

Darstellung und chemische Eigenschaften von 2,3-Dihydro-1,3,2λ⁵-benzoxazastibolen

Gerhard Bauer, Klaus Scheffler und Hartmut B. Stegmann*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

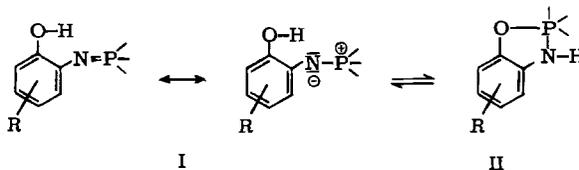
Eingegangen am 23. Oktober 1975

Die Synthese der Benzoxazastibole 1–9 aus *o*-Aminophenolen und Triarylantimondibromiden (Weg A) oder *o*-Aminoaroxylen und Triarylstibinen (Weg B) wird beschrieben. Gegenüber basischen Reagentien sind die Heterocyclen stabil, während im sauren Medium Solvolyse erfolgt. Bei Temperaturen oberhalb 25°C findet Weiterreaktion zu neungliedrigen Ringsystemen statt. Unter oxidativen Bedingungen werden die Oxazastibole gespalten, wobei Phenoxazinyl-Radikale entstehen. Die Regiospezifität dieser Reaktion wird durch ESR-Untersuchungen nachgewiesen.

Synthesis and Chemical Properties of 2,3-Dihydro-1,3,2λ⁵-benzoxazastiboles

The synthesis of the benzoxazastiboles 1–9 starting from *o*-aminophenols and triarylantimony dibromides (route A) or *o*-aminoaroxyls and triarylstibines (route B) is described. These heterocycles do not react with bases, however with mineral acids solvolysis is observed. Temperatures above 25°C lead to further reactions, and finally a new nine-membered ring can be isolated. Under oxidative conditions a cleavage of the oxazastiboles takes place, and phenoxazinyl radicals are formed from the fragments. The regiospecificity of this reaction was confirmed by means of e.s.r. spectroscopy.

Durch Umsetzung von Aminophenolen bzw. -phenoxylen mit tert. Phosphin-(Arsin)-dibromiden bzw. tert. Phosphinen (Arsinen) lassen sich in guter Ausbeute (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane und -arsorane darstellen^{1,2)}. Durch ³¹P-NMR-Untersuchungen an einer größeren Anzahl von Iminophosphoranen konnte nachgewiesen werden, daß diese Verbindungen als temperatur- und lösungsmittelabhängige Gleichgewichte zweier Valenztautomere vorliegen³⁾. Bei hohen Temperaturen überwiegen im allgemeinen die acyclischen Iminophosphoran-Strukturen I, deren Konzentrationen beim Abkühlen immer mehr zugunsten der 1,3,2-Benzoxazaphosphole II abnehmen.



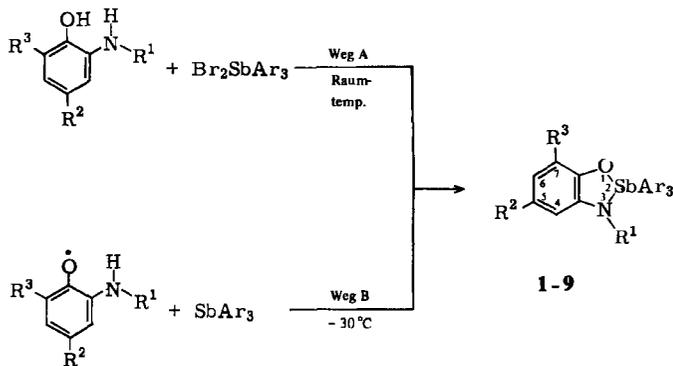
¹⁾ H. B. Stegmann, F. Stöcker und G. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 755, 17 (1972).

²⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, Phosphorus 4, 165 (1974).

³⁾ H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, Phosphorus 5, 207 (1975).

Oxazastibole

Die oben erwähnten Synthesewege liefern bei Verwendung entsprechender Antimon-Verbindungen die 2,3-Dihydrobenzoxazastibole **1–9** als stabile diamagnetische Reaktionsprodukte.



	R ¹	R ²	R ³	Ar		R ¹	R ²	R ³	Ar
1	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	6	H	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	4-DC ₆ H ₄
2	H	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	7	H	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	3,5-D ₂ C ₆ H ₃
3	H	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	H	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ D ₅
4	H	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	9	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅
5	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅					

Die spektroskopischen Befunde, analytischen Daten, Molekülmassen und die chemischen Abbaureaktionen beweisen zwar den Aufbau einer monomeren pentavalenten Antimonverbindung, doch geben sie keine Auskunft über Koordinationszahl und Hybridisierungszustand des Antimonatoms, d. h. aufgrund dieser Daten allein kann nicht entschieden werden, ob eine cyclische Struktur mit trigonal bipyramidaler Konfiguration oder eine „offene“ iminophosphoran-analoge Struktur mit tetragonaler Konfiguration am Antimon vorliegt.

Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren der alkylierten Iminophosphorane³⁾ zeigen die ¹H-NMR-Spektren der entsprechenden alkylierten Oxazastibole **1** und **2** im Temperaturbereich von -80 bis $+100^{\circ}\text{C}$ für die *tert*-Butylprotonen zwei bzw. ein Signal(e), die für eine einheitliche Struktur sprechen, so daß ein Gleichgewicht zweier Valenztautomerer innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs nicht beobachtet wird.

