem Aminomalonat **58** zu den korrespondierenden Alkinylmalonaten **59** in 30 bis 95 % Ausbeute um. Leider funktioniert diese Reaktion nur mit weichen Nucleophilen wie den genannten Anionen von Dicarbonylverbindungen. Die Alkinyllierung gelingt *nicht* bei einfachen Enolaten.



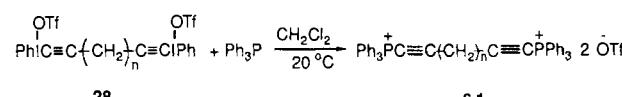
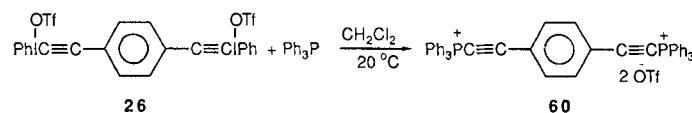
Die Alkinyllierung gelingt jedoch auch bei weichen anorganischen Nucleophilen wie Trialkylphosphiten^[56] [Gl. (10)] und Ph_3P^+ ^[57] [Gl. (11)] und sogar bei metallorganischen Nucleophilen^[58] [Gl. (12)]. Reaktion (12) läuft auf eine oxidative Addition an ein Metallzentrum hinaus



M = Rh, Ir 19: R = H, Ph, *t*Bu

und ist eine der besten Möglichkeiten, einen terminalen σ -Acetylid-Liganden in Metallkomplexe einzuführen^[58].

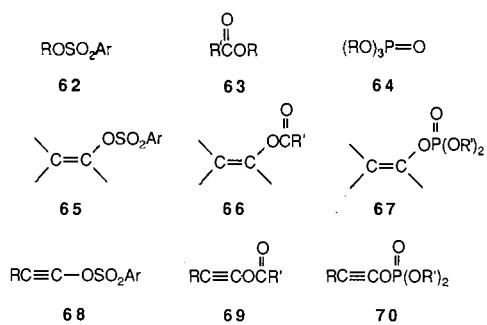
Auf ähnliche Weise liefern die Bis(iodonium)verbindungen **26** und **28** mit Triphenylphosphan im Überschuß die Bis(phosphonium)salze **60** bzw. **61** in exzellenten Ausbeuten^[31].



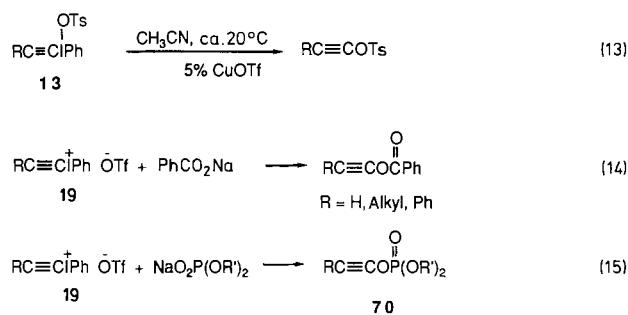
4.1.2. Acetylenesterbildung

Alkylester jedweder Art, Sulfonate **62**, Carboxylate **63** und Phosphate **64**, sind allgegenwärtig und spielen sowohl in der organischen als auch in der Biochemie eine wichtige Rolle^[59]. Auch ihre ungesättigten Analoga, die Enolester **65–67**, sind wohlbekannt und weit verbreitet. Dagegen waren die entsprechenden Alkinylester **68–70** bis vor kurzem unbekannt. Das ist um so überraschender, als man auch eine große Zahl funktionalisierter, im allgemeinen stabiler Alkine mit diversen Substituenten kennt^[12].

Konventionelle Methoden der Ester- oder Alkinsynthese versagten bei der Herstellung der neuartigen Alkinylester **68–70**, in denen zwei der verbreitetsten und nützlichsten organischen funktionellen Gruppen in einem Molekül vereint sind^[19b]. Die Lösung des Problems brachte die Verwendung von Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen als Vorfäüfer. So ließen sich aus Alkinyl(phenyl)iodonium-



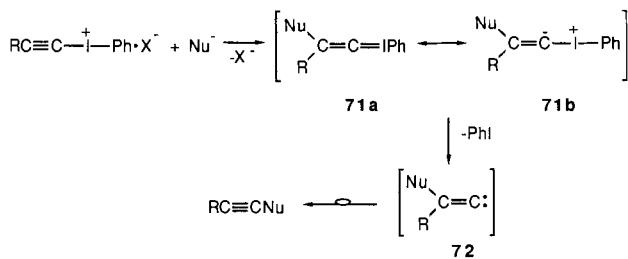
sulfonaten wie **13** mit CuOTf in CH₃CN die bislang unbekannten, aber stabilen Alkinylsulfonate **68** erhalten [Gl. (13)]. (Die Reaktion gelingt auch mit den Mesyl- statt der Tosylverbindungen.) Genauso entstehen bei der Behandlung von **19** oder verwandten Verbindungen von mehrwertigem Iod mit PhCO₂Na die korrespondierenden Alkinylbenzoate^[60] [Gl. (14)] und bei der Reaktion von **13** oder **19** mit NaO₂P(OR')₂ die entsprechenden Alkinylalkylphosphate **70**^[61] [Gl. (15)].



Diese aus Alkinyliodoniumverbindungen erhaltenen Alkinylester wurden sofort Thema einer Reihe interessanter Untersuchungen^[66], z.B. zur Erzeugung von Inolaten^[62], zu neuartigen Hydrolysemechanismen^[63], zur Enzyminhibition^[64] und zu Cycloadditionen^[65].

