

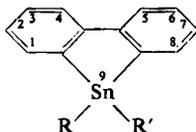
ROLF GELIUS¹⁾**Dibenzostannole und ihre Abbauprodukte²⁾**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 3. März 1960)

Durch Umsetzung von 2,2'-Dilithium-biphenyl mit Diorganozinnhalogeniden werden 9,9-disubstituierte Derivate des Dibenzostannols, eines neuartigen fluoren-analogen Ringsystems mit Zinn als Heteroatom, erhalten. Ihre Konstitution ergibt sich auch aus Abbaureaktionen mit Chlorwasserstoff. Die UV- und IR-Absorptionsspektren werden diskutiert.

Vor einiger Zeit wurde über Darstellung und Eigenschaften von Organozinnverbindungen mit dem großräumigen Biphenyl-(2)-Rest berichtet^{3a, b)}. In Fortführung dieser Untersuchungen gelang nun die Synthese einiger Derivate des [Biphenyl-(2,2')]-zinn vom Typ A, die das Ringsystem des *Dibenzostannols* mit Zinn als Heteroatom enthalten. Die Substituenten R und R' können gleich oder verschieden sein sowie in der entsprechenden Spiroverbindung auch einen zweiten gleichartigen Ring vorstellen.



A (I-VI: R = R', siehe Tabelle S. 1760)

Die Dibenzostannole sind leicht zugänglich durch Umsetzung geeigneter Organozinnhalogenide bzw. von Zinntetrahalogenid mit dem reaktionsfreudigen 2,2'-Dilithium-biphenyl, das G. WITTIG in die präparative organische Chemie eingeführt hat⁴⁾. Dieses Lithiumreagenz ist bisher direkt aus 2,2'-Dijod-biphenyl und Lithium in Äther (von WITTIG und Mitarbeitern) oder indirekt durch Halogen-Metall-Austausch zwischen 2,2'-Dibrom-biphenyl und n-Butyl-lithium hergestellt worden⁵⁾. Es zeigte sich nun, daß man es bequem und in guter Ausbeute durch Reaktion von 2,2'-Dibrom-biphenyl mit Lithium erhalten kann. Die durch Titration mit n_{10} HCl in üblicher Weise bestimmten Ausbeuten lagen bei 86–91 %, und die so bereiteten braunen ätherischen Lösungen konnten mit Benzophenon zu 91–94 % zum 2,2'-Bis-[diphenylhydroxy-methyl]-biphenyl⁴⁾ umgesetzt werden.

Bisher sind nur wenige Verbindungen beschrieben worden, die Zinn als Heteroatom in einem Ringsystem enthalten^{6,7,8)}. Von diesen beanspruchen die von LEAVITT

1) Jetzige Anschrift: VEB Kunstseidenwerk „Friedrich Engels“, Premnitz/Krs. Rathenow.

2) Teil der Dissertat. ROLF GELIUS, Univ. Greifswald 1960.

3) a) G. BÄHR und R. GELIUS, Chem. Ber. **91**, 812 [1958]; b) ebenda **91**, 825 [1958].

4) G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 [1953].

5) H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6380 [1955].

6) G. GRÜTTNER, E. KRAUSE und M. WIERNIK, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1549 [1917].

7) H. G. KUIVILA und O. F. BEUMEL JR., J. Amer. chem. Soc. **80**, 3250 [1958].

8) F. C. LEAVITT, T. A. MANUEL und F. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3163 [1959], vorläufige Mitteilung.