Auch hinsichtlich der Stabilität in fester Phase unterscheiden sich die Oxazastibole beträchtlich von den Iminophosphoranen und vor allem von den Iminoarsoranen. Während letztere thermisch sehr empfindlich sind und bei Temperaturen unter 0°C aufbewahrt werden müssen, zeigen die Antimon-Verbindungen nach Monaten bei Luftzutritt und Raumtemperatur keinerlei Veränderungen. Auch sind die Oxazastibole im Gegensatz zu Iminophosphoranen und -arsoranen weitgehend farblos, schmelzen bei höherer Temperatur und sind schwerlöslich in Benzol und Äther.

Zu erwarten wäre jedoch eine Fortsetzung der Tendenz einer Stabilitätsabnahme in der Reihe $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ bei Zugrundelegung einer den Iminophosphoranen analogen

Molekülstruktur. Aufgrund der Summe der chemischen und spektroskopischen Befunde glauben wir, daß die dargestellten Verbindungen ausschließlich in der cyclischen Form als Benzoxazastibole vorliegen.

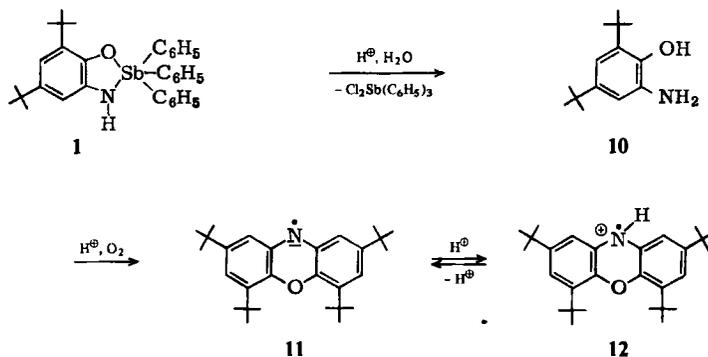
Wird die Synthese mit veränderten Aminophenol-Komponenten durchgeführt, so ergeben sich weitere gewichtige Argumente, die für die cyclische Struktur sprechen. Durch Umsetzung eines sekundären Amins, nämlich des 2-Äthylamino-4,6-di-*tert*-butylphenols mit Triphenylantimontribromid entsteht das Oxazastibol **9**, dem ausschließlich cyclische Struktur zuzuschreiben ist, da aufgrund des monoalkylierten Stickstoffs 2 mol Bromwasserstoff nur unter Beteiligung der phenolischen OH-Gruppe abgespalten werden können. Die Lage der *tert*-Butylprotonen-¹H-NMR-Signale in **1** und **9** ist praktisch identisch.

Wird die OH-Gruppe durch Einführung eines Methyl-Substituenten blockiert wie im 2-Amino-4,6-di-*tert*-butyl-anisol, so wird keine Umsetzung unter unseren Bedingungen beobachtet.

Chemische Eigenschaften

Im reaktiven Verhalten zeigen die Verbindungen **1**–**5** keine wesentlichen Unterschiede, so daß ihre Eigenschaften im folgenden exemplarisch an **1** und **2** beschrieben werden können.

Gegenüber basischen Reagentien sind die Heterocyclen stabil, während die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren sofort zur Spaltung des Fünfringes führt. Dies läßt sich sehr leicht an dem Auftreten einer intensiven rotvioletten Farbe erkennen, wenn z. B. zu der gelblichen Lösung von **1** in Methanol verdünnte Salzsäure zugefügt wird. Nach Abfiltrieren eines Festkörpers zeigt das ESR-Spektrum des klaren Filtrats, daß der Farbumschlag auf Bildung von 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butylphenoxazinyl (**11**)⁴⁾ zurückzuführen ist. Je nach dem Verdünnungsgrad der Meßprobe wird das Spektrum dieses Aminylradikals oder des durch Protonierung daraus entstehenden Radikalkations **12**⁴⁾ registriert. Die Entstehung der Radikale ist leicht verständlich, da wir früher nachwiesen⁴⁾, daß das aus **1** durch Hydrolyse zunächst entstehende 2-Amino-4,6-di-*tert*-butylphenol (**10**) unter Einfluß von Luftsauerstoff im sauren Medium leicht in das Phenoxazinyl **11** übergeht.



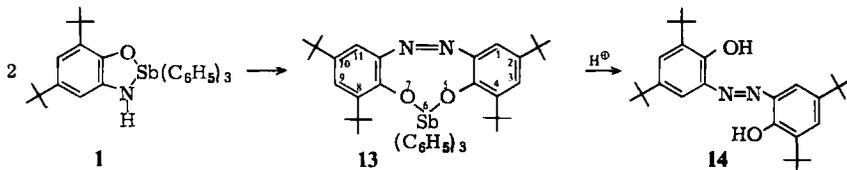
⁴⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber. **101**, 262 (1968).

Der im Reaktionsmedium unlösliche Anteil besteht aus Triphenylantimondichlorid.

Thermische Beanspruchung von Lösungen der Benzoxazastibole führen schon beim leichten Erwärmen zu drastischen Veränderungen der Substanzen, so daß z. B. für Reinigungsoperationen nur der Temperaturbereich unterhalb Raumtemperatur verwendet werden kann. Während die Oxazastibole praktisch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich sind, zeigen die tiefroten diamagnetischen Folgeprodukte eine ausgesprochen gute Löslichkeit. Die nach thermischer Belastung von **1** isolierte Verbindung hat aufgrund ihres IR-Spektrums keine OH- oder NH-Gruppe. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich zwei verschieden gebundene *tert*-Butylgruppen erkennen, außerdem wird ein Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Protonen aufgefunden, das auf eine Beteiligung von zwei Molekülen Aminophenol **10** und einem Molekül Triphenylantimon am Aufbau der neuen Verbindung hinweist.

