

Elektrostatische Aktivierung hypervalenter Organoiodverbindungen: Bis(onio)-substituierte Aryliod(III)-Salze

Robert Weiß* und Jörg Seubert

Der massive Einsatz elektrostatischer Effekte ist eine bislang bemerkenswert wenig genutzte Option zur Kontrolle von Struktur und Reaktivität. Am Beispiel von organischen π -Systemen konnten wir bereits demonstrieren, daß die vollständige Überführung eines Satzes von Neutralliganden in einen Satz von kationischen Liganden (z.B. durch Poly(onio)-Substitution) dem π -Templat eine drastisch gesteigerte Elektrophilie und Elektronenaffinität verleiht^[11]. Diese Wirkung wird ganz überwiegend durch den elektrostatischen Effekt („Feldeffekt“)^[2] der positiv geladenen Liganden hervorgerufen und sollte deshalb weder einen Sättigungseffekt aufweisen noch auf organische π -Systeme beschränkt sein. Letztere Schlußfolgerung konnten wir bereits für Poly(onio)-substituierte Derivate des Phosphors in mehreren Oxidationsstufen bestätigen^[13]. Ange- sichts der aktuellen Bedeutung hypervalenter Organoiod(III)-Verbindungen^[4] als vielseitigen Redoxreagentien in der organischen Synthese stellte sich nun die Frage, ob sich deren Reaktivität und Synthesepotential durch elektrostatische Aktivierung nicht auch steigern ließe. Wir berichten hier über die erstmalige Synthese Bis(onio)-substituierter Aryliod(III)-Salze und demonstrieren an Beispielen deren Potential in der organischen Synthese.

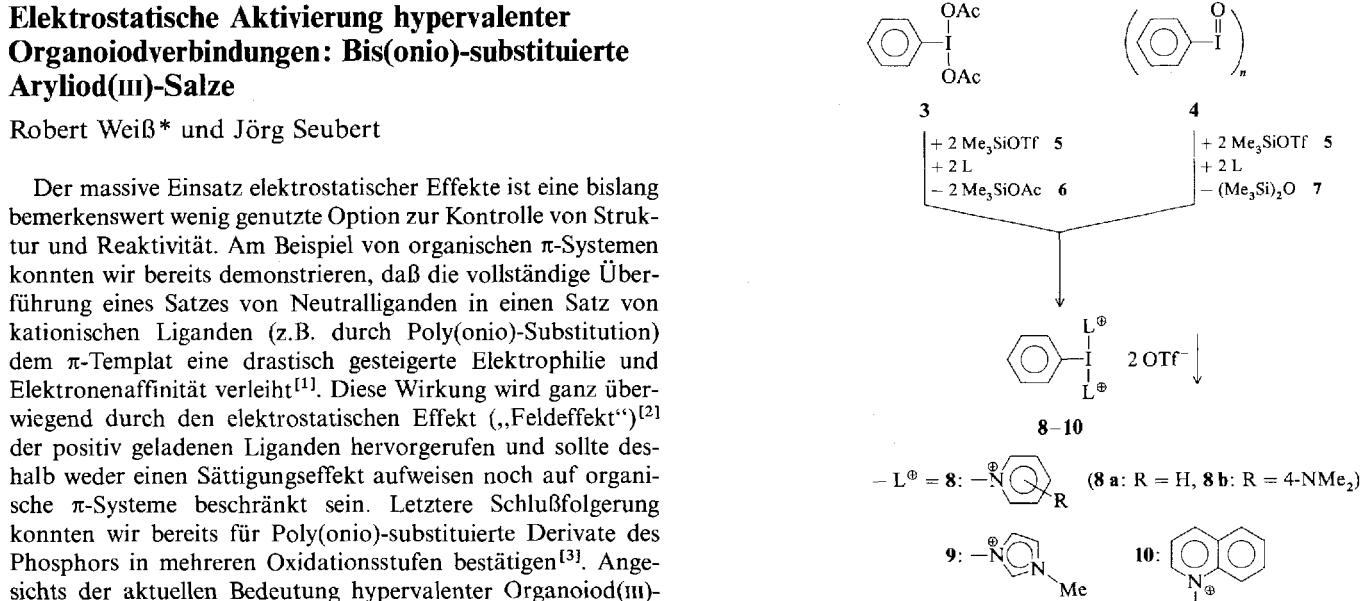
Der Ausgangspunkt der modernen Organoiod(III)-Chemie ist immer noch Willgerodts (Dichloriod)benzol **1**^[5]. In einer Fülle von Arbeiten wurde über die Umwandlung dieses Systems in Reagentien des Typs **2** mit O-, C- oder N-Nucleophilen im Rahmen von S_N(I)-Reaktionen berichtet.^[4] Oniosubstituierte Aryliod(III)-Salze waren jedoch auf diesem Wege nicht zugäng-