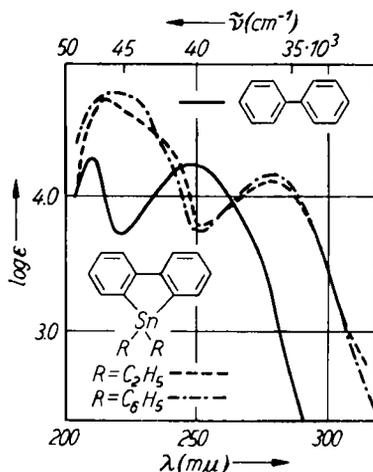
Übersicht über die dargestellten Dibenzostannole I-VI

| Nr. | R — | Aussehen | Schmp. °C | Ausb. % | Entfärbung von Brom in CCl ₄ | Entfärbung von Jod in Benzol | Summen- formel | Analysen C H Sn |
|-----|-------------|---|----------------|------------|---|--|---|--|
| I | Äthyl | lange, dünne Prismen und Nadeln (aus Methanol) | 73 | 56.6 | sofort | n. kurz. Aufbe- wahren | C ₁₆ H ₁₈ Sn (329.0)* | Ber. 58.41 5.51 36.08 Gef. 58.56 5.34 36.29 |
| II | n-Butyl | lange, dünne, schiefwinklige Prismen (aus Methanol) | 56 | 64.8 | sofort | wie I | C ₂₀ H ₂₄ Sn (383.1)** | Ber. 62.70 6.32 30.98 Gef. 62.76 6.30 30.88 |
| III | Cyclohexyl | silbrigglänzende krist. Schuppen von langgestreckt. sechseckig. Grundriß (aus Äthanol) | 104 | 64.2 | sofort | langsamer als I | C ₂₄ H ₃₀ Sn (437.2) | Ber. 65.93 6.92 27.15 Gef. 66.06 6.91 26.89 |
| IV | Phenyl | farblose Spieße und beiderseitig zuge- spitzte Prismen (aus Butanol) | 141.5 | 58.5 | sofort | sehr lang- sam | C ₂₄ H ₁₈ Sn (425.1) | Ber. 67.81 4.27 27.92 Gef. 68.05 4.35 27.90 |
| V | p-Tolyl | derbe, unregelmäßig ausgebild., schief- begrenzte Prismen, vielfach mit schwalbenschwanzförm. Einschnitten (aus Äthanol) | 108 | 55.2 | sofort | wie I | C ₂₆ H ₂₂ Sn (453.2) | Ber. 68.91 4.90 26.19 Gef. 69.16 4.75 26.15 |
| VI | Biphenyl(2) | feine, beiderseitig zugespitzte Prismen (aus Essigester) | 196 — 196.5 | 72.0 | langsamer als V | auch beim Kochen keine Reaktion | C ₃₆ H ₂₆ Sn (577.3) | Ber. 74.90 4.54 20.56 Gef. 74.84 4.42 20.48 75.24 4.38 |

*) gef. 333 **) gef. 395 (kryoskop. in Benzol)

Das UV-Absorptionsspektrum der Verbindung I weist Maxima bei 215 ($\epsilon = 54300$) und 279 $m\mu$ ($\epsilon = 14550$), das von IV bei 219 ($\epsilon = 60300$) und 279 $m\mu$ ($\epsilon = 13150$) auf (Abbild.). Während die hohen Absorptionsintensitäten der beiden Dibenzostannole im kurzwelligen Gebiet wesentlich auf die Metalleigenabsorption zurückgehen dürften¹¹⁾, ist bemerkenswert, daß die (vermutliche) K-Bande bei 279 $m\mu$ in ihrer Intensität, verglichen mit der des Biphenyls, nur wenig geschwächt und außerdem

UV-Spektren der Verbindungen I und IV, verglichen mit dem Spektrum des Biphenyls
(Lösungsmittel: 95-proz. Äthanol)



bathochrom verschoben ist. Dies scheint für einen *annähernd ebenen* Bau des Dibenzostannol-Moleküls zu sprechen. Bei maximaler Abweichung der beiden Phenylkerne aus der koplanaren Lage wären umgekehrt hypsochrome Verschiebungen sowie Intensitätsminderung bzw. Auslöschung der K-Bande zu erwarten¹²⁾. Jedoch ist auch der elektronische Einfluß der 2.2'-Brücke in Betracht zu ziehen, da sich das Zinnatom mit zusätzlichen d_{π} - p_{π} -Bindungsanteilen¹³⁾ an der Mesomerie des Biphenylen-Gerüsts beteiligen kann.

