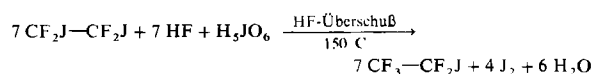


gen in überschüssigem Fluorwasserstoff umgesetzt. Anstelle von (3) und Jod läßt sich auch (5) verwenden. Als Oxidationsmittel eignen sich die Oxosäuren der fünf- und siebenwertigen Halogene (z. B. HClO_3 , HJO_3 , H_5JO_6), Salpetersäure, Chlor sowie Sulfurylchlorid. Gegenüber den Oxiden höherwertiger Metalle haben sie den Vorzug, nur flüchtige Reduktionsprodukte zu bilden. Die Reaktionen mit Cl_2 oder SO_2Cl_2 verlaufen unter wasserfreien Bedingungen und werden durch Antimon(v)-halogenide katalysiert. Die Stöchiometrie hängt im allgemeinen von den verfügbaren Oxidationsäquivalenten ab, z. B.:



Arbeitsvorschrift:

In einem 11-Autoklaven (Hastelloy C) mit Hub-Schub-Rührer und elektrischer Heizung werden 177 g (0.50 mol) $\text{CF}_3\text{J} - \text{CF}_2\text{J}$ (5), 17.1 g (0.075 mol) Perjodsäure und 200 g (10 mol) Fluorwasserstoff während 5 h auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 120°C läßt man die flüchtigen Reaktionsprodukte langsam entweichen und führt sie zuerst durch ein Waschgefäß mit 800 ml H_2O , dann durch ein zweites mit 200 ml 20-proz. KOH (alle Gefäße und Verbindungen aus PVC) und schließlich durch einen Trockenturm mit gekörntem CaCl_2 in eine auf -78°C gekühlte Falle. Das Kondensat (109 g) besteht aus ca. 98 Vol.-% $\text{CF}_3 - \text{CF}_2\text{J}$ (1) und 2 Vol.-% $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ (3) (Gaschromatographie).

Auf analoge Weise wurden die folgenden Resultate erhalten:

Ausgangsverbindungen [mol]			T [$^\circ\text{C}$]	Reaktionsdauer [h]	Hauptprodukt (% Ausbeute bez. auf F-Verb.)
0.5 (5)	0.10 NaJO_3		150	5	74 (1)
0.5 (5)	0.17 HNO_3		155–165	5	84 (1)
0.5 (5)	0.25 Cl_2		100–130	3	72 (1)
0.5 (5)	0.27 SO_2Cl_2		160–170	3	77 (1)
0.5 (5)	0.27 SO_2Cl_2	0.05 SbCl_5	160–170	3	94 (1)
1.0 (3)	0.50 Cl_2	2.35 J_2	160	5	64 (1)
0.5 (4)	0.17 HNO_3	0.32 J_2	150–160	3	75 (2)
0.5 (4)	0.28 Cl_2	0.32 J_2	100–140	5	86 (2)
			+0.10 SbCl_5		

Eingegangen am 5. September 1973 [Z. 920]

[1] A. A. Banks, II, J. Emeléus, R. N. Haszeldine u. V. Kerrigan, J. Chem. Soc. 1948, 2188; H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, *ibid.* 1949, 2948; R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave u. J. Savory, *ibid.* 1961, 3779; M. Hauptschein u. M. Braid, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2383 (1961).

[2] US-Pat. 3133125 (1961); 3140320 (1961).

[3] Holl. Pat. 6713608 (1966); 6815923 (1967).

^1H -NMR-Spektrum von ^{15}N -Pyridin in nematischer Phase

Von Christian Schumann und Roger Price[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Die einzige Methode zur Analyse der geometrischen Struktur von Molekülen in flüssiger Phase ist die NMR-Spektroskopie in flüssig-kristallinen Lösungsmitteln. Sie wurde

[*] Dr. C. Schumann
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main) 80, Postfach 800320
Dr. R. Price
Bruker-Physik AG
7501 Forchheim

bisher auf kleine Moleküle^[1] mit bis zu zehn magnetisch aktiven Kernen^[2], zumeist Protonen, angewandt. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen aus Elektronenbeugung, Mikrowellenspektroskopie sowie Röntgen-Strukturanalyse hat gezeigt, daß direkte Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten zwischen Protonen im wesentlichen korrekte Strukturdaten ergeben, während für Kopplungen, an denen andere Kerne beteiligt sind, größere systematische Abweichungen auftreten können. Dies wird auf die Anisotropie der indirekten Kopplungskonstanten und den Einfluß von Molekülschwingungen auf die direkten Kopplungskonstanten zurückgeführt.

