

Journal of Organometallic Chemistry, 402 (1991) 171–178
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21275

Synthesen substituierter 9,9-Bis(n-butyl)dibenzostannole

Hans-Albert Brune ^a, Robert Hohenadel ^a, Günther Schmidtberg ^b
 und Ulrich Ziegler ^a

^a *Lehrstuhl für Organische Chemie I und* ^b *Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm*
Albert-Einstein-Allee, W-7900 Ulm/Donau (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Juli 1990)

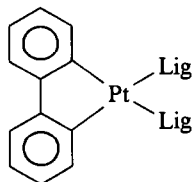
Abstract

Syntheses of the five 9,9-bis(n-butyl)dibenzostannoles are reported, which are each symmetrically disubstituted by two F₃C-, CH₃O-, (CH₃)₃C-substituents in the 3- and 6-positions or by two F₃C-, CH₃O-substituents in the 2- and 7-positions of the benzo rings.

Zusammenfassung

Die Synthesen der fünf 9,9-Bis(n-butyl)dibenzostannole werden beschrieben, die jeweils in den 3- und 6-Positionen der Benzo-Ringe mit zwei F₃C-, CH₃O-, (CH₃)₃-Substituenten bzw. in den 2- und 7-Positionen mit zwei F₃C- oder CH₃O-Substituenten disubstituiert sind.

Im Rahmen photochemischer Untersuchungen an platinorganischen Verbindungen benötigten wir als Testverbindungen für einen entwickelten Reaktionsmechanismus [1] Verbindungen vom Typ **1**, in denen das Biphenyl-System mit je einem *ortho*-Kohlenstoff-Atom beider Phenyl-Ringe gleichzeitig an das Platin gebunden ist (sog. Dibenzoplatinole).



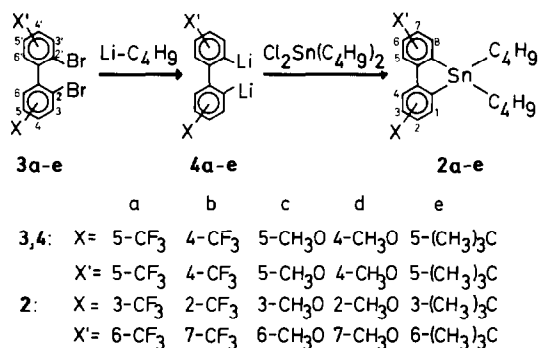
(1)

Eaborn [2] hatte in umfangreichen Untersuchungen gezeigt, daß sich der Phenyl-Ring unter besonders einfacher Reaktionsführung über Trimethyl(phenyl)stannan an das Platin binden läßt; durch Verwendung von Tri(n-butyl)(aryl)stannan konnten wir den Anwendungsbereich dieses Verfahrens auf die Einführung sterisch anspruchsvoller großflächiger Aromaten (Naphthyl-, Anthracenyl-, Pyrenyl- u.a.) erweitern [3–5].

Vicente und Mitarbeiter [6] schließlich gelang erstmals über das 9,9-Bis(*n*-propyl)dibenzostannol die Koordination des Biphenyl an das Platin. Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der angestrebten Dibenzoplatinole **1** synthetisierten wir daher zunächst die substituierten 9,9-Bis(*n*-butyl)dibenzostannole **2a–e** mit —für die nachfolgenden mechanistischen Untersuchungen an den Verbindungen **1** erforderlichen—Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters in den Benzo-Ringen.

Synthesen

Die substituierten 2,2'-Dibrombiphenyle **3a–e** wurden zunächst mit *n*-Butyllithium zu den 2,2'-Dilithiobiphenylen **4a–e** metalliert. Mit Bis(*n*-butyl)dichlorstannan entstanden daraus analog [7] bei Raumtemperatur die substituierten 9,9-Bis(*n*-butyl)dibenzostannole **2a–e**:



Auf eine Identifizierung der 2,2'-Dilithiobiphenyle **4a–e** über die Carbonylierung mit Kohlendioxid zu den substituierten Dicarbonsäuren und Charakterisierung ihrer Dimethylester wurde verzichtet, um möglichst viel Substanz für die nachfolgenden Synthesen zu erhalten. Die Entstehung und die Konstitutionen von **4a–e** wurden zweifelsfrei durch die Konstitutionen von **2a–e** bewiesen.