Über die Umsetzung von 2.2'-Dilithium-biphenyl mit Triphenylzinn- und -bleichlorid ist an anderer Stelle¹⁴⁾ berichtet worden.

SPIRO-[9.9']-BIS-(DIBENZOSTANNOL)

Weniger glatt als mit Organozinnhalogeniden reagiert das 2.2'-Dilithium-biphenyl mit Zinntetrahalogenid SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br). Hierbei bildet sich in einer Menge von 12–23% d. Th. (ber. auf SnX_4) eine farblose, kristalline zinnhaltige Substanz vom Schmp. 320–322° (Zers.) (IX)¹⁵⁾. Die Versuchsbedingungen wurden dabei weit-

¹¹⁾ K. BOWDEN und E. A. BRAUDE, J. chem. Soc. [London] 1952, 1068; H. H. JAFFÉ, J. chem. Physics 22, 1430 [1954].

¹²⁾ Vgl. E. A. BRAUDE und E. S. WAIGHT, Progress in Stereochemistry I, pp. 139–144 (herausgeg. von W. KLYNE), Butterworths Sci. Publ., London 1954; E. A. BRAUDE und W. F. FORBES, J. chem. Soc. [London] 1955, 3776.

¹³⁾ J. CHATT und A. A. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1954, 4403; V. S. GRIFFITHS und G. A. W. DERWISH, J. Mol. Spectroscopy 3, 165 [1959].

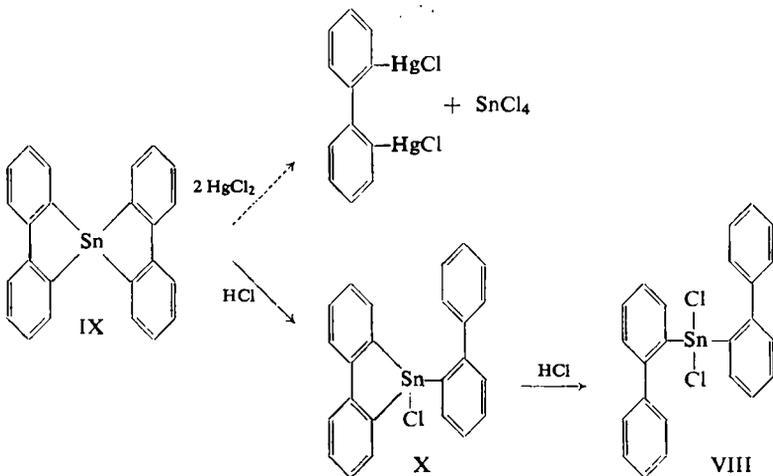
¹⁴⁾ R. GELIUS, Angew. Chem. 72, 322 [1960].

¹⁵⁾ Diese Verbindung wurde auch schon von G. LEHMANN (Dissertat. Univ. Tübingen 1956) dargestellt. Allerdings gibt der Autor für sie die Struktur eines Bis-[*o*-quaterphenylylen]-distannans bzw. eines Bis-[*o*-quaterphenylylen]-distannandihydrids an; vgl. dazu l. c.²⁾.

gehend variiert (Verwendung von SnCl_4 oder SnBr_4 . Reihenfolge der Zugabe der Komponenten, Lösungsmittel, Reaktionsdauer und -temperatur). Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man die Reaktionspartner unter Kühlung auf -20 bis -10° zusammengibt und das Gemisch einige Zeit bei Raumtemperatur rührt. Daneben lassen sich in einigen Fällen (nämlich wenn die Lösung des Zinntetrahalogenids in das Organolithiumreagenz eintropfte) noch 3–7% VI isolieren. Es entsteht ferner mindestens noch eine weitere, zwischen 140 und 165° schmelzende zinnorganische Verbindung, auf deren Reindarstellung aber verzichtet wurde.

