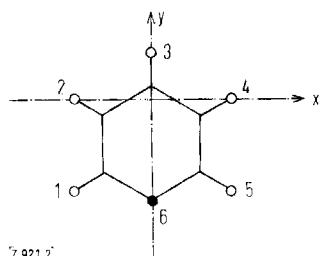


[Z 921.1]

Abb. 1. Berechnetes (oben) und gemessenes  $^1\text{H}$ -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<sup>[8]</sup> überein.



[Z 921.2]

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

Aus den drei  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -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	$\pm 0.003$	-2.062	$\pm 0.002$	$x_1$	-2.056	$\pm 0.004$
$y_1$	-2.495	$\pm 0.008$	-2.484	$\pm 0.005$	$y_1$	-2.481	$\pm 0.004$
$y_3$	1.296	$\pm 0.008$	1.283	$\pm 0.005$	$y_3$	1.288	$\pm 0.004$
$S_{zz}$	-0.09058	$\pm 0.00004$	-0.09465	$\pm 0.00003$	$x_2$	-2.153	$\pm 0.004$ [a]
$S_{xx-yy}$	-0.03258	$\pm 0.00004$	-0.02932	$\pm 0.00003$	$y_2$	0.0	$\pm 0.004$ [a]
$y_6(D_{26})$	-2.610	$\pm 0.040$	-2.609	$\pm 0.026$	$x_3$	0.0	[a]
$y_6(D_{36})$	-2.625	$\pm 0.024$	-2.602	$\pm 0.014$	$y_6$	-2.615	$\pm 0.004$

[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<sup>[9]</sup> zu beheben ist.

Hierzu wird die Differenz zwischen den harmonischen Schwingungskorrekturen für das CCH- und für das CCCCH-Fragment im Benzol<sup>[9]</sup> ( $=0.0076 \text{ \AA}$ ) 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/ $\text{\AA}$  (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<sup>[9]</sup>, Schwingungskorrekturen zu berücksichtigen hat. Nur für  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten scheint eine weitere Fehlerquelle, nämlich die Anisotropie der indirekten Kopplungskonstanten, eine Rolle zu spielen<sup>[10]</sup>.

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<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

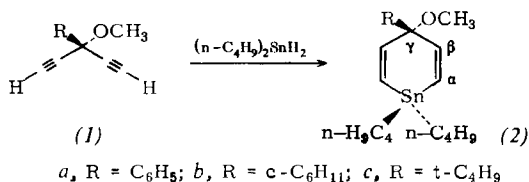
Neben dem unsubstituierten Arsa- und Phosphabenzol<sup>[1]</sup> sind bislang nur die durch Ringerweiterung der fünf-gliedrigen Arsole dargestellten 2,3,6-tri- und höheraryl-substituierten Arsabenzole und die nach mehreren Methoden zugänglichen 2,4,6-tri- und höheraryl- oder -alkyl-substituierten Phosphabenzole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

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<sup>[3]</sup>, deren phasentransfer-katalysierte Verätherung<sup>[4]</sup> 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

(1b),  $K_p = 86^\circ\text{C}/0.01$  Torr, Ausb. 87%; (1c),  $F_p = 36^\circ\text{C}$ , Ausb. 92%].

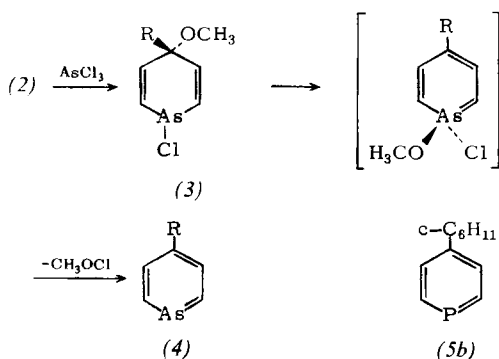


Die Pentadiene (1) reagieren in siedendem Methylcyclohexan in Gegenwart von Azoisobuttersäuredinitril glatt mit Di-n-butyl-zinnhydrid unter Cycloaddition zu den 1,4-Dihydrostanninen (2) (s. Tabelle 1). Daß sich die sechsgliedrigen und nicht die möglichen, häufig beobachteten<sup>[5]</sup> fünfgliedrigen Cycloaddukte bilden, wird eindeutig durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bewiesen<sup>[6]</sup>.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (2).