2a–e sind bei Raumtemperatur gegenüber Wasser und Luftsauerstoff beständig; sie können daher für nachfolgende Synthesen auf Vorrat gehalten werden.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian EM 360L (¹H) und Bruker MSL 300 (¹³C); chemische Verschiebungen auf der δ-Skala in ppm gegen Tetramethylsilan als inn. Standard (δ[TMS] = 0.00); Lösungsmittel CDCl₃. IR-Spektren: Perkin Elmer Gitterspektrometer 577; Aufnahmen als KBr-Presslinge (kristalline Verbindungen) oder als Film zwischen KBr-Platten (flüssige Verbindungen); Frequenzangaben in cm⁻¹. Massenspektren: Varian-MAT 711; Elektronenstoß-Ionisation mit 70 eV Anregungs-Energie. Aus Raumgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlagen für Konstitutionsaussagen verwendet wurden bzw. für die Charakterisierung wesentlich waren. Vollständige Daten oder gegebenenfalls Spektrenkopien können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Dünnschicht-Chromatographie: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 bzw. Aluminiumoxid 60 mit Fluoreszenzindikator; Laufmittel CH_2Cl_2 bzw. CHCl_3 . Säulenchromatographie: Quarzrohre von 40, 60 oder 80 cm Länge, 2 cm ä.D.; stationäre Phasen Merck-Kieselgel 60 (70–320 mesh ASTM) und Fluka Al_2O_3 507C (neutral, 100–125 mesh) bzw. 5016 A (basisch); die stationären Phasen wurden mit 1% Fluoreszenzindikator F_{254} versetzt und unmittelbar vor der Verwendung im jeweiligen Laufmittel suspendiert; Detektion durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm. Gaschromatographie: Spectra-Physics SP 7100 mit FID und Schreiber/Integrator SP 4270; Quarz-Kapillaren S&W Scientific 25 m \times 0.2 mm, DB-1 (Filmdicke 0.2 μm); Trägergas N_2 (100 ml/min); Splitverhältnis 1 : 100; Injektortemp. und Temperaturprogramm wurden dem jeweiligen Problem angepaßt. Elementaranalysen: Heraeus CHN-O-Rapid.

Synthesen

2,2'-Dibrom-5,5'-dimethoxybiphenyl (**3c**) nach [8]; 2,2'-Dibrom-4,4'-dimethoxybiphenyl (**3d**) nach [9].

1-Brom-2-nitro-5-(trifluormethyl)benzol. 162.5 g (0.79 mol) 2-Nitro-5-(trifluormethyl)anilin wurden in 650 ml halbkonz. Bromwasserstoffsäure suspendiert und bei einer Innentemp. von -20°C durch langsames Zutropfen einer 2.5 M wässrigen NaNO_2 -Lösung (54.4 g (0.79 mol) in 400 ml H_2O) diazotiert. Die auf -10°C erwärmte Diazoniumsalz-Lösung wurde dann in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 150.8 g (1.05 mol) CuBr in 420 ml konz. Bromwasserstoffsäure eingerührt. Dann wurde 30 min bei Raumtemp. und weitere 30 min bei 100°C gerührt. Nach Wasserdampfdestillation und Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 400 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 300 ml 2 N Salzsäure, 300 ml 10% Natronlauge, schliesslich 2 mal mit je 200 ml Wasser gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rohprodukt wurde über eine Vigreux-Kolonne bei $61\text{--}63^\circ\text{C}/0.3$ Torr rektifiziert. Ausb. 157.4 g (74%); gelbes Öl. IR (Film): 3110, 3050 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 1585 (aromat. Gerüstschw.); 1535, 1317 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{NO}_2]$); 1325 ($\nu[\text{CF}_3]$); 838 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat.}}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.67\text{--}8.17$ (kompl. m). MS: M^+ $m/e = 269$ (ber. 269 für ^{79}Br). Analyse: Gef.: C, 31.16; H, 1.15; N, 5.13. $\text{C}_7\text{H}_3\text{BrF}_3\text{NO}_2$ (270.1) ber.: C, 31.14; H, 1.12; N, 5.19%.

