

Hartmut B. Stegmann und Klaus Scheffler

(mitbearbeitet von Fritz Stöcker)

## Synthese paramagnetischer Zinnheterocyclen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 6. Juni 1969)

2-Amino-4,6-di-*tert*-butyl-phenoxy (1) reagiert mit Arylzinnhalogeniden unter Bildung 8-gliedriger paramagnetischer Heterocyclen (3–7). Der Reaktionsweg und die Eigenschaften, insbesondere die Sn-Hyperfeinstruktur der stabilen Radikale, werden untersucht.

### Synthesis of Paramagnetic Tin Heterocycles

2-Amino-4,6-di-*tert*-butylphenoxy (1) reacts with aryltin halides to give 8-membered heterocycles (3–7) which exhibit paramagnetism. The course of the reaction and the properties of these stable radicals, particularly of the Sn-HFS, are described.

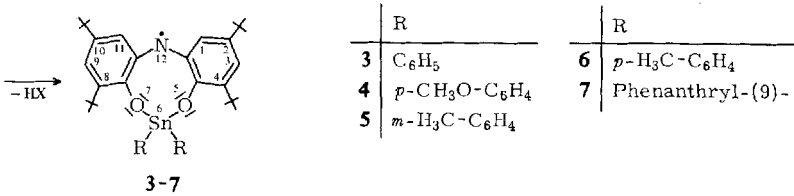
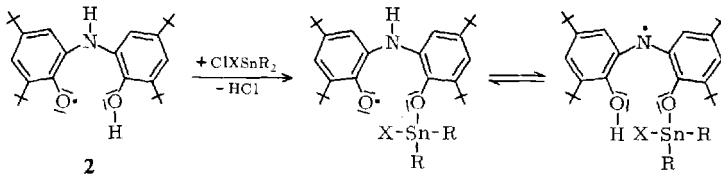
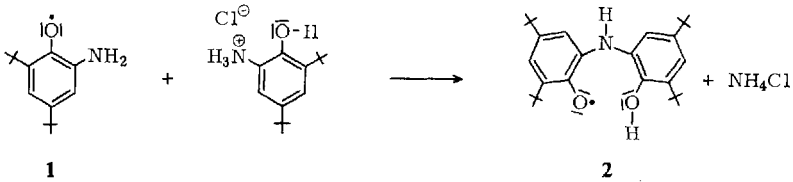
2-Amino-4,6-di-*tert*-butyl-phenol läßt sich leicht zu dem entsprechenden Aroxy I oxydieren, das in Abwesenheit geeigneter Verbindungen mit sich selbst zu Phenoxazin-Systemen weiterreagiert<sup>1, 2)</sup>. Wird die Oxydation der äthanolischen Lösung des Ausgangsphenols mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Triarylzinnhalogeniden oder Diarylzindihalogeniden durchgeführt, so entstehen isolierbare zinnhaltige paramagnetische Produkte. Optisch läßt sich diese Reaktion leicht verfolgen, wenn zu der teilweise oxydierten blaugrünen Phenollösung die farblose Organozinnverbindung, ebenfalls in Äthanol oder Benzol gelöst, zugefügt wird. Innerhalb weniger Sekunden schlägt die Aroxyfarbe der Lösung nach Rotviolett um. Wird im ESR-Spektrometer zu der voroxydierten Lösung des Ausgangsphenols, die die bereits beschriebene Hyperfeinstruktur (HFS) zeigt<sup>1)</sup>, langsam die Lösung eines Arylzinnhalogenids zugefügt, so nimmt die Intensität der Aroxykomponenten ab, und bei höherem  $H_0$ -Feld treten im Spektrum zusätzliche Linien auf. Schließlich wird nach Zugabe von  $1/2$  Mol Organozinnverbindung pro Mol eingesetztes Phenol ein einheitliches Signal registriert.