Damit im Einklang befinden sich auch die Massenspektren. Bei 70 eV und 200°C Ionenquellentemperatur erhält man linienreiche Spektren, in denen der geforderte Molekülpeak deutlich zu erkennen ist. Mit großer Intensität werden Fragmente registriert, die durch Abspaltung eines bzw. zweier Phenylringe aus **13** entstehen. Sowohl der Molekülpeak als auch die Peaks der antimonhaltigen Fragmente zeigen eine Dublettstruktur entsprechend dem natürlichen Isotopengemisch (vgl. exp. Teil, Tab. 3). Das Massenspektrum von **1** ist hinsichtlich der registrierten *m/e*-Werte identisch mit dem von **13**, so daß die beschriebene thermische Umwandlung der Oxazastibole auch im Massenspektrometer stattfindet.

Die spektroskopischen und analytischen Befunde sprechen dafür, daß bei der Thermolyse von **1** 2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-6,6,6-triphenyldibenzo[*d,h*][1,3,6,7,2λ⁵]dioxadiastibonin (**13**) entsteht.



Der Heterocyclus **13** läßt sich auch direkt sowohl über Weg A als auch über Weg B synthetisieren, wenn die Ausgangs-Komponenten bei 100 bzw. 40°C vereinigt werden. **13** geht bei Einwirkung von Mineralsäuren in 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-2,2'-dihydroxyazobenzol (**14**) über. Auch diese Reaktion stützt die Struktur **13**. Das *N*-Äthyl-oxazastibol **9** ist thermisch stabil und bleibt unter den angewandten Bedingungen unverändert, so daß offenbar diese Reaktion durch eine Spaltung der N—H-Bindung eingeleitet wird.

Während die Iminophosphorane bzw. -arsorane z. B. durch Einwirkung von Schwermetalloxiden und somit durch homolytische Spaltung der phenolischen O—H-Bindung leicht bei Raumtemperatur in die entsprechenden Radikale überführbar sind²⁾, können aus den Antimon-Verbindungen unter Anwendung derselben Oxidationsbedingungen keine paramagnetischen Produkte gewonnen werden. Dieses Verhalten steht somit in Einklang mit der cyclischen Struktur, in der die Bildung des Aroxyls durch die Sb—O- σ -Bindung unterbunden ist.

Erfolgt die Einwirkung von Bleidioxid auf Lösungen der Oxazastibole bei höherer Temperatur (80–100°C), so können durch ESR-Messungen stabile sauerstoff-unempfindliche Radikale nachgewiesen werden. Die ESR-Spektren der aus den Stibolen 1–4 erhaltenen Radikale 1a–4a zeigen eine komplizierte Hyperfeinstruktur. Ein charakteristisches Beispiel ist in Abb. 1 wiedergegeben.

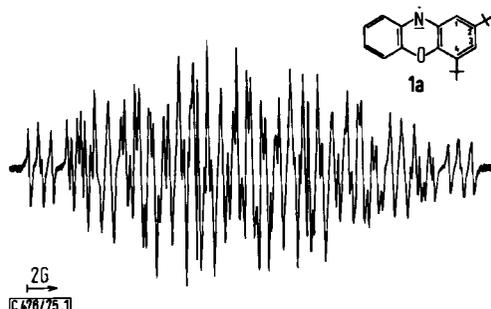
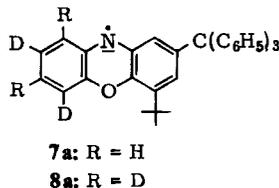
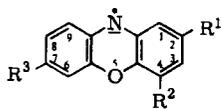


Abb. 1. ESR-Spektrum des 2,4-Di-*tert*-butylphenoxazinyls (1a) in Benzol bei Raumtemperatur

Die Interpretation dieses ESR-Spektrums mit $g = 2.00347$ gelang mit Hilfe von ENDOR-Messungen und ergibt eine Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem ^{14}N -Kern und 6 Protonen. Eine auf die beiden magnetischen Kerne ^{121}Sb und ^{123}Sb zurückgehende Hyperfeinstruktur wird nicht beobachtet.

Somit wurde entweder das ursprünglich im Molekül vorhandene Antimon im Verlaufe der Reaktion eliminiert oder aber das Schwermetall tritt in dem Radikalsystem an einer Stelle geringer Spindichte als Substituent auf. Allerdings müßte dabei mindestens eine Sb–C-Bindung gespalten worden sein, denn ein sorgfältiger Vergleich der ESR-Spektren der Oxidationsprodukte von 1–5 zeigt eine eindeutige Abhängigkeit sowohl hinsichtlich der Zahl der HFS-Komponenten als auch der Beträge der Kopplungen von dem Antimon-Substituenten Ar.

	R ¹	R ²	R ³
1a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H
2a	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H
3a	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃
4a	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃ O
5a	CH ₃	CH ₃	H
6a	C(C ₆ H ₅) ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	D



Erste Hinweise auf die Struktur des neu entstandenen paramagnetischen Systems erhielten wir aus den g -Faktoren und Stickstoffkopplungen. Vergleichbare Werte hatten wir bei Phenoxazinylen^{4,5)} gefunden. Auch die Protonenkopplungen befinden sich mit dieser Interpretation in guter Übereinstimmung. Somit gehen die Oxazastibole unter unseren Bedingungen in unsymmetrische Phenoxazinyle über, die sich jeweils einerseits aus der ursprünglich eingesetzten Aminophenolkomponente und andererseits aus einem

⁵⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3619.

aromatischen Substituenten des Ausgangsstibins aufbauen. So entsteht z. B. aus **6** das deuterierte Phenoxazinyl **6a**, dessen ESR-Spektrum zusammen mit der Simulation in Abb. 2 wiedergegeben ist.