Vieles spricht dafür, daß es sich bei IX um das *Spiro*-[9,9']-bis-[dibenzostannol] handelt. Damit der zweite Biphenylen-(2,2')-Ring geschlossen werden kann, ist offenbar eine erhebliche sterische Behinderung zu überwinden. Auch im chemischen Verhalten kommt die starke Ringspannung zum Ausdruck; so wird Silbernitrat sofort zu einem braunen Silbersol reduziert. Die übrigen Reaktionen (mit Brom, Jod und Quecksilber(II)-chlorid) verlaufen ähnlich wie bei IV.

Die Verbindung VI verdankt ihre Entstehung zweifellos einem örtlichen Überangebot an 2,2'-Dilithium-biphenyl; wahrscheinlich ist, daß als Zwischenprodukt 9,9-Bis-[2'-lithium-biphenyl-(2)]-dibenzostannol auftritt, das dann bei der Hydrolyse in VI übergeht. Zum Hauptprodukt der Umsetzung wird VI dann, wenn man das Mol.-Verhältnis $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Li}_2/\text{SnX}_4 > 4$ wählt (48% Ausbeute). Da grundsätzlich mit der Bildung weiterer reaktionsfähiger Zwischenprodukte zu rechnen ist, wird der komplizierte und uneinheitliche Reaktionsverlauf verständlich.



Ein entscheidender Konstitutionsbeweis für IX wäre die Desarylierung mit überschüssigem Quecksilber(II)-chlorid¹⁶⁾ zu 2 Moll. 2,2'-Bis-[chlormercuri]-biphenyl^{17,18)}. Leider gelang es nicht, diese Verbindung im entstandenen Reaktionsgemisch eindeutig

¹⁶⁾ A. N. NESSMEJANOW und K. A. KOTSCHESCHKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 317 [1934].

¹⁷⁾ G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. **88**, 962 [1955].

¹⁸⁾ Analog entsteht aus Tetrakis-[biphenyl-(2)]-zinn das Biphenyl-(2)-quecksilberchlorid; vgl. I. c. ^{3a)}.

nachzuweisen, obwohl der Abbau in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen wurde (4 Stdn. in siedendem β -Methoxy-Äthanol bzw. 20 Stdn. in *n*-Butanol bei 180° im Rohr).

Dagegen verliefen Ringöffnungsreaktionen unter der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff wie erwartet. Unter milden Bedingungen lagert sich ein Äquivalent HCl an, und man erhält mit 84-proz. Ausbeute einen Stoff vom Schmp. 230–232°, vermutlich 9-Chlor-9-[biphenyl-(2)]-dibenzostannol (X), dessen Chlor mit Silbernitrat fällbar ist. Die energische Spaltung mit heißer äthanolischer Salzsäure gibt neben X auch noch VIII und etwas Biphenyl.

Übrigens sind sowohl der „Grundkörper“ Spiro-[5.5']-bis-[2.3.4.5-tetraphenylstannol]⁸⁾ als auch das Spiro-[9.9']-bis-[dibenzogermanol] (Schmp. 244.5–246°)¹⁰⁾ synthetisiert worden. Das ist ein weiteres Argument für die oben diskutierte Struktur von IX.

ORGANOZINNVERBINDUNGEN MIT DEM BIPHENYLYL-(2)-REST

Zu Vergleichszwecken und nach bekannten Verfahren wurden Tris-[biphenyl-(2)]-phenyl-zinn, -*p*-tolyl-zinn, Bis-[biphenyl-(2)]-diphenyl-zinn, -dibenzyl-zinn und VII hergestellt. Bezüglich ihrer Eigenschaften wird auf den Versuchsteil verwiesen.

Bis-[biphenyl-(2)]-zinndibromid ist nach der KOTSCHESCHKOWSchen Komproportionierungsmethode¹⁹⁾ nicht zugänglich. Bei längerem Erhitzen äquimolekularer Gemische von Tetrakis-[biphenyl-(2)]-zinn und SnBr₄ auf 200–220° entstehen nur Produkte, die in einem weiten Intervall schmelzen und sich durch Kristallisation nicht in ihre Komponenten zerlegen lassen. Man erhält die Verbindung dagegen leicht durch Bromwasserstoff-Abbau des Tetraarylzinns, ähnlich wie das entsprechende Dichlorid VIII^{3a)}.