Die Reaktion des 2-Amino-4,6-di-*tert*-butyl-phenoxy (I) mit den Arylzinnhalogeniden verläuft so rasch, daß durch ESR-Spektroskopie paramagnetische Zwischenprodukte nicht nachgewiesen werden können. Auf Grund der bei den

<sup>1)</sup> H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber. **101**, 262 (1968).

<sup>2)</sup> K. Scheffler und H. B. Stegmann, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3619.

Phenoxazin-Systemen<sup>1)</sup> gesammelten Erfahrungen lag es jedoch nahe, daß auch hier das 2-[2-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-anilino]-4.6-di-tert.-butyl-phenoxy (2) als Zwischenprodukt auftritt. Tatsächlich lassen sich nach Umsetzung der verschiedenen Arylzinnhalogenide mit diesem Radikal die geforderten Endprodukte nachweisen.

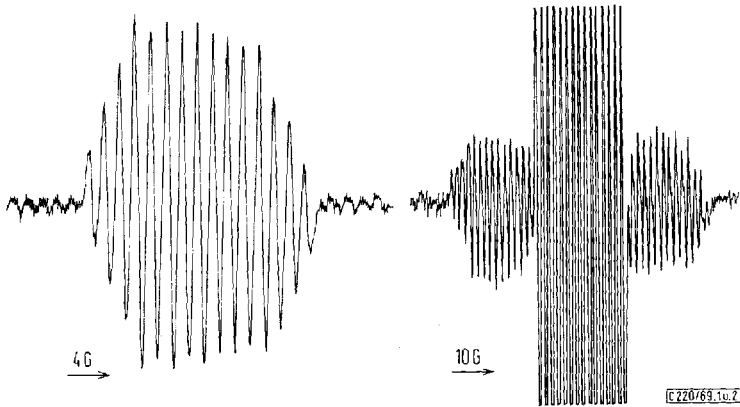


Das Radikal 2 kondensiert offenbar mit dem Zinnhalogenid, wobei Chlorwasserstoff freigesetzt wird, der als Ammoniumchlorid gefunden wird. Der Ringschluß zum 1.3-Dioxa-6-aza-2-stanna-cyclooctan-System läßt sich für  $\text{X} = \text{Cl}$  aus der tautomeren Stickstoffradikalform durch eine zweite Chlorwasserstoffabspaltung erklären, während für  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$  eine  $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung gespalten werden muß.

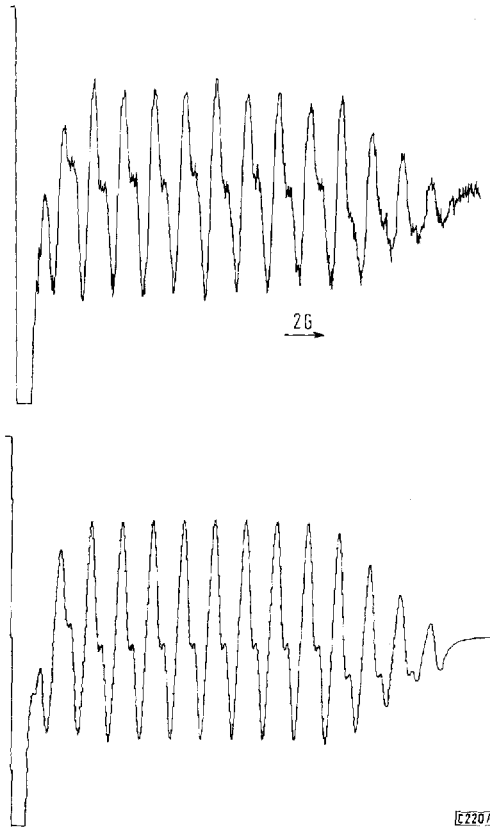
Die ESR-Spektren der Radikale 3 bis 7 sind sehr ähnlich (vgl. Tab. 1, S. 1284), so daß als Beispiel die Diskussion der Verbindung 4 genügt.