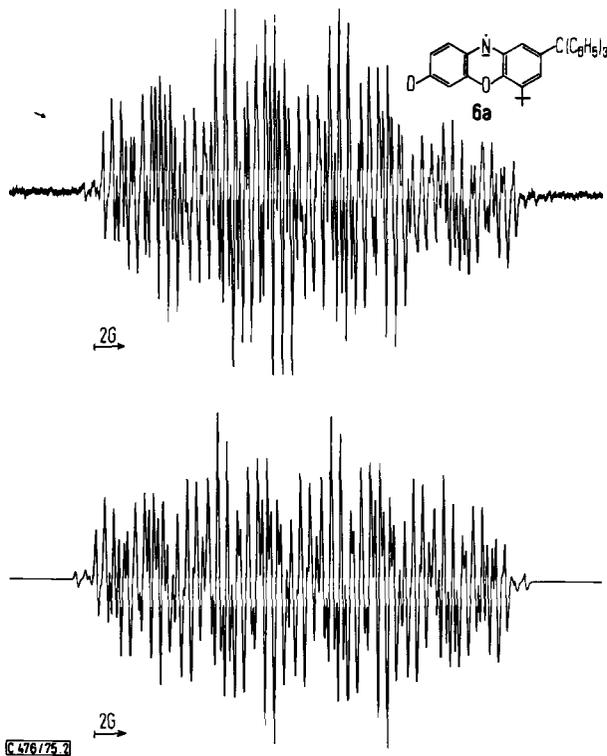


Abb. 2. ESR-Spektrum des 4-*tert*-Butyl-7-deuterio-2-(triphenylmethyl)phenoxazinyls (**6a**) in Benzol bei Raumtemperatur;
oben: experimentell
unten: simuliert, unter Berücksichtigung des massenspektrometrisch ermittelten Deuterierungsgrades

Die Strukturen der einzelnen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammen mit den experimentellen Kopplungsparametern angegeben. Diese Spektreninterpretationen wurden durch Simulation überprüft und bestätigt. Die angegebene Zuordnung wurde z. T. eindeutig sichergestellt bzw. hier in Analogie zu unseren früheren Untersuchungen vorgenommen^{4,5)}.

Da die Beträge der freien Spindichte in den 2- und 4-Stellungen des Phenoxazinylsystems relativ gering sind, tragen die *tert*-Butylprotonen in den Radikalen **1a–4a** und **6a–8a** nicht zur HFS bei. Triphenylmethyl-Substituenten bleiben, unabhängig von der Spindichte am Verknüpfungsatom, ohne Einfluß auf die ESR-Spektren^{2,6)}. Aus diesen Gründen sind die ESR-Spektren von **1a** und **2a** identisch.

⁶⁾ H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider und K. Scheffler, J. Organomet. Chem. **101**, 145 (1975).

Tab. 1. ESR-Daten der vermessenen Radikale in Benzol bei Raumtemperatur, Kopplungsparameter und Linienbreiten in Gauß

Nr.	a_1	a_3	a_6	a_7	a_8	a_9	$\frac{a_{\text{CH}_3}}{a_{\text{OCH}_3}}$	a_{N}	g	ΔH
1a	2.65	3.95	0.67	3.84	0.89	2.90		7.55	2.00347	0.17
2a	2.65	3.95	0.67	3.84	0.89	2.90		7.55	2.00348	0.17
3a	2.69	3.89	0.55		0.98	2.95	4.24	7.45	2.00345	0.15
4a	2.71	3.85	≈0.15		0.95	2.89	0.55	7.72	2.00355	0.18
5a								≈7.3	a)	
6a	2.63	3.95	0.67	a_{D_7} 0.58	0.88	2.88		7.50		0.17
7a	2.65	3.95	a_{D_6} 0.104	3.84	a_{D_8} 0.136	2.90		7.55		0.17
8a	2.70	3.94	a_{D_6} b)	a_{D_7} ≈0.6	a_{D_8} b)	a_{D_9} b)		7.55		0.25

a) Radikal sehr instabil, daher keine genaue Auswertung möglich.

b) D-Kopplung nicht auffindbar, da Auflösung zu gering.

Die Phenoxazinyle **1a**–**4a** bzw. **6a**–**8a** sind stabil, selbst nach mehrstündigem Kochen der Ausgangs-Oxazastibole unter Rückfluß in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Bleidioxid und anschließender Reinigung über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III ist keine Abnahme der ESR-Intensität nachzuweisen, so daß z. B. **2a** ohne weiteres durch Eindampfen seiner grüngelb fluoreszierenden Lösung und Abpressen auf Ton isoliert werden kann.

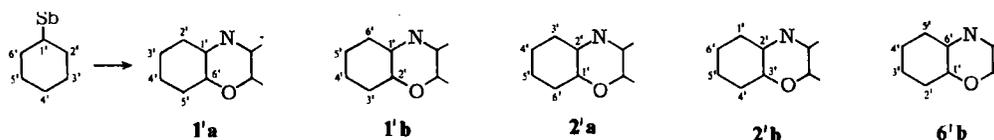
Als diamagnetische Reaktionsprodukte lassen sich z. B. aus dem Oxidationsansatz von **1** 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-2,2'-dihydroxyazobenzol (**14**) und Diphenylstibinsäure isolieren. Zur endgültigen Struktursicherung der Radikale **1a**–**5a** wurde das Phenoxazinyl **2a** auf einem unabhängigen Weg durch Umsetzung des 2-Amino-6-*tert*-butyl-4-(triphenylmethyl)phenoxylys mit *o*-Aminophenol-hydrochlorid synthetisiert. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich säulenchromatographisch eine grüngelb fluoreszierende Fraktion abtrennen, deren ESR-Spektrum mit dem des aus **2** durch Thermolyse entstandenen Radikals identisch ist.