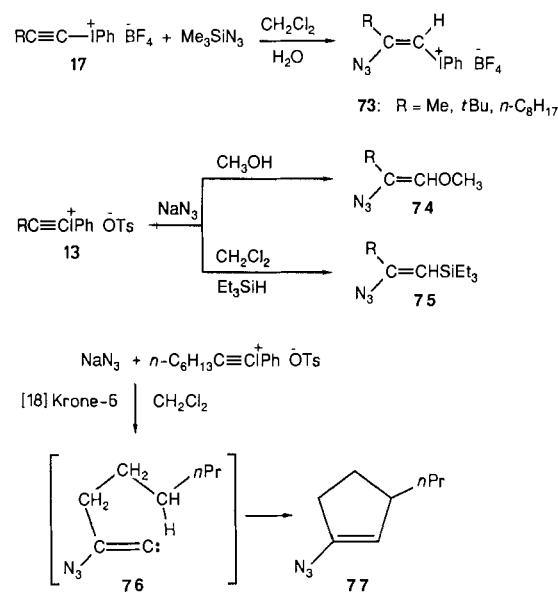
4.1.3. Zum Mechanismus der S_N-A-Reaktionen

Formal gesehen sind sowohl die in Abschnitt 4.1.1 diskutierten Alkinyllierungen als auch die Acetylenesterbildungen (Abschnitt 4.1.2) S_N-A-Reaktionen. In Wirklichkeit ist der Reaktionsmechanismus jedoch viel komplexer. Es gibt immer mehr Hinweise darauf, daß diese Reaktionen über eine Michael-Addition, die Bildung eines ungesättigten Carbens und eine Umlagerung zum Alkin verlaufen (Schema 1). Die Michael-Addition des Nucleophils an die Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindung führt zum Ylid **71b**. Bei der Abspaltung

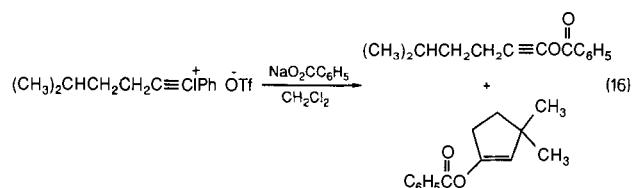


Schema 1. Mechanismus der S_N-A-Reaktion von Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen.

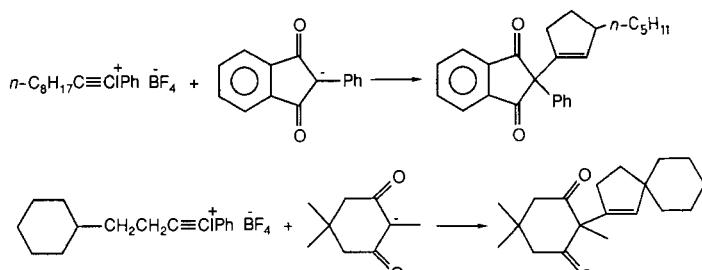
tung von Iodbenzol aus **71** entsteht das bekannte ungesättigte Carben **72**, welches sich zum Alkin umlagert, wenn keine Abfangreagentien zugegen sind^[67]. Als Belege für diesen Mechanismus kann man folgende Sachverhalte ansehen: Behandelt man **17** mit Me₃SiN₃ in wasserhaltigem CH₂Cl₂, so kann man die (β -Azidoalkenyl)phenyliodoniumtetrafluoroborate **73** in Ausbeuten von 50–90% isolieren^[68]. Das ist das Ergebnis eines Abfangens des Ylids **71b** durch die Protonen des Wassers. Führt man die Reaktion dagegen mit NaN₃ in CH₃OH oder in Gegenwart von Et₃SiH durch, erhält man die Produkte **74** bzw. **75**^[69]. Sie sind das Ergebnis der bekannten Insertion ungesättigter Carbene (**72**, Nu = N₃) in CH₃O-H- bzw. Et₃Si-H-Bindungen^[67]. Außerdem kann das Carben **72** (Nu = N₃) auch intramolekular durch Insertion in eine C-H-Bindung abgefangen werden^[69], wobei über das Intermediat **76** das cyclische Alkenylazid **77** entsteht.



Kürzlich erhielten wir in einer einzigen Reaktion [Gl. (16)] sowohl das Umlagerungsprodukt (Alkin, Hauptprodukt) als

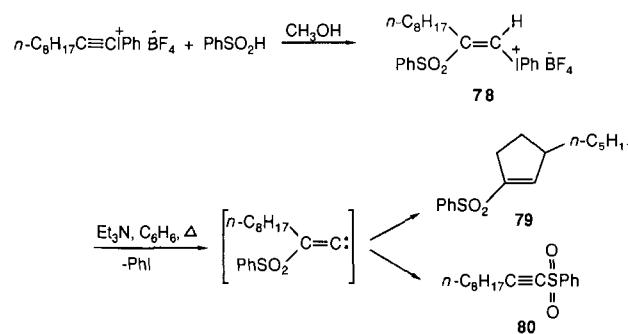


auch das Abfangprodukt (Cyclopentenderivat)^[70]. Ochiai et al.^[71] nutzten solche Tandem-Michael-Carbeninsertionsreaktionen von Alkinyliodoniumverbindungen für eine ele-



Schema 2. Cyclopentensynthesen mit Alkinyliodoniumverbindungen.