lich. Erste Vertreter dieser neuen Stoffklasse können jedoch unter milden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten gemäß den Synthesevarianten in Schema 1 gewonnen werden^[6].

Bei der Umsetzung von (Di-acetoxyiod)benzol **3** oder von Iodosobenzol **4** mit der Reagens-

kombination Trimethylsilyltrifluormethansulfonat **5**/N-Heteroaren (**L**) im Molverhältnis 1:2 fallen binnen weniger Minuten bei Raumtemperatur die Titelverbindungen **8–10** als in CH_2Cl_2 schwerlösliche Triflatsalze an (Tabelle 1). Diese sind bei Ausschluß von Feuchtigkeit völlig stabil und lagerfähig. Ihre Synthese ist nach diesem Verfahren in thermodynamisch günstiger Weise mit der gleichzeitigen (praktisch quantitativen) Bildung der Produkte **6** und **7** mit energieärmer Si-O-Bindung gekoppelt. Dieser Umstand ist entscheidend für das Gelingen der Synthese, da **3** ohne Zusatz von **5** nicht mit derartigen Liganden **L** reagiert, **1** übrigens auch nicht mit Zusatz von **5**. Die Entstehung von **6** und **7** kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bequem kontrolliert werden^[7].

Wegen der Irreversibilität der Elektroneneinlagerung in die neuen Bis(onio)iod(III)-Verbindungen können cyclovoltammetrisch keine Redoxpotentiale von **8–10** ermittelt werden. Ein klarer Anhaltspunkt für die Effizienz der elektrostatisch beding-



Schema 1. OTf = O₂SCF₃

Tabelle 1. Ausbeuten und spektroskopische Daten der Verbindungen **8–10** [a]. Korrekte C, H, N-Analysen liegen vor.

8a: Ausbeute: 98%; $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.65 (dd, 3J = 6.6, 6.0 Hz, 2H; H-3/H-5 Ph), 7.80 (m, 5H; H-4 Ph, H-3/H-5 Pyridin), 8.36 (t, 3J = 7.7 Hz; H-4 Pyridin), 8.69 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H; H-2/H-6 Ph), 9.00 (d, 3J = 4.9 Hz, 4H, H-2/H-6 Pyridin); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 121.86 (q, $^1\text{J}_{\text{CF}}$ = 320 Hz; CF₃), 124.67 (C-1 Ph), 129.87 (C-3/C-5 Pyridin), 134.37 (C-3/C-5 Ph), 135.95 (C-4 Ph), 136.73 (C-2/C-6 Ph), 146.14 (C-4 Pyridin), 148.58 (C-2/C-6 Pyridin)