Da das Oxazastibol **9** gegenüber Bleidioxid auch bei erhöhter Temperatur beständig ist, muß auch für diese Reaktion das Vorhandensein einer vermutlich homolytisch spaltbaren N–H-Bindung die Voraussetzung sein. Ein anschließender Reaktionsschritt könnte in der Homolyse einer Sb–C-Bindung bestehen, da durch gaschromatographische Untersuchung der Thermolyseprodukte von **1** Benzol nachgewiesen werden konnte. Weitere Aussagen über den Mechanismus der Reaktion sind aufgrund der zur Zeit vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

Demgegenüber können jedoch eindeutige Aussagen über den regiospezifischen Verlauf der Reaktion gemacht werden, die schon bei der Aufstellung in Tab. 1 zugrundegelegt wurden. Um bei der Bildungsreaktion der Phenoxazinyle aus den Oxazastibolen Substituenteneinflüsse auszuschließen, stellten wir die Verbindungen **6**–**8** dar, in denen die aromatischen Antimonsubstituenten an verschiedenen Stellen deuteriert sind.

Für den Aufbau des Phenoxazinsystems aus einem Aminophenol-Fragment und einem Aromaten, der ursprünglich an das Antimon gebunden war, bestehen grundsätzlich

12 Möglichkeiten: Jedes Ringkohlenstoffatom 1'–6' des Antimonsubstituenten kann formal die Bindung mit dem Stickstoff eingehen und anschließend eine der beiden *o*-Stellungen mit dem Sauerstoff den Ringschluß durchführen.



So entstehen z. B. durch Verknüpfung von C-1' mit dem Stickstoff die Isomeren 1'a und 1'b, bei Beteiligung von C-2' an der neuen C–N-Bindung die Strukturen 2'a und 2'b usw.

Aus der Tatsache, daß das nach der Thermolyse von 7 (3'- und 5'-Stellung des Aromaten deuteriert) registrierte ESR-Spektrum einheitlich ist, also nur eines der möglichen isomeren Phenoxazine entsteht, und daß beide Deuteriumkerne zur experimentell beobachteten HFS beitragen, muß geschlossen werden, daß die Reaktion nur zu einem der Isomerenpaare 1'a, 1'b oder 2'a, 6'b führen kann. Bei allen anderen Konstitutionen wäre nur ein Deuteriumkern im Radikalmolekül zu erwarten, das ist jedoch aufgrund der beobachteten ESR-Spektren auszuschließen.

Eine weitere Strukturzuordnung ergibt sich aus der quantitativen HFS-Analyse von 7a. Sie ergibt eindeutig, daß die Deuteriumkerne an Positionen kleiner Spindichte gebunden sind, so daß damit nachgewiesen ist, daß im Verlauf unserer Reaktion nur die beiden nicht zu unterscheidenden Isomeren 1'a oder (und) 1'b entstehen.

Hiermit völlig übereinstimmende Schlußfolgerungen ergeben sich aus der Analyse von 6a, womit gleichzeitig die Zuordnung der beiden großen Kopplungen im aromatischen Ring sichergestellt ist. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die CH₃- bzw. OCH₃-substituierten Kerne läßt erkennen, daß diese Gruppen keinen Einfluß auf die Regio-spezifität der vorliegenden Reaktion ausüben. Beim Aufbau der Phenoxazinylsysteme wird ausschließlich ein Weg beschritten, bei dem das ursprünglich mit dem Antimon verknüpfte C-Atom des aromatischen Substituenten als Bindungspartner des Stickstoffs auftritt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre großzügige Hilfe.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen: 2-Amino-4,6-di-*tert*-butylphenol (**10**) sowie 2-Amino-4,6-dimethylphenol können – wie für einen Fall beschrieben⁴⁾ – durch Kupplung der Phenole mit Diazoniumverbindungen und nachfolgende Reduktion hergestellt werden.

2-Acetylamino-4,6-di-*tert*-butylphenol: 4.70 g (21.2 mmol) **10** werden in 10 ml Acetanhydrid gelöst (starke Erwärmung) und 1 h auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird das doppelte Vol. Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Die Ätherphase wird gewaschen, getrocknet und eingedampft, der Rückstand zweimal aus Ligroin (Sdp. 120°C) umkristallisiert. Ausb. 3.50 g (64%), Schmp. 137°C.

C₁₆H₂₅NO₂ (263.2) Ber. C 72.94 H 9.57 N 5.32

Gef. C 72.79 H 9.50 N 5.39 Mol.-Masse 263 (MS)

2-Äthylamino-4,6-di-tert-butylphenol: Zu einer Lösung von 1.5 g (40 mmol) LiAlH₄ in 50 ml absol. Äther tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.6 g (10 mmol) 2-Acetylamino-4,6-di-tert-butylphenol in 40 ml absol. Äther so zu, daß der Äther mäßig siedet. Nach Beendigung der Zugabe kocht man noch 1 h unter Rückfluß. Dann wird langsam mit Wasser und 15proz. Natronlauge zersetzt, mit Äther extrahiert, die Ätherphase über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand zweimal aus wenig (20–30 ml) Petroläther (Sdp. 50–70°C) umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (64%), Schmp. 80–81°C.