IR-ABSORPTIONSSPEKTREN

Die IR-Spektren der Verbindungen I–VII, IX und X, ferner von Tetraphenylzinn, Bis-[biphenyl-(2)]-diphenyl-zinn und den drei stellungsisomeren Tetrakis-[biphenyl]stannanen^{3a)} wurden im Bereich 400–3600/cm aufgenommen.

Alle Dibenzostannole (mit Ausnahme von X²⁰⁾ zeigen eine schwache bis mittelstarke Bande bei 411–416/cm, welche wahrscheinlich auf eine Sn–C-Schwingung des Stannolkerns zurückgeht und im Spektrum der übrigen Organozinn-derivate nicht auftritt. Eine sehr starke Bande bei 744–748/cm (bei VI aufgespalten mit einem zweiten Maximum bei 752/cm) dürfte nichtebenen C–H-Deformationsschwingungen des Biphenylen-Gerüsts zuzuschreiben sein. Die Spektren sämtlicher untersuchten zinnorganischen Verbindungen weisen ferner eine schwache bis mittelstarke Bande bei 1072–1080/cm auf, die durch eine substituentenabhängige ebene C–H-Deformationsschwingung verursacht sein soll²¹⁾ und ihre Lage bei den Organometallverbindungen der C-homologen Elemente in sehr charakteristischer Weise ändert.

¹⁹⁾ K. A. KOTSCHESCHKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 996 [1929].

²⁰⁾ Es ist denkbar, daß diese Bande hier nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist, weil das Zinnatom durch den Chlorsubstituenten positiviert und die Sn–C-Bindung dadurch stärker polarisiert wird.

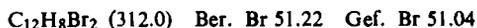
²¹⁾ R. D. KROSS und V. A. FASSEL, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5858 [1955]; J. G. NOLTES, M. C. HENRY und M. J. JANSSEN, Chem. and Ind. **1959**, 298.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. BEYER, der diese Arbeit entscheidend förderte und ihre Veröffentlichung genehmigte. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. G. WITTIG, Heidelberg, für die Überlassung des Arbeitsgebietes sowie Herrn Dr. TH. PYL für die Aufnahme der UV- und IR-Spektren und Hinweise zu ihrer Ausdeutung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle metallorganischen Umsetzungen erfolgten bis zur Hydrolyse unter Reinstickstoff. Schmelzpunkte bestimmte man mit einem Mikroheiztisch System „Boetius“. Die mitgeteilten Ausbeuten beziehen sich stets auf die im Unterschub eingesetzte Komponente. Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarotspektrometer UR 10 vom VEB CARL ZEISS, Jena, die UV-Spektren mit dem HILGER-Uvispek-Spektrophotometer, Modell H 700, aufgenommen.

2.2'-Dibrom-biphenyl: Das Rohprodukt²²⁾ wurde durch Chromatographie der Hexanlösung an Al_2O_3 gereinigt; durch Umkristallisieren (aus Hexan oder Methanol) ließen sich färbende Verunreinigungen nicht vollständig abtrennen. Farblose Prismen, Schmp. 79.5–80°. Ausb. 44–51% d. Th.



2.2'-Dilithium-biphenyl: 2 g Li-Schnitzel (0.29 g-Atom) und 50 ccm trockener Äther wurden in einen Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter, N_2 -Einleitungsrohr und Quecksilberventil gebracht und die Reaktion durch Zugabe eines kleinen Teils von 18.0 g 2.2'-Dibrom-biphenyl (0.058 Mol) gestartet. Danach ließ man das restliche Dibrombiphenyl, gelöst in 100 ccm Äther, im Verlauf von 90 Min. so in das gut gerührte Gemisch eintropfen, daß gerade noch kein Sieden eintrat, und rührte noch $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemperatur. Man führte unter Stickstoff in ein graduiertes Aufbewahrungsgefäß über und ließ über Nacht absetzen. Braune bis dunkelbraune klare Lösungen der Molarität 0.34–0.41. Ausb. 86–91% d. Th. (Titration mit $n/_{10}$ HCl).