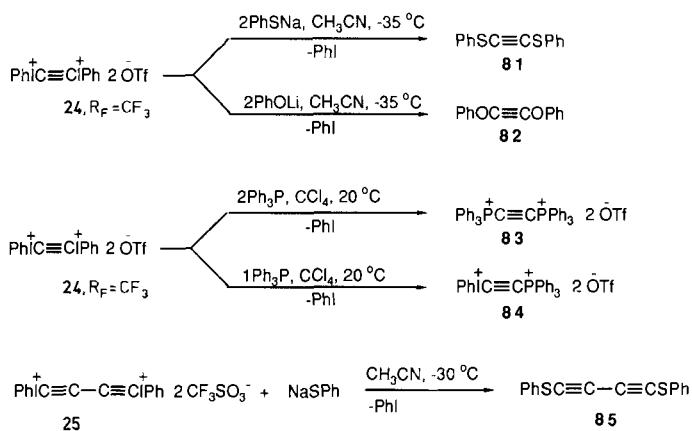
gante und sehr effiziente Synthese von Cyclopentenverbindungen (Schema 2). Auf ähnliche Weise entstehen bei der Addition von PhSO_2H an Alkinylideniodoniumverbindungen **78**^[72]. Be-



handelt man **78** mit Et_3N , so erhält man ein Gemisch des Cyclopentens **79** (Hauptprodukt) und des Alkins **80**.

4.1.4. C_2 - und C_4 -Transferreaktionen

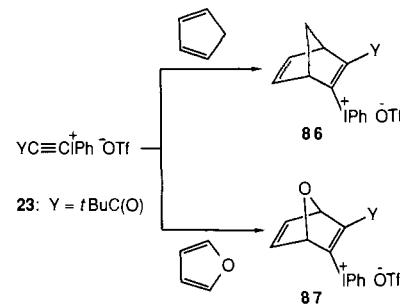
Die Wechselwirkung von **24**, $R_F = \text{CF}_3$, mit einer Reihe von Nucleophilen führt zu den neuen difunktionalisierten Acetylenen **81–84**. Dabei handelt es sich formal um einen C_2 -Transfer^[30]. Analog reagiert **25** mit NaSPh in einem C_4 -



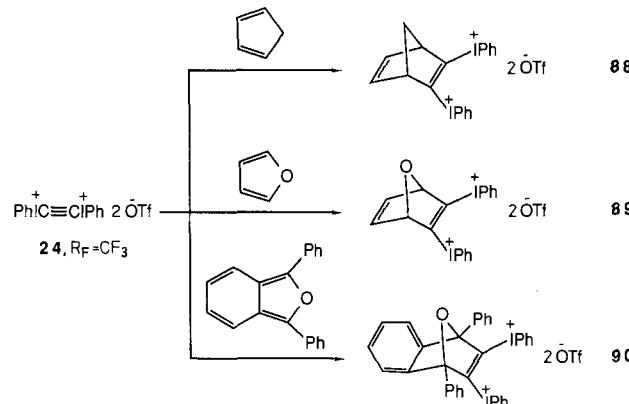
Transferprozeß zu **85**^[30]. Entsprechend ergeben die Verbindungen **26–28** sowohl mit Ph_3P im Überschuß als auch mit anderen Nucleophilen Diphosphoniumsalze (Analoga zu **83**) bzw. anders difunktionalisierte Alkadiine^[31].

4.1.5. Cycloadditionen

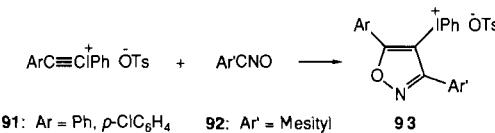
Als Acetylenderivate mit hohem Elektronendefizit sollten Alkinylideniodoniumverbindungen exzellente Cycloadditionspartner sein. Tatsächlich reagieren die Iodoniumverbindungen **19** und vor allem die substituierten Systeme **23** leicht mit Cyclopentadien und Furan, wobei die Cycloadditionsprodukte **86** bzw. **87** gebildet werden^[73]. In ähnlicher Weise reagiert Verbindung **24**, $R_F = \text{CF}_3$, mit einer Reihe von Dienen unter sehr milden Bedingungen in guten Ausbeuten zu den Cycloaddukten **88–90**^[30b]. Diese Addukte sind cyclische Verbindungen, die auf Grund der verbliebenen Iodo-



niumfunktion für weitere präparative Zwecke vielseitig verwendbar sind.

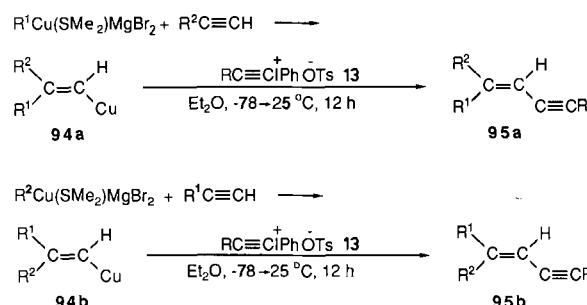


Alkinylideniodoniumsalze können mit Nitriloxiden auch als 1,3-Dipolarophile reagieren^[74]. So erhält man aus **91** und **92** die Isoxazolidioniumverbindung **93**. Wenn in **91** Ar = $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ist, entsteht ein anderes Regioisomer^[74].