C₁₆H₂₇NO (249.2) Ber. C 77.04 H 10.92 N 5.62

Gef. C 77.12 H 10.79 N 5.62 Mol.-Masse 249 (MS)

*2-tert-Butyl-6-nitro-4-(triphenylmethyl)phenol*⁷⁾: Zu einer Lösung von 53 g (0.135 mol) 2-tert-Butyl-4-(triphenylmethyl)phenol⁸⁾ in 600 ml Chloroform läßt man unter Rühren und Eiskühlung 45 ml konz. Salpetersäure so zutropfen, daß die Temp. 6°C nicht überschritten wird. Anschließend wird die rotgefärbte Chloroformphase abgetrennt, dreimal mit Wasser ausgewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Durch Umkristallisation des roten breiartigen Rückstandes aus Äthanol erhält man grüne Kristalle. Ausb. 49 g (83%), Schmp. 160°C.

C₂₉H₂₇NO₃ (437.2) Ber. C 79.59 H 6.22 N 3.20

Gef. C 79.75 H 6.14 N 2.91 Mol.-Masse 437 (MS)

*2-Amino-6-tert-butyl-4-(triphenylmethyl)phenol*⁹⁾: Eine Lösung von 13.1 g (30 mmol) 2-tert-Butyl-6-nitro-4-(triphenylmethyl)phenol in 1300 ml Äthanol und 100 ml Wasser wird auf 80 bis 90°C erwärmt. Dann läßt man innerhalb von 30 min eine frisch zubereitete wäbr. alkalische Natriumdithionitlösung (21 g Na₂S₂O₄, 350 ml Wasser, 6.5 ml 5 N NaOH) zutropfen. Die Reduktion ist beendet, wenn sich die anfänglich grünrote Lösung entfärbt hat. Nach dem Abkühlen werden die farblosen Kristalle abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 10.3 g (84%), Schmp. 210°C (Zers.).

C₂₉H₂₉NO (407.2) Ber. C 85.45 H 7.17 N 3.44

Gef. C 85.57 H 7.27 N 3.14 Mol.-Masse 407 (MS)

Stibine: Tri-*p*-tolylstibin und Tris(*p*-methoxyphenyl)stibin wurden nach Literaturvorschriften hergestellt¹⁰⁾. Triphenylstibin ist käuflich. Die deuterierten Stibine wurden analog¹⁰⁾ durch Umsetzung der entsprechend deuterierten Brombenzol-Grignard-Verbindung^{11, 12)} mit Antimon(III)-chlorid dargestellt.

1-Brom-4-deuteriobenzol^{11, 12)}: Zu einer Lösung von 43.7 g (0.185 mol) 1,4-Dibrombenzol in absol. Äther unter Stickstoff als Schutzgas läßt man 200 ml (0.18 mol) einer 0.9 N Butyllithium-Lösung so zutropfen, daß der Äther mäßig siedet. Nach 1 stdg. Rühren unter Erwärmen im Wasserbad auf 30–40°C wird die Lösung durch langsame Zugabe von 10 ml CH₃OD (99% D) (30% Überschuß) hydrolysiert. Dann wird vom Festkörper abfiltriert, der Äther eingedampft und der Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Sdp. 54°C/20 Torr, Ausb. 18 g (61%), Deuterierungsgrad (massenspektrometr. ermittelt): 89.5%.

1-Brom-3,5-dideuteriobenzol^{11, 12)}: Zu einer Lösung von 28.3 g (0.09 mol) 1,3,5-Tribrombenzol¹³⁾ in absol. Äther unter Stickstoff als Schutzgas läßt man bei –20°C 240 ml (0.18 mol) einer 0.75 N

⁷⁾ J. Hamm, Wissenschaftl. Arbeit, Univ. Tübingen 1974.

⁸⁾ D. R. Boyd und D. V. Hardy, J. Chem. Soc. **130**, 630 (1928).

⁹⁾ R. Haller, H. J. Dumm, Wissenschaftl. Arbeit, Univ. Tübingen 1974.

¹⁰⁾ P. Pfeiffer, I. Heller und H. Pietsch, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 4620 (1904).

¹¹⁾ Vgl. H. Gilman und H. W. Melvin jr., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 995 (1950).

¹²⁾ Vgl. U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 152f., Thieme, Stuttgart 1970.

¹³⁾ G. H. Coleman und W. F. Talbot, Organic Synth., Coll. Vol. 2, 592, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1948.

n-Butyllithium-Lösung tropfen. Anschließend hydrolysiert man durch tropfenweise Zugabe von 10 ml (30% Überschuß) CH₃OD (99% D), filtriert vom Festkörper ab, dampft das Lösungsmittel ein und destilliert den Rückstand. 1. Fraktion: Sdp. 34.5–35.5°C/8 Torr, Ausb. 4.7 g (33%) 1-Brom-3,5-dideuteriobenzol. 2. Fraktion: Sdp. 83–84°C/8 Torr, Ausb. 11.8 g (55%) 1,3-Dibrom-5-deuteriobenzol.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,3-Dihydro-1,3,2λ⁵-benzoxazastibolen

Weg A: Zu einer Lösung eines Triarylstibins (10 mmol) in trockenem Benzol (150 ml) läßt man unter Rühren und Einleiten von Stickstoff als Schutzgas bei 5°C 10 mmol Brom, gelöst in 20 ml trockenem Benzol, so zutropfen, daß die Temp. 5°C nicht überschritten wird. Das Dibrom-Addukt fällt als farblose Suspension an. Nach beendeter Bromaddition wird absol. Triäthylamin (20 mmol) zugesetzt. Anschließend gibt man die o-Aminophenole (10 mmol) in fester Form in kleinen Anteilen zu, läßt 1 h bei Raumtemp.iterrühren, saugt anschließend das ausgefallene Triäthylammoniumbromid ab und dampft das Filtrat ein. Zur Gewinnung der teilweise mit dem Triäthylammoniumbromid ausgefallenen schwerer löslichen Oxazastibole wird das feste Produkt zur Zerstörung des Ammoniumsalzes bei Raumtemp. mit einer Lösung von Natriumcarbonat (5 g) in Wasser (100 ml) 1 h gerührt. Anschließend wird das nicht gelöste Produkt abgesaugt.