Da aufgrund moderner Meßtechniken andere Kerne als Protonen eine immer größere Bedeutung erlangen, haben wir ^{15}N -Pyridin gewählt, um zu prüfen, ob auch ^{15}N - ^1H -Kopplungskonstanten inkorrekte Strukturparameter liefern. Dazu wurde das ^1H -NMR-Spektrum bei zwei Konzentrationen in einer 1:1-Mischung von $\text{MeO}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ph}-\text{OCOPr}$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{OEt}$ ^[3] gemessen: Geräte HFX-90 und WH-90 der Fa. Bruker; Fourier-Transform-Technik ohne Stabilisierung. Diese Technik, zusammen mit der größeren Zahl und geringeren Breite der Linien, ermöglicht eine erheblich genauere Bestimmung der Kopplungskonstanten, verglichen mit früheren Messungen an ^{14}N -Pyridin^[4]. So können trotz der kleinen Beträge der ^{15}N - ^1H -Kopplungskonstanten brauchbare Kernabstände berechnet werden.

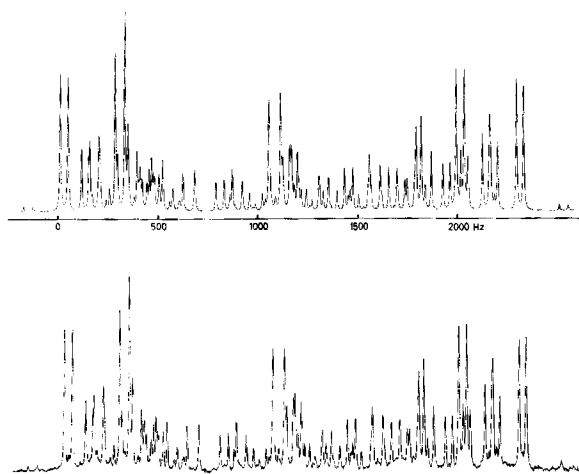
Man erhält sechs anisotrope ^1H - ^1H - und drei anisotrope ^1H - ^{15}N -Kopplungskonstanten (Tabelle 1), so daß die Posi-

tionen der Protonen und des Stickstoffkerns unabhängig bestimmbar sind. Zur Analyse der Spektren diente das modifizierte^[4] Programm UEANMRITR^[5]. Als indirekte Kopplungskonstanten verwendeten wir die von Roberts et al. gemessenen Werte^[6]. Bei Spektrum I wurden 83 Linien mit einer Standardabweichung von 0.42 Hz zugeordnet, bei Spektrum II 55 Linien (Standardabweichung 0.20 Hz). Den Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum I zeigt Abbildung 1; die für die Zeichnung angenommene Linienbreite beträgt 6 Hz.

Tabelle 1. Anisotrope Kopplungskonstanten [Hz] in ^{15}N -Pyridin.

	I (8 Gew.-%)		II (4 Gew.-%)	
D_{12}	-474.65	± 0.08	-484.53	± 0.04
D_{13}	-80.90	± 0.19	-83.75	± 0.09
D_{14}	-38.28	± 0.11	-41.24	± 0.06
D_{15}	-49.87	± 0.29	-55.98	± 0.24
D_{23}	-285.13	± 0.26	-307.84	± 0.13
D_{24}	-43.58	± 0.16	-49.08	± 0.17
D_{16}	39.78	± 0.14	44.65	± 0.09
D_{26}	15.21	± 0.31	15.76	± 0.21
D_{36}	12.43	± 0.22	12.87	± 0.11

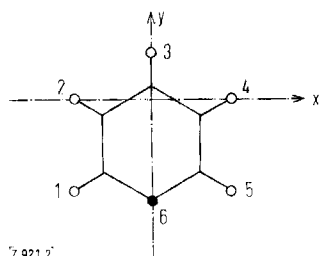
Aus den sechs ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten wurden mit einer gewichteten „least-square“-Prozedur^[7] zwei Orientie-



[Z 921.1]

Abb. 1. Berechnetes (oben) und gemessenes ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{}^{15}\text{N}]$ -Pyridin in nematischer Phase.

rungsparameter und drei Koordinaten berechnet. Die Bezeichnung der Kerne und Koordinaten ist Abbildung 2 zu entnehmen; die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Strukturparameter stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Mikrowellen-Geometrie^[8] überein.



[Z 921.2]

Abb. 2. Kern-Numerierung und Bezeichnung der Koordinaten in $[\text{}^{15}\text{N}]$ -Pyridin.

Aus den drei ^1H - ^{15}N -Kopplungskonstanten lassen sich drei Werte für die Koordinate y_6 berechnen. Die aus D_{26} und D_{36} erhaltenen Werte stimmen untereinander und

Tabelle 2. Strukturparameter von Pyridin aus NMR-Spektren (I, II) und aus Mikrowellen-Spektren.