4.1.6. Weitere Reaktionen

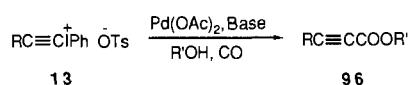
Bei der Kupplung von Alkinyl(phenyl)iodoniumtosylaten **13** mit Vinylkupferreagentien **94** entstanden konjugierte Enine **95** in 40–60 % Ausbeute^[75]. Bei dieser Reaktion kann die Konfiguration an der C-C-Doppelbindung durch einfachen Austausch der Substituenten in der vorangehenden Addition geändert werden (Schema 3). Damit ist diese Um-



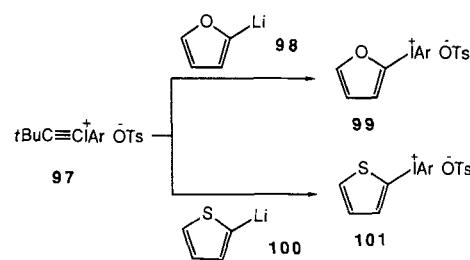
Schema 3. Kupplung von Alkinylideniodoniumverbindungen mit Vinylkupferreagentien.

setzung eine sehr schöne Ergänzung zu den jüngsten Pd-katalysierten Reaktionen^[76], um diese nützlichen Kohlenwasserstoffe zu erhalten.

Die Pd-katalysierte Carbonylierung von **13** ergibt Alkin-carboxylate **96** in 60–80% Ausbeute^[77]. Bei der Reaktion

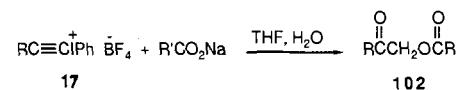


von **97** mit 2-Lithiosuran **98** erhält man die korrespondierenden Aryl(2-furyl)iodoniumtosylate **99** über einen Austausch der Kohlenstoffliganden^[78]. Auf ähnliche Weise gelangt man mit 2-Lithiothiophen **100** zu den 2-Thionyliodoniumverbindungen **101**. Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen

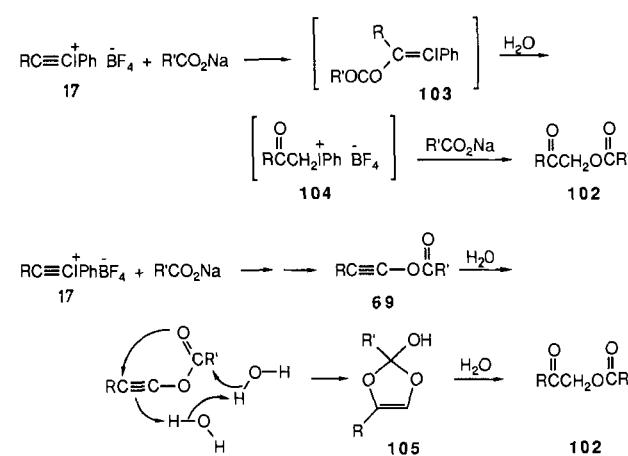


wurden auch bei der Umwandlung von α -Hydroxketogruppen in α,γ -Dihydroxy- β -ketogruppen eingesetzt^[79], und Alkinyl(phenyl)iodoniumtosylate **13** dienten zur oxidativen Umlagerung von Alkinen in Carbonsäureester^[80].

Schließlich liefert die Reaktion von **17** mit Natriumcarboxylaten in Gegenwart von H_2O (β -Oxoalkyl)carboxylate **102**. Für die Bildung dieses Reaktionsprodukts wurde ein



Mechanismus vorgeschlagen, bei dem β -(Alkoxy carbonyloxy)vinylidenium-Zwischenstufen **103** und $(\beta$ -Oxoalkyl)-iodoniumverbindungen **104** auftreten^[81] (Schema 4 oben). Angesichts der leichten Hydrolysebarkeit von Alkinylcarboxylaten **69** zu (β -Oxoalkyl)carboxylaten über ein cyclisches Intermediat **105**^[63] kann man sich einen anderen, gleichwer-



Schema 4. Zwei mögliche Mechanismen für die Bildung von **102**.

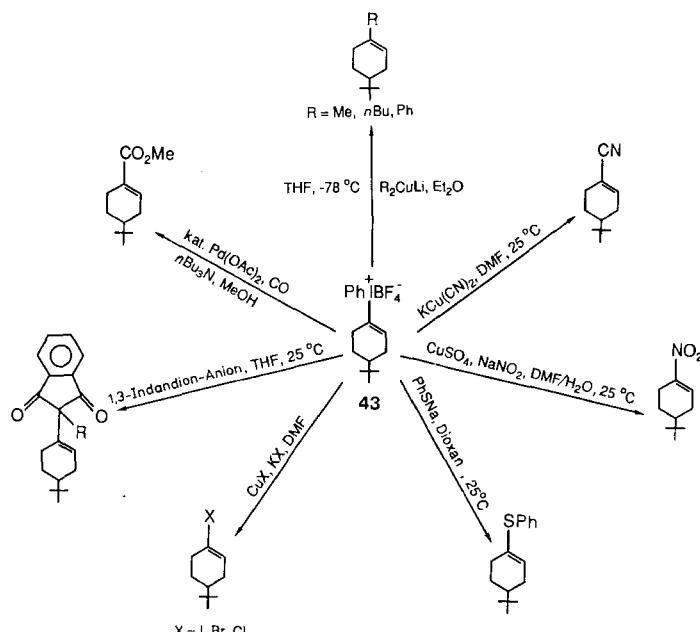
tigen oder sogar wahrscheinlicheren Mechanismus für die Bildung von **102** vorstellen (Schema 4 unten).

