

Abb. 1. Berechnetes (oben) und gemessenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ^{15}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.

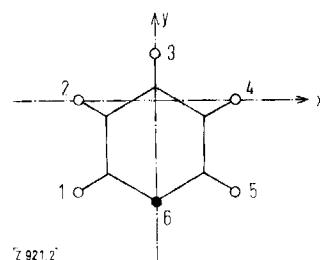


Abb. 2. Kern-Numerierung und Bezeichnung der Koordinaten in [^{15}N]-Pyridin.

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

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 ¹⁹F-¹⁹F-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. I (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 höheraryl-substituierten Arsabenzole und die nach mehreren Methoden zugänglichen 2,4,6-tri- und höheraryl- oder -alkyl-substituierten Phosphabenzole bekannt^[21].

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_{xz}	-0.09058	± 0.00004	-0.09465	± 0.00003	x_2	-2.153 ± 0.004 [a]
S_{xx-yz}	-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.

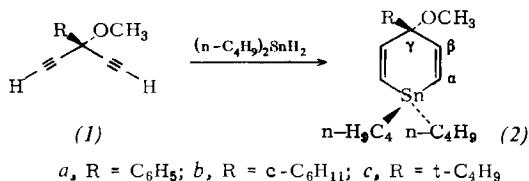
mit dem Mikrowellen-Wert überein (Tabelle 2). Berechnet man aus dieser Stickstoff-Position D_{16} , so ergibt sich 40.28 (I) bzw. 45.23 Hz (II), also eine Diskrepanz von 0.50 bzw. 0.58 Hz, welche jedoch durch eine Schwingungskorrektur^[9] zu beheben ist.

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 NCCCH-Fragmente im Pyridin ähnlich ist. Dies ergibt mit $\delta D_{16}/\delta r_{16} = 58$ (I) und $62 \text{ Hz}/\text{\AA}$ (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.

Wir beschreiben jetzt die erstmalige Darstellung 4-mono-substituierter 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-Acetylid leicht zugänglichen 3-substituierten 1,4-Pentadien-3-ole^[3], deren phasentransfer-katalysierte Verätherung^[4] in guten Ausbeuten die 3-Methoxy-Derivate (1) ergibt. [(1a), K_D = 84 °C/0.01 Torr, Ausb. 78%;

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

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



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

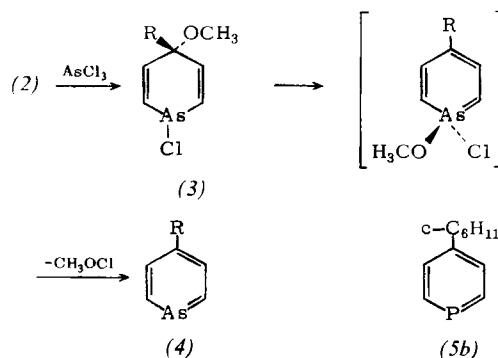
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (2).

(2a). Ausb. 68%, $K_p = 154-158^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $n-C_4H_9$: $\tau = 8.3-9.5$ (m), 18H; 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, $^{2}\text{J}_{\text{Sn}-\text{H}_a}$ (d) = 57 Hz, $^{3}\text{J}_{\text{Sn}-\text{H}_b}$ (d) = 86 Hz, 1H

(2b). Ausb. 58%, $K_p = 160-165^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$; Mol.-Gew. (osmom.) 415, ber. 412

(2c). Ausb. 61%, $K_p = 154-158^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$; *Massenspektrum* (70eV): M^+ 386, rel. Int. 1%; $[M-C_4H_9]^+$ 329, 43%; $[M-2C_4H_9, -OCH_3]^+$ 241, Basis-Massenlinie; $^{13}\text{C-FT-NMR-Spektrum}$ bei 25.2 Hz (Varian XL-100-15, Computer 620i) (CDCl_3): 2C_a , $\delta = 130.2$ (bezogen auf i. TMS), 2C_b , 151.2; C_v , 83.4 ppm; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $t\text{-C}_6\text{H}_5$, $n-C_4H_9$: $\tau = 8.3-5$ (m), 27H; 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^[7-9] mit den entsprechenden Halogeniden nimmt bei den 4-Methoxy-1,4-dihydrostanninen (2) einen überraschenden Verlauf: Bei der Umsetzung von (2) mit AsCl_3 in siedendem Tetrahydrofuran bilden sich unmittelbar die in 4-Stellung substituierten Arsabenzole (4).



a, $R = \text{C}_6\text{H}_5$; b, $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; c, $R = \text{t-C}_4\text{H}_9$

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^[10]. Das als Abgangsgruppe zu erwartende Methylhypochlorit wirkt oxidierend auf (4)^[10]. Wenn man das Oxidans mit Triphenylphosphan^[11] abfängt (Umsetzung von (2) mit 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 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ Ausb. 49%, $F_p = 51^\circ\text{C}$ (aus Äthanol); *Massenspektrum* (70eV): M^+ 216, rel. Int. 100%; $[M-\text{As}]^+$ 141, 46%; $[M-\text{HCA}_3]^+$ 34%; *UV-Spektrum* (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 302$ ($\epsilon = 31200$), 226 nm (22300); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): C_6H_5 : $\tau = 2.1-2.9$ (m), 5H; H_a : 0.2 (d), 2H, $J = 12 \text{ Hz}$; H_b : 1.9 (d), 2H, $J = 12 \text{ Hz}$

(4b), Ausb. 29%, in Gegenwart von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ Ausb. 64%; $K_p = 107-108^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$; *Massenspektrum* (70eV): M^+ 222, rel. Int. 100%; $[M-\text{CH}_3]^+$ 207, 10%; $[M-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ 193, 25%; $[M-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ 140, 55%; *UV-Spektrum* (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 288$ ($\epsilon = 15900$), 233 nm (13200); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): Cyclohexyl: $\tau = 7.2-9.4$ (m), 11H; H_a : 0.3 (d), 2H, $J = 11 \text{ Hz}$; H_b : 2.2 (d), 2H

(4c), Ausb. 52%, molekulardestilliert; *Massenspektrum* (70eV): M^+ 196, rel. Int. 51% $[M-\text{CH}_3]^+$ 181, 100%; $[M-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ 153, 17%; *UV-Spektrum* (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 275$ ($\epsilon = 15200$), 221 nm (15600); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $t\text{-C}_4\text{H}_9$: $\tau = 8.8$ (s), 9H; H_a : 0.2 (d), 2H, $^3\text{J}_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 12 \text{ Hz}$; H_b : 1.9 (d), 2H

(5b), Ausb. 41%; farblose Flüssigkeit; *Massenspektrum* (70eV): M^+ 178, rel. Int. 10%; $[M-1]^+$ 177, 100%; $[M-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 150, 10%; $[M-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ 135, 30%; *UV-Spektrum* (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 210$ ($\epsilon = 21800$), 255 (14300), 294 (700), 300 nm (560); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): H_x (2d): $\tau = 1.30$, 1.47, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 36 \text{ Hz}$; $\text{J}_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 11 \text{ Hz}$, 2H; H_b (2d, Pseudo-t): 2.1, 2.4, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 9 \text{ Hz}$, 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 Arsabarrenen^[1,2].

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. Noltes, 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. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Tetrahedron Lett. 1967, 1263.

[8] P. Jutz u. K. Deuchert, 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.