

**¹H-NMR-spektroskopische Analyse von
2-Chlor-1.3.2-dioxarsolan**

Von

Oswald Adler und Friedhelm KoberFachbereich 8, Technische Hochschule Darmstadt (E. Zintl-Institut),
Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 8. Juni 1976)**¹H-NMR-spectroscopic Analysis of 2-Chloro-1.3.2-dioxarsolane*

The ¹H-NMR-spectral data of 2-chloro-1.3.2-dioxarsolane are presented and discussed. The protons of the methylene groups form in concentrated solutions by rapide chlorine exchange an *AA'A'A''* spin system. In dilute solutions the protons form an *AA'BB'* spin system, which is changed to an *AA'A'A''* system by addition of chlorine ions.

The vicinal H—C—C—H-coupling constants indicate a twist-envelope conformation.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen an Arsolanen¹ berichten wir in der vorliegenden Arbeit über das ¹H-NMR-Spektrum des 2-Chlor-1.3.2-dioxarsolans (CH₂)₂O₂AsCl (**1**). Dieses zeigt in CCl₄ bzw. CDCl₃ ein konzentrationsabhängiges Spinsystem. In konzentrierten Lösungen (bis 10% und darüber) tritt nur *ein* Signal auf, d. h. es liegt ein *AA'A'A''*-Spinsystem vor. Beim Verdünnen verbreitert sich dieses Signal und beginnt bei einer Konzentration von 1% aufzuspalten, bis bei Lösungen von 0,1% ein 16-Linien-Spektrum vorliegt. Die Analyse des Spektrums ergibt ein *AA'BB'*-Spinsystem mit den in Tab. 1 angegebenen Kopplungskonstanten. Abb. 1 zeigt von links nach rechts das Spektrum von **1** in einer CCl₄-Lösung von 10%, 1% und 0,1% sowie das mit den Werten von Tab. 1 errechnete Computer-Spektrum. (Geringe Intensitätsunterschiede zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum sind auf die Pulstechnik bei der Aufnahme von Spektren verdünnter Lösungen zurückzuführen.)

Die Änderung des Spinsystems beim Verdünnen kann so erklärt werden, daß — wie bei ähnlichen Arsenverbindungen — in konzentrierten Lösungen eine Dimerisierung unter raschem Chloraustausch nach

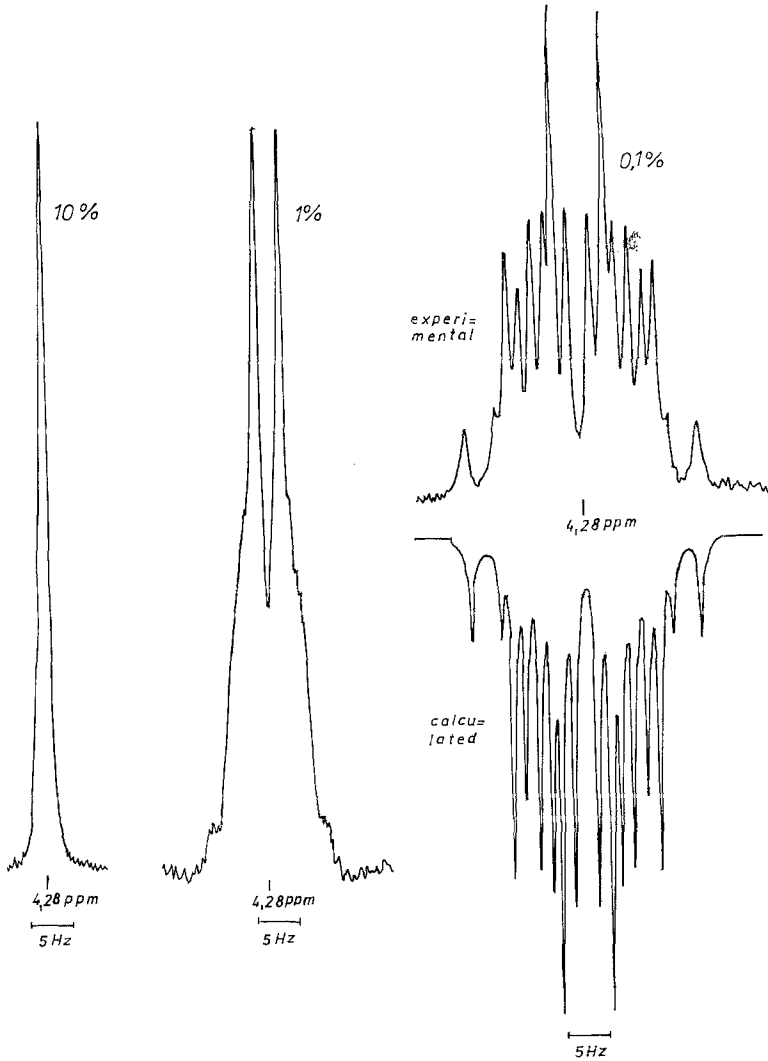


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsCl}$ in einer CCl_4 -Lösung bei den Konzentrationen 10, 1 und 0,1%, sowie das Computer-Spektrum

Gl. (1) stattfindet, was stereochemisch einer schnellen Inversion am Arsen entspricht und eine chemische Äquivalenz der Methylenprotonen, d. h. ein $AA'A''A'''$ -Spinsystem bewirkt^{1, 2}.

Bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Arsen resultiert eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Bindungspartner um das Arsenatom.

In verdünnten Lösungen bleibt der Chloraustausch aus und die trigonal-pyramidale Anordnung der Bindungspartner am Arsen bewirkt *AA'BB'*-Kopplung der Methylenprotonen.