4.2. Chemie der Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen

So wie die Alkinyl(aryl)iodoniumverbindungen **5** hochreaktive funktionalisierte Acetylderivate sind, handelt es sich bei den analogen Alkenylverbindungen **6** um hochreaktive funktionalisierte Alkene. Genauer gesagt, kann man Alkenyl(aryl)iodoniumverbindungen **6** als maskierte Vinylkationen^[33] und als hochreaktive Substrate für nucleophile vinylische Substitutionen ($\text{S}_{\text{N}}\text{V}$)^[82] betrachten. Das Wenige, was über die Chemie der bereits länger bekannten Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen berichtet wurde, ist in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt^[9]. Die moderne Chemie dieser Verbindungen kann mit drei Stichworten beschrieben werden: Substitutionsreaktionen, Alkylidencarbenbildung, sonstige Reaktionen.

4.2.1. Substitutionsreaktionen

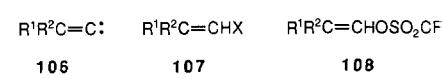
Die vielen präparativ wertvollen Substitutionsreaktionen mit Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen, die von Ochiai, Fujita et al. erarbeitet wurden^[38], werden mit den in Schema 5 zusammengefaßten Beispielen am besten illustriert.



Schema 5. Substitutionsreaktionen mit Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen. DMF = Dimethylformamid.

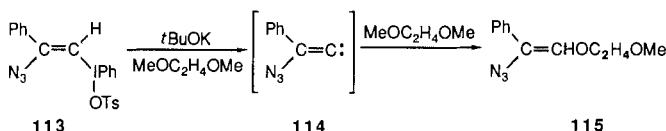
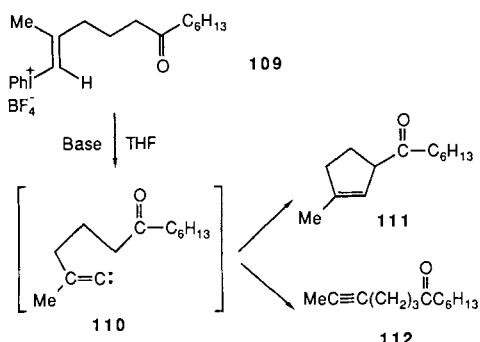
4.2.2. Alkylidencarbenbildung

Alkylidencarbene **106** sind gut gesicherte reaktive Intermediate^[67], die früher meist aus Alkenylhalogeniden **107** und -triflaten **108** über baseninitiierte α -Eliminierung hergestellt wurden. Neuerdings werden auch 1-Alkenyl(phe-



nyl)iodoniumverbindungen als Vorläufer für Carbene des Typs **106** verwendet.

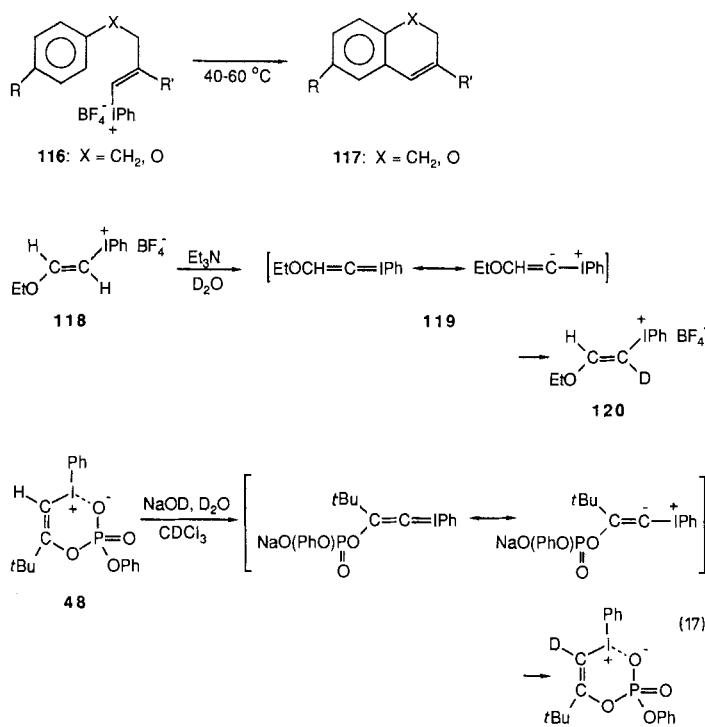
Ochiai et al.^[83] zeigten, daß die Reaktion von 1-Alkenyl(phenyl)iodoniumtetrafluoroboraten wie **109** mit Basen wie *t*BuOK oder Et₃N in THF zu **110** führt, aus dem durch Insertion **111** und durch Umlagerung **112** entsteht. Die dazu ähnliche Reaktion des β -Sulfonylalkenyliodoniumsalzes **78** zu **79** und **80** wurde bereits in Abschnitt 4.1.3 diskutiert. Bei



der Behandlung von **113** mit *t*BuOK in Dimethoxyethan erhält man entsprechend über das intermediäre Carben **114** das Alken **115**^[69].

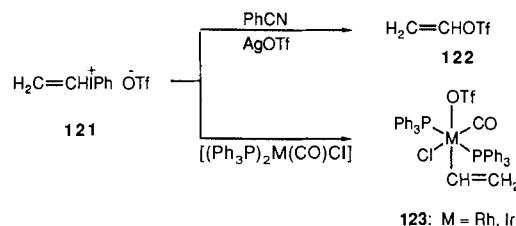
4.2.3. Weitere Reaktionen

(Arylalkenyl)phenyliodoniumverbindungen **116** cyclisieren in mehreren Lösungsmitteln beim Erwärmen auf 40–60 °C intramolekular zu den Produkten **117**^[84]. Behandlung



von **118** mit D₂O in THF ergab das deuterierte Produkt **120**, vermutlich über das Ylid **119**^[49]. Ein ähnliches Iodonium-Ylid wurde als Zwischenstufe des H/D-Austauschs in **48** vorgeschlagen^[52] [Gl. (17)].