Die aus 15 äquidistanten Linien bestehende HFS (Abbild. 1) läßt sich durch magnetische Kopplung des freien Elektrons mit zwei verschiedenen Protonenpaaren und einem  $^{14}\text{N}$ -Kern interpretieren, wenn eine Entartung des Radikaltermschemas durch ein zufälliges Verhältnis der Kopplungsparameter  $a_{\text{H}_1}^{(2)} : a_{\text{H}_2}^{(2)} : a_{\text{N}} = 1 : 2 : 4$  angenommen wird (vgl. Tab. 1, S. 1284).

Messungen in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  liefern identische Spektren, so daß ein Austausch der verschiedenen Protonen gegen D-Kerne offenbar unter diesen Bedingungen nicht stattfindet. Bei größerer Verstärkung findet man auf beiden Seiten der beschriebenen ESR-Spektren eine gleiche Anzahl zusätzlicher schwächerer Komponenten (vgl. Abbild. 2).



Abbild. 1 und 2. ESR-Spektrum des Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-zinn-Radikals **4** in Benzol bei Raumtemperatur, rechts etwa 7-fach verstärkt



Abbild. 3a (oben). High field-Seite des Sn-Isotopenspektrums von **4** in Benzol bei Raumtemperatur

Abbild. 3b (unten). Simuliertes high field-Isotopenspektrum von **4**

Diese Satelliten ordnen wir in Übereinstimmung mit unseren Untersuchungen am [4-Oxyl-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-triphenyl-stannan<sup>3)</sup> einer Wechselwirkung des freien Elektrons mit den magnetischen Zinnisotopen <sup>117</sup>Sn und <sup>119</sup>Sn zu\*). Beide Isotope haben zwar jeweils den Kernspin  $I = 1/2$ , jedoch unterschiedliche magnetische Momente, so daß das Zentralspektrum verdoppelt an den Rändern entsprechend den relativen Häufigkeiten auftreten muß.

Tatsächlich lassen sich bei sorgfältiger Aufnahme die <sup>119</sup>Sn- und die <sup>117</sup>Sn-Komponenten in den Satelliten-Spektren finden (Abbild. 3a). Da eine vollständige Auflösung der Isotopen-HFS auf Grund der ungünstigen Verhältnisse zwischen Linienbreite und Kopplungsparameter nicht zu erreichen ist, haben wir mit den ermittelten Werten eine Spektrensimulation durchgeführt (Abbild. 3b). Die ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem experimentellen Signal bestätigt die getroffene Interpretation.

Für die Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-Verbindung **4** wurden die Kopplungsparameter der magnetischen Sn-Isotope zu  $a_{119\text{Sn}} = 45.63$  G und  $a_{117\text{Sn}} = 43.54$  G bestimmt. Ihr Verhältnis  $a_{119\text{Sn}}/a_{117\text{Sn}} = 1.048$  stimmt mit dem aus den magnetischen Momenten berechneten Wert von 1.046 sehr gut überein.

Eine genaue Vermessung der vollständigen Spektren zeigt, daß die low- und high field-Abstände der Satellitenzentren vom Schwerpunkt des Gesamtspektrums unterschiedlich sind.