2.2'-Bis-(diphenyl-hydroxy-methyl)-biphenyl⁴⁾: 10 ccm einer 0.36 m 2.2'-Dilithium-biphenyl-Lösung (3.6 mMol) wurden mit einer Lösung von 1.40 g Benzophenon (7.7 mMol) in 10 ccm trockenem Äther vereinigt (Aufsieden). Nach 2stdg. Aufbewahren zersetzte man das Dilithiumglykolat mit Wasser, bewahrte über Nacht auf und erhielt nach Absaugen und Waschen mit Methanol 1.74 g mikrokrist. weißes Pulver vom Schmp. 252–254° nach Sintern ab 250° (93.2% d. Th.). Nach Umfällung aus Benzol/Isooctan Schmp. 253–254°.



In anderen gleichartigen Ansätzen betragen die Ausbeuten 94.0 bzw. 91.1%. Das abweichende Ergebnis von GILMAN und GORSICH¹⁰⁾ ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Autoren bei der Darstellung des 2.2'-Dilithium-biphenyls längere Zeit unter Rückfluß kochten und dabei teilweise Zersetzung eintrat.

9.9-Di-n-butyl-dibenzostannol (II): 115 ccm einer 0.34 m 2.2'-Dilithium-biphenyl-Lösung (39.1 mMol) ließ man innerhalb von 1 Stde. unter Rühren der Lösung von 11.5 g Di-n-butyl-zinndichlorid²³⁾ (37.9 mMol) in 50 ccm trockenem Äther zutropfen. Unter schwacher Erwärmung schied sich sofort LiCl als weißer feinpulveriger Niederschlag ab. Die blaßgelbe Suspension rührte man noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur und hydrolysierte dann mit 100 ccm wassergesätt. Äther. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Verjagen des Äthers hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das nach Anreiben mit Hexan allmählich erstarrte. Vom beigemengten Li-Halogenid wurde durch Auskochen mit 150 ccm Hexan abgetrennt. Man erhielt nach

²²⁾ H.-W. SCHWECHTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1065 [1932].

²³⁾ O. H. JOHNSON und H. E. FRITZ, J. org. Chemistry 19, 74 [1954].

Aufarbeiten 9.4 g *II* (64.8% d. Th.) in derben gelblichen Prismen und SpieBen (Schmp. 52–54°). Nach Chromatographie der Hexanlösung an Al_2O_3 blieben 7.0 g vom Schmp. 56°.

Die übrigen 9.9-disubstituierten Dibenzostannole wurden aus *Diäthylzinndibromid*, *Dicyclohexylzinndibromid*²⁴⁾, *Di-p-tolyl-zinndichlorid*²⁵⁾, *Diphenylzinndichlorid* und *Bis-[biphenyl-(2)]-zinndichlorid*^{3a)} (letzteres in Benzol) hergestellt. Das 9.9-*Diäthylderivat* (*I*) reinigte man wie *II*, die übrigen Verbindungen durch Umkristallisieren. *I* und *II* sind in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Schonende HCl-Spaltung von 9.9-Bis-[biphenyl-(2)]-dibenzostannol (VI): 1.000 g *VI* (1.73 mMol) wurden mit 20 ccm trockenem Benzol und 2 ccm gesätt. *absol.-äther. Salzsäure* (380 mg HCl = 10.4 mMol) 2 Stdn. geschüttelt. Bis auf einen geringen Rückstand ging alles in Lösung. Nach Verdünnen mit 10 ccm Benzol wurde mit Wasser ausgeschüttelt, um überschüss. HCl zu entfernen. Die Benzolschicht trocknete man mit CaCl_2 und zog das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das zurückbleibende blaßgelbe Öl erstarrte nach zweitägigem Aufbewahren zu einer Kristallmasse, aus der sich durch Vak.-Sublimation 94 mg *Biphenyl* (0.61 mMol) vom Schmp. 68.5–69.5° (Misch-Schmp. nicht erniedrigt) abtrennen ließen.