Schließlich ist Ethenyl(phenyl)iodoniumtriflat **121** ein exzellentes Vinylkationäquivalent und machte so das bislang unbekannte^[85] Vinyltriflat **122** zugänglich. Des weiteren



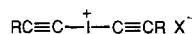
kann es Organometallkomplexe zu Verbindungen wie **123** vinylieren^[86].

5. Zusammenfassung und Ausblick

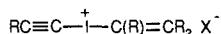
Diese Übersicht hat gezeigt, daß mittlerweile eine Vielzahl von Alkinyl- und Alkenyl(phenyl)iodoniumverbindungen durch einfache präparative Methoden in guter bis exzellerter Ausbeute zugänglich geworden ist. Es handelt sich bei ihnen um stabile kristalline Feststoffe, die – mit wenigen Ausnahmen – über lange Zeit aufbewahrt werden können. Diese jüngsten Mitglieder der Familie der Verbindungen mit mehrwertigem Iod beleben und revolutionieren die Alkin- und Alkenchemie. So dienen sie als hochreaktive Substrate für nucleophile acetylenische (S_N-A) bzw. vinylische Substitutionen (S_N-V) und eröffnen den Zugang zu bisher unbekannten oder schwer herstellbaren funktionalisierten Acetylenen und Olefinen. Darüber hinaus ermöglichen diese Verbindungen als maskierte Acetylen- bzw. Vinylkationen oder, anders gesagt, durch ihren *elektrophilen* anstatt wie gewöhnlich nucleophilen Charakter eine Umpolung der Acetylen- und in geringerem Maße der Olefinchemie. So dienten sie beispielsweise als neuartige Alkinyllierungs- bzw. Vinyllierungsmittel. Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen wurden vor allem zur Synthese der bis dahin unbekannten Alkinylester, als neuartige C₂- und C₄-Übertragungsreagentien und als Cycloadditionspartner eingesetzt.

Das ist aber erst der Anfang vieler möglicher Anwendungen dieser I^{III}-funktionalisierten Alkine (und Alkene), die vor etwa zehn Jahren zum ersten Mal erfolgreich hergestellt wurden. Wenn man die reichhaltige Chemie der wesentlich länger bekannten und besser untersuchten Diaryliodoniumverbindungen **4** ebenso wie die der verwandten Verbindungen **1**, **2**, **16** etc. bedenkt, kann man noch viele Entdeckungen in der Chemie von **5** und **6** erwarten. Neue Synthesemethoden mit Hilfe von **5** und **6**, Polymere auf der Grundlage von **5** oder **6**, potentielle Anwendungen in der Biochemie und ungewöhnliche Materialien wie [L_nMC≡CML_n], abgeleitet von Alkinyl(phenyl)iodoniumverbindungen, sind nur einige Beispiele aus der nahezu unbeschränkten Vielzahl der Möglichkeiten, die diese neuen I^{III}-Verbindungen eröffnen. Darüber hinaus warten solche offensichtlich verwandten Verbindun-

gen wie **124** und **125** noch auf ihre Entdeckung und Charakterisierung.



124



125

Wir danken dem National Cancer Institute der National Institutes of Health für die Unterstützung der hier beschriebenen eigenen Arbeiten (Förderungsnummer ROCA 16903).

Eingegangen am 5. Juni 1991 [A 855]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Doris Böhme, Böhlitz-Ehrenberg