Eine völlig analoge Beobachtung konnte auch beim [4-Oxyl-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-triphenyl-stannan<sup>3)</sup> gemacht werden. Da dieses Radikal eine um etwa 13 G größere Zinnkopplung aufweist und eine wesentlich einfachere HFS zeigt, haben wir an diesem Beispiel die genaue Vermessung der Abstände durchgeführt. In diesem Fall beträgt die Differenz der lf- und hf-Abstände etwa 0.5 Gauss. Das könnte eine Folge der Abweichung des Radikalerschemas vom reinen Paschen-Back-Effekt<sup>4)</sup> sein. Mit der hierfür geltenden Beziehung und den experimentellen Werten für die Sn-Kopplungen ergibt sich theoretisch für die Abweichungen der Satellitenschwerpunkte von der Mitte des Zentralspektrums für <sup>117</sup>Sn = 0.253 und für <sup>119</sup>Sn = 0.279 Gauss. Experimentell konnten durch Magnetfeldeichung mit Hilfe von Protonenresonanz die Werte 0.254 bzw.  $0.279 \pm 0.01$  G gemessen werden. Somit ist nachgewiesen, daß es sich bei der beobachteten Unsymmetrie der Zinn-HFS um eine Verschiebung 2. Ordnung handelt, die sich in den vorliegenden Fällen infolge der großen Aufspaltungskonstanten leicht nachweisen läßt.

Die Linienbreiten der Signale der heterocyclischen Radikale sind ungewöhnlich groß, im Mittel etwa 0.6 Gauss. Die Ursache hierfür läßt sich z. Zt. nicht eindeutig angeben. Entweder wird sie durch eine nichtauflösbare HFS der verschiedenen im Molekül vorhandenen Protonen oder durch ungünstige Relaxationsverhältnisse hervorgerufen. Innermolekulare Beweglichkeiten scheiden als linienverbreitende

\*) <sup>115</sup>Sn braucht wegen seiner im natürlichen Isotopengemisch geringen Konzentration (0.33%) nicht berücksichtigt zu werden.

3) H. B. Stegmann und K. Scheffler, Tetrahedron Letters [London] 1964, 3387.

4) Vgl. z. B. K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Grundlagen und Anwendung in der organischen Chemie, Springer Verlag 1970.

Ursachen aus, da die Spektren zwischen  $-70$  und  $+200^{\circ}\text{C}$  praktisch unverändert beobachtet werden können. Die Signalintensitäten bleiben auch bei den hohen Temperaturen unverändert, so daß die Radikale offenbar thermisch äußerst stabil sind.

Die  $g$ -Faktoren sämtlicher untersuchter Verbindungen sind mit etwa 2.0020 bemerkenswert klein. Ein Vergleich mit den für die strukturverwandten Phenoxazinyle gefundenen Ergebnissen zeigt, daß die Ursache offenbar in einer Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Sn-Atomen zu suchen ist.

Zur Struktursicherung der neuen Radikale haben wir ESR-, Massenspektren, IR-Untersuchungen und Elementaranalysen benutzt. Die Massenspektren sind, entsprechend den zahlreich auftretenden magnetischen und unmagnetischen Zinnisotopen, sehr linienreich. So bestehen z. B. die Molekülpeaks der einzelnen Verbindungen im wesentlichen aus 9 intensiven Komponenten. Ihre relativen Intensitäten werden nicht nur durch die Häufigkeit der einzelnen Zinnisotope bestimmt, sondern sind infolge des hohen Molekulargewichts noch durch  $^{13}\text{C}$ -Anteile überlagert. Die so berechneten Intensitäten stimmen recht gut mit den experimentellen Werten überein, wie es an einem Beispiel bei der Beschreibung der Versuche demonstriert wird. Die IR-Spektren der Radikale zeigen im Bereich zwischen  $2-15\ \mu$  alle zu erwartenden Absorptionen. Eine N-H-Schwingung läßt sich erst bei den reduzierten diamagnetischen Molekülen nachweisen. Bei der katalytischen Hydrierung in Benzol mit Platin wird die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Mit Luftsauerstoff tritt sofort Rückoxydation zu den entsprechenden Ausgangs-Radikalen ein. Eine Isolierung der diamagnetischen Verbindungen ist deshalb nur unter strengem Ausschluß von Luftsauerstoff im Schlenk-Rohr möglich.