Aus dem Sublimationsrückstand wurden durch fraktionierte Kristallisation aus *absol. Äthanol* bzw. *Benzol/Äthanol* insgesamt 302 mg *Tris-[biphenyl-(2)]-zinndichlorid* (*VII*) (0.49 mMol, entspr. 28.4-proz. Umsatz von *VI*) vom Schmp. 155–156.5° sowie 217 mg *Bis-[biphenyl-(2)]-zinndichlorid* (*VIII*) (0.44 mMol, entspr. 25.3-proz. Umsatz von *VI*) vom Schmp. 164–168° erhalten; dabei war *VIII* die löslichere Komponente. Die Misch-Schmelzpunkte der Substanzen mit den authent. reinen Verbindungen waren nicht erniedrigt.

Energische HCl-Spaltung von VI: 1.000 g *VI* (1.73 mMol) wurden in 75 ccm *absol. Äthanol* suspendiert und während 2 Stdn. unter öfterem Umschütteln und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ein mäßig starker Strom von trockenem Chlorwasserstoff zugeleitet. Zum Schluß erwärmte man kurz auf der Kochplatte, filtrierte von 20 mg ungelöst gebliebenem Ausgangsstoff ab und bewahrte die klare gelbliche Lösung über Nacht im Kühlschrank auf. Am nächsten Morgen waren 502 mg *VIII* (Schmp. 169.5–170.5°) in glänzenden, quadratischen Kristallplättchen ausgefallen. Das Filtrat lieferte nach Eindampfen auf etwa die Hälfte noch 200 mg eines grauweißen Produkts vom Schmp. 169–170°. Gesamtausbeute also 702 mg *VIII* (1.42 mMol ≈ 83.4% d. Th.).

Aus der alkohol. Restlösung gewann man nach Eindampfen und Vak.-Sublimation 208 mg *Biphenyl* (1.35 mMol = 79.5% d. Th.). Die Verbindungen wurden durch Mischproben identifiziert.

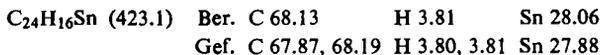
Spiro-[9.9']-bis-[dibenzostannol] (IX): Zu 150 ccm einer 0.35 *m* *2,2'-Dilithium-biphenyl-Lösung* (52.6 mMol) ließ man im Verlaufe von 30 Min. unter Rühren die Lösung von 11.5 g *Zinntetrabromid* (26.2 mMol) in 35 ccm trockenem Äther zutropfen. Dabei stieg die Innentemperatur infolge Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung nicht über –10°. Anschließend beließ man noch 1 Stde. im Kältebad und rührte noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur, wobei nach ca. 1/2 Stde. ziemlich plötzlich eine reichliche weiße, feinpulverige Ausscheidung von LiBr erfolgte²⁶⁾. Nach Hydrolyse mit 100 ccm 1-proz. Bromwasserstoffsäure hatten sich am nächsten Tag 4.8 g einer gelben Substanz abgeschieden (vor allem in der Phasengrenzfläche), die nach Umfällen aus Chloroform/Äthanol 2.00 g rohes *IX* als gelbliches mikrokristallines Pulver lieferte; Schmp. 300–305° (Zers.) nach kurzem Sintern.

²⁴⁾ E. KRAUSE und R. POHLAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 532 [1924].

²⁵⁾ K. A. KOTSCHESCHKOW und M. M. NADJ, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 717 [1934].

²⁶⁾ Zu diesem Zeitpunkt war in einer Probe der GILMAN-Test I (vgl. J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 [1925]) negativ!

