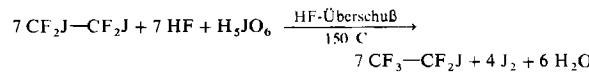


gen in überschüssigem Fluorwasserstoff umsetzt. Anstelle von (3) und Jod läßt sich auch (5) verwenden. Als Oxidationsmittel eignen sich die Oxsäuren der fünf- und siebenwertigen Halogene (z. B. HClO_3 , HJO_3 , H_5JO_6), Salpetersäure, Chlor sowie Sulfurylchlorid. Gegenüber den Oxiden höherwertiger Metalle 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 1 l-Autoklaven (Hastelloy C) mit Hub-Schub-Rührer und elektrischer Heizung werden 177 g (0.50 mol) $\text{CF}_2\text{J}-\text{CF}_2\text{J}$ (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) (Gas-chromatographie).

Auf analoge Weise wurden die folgenden Resultate erhalten:

Ausgangsverbindungen [mol]		T [°C]	Reaktions- dauer [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	94 (1)
1.0 (3)	0.50 Cl_2	2.35 J_2	160	64 (1)
0.5 (4)	0.17 HNO_3	0.32 J_2	150-160	75 (2)
0.5 (4)	0.28 Cl_2	0.32 J_2 + 0.10 SbCl_5	100-140	86 (2)

Eingegangen am 5. September 1973 [Z. 920]

[1] A. A. Banks, H. 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).

$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [^{15}\text{N}]\text{-Pyridin in nematischer Phase}$

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
Farwerke 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 $[^{15}\text{N}]\text{-Pyridin}$ gewählt, um zu prüfen, ob auch $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten inkorrekte Strukturparameter liefern. Dazu wurde das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ 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 $[^{14}\text{N}]\text{-Pyridin}$ ^[4]. So können trotz der kleinen Beiträge der $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten brauchbare Kernabstände berechnet werden.

Man erhält sechs anisotrope $^1\text{H}-\text{H}$ - und drei anisotrope $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ -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 UENANMRITR^[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 $[^{15}\text{N}]\text{-Pyridin}$.

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

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

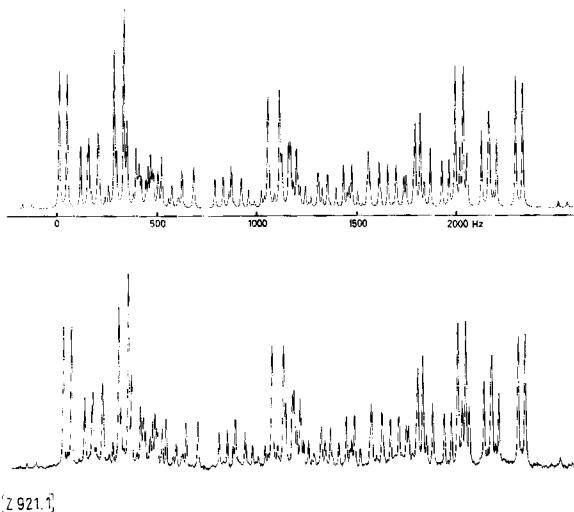


Abb. 1. Berechnetes (oben) und gemessenes ^1H -NMR-Spektrum von $[^{15}\text{N}]$ -Pyridin in nematischer Phase.

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

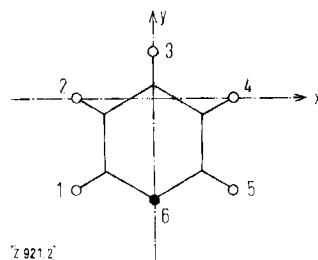


Abb. 2. Kern-Numerierung und Bezeichnung der Koordinaten in $[^{15}\text{N}]$ -Pyridin.

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

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], Schwingungskorrektoren 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. Johannessen, J. A. Ferretti u. R. K. Harris, J. Magn. Resonance 3, 84* (1970).
- [6] *R. L. Licher 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^[11] sind bislang nur die durch Ringerweiterung der fünfgliedrigen Arsole dargestellten 2,3,6-tri- und höherarylsubstituierten Arsabenzole und die nach mehreren Methoden zugänglichen 2,4,6-tri- und höheraryl- oder -alkylsubstituierten Phosphabenzole bekannt^[12].

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
y_1	-2.495	± 0.008	-2.484
y_3	1.296	± 0.008	1.283
S_{zz}	-0.09058	± 0.00004	-0.09465
S_{xx-yy}	-0.03258	± 0.00004	-0.02932
$y_6(D_{26})$	-2.610	± 0.040	-2.609
$y_6(D_{36})$	-2.625	± 0.024	-2.602
			± 0.026
			± 0.014
			± 0.026
			± 0.004
			± 0.004
			[a]
			± 0.004
			[a]
			± 0.004
			[a]
			± 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 NCCCH-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 Fehlern mit den gemessenen Werten überein.

Wir beschreiben jetzt die erstmalige Darstellung 4-monosubstituierter Arsa- und Phosphabenzole (4) bzw. (5) aus 4-substituierten 4-Methoxy-1,4-dihydronanninen (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-Acetylid leicht zugänglichen 3-substituierten 1,4-Pentadiin-3-ole^[31], deren phasentransfer-katalysierte Verätherung^[4] in guten Ausbeuten die 3-Methoxy-Derivate (1) ergibt. [(1a), $K_p = 84^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$, Ausb. 78%;

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