Herrn Professor Dr. *Eugen Müller*, Direktor des Chemischen Institutes der Universität Tübingen, danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und die Bereitstellung von Sachmitteln. Das ESR-Gerät wurde dem Direktor des Chemischen Institutes in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* zur Verfügung gestellt. Für die Überlassung von Chemikalien sind wir Herrn Dr. *K. Ley*, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkus, zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die ESR-Messungen wurden mit einem kommerziellen Varian-Gerät mit 100 kHz Modulation und 12''-Magneten durchgeführt. Die Interpretation der Spektren war in allen Fällen auf Grund ihrer übersichtlichen Struktur ohne weiteres möglich, während die Aufspaltungen der Isotope durch Spektrensimulation mit Hilfe eines CDC-3300-Rechners gesichert wurden.

Die angeführten Kopplungsparameter wurden mit Hilfe des geeichten Vorschubs (Fieldial Varian) mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  ermittelt.

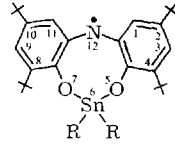
Die  $g$ -Faktoren sind in Messungen mit dem Doppelhohlraumresonator an den  $g$ -Faktor des 4-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls ( $g = 2.00459$ ) angeschlossen worden<sup>5)</sup>. Alle Proben wurden unmittelbar vor der Messung durch Einleiten von Reinststickstoff sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit und danach abgeschmolzen.

Das eingesetzte 2-Amino-4.6-di-tert.-butyl-phenol<sup>1)</sup> und die Arylzinnhalogenide<sup>6)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und bis zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt.

<sup>5)</sup> *K. Scheffler* und *H. B. Stegmann*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 864 (1963).

<sup>6)</sup> *R. K. Ingham*, *S. D. Rosenberg* und *H. Gilman*, Chem. Reviews **60**, 459 (1960).

Tab. 1. ESR-Daten der Radikale 3–7 [Gauss]  
in Benzol bei Raumtemp.\*)  
( $\Delta H$  = Linienbreite)



Nr.	R	$a_{1,11}$	$a_{3,9}$	$a_N$	$a_{119Sn}$	$a_{117Sn}$	$\Delta H$	$g$
3	$C_6H_5$	1.62	3.24	6.48	46.23	44.19	0.62	2.00205
4	$p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$	1.66	3.32	6.64	45.63	43.54	0.59	2.00204
5	$m\text{-}H_3C\text{-}C_6H_4$	1.64	3.28	6.56	47.15	45.08	0.59	2.00197
6	$p\text{-}H_3C\text{-}C_6H_4$	1.64	3.28	6.56	46.26	44.23	0.59	2.00202
7	Phenanthryl-(9)-	1.64	3.28	6.56	45.40	43.40	0.51	2.00192

\* Die Zuordnung der Protonenkopplungen  $a_{1,11}$  bzw.  $a_{3,9}$  wurde in Analogie zu den Phenoxazinen vorgenommen.

Das offenbar von Bähr<sup>7)</sup> nur unrein erhaltene *Di-phenanthryl-(9)-zinn-dichlorid* konnten wir analysenrein darstellen, indem wir aus dem Reaktionsgemisch das entstandene Phenanthren durch Soxhlet-Extraktion mit Diäthyläther entfernten und den Rückstand aus Ligroin mehrfach umkristallisierten. Bezogen auf 6.0 g (7.3 mMol) eingesetztes *Tetra-phenanthryl-(9)-zinn*, Ausb. 2.0 g (3.7 mMol, 51%), Schmp. 247–250°.