8b: Ausbeute: 80%; $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.08 (s, 12 H, NMe_2), 7.47 (AA'BB', 3J = 7.7 Hz, 8 H; DMAP), 7.59 (dd, 3J = 8.2, 7.7 Hz, 2 H; H-3/H-5 Ph), 7.72 (t, 3J = 7.7 Hz, 1 H; H-4 Ph), 8.48 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H; H-2/H-6 Ph); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 40.28 (NMe_2), 109.66 (C-3/C-5 DMAP), 122.00 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 320 Hz; CF_3), 123.60 (C-1 Ph), 133.77 (C-3/C-5 Ph), 134.88 (C-4 Ph), 135.15 (C-2/C-6 Ph), 145.94 (C-2/C-6 DMAP), 157.14 (C-4 DMAP)

9: Ausbeute: 93%; $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.76 (s, 6 H; Me), 7.27 (d, 3J = 89.6 Hz, 4 H; H-4/H-5 Imidazol), 7.61 (dd, 3J = 8.2, 7.7 Hz, 2 H; H-3/H-5 Ph), 7.76 (t, 3J = 7.7 Hz, 1 H; H-4 Ph), 8.42 (s, 2 H; H-2 Imidazol), 8.52 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H; H-2/H-6 Ph); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 36.38 (Me), 122.00 (q, $^1\text{J}(C,F)$ = 320 Hz; CF₃), 124.80 (C-1 Ph), 126.30 (C-4/C-5 Imidazol), 133.74 (C-3/C-5 Ph), 134.97 (C-4 Ph), 135.66 (C-2/C-6 Ph), 140.11 (C-2 Imidazol)

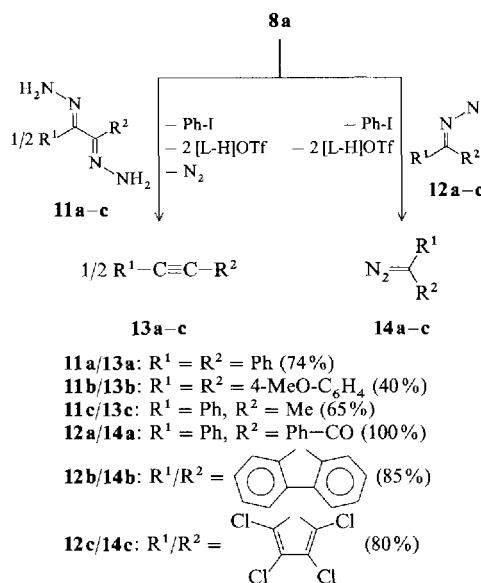
10: Ausbeute: 81%; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.45$ (dd, $^3J = 8.2, 7.7$ Hz, 2H; H-3 Chinolin), 7.58 (dd, $^3J = 7.7, 7.1$ Hz, 2H; H-3/H-5 Ph), 7.89 (m, 3H; H-4 Ph, H-6 Chinolin), 8.17 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H; H-5 Chinolin), 8.24 (dd, $^3J = 8.8, 7.1$ Hz, 2H; H-7 Chinolin), 8.72 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H; H-2/H-6 Ph), 8.80 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H; H-8 Chinolin), 8.96 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H; H-4 Chinolin), 10.00 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H; H-2 Chinolin); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 121.86$ (q, $^1\text{J(C,F)} = 320$ Hz; CF₃), 124.61 (C-3 Chinolin), 125.10 (C-1 Ph), 125.89 (C-6 Chinolin), 131.13 (C-5 Chinolin), 131.49 (C-4a Chinolin), 134.12 (C-3/C-5 Ph), 135.66 (C-4 Ph), 135.99 (C-7/C-8 Chinolin), 136.69 (C-2/C-6 Ph), 141.71 (C-4 Chinolin), 147.93 (C-8a Chinolin), 153.94 (C-2 Chinolin)

[a] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS).