Die Verbindungen 1–4 und 6–8 gewinnt man analysenrein durch Digerieren mit Äthanol (10 min Rühren des Rohproduktes mit Äthanol bei Raumtemp.), vgl. Tab. 2, während bei 5 die analytischen Daten direkt vom Reaktionsprodukt gewonnen wurden. Die Verbindung 9 konnte durch Umkristallisation aus wenig Diäthyläther gereinigt werden. Die deuterierten Verbindungen 6–8 wurden durch Vergleich der Schmelzpunkte charakterisiert.

Tab. 2. Schmelzpunkte und Elementaranalysen der dargestellten Oxazastibole

Nr.	-2,3-dihydro-1,3,2λ ⁵ -benzoxazastibol	Weg	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse			
						C	H	N	Sb
1	5,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2,2-triphenyl-	A, B	167 68	C ₃₂ H ₃₆ NOSb	Ber. 572.04 Gef. ^{a)} 580	67.12 66.91	6.34 6.26	2.44 2.25	21.28 21.10
2	7- <i>tert</i> -Butyl-2,2,2-triphenyl-5-(triphenylmethyl)-	A, B	231 61	C ₄₇ H ₄₂ NOSb	Ber. 758.09 Gef. ^{a)} 748	74.39 74.57	5.58 5.55	1.84 1.70	16.06 15.12
3	7- <i>tert</i> -Butyl-5-(triphenylmethyl)-2,2,2-tri- <i>p</i> -tolyl-	A, B	227 60	C ₅₀ H ₄₈ NOSb	Ber. 800.13 Gef. ^{a)} 849	74.98 74.63	6.04 6.27	1.75 2.04	15.21 14.54
4	7- <i>tert</i> -Butyl-2,2,2-tris-(<i>p</i> -methoxyphenyl)-5-(triphenylmethyl)-	A, B	192 58	C ₅₀ H ₄₈ NO ₄ Sb	Ber. 848.13 Gef. ^{a)} 876	70.74 70.53	5.70 5.88	1.65 1.91	14.35 13.49
5	5,7-Dimethyl-2,2,2-triphenyl-	A	ab 90°C Zers. 48	C ₂₆ H ₂₄ NOSb	Ber. 487.9 Gef. ^{a)} 455	63.94 64.12	4.95 5.00	2.87 2.76	24.95 24.58
9	3-Äthyl-5,7-di- <i>tert</i> -butyl-2,2,2-triphenyl-	A	125 83	C ₃₄ H ₄₀ NOSb	Ber. 600.07 Gef. ^{b)} 600	67.99 68.25	6.71 6.56	2.33 2.07	20.28 19.73

^{a)} Osmometrisch in Chloroform.

^{b)} Massenspektrometrisch.

Weg B: Zur Lösung von 2.2 g (10 mmol) 2-Amino-4,6-di-*tert*-butylphenol (**10**) in 100 ml Äthanol, die auf -30°C abgekühlt wird, gibt man unter Rühren einige Tropfen äthanol. NaOH-Lösung. Der Ansatz färbt sich grün. Dann läßt man 10 mmol des entsprechenden Stibins in 50 ml Benzol so zutropfen, daß die Mischung immer grün bleibt (bei Entfärbung erneute Zugabe eines Tropfens äthanol. NaOH-Lösung). Es wird so lange weitergerührt, bis der Ansatz gelblich geworden ist. Danach wird mit der gleichen Menge Wasser versetzt und vollständig mit Benzol extrahiert. Die Benzolphase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft. Der feste hellgelbe Rückstand wird zur Beseitigung von Azokomplex-Spuren mit kaltem Äthanol gewaschen. Analog lassen sich auch **2**, **3** und **4** darstellen, während **5** und **9** nur nach Weg A erhalten wurden.

2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-6,6,6-triphenyldibenzo[*d,h*][1,3,6,7,2λ⁵]dioxadiazastibonin (**13**): Das Stibonin wird nach Syntheseweg B direkt in guter Ausb. gewonnen, wenn die Reaktionstemp. oberhalb 30°C liegt. Der Reaktionsansatz färbt sich nach Zugabe von Triphenylstibin langsam rot. Nach Abzug des Lösungsmittels und Zugabe von Methanol fällt eine intensiv rote feinkristalline Substanz an, die im Gegensatz zu den Oxazastibolen in unpolaren organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Ausb. 5.7 g (72%), Schmp. $249-250^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{46}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sb}$ (789.2) Ber. C 69.94 H 7.02 N 3.54 Sb 15.42

Gef. C 69.51 H 6.85 N 3.30 Sb 14.64 Mol.-Masse 788 bzw. 790 (MS)