- [1] C. Willgerodt, *J. Prakt. Chem.* **1886**, *33*, 155.
- [2] C. Willgerodt, *Chem. Ber.* **1892**, *25*, 3494.
- [3] C. Hartmann, V. Meyer, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 426.
- [4] C. Willgerodt, *Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigem Iod*, Enke, Stuttgart, **1914**.
- [5] Frühe Übersichten: R. B. Sandin, *Chem. Rev.* **1943**, *32*, 249–275; D. F. Banks, *ibid.* **1966**, *66*, 243–266; F. M. Berginger, E. M. Gindler, *Iodine Abstr. Rev.* **1956**, *3*, 1–62; G. A. Olah, *Halonium Ions*, Wiley, New York, **1975**.
- [6] Neuere Übersichten: A. Varvoglis, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 377–407; A. Varvoglis, *Synthesis* **1984**, 709–726; R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 244–250; E. B. Merkushev, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1987**, *56*, 826–845; M. Ochiai, *Rev. Heteroat. Chem.* **1989**, *2*, 92–111; I. I. Maletina, V. V. Orda, L. M. Yagupolskii, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1989**, *58*, 544–558.
- [7] R. M. Moriarty, R. K. Vaid, *Synthesis* **1990**, 431–447.
- [8] a) J. C. Martin, *Science* **1983**, *221*, 509–514; b) J. I. Musher, *Angew. Chem. 1969*, *81*, 68–83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54–68.
- [9] a) *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1983**; b) G. F. Koser in [9a], Kapitel 25, S. 1265–1351.
- [10] G. F. Koser in [9a], Kapitel 18, S. 721–811.
- [11] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1–8, Wiley, New York, **1967–1979**; Aldrich Catalog of Fine Chemicals, **1990/1991**.
- [12] Übersichten: W. D. Huntsman in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, London, **1978**, S. 553–620; *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed., 1952–, Vol. 5/2a; H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, Dekker, New York, **1969**.
- [13] *The Chemistry of Alkenes* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, London, **1964**.
- [14] F. M. Beringer, S. A. Galton, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1930–1934.
- [15] E. B. Merkushev, L. G. Karpitskaya, G. I. Novosel'tseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, *245*, 607–610.
- [16] G. F. Koser, L. Rebrovic, R. H. Wettach, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4324–4326; L. Rebrovic, G. F. Koser, *ibid.* **1984**, *49*, 4700–4702.
- [17] Zu **12** und dessen Chemie siehe R. M. Moriarty, R. K. Vaid, G. F. Koser, *Synlett* **1990**, 365–383.
- [18] O. Neiland, B. Karele, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1970**, *6*, 889; G. F. Koser, R. H. Wettach, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1476–1478; *ibid.* **1980**, *45*, 1542–1543.
- [19] a) P. J. Stang, B. W. Surber, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1452–1453; b) P. J. Stang, B. W. Surber, Z. C. Chen, K. A. Roberts, A. G. Anderson, *ibid.* **1987**, *109*, 228–235.
- [20] T. Kitamura, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4105–4106.
- [21] M. Ochiai, M. Kunishima, K. Sumi, Y. Nagao, E. Fujita, M. Arimoto, H. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4501–4504.
- [22] N. S. Zefirov, V. V. Zhdankin, A. S. Koz'min, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1983**, 1682–1683; N. S. Zefirov, V. V. Zhdankin, Y. V. Dan'kov, A. S. Koz'min, *Zh. Org. Khim.* **1984**, *20*, 446–447.
- [23] J. Gallos, A. Varvoglis, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 757–763; T. R. Hembre, C. P. Scott, J. R. Norton, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3650–3654.
- [24] M. D. Bach, N. Bar-Ner, C. M. Crittell, P. J. Stang, B. L. Williamson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3912–3915.
- [25] J. B. Lambert, G. T. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2551–2554; J. B. Lambert, G. T. Wang, D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5422–5428.
- [26] P. J. Stang, A. M. Arif, C. M. Crittell, *Angew. Chem.* **1990**, *307*–308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 287–288.
- [27] M. Ochiai, T. Ho, Y. Takaoka, Y. Masaki, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 118–119.
- [28] V. V. Zhdankin, C. M. Crittell, P. J. Stang, N. S. Zefirov, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4828–4831.
- [29] P. J. Stang, B. L. Williamson, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5870–5871.
- [30] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6437–6438; b) *ibid.* **1991**, *113*, 4571–4576.
- [31] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, R. Tykwiński, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, im Druck.
- [32] P. J. Stang, J. Ullmann, *Synthesis* **1991**, 1073–1076.
- [33] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [34] M. D. Schiavelli, D. M. Jung, A. K. Vaden, P. J. Stang, T. E. Fisk, D. S. Morrison, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 92–95.
- [35] C. Dallaire, M. A. Brook, *Organometallics* **1990**, *9*, 2873–2876.
- [36] F. M. Beringer, R. A. Nathan, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2095–2096; A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, N. F. Sokolova, V. N. Varfolomeeva, A. V. Petrakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *198*, 115–117; A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, A. V. Petrakov, A. N. Gol'tsev, *ibid.* **1977**, *235*, 591–594; A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, A. V. Petrakov, I. F. Leshcheva, *ibid.* **1978**, *238*, 1109–1112.
- [37] T. Kitamura, R. Furuki, H. Taniguchi, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 703–706.
- [38] a) M. Ochiai, K. Sumi, Y. Takaoka, M. Kunishima, Y. Nagao, M. Shiro, E. Fujita, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4095–4112; b) M. Ochiai, K. Sumi, Y. Nagao, E. Fujita, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2351–2354.
- [39] Übersichten: E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1981**; W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1983**.
- [40] G. van Look, *Chem. Eng. News* **1989**, *67*(30), 2; P. J. Stang, *ibid.* **1989**, *67*(34), 4.
- [41] V. V. Zhdankin, R. Tykwiński, R. Caple, B. Berglund, A. S. Koz'min, N. S. Zefirov, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3717–3720; V. V. Zhdankin, R. Tykwiński, B. Berglund, M. Mullikin, R. Caple, N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2609–2612.
- [42] A. M. Mironova, I. I. Maletina, S. V. Iksanova, V. V. Orda, L. M. Yagupolskii, *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 306–308.
- [43] P. Pykkö, A. Görling, N. Rösch, *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 195; Y. Nomura, Y. Takeuchi, N. Nakawa, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *639*–642; A. A. Cheremisin, P. Schastnev, *J. Magn. Reson.* **1980**, *40*, 459–462.
- [44] M. Ochiai, M. Kunishima, K. Fuji, Y. Nagao, M. Shiro, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1948–1950.
- [45] C. K. Lee, T. C. W. Mak, W. K. Li, J. F. Kirner, *Acta Crystallogr.* **1974**, *39*, 2812–2816.
- [46] G. F. Koser, R. H. Wettach, J. M. Troup, B. A. Frenz, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3609–3611.
- [47] N. W. Alcock, R. M. Countryman, S. Esperas, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 854–860.
- [48] A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [49] M. Ochiai, M. Kunishima, K. Fuji, M. Shiro, Y. Nagao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1076–1077.
- [50] A. N. Chekhlov, R. G. Gafurov, I. A. Pomytkin, I. V. Martynov, N. N. Aleinikov, S. A. Kashtanov, F. I. Dubovitskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, *291*, 414–417.
- [51] V. N. Petrov, S. V. Lindeman, Y. T. Struchkov, F. A. Chugtai, V. A. Budylin, Y. G. Bundel, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1983**, *269*, 614–616.
- [52] P. J. Stang, H. Wingert, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7235–7236.
- [53] N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, V. D. Sorokin, V. K. Brel, E. V. Abramkin, K. A. Potekhin, Y. T. Struchkov, V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, im Druck.
- [54] J. I. Dickstein, S. I. Miller in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, London, **1978**, Kapitel 19, S. 813–955.
- [55] K. B. Wiberg, W. E. Pratt, M. G. Matturro, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2720–2722.
- [56] J. S. Lodaya, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1513–1516.
- [57] M. Ochiai, M. Kunishima, Y. Nagao, F. Fuji, E. Fujita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1708–1709.
- [58] P. J. Stang, C. M. Crittell, *Organometallics* **1990**, *9*, 3191–3193.
- [59] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1977**; H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., W. A. Benjamin, Menlo Park, CA, USA, **1972**; T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Harper and Row, New York, **1981**; C. Walsh, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Freeman, San Francisco, **1979**.
- [60] P. J. Stang, M. Boehshar, H. Wingert, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3272–3278.
- [61] P. J. Stang, T. Kitamura, M. Boehshar, H. Wingert, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2225–2330.
- [62] P. J. Stang, K. A. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7125–7127.
- [63] A. D. Allen, T. Kitamura, R. A. McClelland, P. J. Stang, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8873–8878; A. D. Allen, K. A. Roberts, T. Kitamura, P. J. Stang, T. T. Tidwell, *ibid.* **1988**, *110*, 622–624.
- [64] D. Segal, Y. Shalitin, H. Wingert, T. Kitamura, P. J. Stang, *FEBS Lett.* **1989**, *247*, 217–220; J. N. Blankenship, H. Abu-Soud, W. A. Francisco, F. M. Rauschel, D. R. Fischer, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8560–8561.
- [65] G. Maas, M. Regitz, R. Rahm, H. Wingert, J. Schneider, P. J. Stang, C. M. Crittell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1456–1457; G. Maas, R. Rahm, F. Krebs, M. Regitz, P. J. Stang, C. M. Crittell, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1661–1665.