2,2'-Dinitro-5,5'-bis(trifluormethyl)biphenyl. 155.7 g (0.58 mol) 1-Brom-2-nitro-5-(trifluormethyl)benzol wurden auf 165°C erhitzt; dazu wurden innerhalb von 15 min in kleinen Portionen 36.7 g (0.58 mol) frisch aktiviertes Kupferpulver eingebracht. Danach wurde noch 2 h unter Rückfluß (240°C) erhitzt; dann wurden nacheinander weitere 9.1 g (144 mmol) Kupferpulver zugegeben, nochmals 1 h unter Rückfluß erhitzt, weitere 17.75 g (279 mmol) Cu zugefügt und schließlich noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen und das resultierende Zweiphasensystem 4 mal mit je 150 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10% Salzsäure und mit Wasser gewaschen und schließlich über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt bei $140^\circ\text{C}/0.3$ Torr isoliert, zunächst aus Ethanol und schließlich aus n-Heptan umkristallisiert. Ausb. 75.6 g (69%); Schmp. 110°C . IR (KBr): 3125, 3090 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 1597 (aromat. Gerüstschw.); 1525, 1313 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{NO}_2]$); 1340 ($\nu[\text{CF}_3]$); 850 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat.}}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.63$ (s; 6-H); 7.93 (d; 4-H; $^3J[4\text{-H},3\text{-H}]$ 9.0 Hz); 8.40 (d; 3-H; $^3J[3\text{-H},4\text{-H}]$ 9.0

H_z). MS: M^+ $m/e = 380$ (ber. 380). Analyse: Gef.: C, 44.23; H, 1.59; N, 7.34. $C_{14}H_6F_6N_2O_4$ (380.2) ber.: C, 44.23; H, 1.59; N, 7.37%.

2,2'-Diamino-5,5'-bis(trifluormethyl)biphenyl. Zu einer auf 50 °C Innentemperatur erwärmten Suspension von 33.35 g (87.7 mmol) 2,2'-Dinitro-5,5'-bis(trifluormethyl)biphenyl in 440 ml konz. Salzsäure wurden innerhalb von 30 min abwechselnd 110.6 g (0.93 mol) Zinnpulver und 175 ml konz. Salzsäure gegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 400 ml Ethanol in Lösung gebracht und 90 min unter Rückfluß erhitzt. Die heisse Reaktionslösung wurde auf Eiswasser gegossen und mit kalter konz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion neutralisiert. Dann wurde zweimal mit je 400 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte wurden mit viel Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und dann im Rotationsverdampfer auf 200 ml eingengt. Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas wurde das entstandene Diamin als Dihydrochlorid ausgefällt, isoliert und mit reichlich Ether gewaschen. Das Dichlorid wurde in 200 ml einer halbkonz. wässrigen NaOH-Lösung suspendiert und hierin 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Ausethern wurde die Etherphase mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Produkt wurde erst aus n-Heptan und dann aus CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 19.2 g (68%); Schmp. 73 °C. IR (KBr): 3460, 3340 ($\nu_{as}, \nu_s[NH_2]$); 3070 ($\nu[C(sp^2)-H]$); 1625 ($\delta[NH_2]$); 1580 (Gerüstschw.); 1330, 1320 ($\nu[CF_3]$); 830 ($\gamma[C-H_{aromat}]$). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.03$ (br. s; NH_2); 6.77 (d; 3-H; $^3J[3-H,4-H]$ 8.6 Hz); 7.33 (s; 6-H); 7.41 (d; 4-H; $^3J[4-H,3-H]$ 8.6 Hz); gem. Int.-Verh. 3.9/6.0 (ber. 4/(2 + 2 + 2)). MS: M^+ $m/e = 320$ (ber. 320). Analyse: Gef.: C, 52.44; H, 3.17; N, 8.65. $C_{14}H_{10}F_6N_2$ (320.24) ber.: C, 52.52; H, 3.15; N, 8.75%.