Bestätigt wird diese Überlegung durch die Beobachtung, daß beim Zusatz von [As(C₆H₅)₄]Cl zu einer verdünnten Lösung von **1** das *AA'BB'*-Spinsystem in ein *AA'A''A'''*-System übergeht, d. h. statt des Multi-

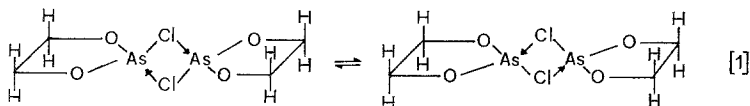
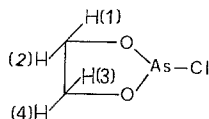


Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von (CH₂)₂O₂AsCl



Multiplett-Schwerpunkt 4,28 ppm

$$\nu \text{ H (1)} = \nu \text{ H (3)} = 20,51 \text{ Hz}$$

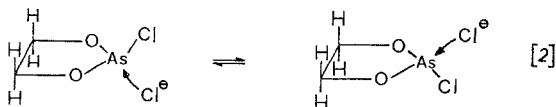
$$\nu \text{ H (2)} = \nu \text{ H (4)} = 39,09 \text{ Hz}$$

$$J_{1,2} = J_{3,4} = - 8,90 \text{ Hz}$$

$$J_{1,3} = J_{2,4} = 6,31 \text{ Hz}$$

$$J_{1,4} = J_{2,3} = 6,50 \text{ Hz}$$

pletts von 16 Linien tritt ein Singulett auf. Dies bedeutet, daß die Cl-Ionen mit dem Cl-Atom des Arsolans nach Gl. (2) rasch austauschen, wodurch, ähnlich wie bei Gl. (1), chemische Äquivalenz der Methylenprotonen bewirkt wird.



Bis + 80 °C tritt bei den Spektren der verdünnten Lösungen keine Vereinfachung des Spektrums ein, d. h. eine Inversion am Arsen bleibt aus und ist bei der hohen Inversionsbarriere auch nicht zu erwarten³. Das Spektrum der konzentrierten Lösung bleibt bis - 40 °C ein Singulett, der Cl⁻-Austausch wird also im gemessenen Temperaturbereich nicht merklich verlangsamt.

Die Auswertung der Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen nach *Karplus* ergibt — in Übereinstimmung mit Untersuchungen an ähnlichen Systemen und im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode —

einen Dieder-Winkel von 40°C . Diese Verdrehung der CH_2 -Protonen um die C—C-Achse zeigt, daß der Arsolan-Ring nicht eben, sondern in einer „Briefumschlag“-Konformation vorliegt⁴.

Experimenteller Teil

1 wurde präpariert durch Umsetzung von Glykol mit AsCl_3 in CCl_4 ⁵. Die Spektren wurden aufgenommen auf einem Gerät WH-90 der Fa. Bruker in CCl_4 und CDCl_3 mit *TMS* als inneren Standard. Die Spektren der verd. Lösungen wurden mit der *Fourier*-Transform-Technik gemessen. Das Computerspektrum wurde berechnet mit einem Programm LAOKOON III, wobei folgende Werte eingegeben wurden: $\nu\text{H}(1) = \nu\text{H}(3) = 21\,000\text{ Hz}$; $\nu\text{H}(2) = \nu\text{H}(4) = 38\,000\text{ Hz}$; $J_{1,2} = J_{3,4} = -9000\text{ Hz}$; $J_{1,3} = J_{2,4} = 5000\text{ Hz}$; $J_{1,4} = J_{2,3} = 7000\text{ Hz}$. Die Berechnung ergab bei der dritten Iteration einen RMS-Error von 0,035.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. *J. Grobe* für seine Anregungen und die Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- ¹ *O. Adler* und *F. Kober*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 177 (1976); *Z. Naturforsch.* **31 b**, 304, 472 (1976); *Org. Mass Spectrom.* **11**, 40 (1976); *F. Kober*, *W. J. Rühl* und *L. Zimmer*, *Chem. Ber.* **109**, 493 (1976); *F. Kober* und *W. J. Rühl*, *J. organometal. Chem.* **101**, 57 (1975); *Z. Naturforsch.* **31 b**, 190 (1976); *F. Kober*, *Z. Chem.* **16**, 159 (1976).
- ² *D. W. Aksnes* und *O. Vikane*, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1337 (1973).
- ³ *J. P. Casey* und *K. Mislou*, *Chem. Commun.* **1970**, 999 (1970); *G. H. Senkler* und *K. Mislou*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 291 (1972); *A. Rank*, *L. C. Allen* und *K. Mislou*, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *R. D. Baechler*, *P. P. Caesey*, *R. J. Cook*, *G. H. Senkler* und *K. Mislou*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2859 (1972); *J. A. Andose*, *A. Rank* und *K. Mislou*, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6904 (1974); *R. E. Weston*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2645 (1954).
- ⁴ *P. Haake*, *J. P. McNeal* und *E. J. Goldsmith*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 715 (1968); *S. C. Peake*, *M. Field*, *R. Schmutzler*, *R. K. Harris*, *J. M. Nickols* und *R. G. Rees*, *J. Chem. Soc.* **1972**, 380 (1972); *K. Berges*, *M. Bjorøy* und *T. Gramstad*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 2156, 3037 (1972); *D. Aksnes* und *O. Vikane*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1532 (1972); **27**, 2135 (1973).
- ⁵ *G. Kamai* und *Z. L. Khisamova*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **76**, 535 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. F. Kober
E. Zintl-Institut
Hochschulstraße 4
D-6100 Darmstadt
Bundesrepublik Deutschland