(2a), Ausb. 68%, $K_p = 154-158^\circ\text{C}/0.02$ Torr; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $n-C_4H_9$ : $\tau = 8.3-9.5$ (m), 18H; $\text{OCH}_3$ : 6.65 (s), 3H; $C_6H_5$ : 2.4-3.0 (m), 5H; $H_a, H_b$ : 3.6 (s), 3H, $^{117,119}\text{Sn-Satelliten}$ , $^2J_{\text{Sn-Ha}}(d) = 57$ Hz, $^3J_{\text{Sn-Hb}}(d) = 86$ Hz, 1H
(2b), Ausb. 58%, $K_p = 160-165^\circ\text{C}/0.02$ Torr; Mol.-Gew. (osmom.) 415, ber. 412
(2c), Ausb. 61%, $K_p = 154-158^\circ\text{C}/0.02$ Torr; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (70eV): $M^+$ 386, rel. Int. 1%; $[M-C_4H_9]^+$ 329, 43%; $[M-2C_4H_9-OCH_3]^+$ 241, Basis-Massenlinie; $^{13}\text{C-F-T-NMR-Spektrum}$ bei 25.2 Hz (Varian XL-100-15, Computer 620i) ( $\text{CDCl}_3$ ): $2C_p$ , $\delta = 130.2$ (bezogen auf i. TMS), $2C_p$ , 151.2; $C_p$ , 83.4 ppm; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $t-C_4H_9$ , $n-C_4H_9$ : $\tau = 8.3-5$ (m), 27H; $\text{OCH}_3$ : 6.8 (s), 3H; $H_a, H_b$ : 3.6 (s), 3H, $^{117,119}\text{Sn-Satelliten}$ : Bandenkomplex zentriert bei 4.8 und 2.8, 1H

Die elegante Synthese von Bor-, Phosphor- und Arsen-Heterocyclen durch Umsetzung der Zinn-Heterocyclen<sup>[7-9]</sup> mit den entsprechenden Halogeniden nimmt bei den 4-Methoxy-1,4-dihydrostanninen (2) einen überraschenden Verlauf: Bei der Umsetzung von (2) mit  $\text{AsCl}_3$  in siedendem Tetrahydrofuran bilden sich unmittelbar die in 4-Stellung substituierten Arsabenzole (4).



$a, R = C_6H_5; b, R = n-C_6H_{11}; c, R = t-C_4H_9$

Die als Zwischenstufen zu erwartenden 1,4-Dihydroarsenine (3) lassen sich zwar bei vorsichtiger Arbeitsweise NMR-spektroskopisch nachweisen, unter den Reaktionsbedingungen zerfallen sie jedoch spontan, möglicherweise über die 1-Methoxy-1-chlorarsabenzole<sup>[10]</sup>. Das als Abgangsgruppe zu erwartende Methylhypochlorit wirkt oxidierend auf (4)<sup>[10]</sup>. Wenn man das Oxidans mit Triphenylphosphan<sup>[11]</sup> abfängt (Umsetzung von (2) mit  $\text{AsCl}_3$  in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Phosphan),

nehmen die Ausbeuten an (4) entscheidend zu. Die Arsenine (4) werden aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie an Silicagel (mit n-Heptan/Benzol) als farblose, destillierbare, luftempfindliche Öle abgetrennt; 4-Phenylarsabenzol (4a) kristallisiert hierauf spontan (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Dargestellte Verbindungen vom Typ (4) und (5).