2,2'-Dibrom-5,5'-bis(trifluormethyl)biphenyl (3a). 16.14 g (50.4 mmol) 2,2'-Diamino-5,5'-bis(trifluormethyl)biphenyl wurden in 40 ml halbkonz. Bromwasserstoffsäure suspendiert und bei einer Innentemp. von -13 °C durch langsames Zutropfen einer Lösung von 7.0 g (0.1 mol) $NaNO_2$ in 50 ml H_2O diazotiert. Das Produkt wurde in eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 19.2 g (134 mmol) $CuBr$ in 55 ml konz. Bromwasserstoffsäure eingerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei Raumtemp. und schließlich 2 h bei 100 °C weitergerührt. Nach Wasserdampfdestillation und Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 400 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 300 ml 2 N Salzsäure, 300 ml 10% Natronlauge, schließlich 2 mal mit je 200 ml Wasser gewaschen und dann über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt über eine 80 cm Säule SiO_2/CH_2Cl_2 chromatographiert und schließlich aus n-Heptan umkristallisiert. Ausb. 8.0 g (35%); Schmp. 67 °C. IR (KBr): 3050 ($\nu[C(sp^2)-H]$); 1600 (Gerüstschw.); 1320 ($\nu[CF_3]$); 830 ($\gamma[C-H_{aromat}]$). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.40-8.02$ (kompl. m). MS: M^+ $m/e = 446$ (ber. 446 für ^{79}Br). Analyse: Gef.: C, 37.53; H, 1.40. $C_{14}H_6Br_2F_6$ (448.0) ber.: C, 37.53; H, 1.35%.

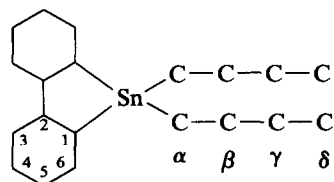
2,2'-Dibrom-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl (3b). Analog zu 3a aus 16.5 g (51.5 mmol) 2,2'-Diamino-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl [10] in 40 ml halbkonz. HBr (0 °C), 7.0 g (0.1 mol) $NaNO_2$ in 50 ml H_2O , 19.65 g (137 mmol) $CuBr$ in 55 ml konz. HBr (0 °C); dann 30 min bei Raumtemp. und 2 h bei 100 °C; Isolierung wie bei 3a; Reinigung durch zweifache Säulenchromatographie (80 cm Säule, SiO_2/CH_2Cl_2). Ausb. 9.0 g (39%); farbl. Öl. IR (Film): 3080 ($\nu[C(sp^2)-H]$); 1605, 1555 (aromat. Gerüstschw.); 1320 ($\nu[CF_3]$); 830 ($\gamma[C-H_{aromat}]$). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.34$ (d; 6-H; $^3J[6-H,5-H]$ 8.0 Hz); 7.67 (d; 5-H; $^3J[5-H,6-H]$ 8.0 Hz); 7.96 (s;

3-H). MS: M^+ $m/e = 446$ (ber. 446 für ^{79}Br). Analyse: Gef.: C, 37.57; H, 1.35. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_6$ (448.0) ber. C, 37.53; H, 1.35%.

2,2'-Dibrom-5,5'-bis(*t*-butyl)biphenyl (3e). 18.0 g (67.6 mmol) 3,3'-Bis(*t*-butyl)biphenyl [11] wurden bei Raumtemp. in 70 ml CCl_4 in Gegenwart katalytischer Mengen Eisenpulver durch Zugabe einer Lösung von 26.1 g (163.3 mmol) Brom in 40 ml CCl_4 bromiert. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 3 h bei einer Innentemp. von 30°C gerührt und anschließend auf 500 ml Eiswasser gegossen. Das Produkt wurde mit 300 ml Diethylether extrahiert, die etherische Phase zuerst mit einer wässrigen NaHSO_3 -, dann einer 10% NaOH -Lösung und mit Wasser gewaschen, schliesslich über MgSO_4 getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde im Vakuum rektifiziert, das ölartige Destillat nach Zugabe von 30 ml Ethanol durch Rühren zur Kristallisation gebracht und der isolierte Kristallbrei schliesslich aus *n*-Heptan umkristallisiert. Ausb. 13.7 g (48%); Schmp. 128°C . IR (KBr): 3070 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2960, 2900, 2870 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1370, 1360 ($\delta[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$); 818 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat.}}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 7.13–7.73 (kompl. m der 6 $\text{H}_{\text{aromat.}}$); gem. Int.-Verh. 17.9/6.1 (ber. 18/6). MS: M^+ $m/e = 422$ (ber. 422 für ^{79}Br). Analyse: Gef.: C, 56.56; H, 5.64. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2$ (424.22) ber.: C, 56.63; H, 5.70%.