$C_{28}H_{18}Cl_2Sn$  (544.0) Ber. C 61.81 H 3.33 Cl 13.03 Sn 21.81  
Gef. C 61.77 H 3.56 Cl 12.92 Sn 21.49

*Dibenzo[d,g][1.3.6.2]-dioxazastannocinyl-(12) 3–7*: 2.2 g (10 mMol) *2-Amino-4,6-di-tert.-butyl-phenol* werden in 100 ccm Äthanol gelöst und 24 Stdn. an der Luft stehengelassen. Danach werden zur blaugrünen Lösung (Radikal 1) 5 mMol des *Arylzinnhalogenids*, ebenfalls in Äthanol oder Benzol gelöst, gegeben. Die Farbe der Reaktionsmischung geht dabei in Rotviolett über. Nach einigen Tagen sind blauschwarze Kristalle ausgefallen, die abgesaugt werden. Aus den Mutterlaugen läßt sich durch Einengen weiteres Reaktionsprodukt isolieren. Die Ausbeuten liegen bei Verwendung von Diarylzinn-dichloriden bei 60%, während Triarylzinnchloride etwas schlechtere Ergebnisse liefern. Die Substanzen fallen recht rein an, nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol analysenrein. Bei den Radikalen 4 und 7 ist es aus Gründen der Löslichkeit vorteilhafter, die Endreinigung durch Chromatographie über basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 3) mit Petroläther (50–70°) als Laufmittel durchzuführen (Tab. 2).

Tab. 2. Elementaranalysen der dargestellten Radikale

	-dibenzo[d,g][1.3.6.2]- dioxazastannocinyl-(12)	Schmp. a)	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse			
					C	H	N	Sn
3	2.4.8.10-Tetra-tert.-butyl- 6,6-diphenyl-	216°	$C_{40}H_{50}NO_2Sn$	Ber. 695.5 Gef. b) 696	69.06 69.35	7.19 7.36	2.01 1.88	17.12 17.60
4	2.4.8.10-Tetra-tert.-butyl- 6,6-bis-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-	210°	$C_{42}H_{54}NO_4Sn$	Ber. 755.6 Gef. b) 756	66.75 66.74	7.15 7.43	1.85 1.66	15.76 16.24
5	2.4.8.10-Tetra-tert.-butyl- 6,6-di- <i>m</i> -tolyl-	240°	$C_{42}H_{54}NO_2Sn$	Ber. 723.6 Gef. b) 724	69.71 69.76	7.47 7.57	1.93 1.96	16.46 16.37
6	2.4.8.10-Tetra-tert.-butyl- 6,6-di- <i>p</i> -tolyl-	217°	$C_{42}H_{54}NO_2Sn$	Ber. 723.6 Gef. b) 724	69.71 69.79	7.47 7.10	1.93 1.76	16.46 17.01
7	2.4.8.10-Tetra-tert.-butyl- 6,6-di-[phenanthryl-(9)]-	225°	$C_{56}H_{58}NO_2Sn$	Ber. 895.8 Gef. b) 896	74.92 75.24	6.69 6.72	1.56 1.53	13.27 13.49

a) Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. b) Die angegebenen Molekulargewichte beziehen sich auf  $^{120}Sn$ .

7) G. Bähr und R. Gelius, Chem. Ber. 91, 818 (1958).

Die Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch ermittelt. Als Beispiel seien die Molekülpeaks des Radikals **3** angegeben. Intensitäten, die auf  $M + 2$  zurückzuführen sind, wurden bei den berechneten Werten nicht berücksichtigt.

Masse		692	693	694	695	696	697	698	699	700
Sn-Isotop		116	117	118	119	120	—	122	—	124
Relat. Intensitäten	Ber.	39	37	74	52	100	40	13	6	14
	Gef.	39	39	75	55	100	39	19	6	10

*Katalytische Hydrierung des Radikals 3*: 50 ccm einer benzolischen Lösung, die 1.1658 g (1.68 mMol) des Radikals **3** enthält, werden mit *Platin* als Katalysator drucklos hydriert. Nach 25 Min. ist die Radikalfarbe nicht mehr wahrnehmbar und die *Wasserstoff*-Aufnahme (19.5 ccm, ber. 18.8 ccm) beendet. Die reduzierte Lösung wird in ein Schlenk-Rohr übergeführt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 163–164°.

[220/69]