ten Erhöhung der Elektronenaffinität durch Poly(onio)-Substitution ergibt sich jedoch aus vergleichenden polarographischen Messungen an **3** und **8a**. Demnach wird dcr $E_{1/2}$ -Wert für die erste Elektroneneinlagerung beim Übergang von **3** zu **8a** um ca. 1.3 V zu positiverem Potential verschoben (von -1.0 auf +0.34 V)^[8]! Diese relativ zu **3** massiv gesteigerte Oxidationskraft von **8a**, in Verbindung mit der basischen Natur des freien Liganden, Pyridin, ermöglicht wertvolle Anwendungen dieses Reagens in der Synthese. So konnten 1,2-Bishydrazone **11** mit **8a** glatt zu Alkinen **13** oxidiert werden^[9] (Schema 2). Diese Reaktion führt unter analogen Bedingungen mit **3** als Oxidans hinsichtlich Ausbeute, Reaktionszeit und Bildung von Neben-

[*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. J. Seubert
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859131

produkten zu völlig unbefriedigenden Ergebnissen^[10]; dies ist somit ein weiterer Beleg für die elektrostatische Aktivierung in den Verbindungen **8–10**. Die Dehydrierung von Monohydrazonen **12** lieferte in mehreren Fällen die Diazoverbindungen **14**^[11] (Schema 2).



Schema 2.

Beide Reaktionen verlaufen spontan bei Raumtemperatur mit zumeist guten bis sehr guten Ausbeuten^[12] und zeichnen sich durch leichte Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sowie durch die Vermeidung toxischer Schwermetallreagentien (z.B. HgO) aus, welche in der Regel bei konventioneller Durchführung derartiger Dehydrierungen verwendet werden.

Durch strukturelle Variation sowohl des zugrundeliegenden Iodarens als auch des N-Heteroarens haben wir zahlreiche neue Bis(onio)-substituierte Aryliod(III)-Salze erhalten. Das Synthesepotential dieser neuen Reagentien wird weiter untersucht^[13].

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt (Ausnahme: Aufarbeitung von **13** und **14**). Aufgrund der ausgeprägten Hygroskopie der Verbindungen **8–10** wurde auf Schmelzpunktsbestimmungen verzichtet. Die Verbindungen **13** und **14** wurden durch Vergleich ihrer physikalischen Daten mit denen in der Literatur identifiziert.

8–10: 2.5 mmol **3** oder **4** werden in 20 mL CH_2Cl_2 mit 5 mmol **5** versetzt. Zu dieser Lösung werden 5 mmol des N-Heteroarens in 5 mL CH_2Cl_2 getropft. Der farblose (**8b**: beige) Niederschlag wird abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet.

13: 3 mmol **8a** werden in 40 mL CH_2Cl_2 suspendiert und unter starker N_2 -Entwicklung mit einer Lösung von 1.5 mmol **11a–c** in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1 h wird die Lösung mit Petrolether versetzt und der Rückstand abfiltriert. Nach Abdampfen des Solvens wird das Produkt durch Sublimation bei 0.01 Torr (**13a, b**) oder Kugelrohrdestillation (**13c**) gereinigt (**13c** wird als 1:2-Gemisch mit Iodbenzol erhalten).

14: 2 mmol **8a** werden in 30 mL CH_2Cl_2 suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 2 mmol **12a–c** in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1 h wird das Solvens bei 20 Torr abgezogen und der Rückstand in Et_2O aufgenommen. Nach Filtration und erneutem Abziehen des Solvens bei 20 Torr wird das Produkt aus Petrolether (**14b**) oder MeOH (**14c**) umkristallisiert. Das rohe **14a** wird auf eine Kieselgelsäule aufgebracht und mit reichlich Petrolether gewaschen. Anschließend wird das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert und nach Abziehen des Solvens bei 20 Torr getrocknet.

Eingegangen am 21. September,
veränderte Fassung am 9. Dezember 1993 [Z 6369]

[1] a) R. Weiß, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 925–926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 917–919; b) R. Weiß, R. Roth, *Synthesis* **1987**, *870*–872; c) R. Weiß, R. Roth, R. H. Lowack, M. Bremer,

Angew. Chem. **1990**, *102*, 1164–1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1132–1134; d) R. Weiß, R. Roth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *317*–318.