9,9-Bis(*n*-butyl)-3,6-bis(trifluormethyl)dibenzostannol (2a). Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 3.37 g (7.5 mmol) 2,2'-Dibrom-5,5'-bis(trifluormethyl)biphenyl (3a) in 55 ml absol. Diethylether wurden—analog [12]—unter Rühren innerhalb von 45 min 10.0 ml (16.0 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Nach langsamer Erwärmung innerhalb von 1 h auf Raumtemp. wurde die Lösung noch 4 h weitergerührt. Diese unter Ar in einen Tropftrichter überführte Lösung wurde dann innerhalb 1 h zu einer vorgelegten Lösung von 2.20 g (7.2 mmol) Di(*n*-butyl)dichlorstannan in 55 ml absol. Ether getropft. Es wurde 2 h weitergerührt und dann das nicht umgesetzte *n*-Butyllithium mit 100 ml wasser-gesättigtem Ether hydrolysiert. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde der Ether im Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der Rückstand zweimal über eine 80 cm Säule ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) chromatographiert. Ausb. 1.8 g (48%); Schmp. 50°C . IR (KBr): 3080–3000 (breit, $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2960, 2925, 2880, 2860 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1598 (Gerüstschw.); 1455 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$; $\delta[\text{CH}_2]$); 1382 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 1331, 1319 (ν_{as} , $\nu_s[\text{CF}_3]$); 830 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat.}}]$); 703, 664 ($\nu[\text{Sn-C}(\text{sp}^2)]$); 599, 504 ($\nu[\text{Sn-C}(\text{sp}^3)]$).

NMR-Spektren: Die der chemischen Nomenklatur des Dibenzometallol-Systems zu Grunde liegende Bezifferung der Atome ist—weil die Brückenkopf-Atome unberücksichtigt bleiben—für die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale ungeeignet. Daher wird für die Angabe der NMR-Daten folgende—von der chemischen abweichende—Bezifferung verwendet:



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.64\text{--}1.95$ (kompl. m der 18 H in $\text{n-C}_4\text{H}_9$); 7.61 (d; 5-H; $^3J[5\text{-H},6\text{-H}]$ 7.8 Hz); 7.83 (d; 6-H; $^3J[6\text{-H},5\text{-H}]$ 7.8 Hz); 8.24 (s; 3-H); gem.

Int.-Verh. 17.8/6.2 (ber. 18/(2 + 2 + 2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $n\text{-C}_4\text{H}_9$: 12.5 (C- α ; $^1J[^{117}\text{Sn,C}]$ 354.3 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn,C}]$ 371.2 Hz); 13.5 (C- δ); 27.1 (C- γ ; $^3J[\text{Sn,C}]$ 55.6 Hz); 28.9 (C- β ; $^2J[\text{Sn,C}]$ 25.5 Hz); übrige C-Atome: 119.2 (C-3; $^3J[\text{Sn,C}]$ 34.0 Hz; $^3J[\text{F,C}]$ 3.5 Hz); 124.2 (C-5; $^3J[\text{Sn,C}]$ 40.0 Hz; $^3J[\text{F,C}]$ 3.5 Hz); 124.5 (CF_3 ; $^1J[\text{F,C}]$ 272.5 Hz); 131.7 (C-5; $^4J[\text{Sn,C}]$ 8.3 Hz; $^2J[\text{F,C}]$ 32.0 Hz); 136.9 (C-6; $^2J[\text{Sn,C}]$ 43.8 Hz); 146.7 (C-1; $^1J[^{117}\text{Sn,C}]$ 366.8 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn,C}]$ 381.9 Hz); 148.3 (C-2; $^2J[\text{Sn,C}]$ 54.3 Hz). MS: M^+ $m/e = 522$ (ber. 522 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 50.72; H, 4.58. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{Sn}$ (521.13) ber.: C, 50.71; H, 4.64%.