	I		II		Mikrowellen [8]		
x_1	-2.061	± 0.003	-2.062	± 0.002	x_1	-2.056	± 0.004
y_1	-2.495	± 0.008	-2.484	± 0.005	y_1	-2.481	± 0.004
y_3	1.296	± 0.008	1.283	± 0.005	y_3	1.288	± 0.004
S_{zz}	-0.09058	± 0.00004	-0.09465	± 0.00003	x_2	-2.153	± 0.004 [a]
S_{xx-yy}	-0.03258	± 0.00004	-0.02932	± 0.00003	y_2	0.0	± 0.004 [a]
$y_6(D_{26})$	-2.610	± 0.040	-2.609	± 0.026	x_3	0.0	[a]
$y_6(D_{36})$	-2.625	± 0.024	-2.602	± 0.014	y_6	-2.615	± 0.004

[a] Diese Werte wurden für die Berechnungen der NMR-Geometrie festgehalten.

mit dem Mikrowellen-Wert überein (Tabelle 2). Berechnet man aus dieser Stickstoff-Position D_{16} , so ergibt sich 40.28 (I) bzw. 45.23 Hz (II), also eine Diskrepanz von 0.50 bzw. 0.58 Hz, welche jedoch durch eine Schwingungskorrektur^[9] zu beheben ist.

Hierzu wird die Differenz zwischen den harmonischen Schwingungskorrekturen für das CCH- und für das CCCCH-Fragment im Benzol^[9] ($=0.0076 \text{ \AA}$) verwendet und angenommen, daß das Schwingungsverhalten der entsprechenden NCH- und NCCCCH-Fragmente im Pyridin ähnlich ist. Dies ergibt mit $\delta D_{16}/\delta r_{16} = 58$ (I) und 62 Hz/ \AA (II) für die Kopplungskonstanten D_{16} die Korrekturen 0.44 bzw. 0.47 Hz. Somit stimmen nun diese beiden Kopplungskonstanten in den Fehlergrenzen mit den gemessenen Werten überein.

Es zeigt sich also, daß man aus Kopplungen zwischen Kernen, die drei oder mehr Bindungen voneinander entfernt sind, präzise Geometriedaten aus NMR-Spektren orientierter Moleküle erhält, während man für nähergelegene Kerne, insbesondere das direkt gebundene CH-Fragment^[9], Schwingungskorrekturen zu berücksichtigen hat. Nur für ^{19}F - ^{19}F -Kopplungskonstanten scheint eine weitere Fehlerquelle, nämlich die Anisotropie der indirekten Kopplungskonstanten, eine Rolle zu spielen^[10].

Eingegangen am 5., ergänzt am 24. September 1973 [Z 921]

- [1] Übersicht: P. Diehl u. C. L. Khetrapal, NMR-Basic Princ. Progr. 1 (1969).
- [2] E. E. Burnell u. P. Diehl, Mol. Phys. 24, 489 (1972).
- [3] R. Price u. C. Schumann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 291 (1972).
- [4] P. Diehl, C. L. Khetrapal u. H. P. Kellerhals, Mol. Phys. 15, 333 (1968).
- [5] R. B. Johannesen, J. A. Ferretti u. R. K. Harris, J. Magn. Resonance 3, 84 (1970).
- [6] R. L. Lichter u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5218 (1971).
- [7] P. Diehl, H. P. Kellerhals u. E. Lustig, NMR-Basic Princ. Progr. 6 (1972).
- [8] B. Bak, L. Hansen u. J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 22, 2013 (1954); C. W. N. Cumper, Trans. Faraday Soc. 54, 1266 (1958).
- [9] P. Diehl u. W. Niederberger, J. Magn. Resonance 9, 495 (1973).
- [10] J. Gerritsen u. C. MacLean, J. Magn. Resonance 5, 44 (1971).

Einfache Synthese 4-monosubstituierter Arsa- und Phosphabenzole

Von Gottfried Märkl und Fritz Kneidl^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Neben dem unsubstituierten Arsa- und Phosphabenzol^[1] sind bislang nur die durch Ringerweiterung der fünf-gliedrigen Arsole dargestellten 2,3,6-tri- und höheraryl-substituierten Arsabenzole und die nach mehreren Methoden zugänglichen 2,4,6-tri- und höheraryl- oder -alkyl-substituierten Phosphabenzole bekannt^[2].

Wir beschreiben jetzt die erstmalige Darstellung 4-monosubstituierter Arsa- und Phosphabenzole (4) bzw. (5) aus 4-substituierten 4-Methoxy-1,4-dihydrostanninen (2). Diese Verbindungen besitzen im Zusammenhang mit Untersuchungen zur elektrophilen aromatischen Substitution der Arsa- und Phosphabenzole besonderes Interesse.

Ausgangsmaterial sind die aus Carbonsäureestern und Na-Acetylrid leicht zugänglichen 3-substituierten 1,4-Pentadiin-3-ole^[3], deren phasentransfer-katalysierte Verätherung^[4] in guten Ausbeuten die 3-Methoxy-Derivate (1) ergibt. [(1a), Kp = 84°C/0.01 Torr, Ausb. 78%;

[*] Prof. Dr. G. Märkl und F. Kneidl
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31