- [2] R. W. Taft, R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 6.
- [3] a) R. Weiß, S. Engel, *Synthesis* **1991**, 1077–1079; b) *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217.
- [4] Übersichten: a) C. Willgerodt, *Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigem Iod*, Enke, Stuttgart, **1914**; b) R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 244–250; c) A. Varvoglis, *Synthesis* **1984**, 709–726; d) G. F. Koser in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1983**, S. 1265–1351; e) A. Varvoglis, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *10*, 377–407; f) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, *Synthesis* **1990**, 431–447; g) D. F. Banks, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 243–266; h) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, G. F. Koser, *Synlett* **1990**, 365–383; i) P. J. Stang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 281–292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 274–285; j) A. Varvoglis, *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [5] C. Willgerodt, *J. Prakt. Chem.* **1886**, *33*, 154.
- [6] J. Seubert, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [7] 1H -NMR (δ -Werte): 5: 0.53, 6: 0.27, 7: 0.01 (SiMe₃).
- [8] Die Redoxpotentiale der anderen Verbindungen befinden sich in der gleichen Größenordnung. Wegen der Irreversibilität der Elektroneneinlagerung kann keine absolute Genauigkeit erwarten werden. Ein quantitativer Vergleich der Werte verbietet sich daher.
- [9] V. Jäger, H. G. Viehe, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1952**–, Bd V/2a, **1977**, S. 188–193, zit. Lit.
- [10] So wurde z.B. bei der Reaktion von **3** mit **11a** nach mehreren Stunden ein komplexes Gemisch von Substanzen erhalten. Neben geringen Anteilen des Produktes **13a** wurden große Anteile des Eduktes **3** und einer bislang nicht identifizierten Diazoverbindung isoliert.
- [11] a) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds*, 1. Aufl., Academic Press, Orlando, **1986**, S. 233–256, zit. Lit.; b) M. Böhshar, J. Fink, H. Heydt, O. Wagner, M. Regitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1952**–, Bd. E14b, **1990**, S. 996–1010, zit. Lit. Die Dehydrierung eines Monohydrazons mit **3** wurde bislang nur für einen Fall beschrieben: P. A. S. Smith, E. M. Bruckmann, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1047.
- [12] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.
- [13] In orientierenden Untersuchungen konnten elektronendefiziente Hydrochinone, z.B. *o*- und *p*-Tetrachlorhydrochinon und sogar 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-hydrochinon, zu den entsprechenden Chinonen oxidiert werden. Bei der Umsetzung mit aktivierten Arenen (z.B. Anisol) unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) wurden die entsprechenden Diaryliodoniumsysteme erhalten.

Zum Mechanismus der α -Eliminierung: hypervalente Ionenpaarung in einem Iodcarbenium-iodid**

Robert Weiß*, Michael Rechinger und Frank Hampel

Obwohl es sich bei der α -Addition von Halogen an ein Carben und der entsprechenden α -Eliminierung um wichtige Grundreaktionen der Organischen Chemie handelt, ist wenig experimentell gesichertes über den thermischen Verlauf dieser Reaktion bekannt^[11]. In mechanistischer Hinsicht lässt sich für diese Prozesse eine allgemeine Reaktionskoordinate formulieren, die durch zwei elektronisch komplementäre Grenzfälle charakterisiert ist. R. Hoffmann et al. haben sich am Beispiel der Chloraddition an Difluorcarben mit einem dieser Grenzfälle qualitativertheoretisch befasst (Schema 1, linker Zweig)^[21]. Demnach würde die polare α -Addition des Halogenmoleküls **2** durch eine valente (d. h. 2c/2e) LSB(Lewis-Säure-Base)-Wechselwirkung zwischen dem π^* -Orbital des Halogens (HOMO) und dem 2p_z-

[*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. M. Rechinger, Dipl.-Chem. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132

[**] Iodcarbeniumionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung: [5c].