9,9-Bis(*n*-butyl)-2,7-bis(trifluormethyl)dibenzostannol (2b). Analog zu **2a** aus 7.53 g (16.8 mmol) 2,2'-Dibrom-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl (**3b**), 23.0 ml (36.8 mmol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium und 4.86 g (16.0 mmol) Di(*n*-butyl)dichlorstannan. Aufarbeitung: Das schwarze Öl wurde zweimal an SiO_2 in CH_2Cl_2 (80 cm Säule) chromatographiert, anschließend im Hochvakuum destilliert; schließlich wurde das so erhaltene Rohprodukt zunächst aus Pentan und dann aus Ethanol/Wasser (5/1) umkristallisiert. Ausb. 4.4 g (53%); Schmp. 72–73 °C. IR (KBr): 2965, 2915, 2880, 2860 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1597 (Gerüstschw.); 1455 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 1320 ($\nu[\text{CF}_3]$); 834; 828 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 698, 663 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(\text{sp}^2)]$); 598, 508 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(\text{sp}^3)]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.65\text{--}1.80$ (kompl. m der 18 H in $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 7.63 (d,d; 4-H; $^3J[4\text{-H},3\text{-H}]$ 8.4 Hz; $^4J[4\text{-H},6\text{-H}]$ 1.8 Hz); 7.88 (verbr. s; 6-H); 8.07 (d; 3-H; $^3J[3\text{-H},4\text{-H}]$ 8.4 Hz); gem. Int.-Verh. 18.1/5.9 (ber. 18/(2 + 2 + 2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.5$ (C- α ; $^1J[^{117}\text{Sn,C}]$ 355.4 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn,C}]$ 372.1 Hz); 13.4 (C- δ); 27.1 (C- γ ; $^3J[\text{Sn,C}]$ 56.8 Hz); 28.9 (C- β ; $^2J[\text{Sn,C}]$ 25.1 Hz); übrige C-Atome: 123.1 (C-3; $^3J[\text{Sn,C}]$ 33.2 Hz); 124.6 (CF_3 ; $^1J[\text{F,C}]$ 271.7 Hz); 126.3 (C-4; $^3J[\text{F,C}]$ 3.8 Hz); 129.9 (C-5; $^3J[\text{Sn,C}]$ 39.2 Hz; $^2J[\text{F,C}]$ 31.7 Hz); 133.0 (C-6; $^2J[\text{Sn,C}]$ 46.0 Hz; $^3J[\text{F,C}]$ 3.3 Hz); 143.2 (C-1; $^1J[^{117}\text{Sn,C}]$ 369.8 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn,C}]$ 386.4 Hz); 150.7 (C-2; $^2J[\text{Sn,C}]$ 52.8 Hz). MS: M^+ $m/e = 522$ (ber. 522 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 50.72; H, 4.59. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{Sn}$ (521.13) ber.: C, 50.72; H, 4.64%.