- [66] Übersichten: P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 304 - 310; P. J. Stang, K. A. Roberts, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5213 - 5217; P. J. Stang, T. Kitamura, A. M. Arif, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 374 - 381; P. J. Stang, C. M. Crittell, A. M. Arif, M. Karni, Y. Apeloig, *ibid.* **1991**, *113*, 7461 - 7470.
- [67] P. J. Stang, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952 -, Vol. E 19b, Part I, S. 84 - 165; *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348 - 354; *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383 - 405.
- [68] M. Ochiai, M. Kunishima, K. Fuji, Y. Nagao, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6144 - 6145.
- [69] T. Kitamura, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1887 - 1890.
- [70] D. Fischer, P. J. Stang, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [71] M. Ochiai, M. Kunishima, Y. Nagao, K. Fuji, M. Shiro, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8281 - 8283.
- [72] M. Ochiai, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3135 - 3142.
- [73] C. Crittell, B. L. Williamson, P. J. Stang, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [74] E. Kotali, A. Varvoglou, A. Bozopoulos, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, *1*, 6.
- [75] P. J. Stang, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7561 - 7563.
- [76] Übersichten: W. J. Scott, J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 47 - 54; E. Negishi, *ibid.* **1982**, *15*, 340 - 348; A. Suzuki, *ibid.* **1982**, *15*, 178 - 184; J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504 - 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508 - 524; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1771 - 1780; A. Suzuki, *ibid.* **1985**, *57*, 1749 - 1758.
- [77] T. Kitamura, I. Mihara, H. Taniguchi, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 614 - 615.
- [78] A. J. Margida, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4703 - 4706.
- [79] Y. Tamura, T. Yakura, J. Haruta, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3837 - 3840.
- [80] R. M. Moriarty, R. K. Vaid, M. P. Duncan, B. K. Vaid, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2845 - 2848.
- [81] M. Ochiai, M. Kunishima, K. Fuji, Y. Nagao, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4038 - 4041.
- [82] Z. Rappoport, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104*, 309 - 349; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 7 - 15; G. Modena, *ibid.* **1971**, *4*, 73 - 80.
- [83] M. Ochiai, Y. Takaoka, Y. Nagao, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6565 - 6566.
- [84] M. Ochiai, Y. Takaoka, K. Sumi, Y. Nagao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1382 - 1384.
- [85] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85 - 126.
- [86] P. J. Stang, J. Ullmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1549 - 1550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1469 - 1470.

VCH-Register-Bibliothek



Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PC's lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

Die "Angewandte" elektronisch im Griff

Sie können das Jahresregister der "Angewandten Chemie" jetzt auch auf Disketten im 5 1/4-Zoll- und 3 1/2-Zoll-Format bestellen.

Es sind jährliche Up-dates vorgesehen. Ihr Disketten-Register wird immer umfangreicher, ohne daß der Suchaufwand zunimmt.

Preis 1990/1991: DM 38,- plus Versandkosten.

Up-date 1991: DM 20,-

Lieferbar ab Februar 1992.

Richten Sie Ihre Bestellung bitte an:

VCH Software
Postfach 101161
W-6940 Weinheim
Telefon 06201-271/273
Telefax 06201/602-328