(4a), Ausb. 11.3%, in Gegenwart von $(C_6H_5)_3P$ Ausb. 49%, $F_p = 51^\circ\text{C}$ (aus Äthanol); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (70eV): $M^+$ 216, rel. Int. 100%; $[M-As]^+$ 141, 46%; $[M-HCAs]^+$ 34%; $UV\text{-Spektrum}$ (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 302$ ( $\epsilon = 31200$ ), 226 nm (22300); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $C_6H_5$ : $\tau = 2.1-2.9$ (m), 5H; $H_a$ : 0.2 (d), 2H, $J = 12$ Hz; $H_b$ : 1.9 (d), 2H, $J = 12$ Hz
(4b), Ausb. 29%, in Gegenwart von $(C_6H_5)_3P$ Ausb. 64%; $K_p = 107-108^\circ\text{C}/0.02$ Torr; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (70eV): $M^+$ 222, rel. Int. 100%; $[M-CH_3]^+$ 207, 10%; $[M-C_2H_5]^+$ 193, 25%; $[M-C_6H_{11}]^+$ 140, 55%; $UV\text{-Spektrum}$ (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 288$ ( $\epsilon = 15900$ ), 233 nm (13200); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): Cyclohexyl: $\tau = 7.2-9.4$ (m), 11H; $H_a$ 0.3 (d), 2H, $J = 11$ Hz; $H_b$ 2.2 (d), 2H
(4c), Ausb. 52%, molekulardestilliert; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (70eV): $M^+$ 196, rel. Int. 51%; $[M-CH_3]^+$ 181, 100%; $[M-C_3H_7]^+$ 153, 17%; $UV\text{-Spektrum}$ (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 275$ ( $\epsilon = 15200$ ), 221 nm (15600); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $t-C_4H_9$ : $\tau = 8.8$ (s), 9H; $H_a$ 0.2 (d), 2H, $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 12$ Hz; $H_b$ : 1.9 (d), 2H
(5b), Ausb. 41%; farblose Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (70eV): $M^+$ 178, rel. Int. 10%; $[M-1]^+$ 177, 100%; $[M-C_2H_5]^+$ 150, 10%; $[M-C_3H_7]^+$ 135, 30%; $UV\text{-Spektrum}$ (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 210$ ( $\epsilon = 21800$ ), 255 (14300), 294 (700), 300 nm (560); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $H_a$ (2d): $\tau = 1.30$ , 1.47, $^2J_{P-H} = 36$ Hz; $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 11$ Hz, 2H; $H_b$ (2d, Pseudo-t): 2.1, 2.4, $^3J_{P-H} = 9$ Hz, 2H; Cyclohexyl: 7.8-9.2 (m), 11H

Die Arsabenzole (4) zeigen das für dieses System charakteristische Reaktionsverhalten: Umsetzung mit Nucleophilen (z.B. Phenyllithium) zu den Dihydroarseninen und mit Dienophilen (z.B. Hexafluorbutin, Acetylen-dicarbonsäureester) zu den Arsabarrelenen<sup>[12]</sup>.

Aus dem Stannin (2b) erhielten wir bei der Umsetzung mit Phosphortribromid in Gegenwart von Triphenylphosphan das in 4-Stellung monosubstituierte Phosphabenzol (5b) (s. Tabelle 2).

Eingegangen am 3. August 1973 [Z 930]

- [1] A. J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
- [2] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, ibid. 79, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966) bzw. 6, 458, 944 (1967); G. Märkl, D. E. Fischer u. H. Olbrich, Tetrahedron Lett. 1970, 645; G. Märkl u. D. E. Fischer, ibid. 1972, 4925; G. Märkl, H. Hauptmann u. J. Advena, Angew. Chem. 84, 440 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 441 (1972).
- [3] R. D. Dillard u. D. E. Tavey, J. Org. Chem. 36, 749 (1971).
- [4] A. Merz, Angew. Chem. 85, 868 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 846 (1973).
- [5] E. v. Angerer u. H. Hauptmann, Universität Regensburg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Herrn Dr. B. Kolb sei für die Aufnahme und Diskussion der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gedankt.
- [7] A. J. Leusnik, J. G. Nollies, H. A. Budding u. G. J. M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 1036 (1964); A. J. Leusnik, W. Drenth, J. G. Nollies u. G. J. M. van der Kerk, Tetrahedron Lett. 1967, 1263.
- [8] P. Jutzi u. K. Deichert, Angew. Chem. 81, 1051 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 991 (1969).
- [9] A. J. Ashe III u. P. Shu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).
- [10] Arsole reagieren mit Alkylhypochloriten glatt zu den 1-Alkoxy-1-chlor-arsolen; G. Märkl u. H. Hauptmann, Angew. Chem. 84, 439 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 441 (1972).
- [11] Siehe auch J. I. G. Cadogan, Quart. Rev. Chem. Soc. 15, 208 (1961).
- [12] G. Märkl, J. Advena u. H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 1972, 3961.