Tab. 3. Massenspektrum von **13**

<i>m/e</i>	Rel. Int. (%)	Zuordnung	<i>m/e</i>	Rel. Int. (%)	Zuordnung
57	310	(C_4H_9) ⁺	393	56	
77	65	(C_6H_5) ⁺	619/621	15/13	[$\text{M} - 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$] ⁺
78	165	(C_6H_6) ⁺	634/636	16/14	[$\text{M} - 2\text{C}_6\text{H}_5$] ⁺
154	210	($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$) ⁺	711/713	111/100	[$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$] ⁺
198/200	295/265	(SbC_6H_5) ⁺	787/789	8/7	M^+
275/277	59/53	[$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] ⁺			

3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-2,2'-dihydroxyazobenzol (**14**)¹⁴⁾: 1.3 g (2.3 mmol) **1** werden in 100 ml absol. Xylol 2 h unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz färbt sich dunkelrot. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, die Xylolphase eingedampft und der Rückstand in 100 ml Äther aufgenommen. Anschließend leitet man unter Rühren 30 min HCl-Gas ein. Der Ansatz färbt sich langsam hellbraun. Nach Abzug des Lösungsmittels verbleibt ein brauner Rückstand; aus Petroläther (Sdp. $50-70^{\circ}\text{C}$) orangefarbene Substanz, Ausb. 250 mg (24%), Schmp. 250°C .

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ (438.3) Ber. C 76.65 H 9.65 N 6.39

Gef. C 76.53 H 9.48 N 6.21 Mol.-Masse 438 (MS)

Diphenylstibinsäure¹⁵⁾: Zu einer Lösung von 5.7 g (10 mmol) **1** in 100 ml Xylol gibt man 0.5 g PbO_2 und kocht 2 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird vom Bleidioxid abfiltriert und die rote Xylolphase eingeengt. Nach 2-tägigem Stehenlassen wird von einem feinverteilten farblosen Niederschlag abfiltriert, der aus Äthanol umkristallisiert wird, Ausb. 160 mg (5%), Schmp. 285°C , identisch mit der Literatur.

4-*tert*-Butyl-2-(triphenylmethyl)phenoxazinyl (**2a**)

a) Zu einer Lösung von 3.8 g (5 mmol) **2** in 50 ml destilliertem Xylol gibt man 0.5 g Bleidioxid und kocht 2 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird vom Bleidioxid abfiltriert, das Lösungs-

¹⁴⁾ K. B. Ulmschneider, Wissenschaftl. Arbeit, Univ. Tübingen 1972.

mittel abgezogen und die Lösung des Rückstands in wenig Benzol über eine Säule (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe III) chromatographiert. Benzol eluiert eine grüngelb fluoreszierende Fraktion, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben des Rückstandes mit niedrig siedendem Petroläther das Phenoxazinyl in kristalliner Form erhält. Ausb. 160 mg (6.6%), Schmp. (Zers.) ab 78°C . Weitere Charakterisierung durch ESR und Vergleich mit der direkt synthetisierten Substanz nach b).

b) Zu einer Lösung von 1.83 g (4.5 mmol) 2-Amino-6-*tert*-butyl-4-(triphenylmethyl)phenol in 100 ml Benzol und 100 ml Äthanol gibt man unter Rühren einige Tropfen äthanol. NaOH-Lösung. Der Ansatz färbt sich grün. Dann gibt man 0.65 g (4.5 mmol) *o*-Aminophenol-hydrochlorid in fester Form zu und kocht 3 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und über eine Säule (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe III) chromatographiert. Eine grüngelb fluoreszierende Fraktion mit Benzol als Laufmittel wird aufgefangen. Darin wurde durch ESR-Untersuchung **2a** identifiziert. Nach Abzug des Lösungsmittels erhält man das Phenoxazinyl in kristalliner Form. Ausb. 230 mg (10%), Schmp. (Zers.) ab 78°C .

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{NO}$ (480.2) Ber. C 87.45 H 6.29 N 2.91

Gef. C 87.46 H 6.52 N 2.70 Mol.-Masse (protoniert) 481 (MS)

*Triphenylantimondichlorid*¹⁵⁾: 1.6 g (2.8 mmol) **1** in 40 ml Methanol werden mit 20 ml 2.5 N HCl versetzt. Die Lösung färbt sich rotviolett. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird ein Festkörper abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 980 mg (87%), Schmp. 142°C , identisch mit der Literatur.

Herstellung der Phenoxazinyle 1a–8a: Direkt im ESR-Röhrchen wird zu einer Lösung (Benzol, Toluol, Äthanol) der Benzoxazastibole etwas Blei(IV)-oxid gegeben. Danach wird diese Suspension durch Einleiten von sauerstofffreiem Stickstoff gemischt. Anschließend wird abgeschmolzen, auf 100°C erwärmt und unter mehrmaliger guter Durchmischung der Lösung 10 min bei dieser Temp. belassen. Die dabei stattfindende Fragmentierung und Entstehung der Phenoxazinyl-Radikale kann ESR-spektroskopisch verfolgt werden. Durch Abtrennen eines Teils der Lösung vom Blei(IV)-oxid wurde die Radikalkonzentration zur Erzielung gut aufgelöster Spektren optimiert. Bei den ENDOR-Untersuchungen wurde genauso verfahren. Als Lösungsmittel diente Xylol.

Die Messungen wurden mit Varian-Geräten E-12 und E-700 durchgeführt. Zur Spektren-Simulation diente das Varian-Datensystem S-122. Die *g*-Faktoren wurden unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und mit Hilfe des geeichten Feldvorschubs an den *g*-Faktor des 4-*tert*-Butoxy-2,6-di-*tert*-butylphenoxyls ($g = 2.00463$) angeschlossen.

¹⁵⁾ H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **429**, 141 (1922).