9,9-Bis(*n*-butyl)-3,6-bis(methoxy)dibenzostannol (2c). Analog zu **2a** aus 18.6 g (50.0 mmol) 2,2'-Dibrom-5,5'-bis(methoxy)biphenyl [8], 68.5 ml (109.6 mmol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium/*n*-Hexan und 14.5 g (47.7 mmol) Di(*n*-butyl)dichlorstannan. Aufarbeitung: Das Rohprodukt wurde bei 195 °C/0.1 Torr destilliert und das Destillat an SiO_2 in CHCl_3 (80 cm Säule) chromatographiert. Ausb. 18.1 g (85%); Sdp. 195 °C/0.1 Torr. IR (Film): 3065–3010 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2960, 2940, 2880 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 2835 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 1585, 1550 (Gerüstschw.); 1470, 1455 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 1370 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 1220 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}]$); 1030 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}]$); 802 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 695, 663 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(\text{sp}^2)]$); 592, 505 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(\text{sp}^3)]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.63\text{--}1.87$ (kompl. m von $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 3.82 (s; CH_3O); 6.85 (dd; 5-H; $^3J[5\text{-H},6\text{-H}]$ 7.8 Hz; $^4J[5\text{-H},3\text{-H}]$ 2.1 Hz); 7.50 (d; 3-H; $^4J[3\text{-H},5\text{-H}]$ 2.1 Hz); 7.53 (d; 6-H; $^3J[6\text{-H},5\text{-H}]$ 7.8 Hz; $^3J[\text{Sn},6\text{-H}]$ 34.6 Hz); gem. Int.-Verh. 17.8/5.9/5.9 (ber. 18/6/(2 + 2 + 2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), $n\text{-C}_4\text{H}_9$: 12.0 (C- α ; $^1J[^{117}\text{Sn,C}]$ 350.9 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn,C}]$ 366.6 Hz); 13.6 (C- δ); 27.1 (C- γ ; $^3J[\text{Sn,C}]$ 55.3 Hz); 29.1 (C- β ; $^2J[\text{Sn,C}]$ 23.9 Hz); übrige C: 55.2 (CH_3O); 109.2 (C-3; $^3J[\text{Sn,C}]$ 38.1 Hz); 113.1 (C-5; $^3J[\text{Sn,C}]$ 43.6 Hz); 132.1 (C-1; $^1J[^{117}\text{Sn,C}]$ 406.0 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn,C}]$ 422.9 Hz); 137.2 (C-6; $^2J[\text{Sn,C}]$ 46.9 Hz); 150.4 (C-2; $^2J[\text{Sn,C}]$ 56.9 Hz); 161.0 (C-4; $^4J[\text{Sn,C}]$ 8.6 Hz). MS: M^+ $m/e = 446$ (ber. 446 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 59.32; H, 6.71. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Sn}$ (445.19) ber. C, 59.36; H, 6.79%.

9,9-Bis(*n*-butyl)-2,7-bis(methoxy)dibenzostannol (2d). Analog zu **2a** aus 6.30 g (16.9 mmol) 2,2'-Dibrom-4,4'-bis(methoxy)biphenyl [9], 22.0 ml (35.2 mmol) 1.6 *M*

n-Butyllithium/n-Hexan und 4.9 g (16.1 mmol) Bis(n-butyl)dichlorstannan. Aufarbeitung: Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert, das Destillat dann in dem gerade erforderlichen Volumen Pentan gelöst und bei -25°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 5.4 g (75%); Schmp. 45°C . IR (KBr): 3065, 3010 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-H}]$); 2960, 2940, 2880, 2860 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-H}]$); 2830 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 1588, 1565 (Gerüstschw.); 1453 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 1370 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 1220 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-O}]$); 1038 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-O}]$); 808 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 680, 655 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(sp^2)]$); 599, 508 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(sp^3)]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.67\text{--}1.83$ (kompl. m der n- C_4H_9); 3.80 (s; CH_3O); 6.83 (dd; 4-H; $^3J[4\text{-H},3\text{-H}]$ 8.4 Hz; $^4J[4\text{-H},6\text{-H}]$ 2.5 Hz); 7.12 (d; 6-H; $^4J[6\text{-H},4\text{-H}]$ 2.5 Hz; $^3J[\text{Sn},6\text{-H}]$ 36 Hz); 7.72 (d; 3-H; $^3J[3\text{-H},4\text{-H}]$ 8.4 Hz); gem. Int.-Verh. 18.0/6.1/6.2 (ber. 18/6/(2 + 2 + 2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3); n- C_4H_9 : $\delta = 12.1$ (C- α ; $^1J[^{117}\text{Sn},\text{C}]$ 345.5 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn},\text{C}]$ 362.7 Hz); 13.6 (C- δ); 27.2 (C- γ ; $^3J[\text{Sn},\text{C}]$ 54.9 Hz); 29.0 (C- β ; $^2J[\text{Sn},\text{C}]$ 23.9 Hz); übrige C: 55.3 (CH_3O); 114.1 (C-4; $^4J[\text{Sn},\text{C}]$ 7.3 Hz); 121.8 (C-6; $^2J[\text{Sn},\text{C}]$ 47.0 Hz); 122.7 (C-3; $^3J[\text{Sn},\text{C}]$ 41.8 Hz); 141.5 (C-2; $^2J[\text{Sn},\text{C}]$ 54.3 Hz); 142.2 (C-1; $^1J[^{117}\text{Sn},\text{C}]$ 390.3 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn},\text{C}]$ 407.7 Hz); 158.3 (C-5; $^3J[\text{Sn},\text{C}]$ 51.4 Hz). MS: M^+ $m/e = 446$ (ber. 446 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 59.42; H, 6.84. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Sn}$ (445.19) ber.: C, 59.36; H, 6.79%.

9,9-Bis(n-butyl)-3,6-bis(t-butyl)dibenzostannol (2e). Analog zu 2a aus 3.18 g (7.5 mmol) 2,2'-Dibrom-5,5'-bis(t-butyl)biphenyl (3e), 10.0 ml (16.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/n-Hexan und 2.20 g (7.2 mmol) Bis(n-butyl)dichlorstannan. Aufarbeitung: Der Rückstand wurde zunächst über eine 80 cm Säule ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) chromatographiert und schließlich im Vakuum bei $220^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr destilliert. Ausb. 2.39 g (66%); klares Öl. IR (Film): 3060 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-H}]$); 2960, 2905, 2875 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-H}]$); 1587, 1540 (Gerüstschw.); 1472, 1458 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta[\text{CH}_2]$); 1380, 1357 ($\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$); 821 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 699, 661 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(sp^2)]$); 599, 507 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{Sn-C}(sp^3)]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.70\text{--}1.89$ (kompl. m von n- C_4H_9); 1.40 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.30 (dd; 5-H; $^3J[5\text{-H},6\text{-H}]$ 7.9 Hz; $^4J[5\text{-H},3\text{-H}]$ 1.8 Hz); 7.56 (d; 6-H; $^3J[6\text{-H},5\text{-H}]$ 7.9 Hz); 8.04 (d; 3-H; $^4J[3\text{-H},5\text{-H}]$ 1.8 Hz); gem. Int.-Verh. 36.0/5.9 (ber. (18 + 18)/(2 + 2 + 2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3); n- C_4H_9 : $\delta = 11.9$ (C- α ; $^1J[^{117}\text{Sn},\text{C}]$ 347.6 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn},\text{C}]$ 363.1 Hz); 13.6 (C- δ); 27.3 (C- γ ; $^3J[\text{Sn},\text{C}]$ 55.5 Hz); 29.1 (C- β ; $^2J[\text{Sn},\text{C}]$ 23.7 Hz); übrige C: 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 119.2 (C-3; $^3J[\text{Sn},\text{C}]$ 36.2 Hz); 124.5 (C-5; $^3J[\text{Sn},\text{C}]$ 40.8 Hz); 136.2 (C-6; $^2J[\text{Sn},\text{C}]$ 43.0 Hz); 138.0 (C-1; $^1J[^{117}\text{Sn},\text{C}]$ 398.5 Hz; $^1J[^{119}\text{Sn},\text{C}]$ 415.1 Hz); 148.9 (C-2; $^2J[\text{Sn},\text{C}]$ 57.4 Hz); 151.6 (C-4; $^4J[\text{Sn},\text{C}]$ 9.1 Hz). MS: M^+ $m/e = 498$ (ber. 498 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 67.60; H, 8.48. $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Sn}$ (497.35) ber.: C, 67.62; H, 8.51%.

Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie—Fonds der Chemischen Industrie—danken wir für großzügige Förderung.

Literatur

- 1 H.-A. Brune, R. Hohenadel, G. Schmidtberg und U. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 179.
- 2 C. Eaborn, K.J. Odell und A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 357 und (1979) 758.
- 3 C. Weisemann, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 63.
- 4 C. Weisemann und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 299.
- 5 C. Weisemann, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 403.
- 6 R. Uson, J. Vicente, J.A. Cirac und M.T. Chicote, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 105.

- 7 R. Gelius, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1759.
- 8 N. Campbell und A.H. Scott, *J. Chem. Soc. (C)*, (1966) 1050.
- 9 J. Cornforth, R.H. Cornforth und R.T. Gray, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1982) 2289.
- 10 S.D. Ross und J. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1297.
- 11 E. Matarasso-Tchiroukhine, *Ann. Chim. (Paris)*, 5 (1958) 405.