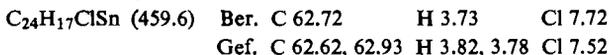
Die äther. Schicht wurde getrocknet und mit der Mutterlauge obiger Umfällung vereinigt, das Lösungsmittel abgedampft und der gelbbraune, teils feste, teils schmierige Rückstand mit 300 ccm Hexan/Benzol-Gemisch (2 : 1) aufgenommen. Dabei blieben 1.6 g eines feinen Pulvers ungelöst, das, wie oben umgefällt, noch 0.35 g IX vom Schmp. 305–308° (Zers.) ergab. Gesamtausbeute an (rohem) IX also 2.35 g (21.2% d. Th.). Nach zweimaligem Umfällen aus Benzol/Hexan bzw. Chloroform/absol. Äthanol farblose rhombische Plättchen vom Schmp. 320–322° (Zers. unter Braunfärbung).



Die Benzol/Hexan-Lösung chromatographierte man an Al_2O_3 ; Eluieren mit Benzol und Essigester. Dabei konnten aus einigen Fraktionen insgesamt 0.40 g gelbliches, mikrokristallines VI vom Schmp. 192–195° (Misch-Schmp. nicht erniedrigt) isoliert werden (2.6% d. Th.).

In anderen Ansätzen, die teilweise mit SnCl_4 an Stelle von SnBr_4 durchgeführt wurden, betrogen die Ausbeuten an IX 17%, 16.8%, 11.9% (neben 6.6% VI), 17.6% und 22.7% d. Th.

Schonende HCl-Spaltung von IX: 1.000 g IX (2.36 mMol) wurden in 30 ccm trockenem Benzol gelöst und 0.50 ccm gesätt. absol.-äther. Salzsäure (94 mg HCl = 2.6 mMol) zugesetzt. Nach zweitägigem Stehenlassen destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Noch während dieser Operation trat Kristallisation ein. Der gelblich-weiße Abdampfrückstand gab nach Waschen mit Methanol direkt 910 mg 9-Chlor-9-[biphenyl-(2)]-dibenzostannol (X) (1.98 mMol \approx 83.8% d. Th.) als mikrokrist. weißes Pulver vom Schmp. 226–230°. Nach Umfällen aus Essigester/Äthanol Schmp. 230–232°.

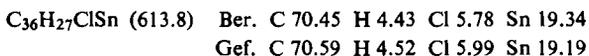


Energische HCl-Spaltung von IX: In eine Suspension von 0.95 g IX (2.25 mMol) in 50 ccm absol. Äthanol wurde während 4 Stdn. ein starker Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet. Es trat in keiner Phase der Einwirkung Lösung ein, doch schien der Bodenkörper sein Aussehen zu verändern (ursprünglich feinteilig, dann mehr grobflockig) sowie seine Menge zu vergrößern. Anschließend wurde kurz aufgekocht und heiß abfiltriert. Auf der Fritte blieben 0.85 g schmutzigweißes Pulver vom Schmp. 192–215°. Der äther. Extrakt hiervon ergab zusammen mit dem alkohol. Filtrat 150 mg VIII (0.30 mMol \approx 13.5% d. Th.) vom Schmp. 165–168°, identifiziert durch Elementaranalyse und Mischprobe. Außerdem konnte noch eine kleine Menge unreines Biphenyl isoliert werden.

Aus dem ätherunlöslichen Rückstand gewann man 180 mg X (0.39 mMol = 17.4% d. Th.) vom Schmp. 230–232°, identifiziert wie oben.

Tris-[biphenyl-(2)]-zinnchlorid (VII): 5.0 g *Tris-[biphenyl-(2)]-zinnbromid*^{3a)} wurden mit 300 ccm äthanol. *Kalilauge* (10 g KOH) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich bis auf einen sehr geringen Rückstand alles auflöste. Nach Einfiltrieren in 1.5 l Wasser und Stehenlassen erhielt man als Bodensatz 3.0 g gelbliches, scholliges rohes *Tris-[biphenyl-(2)]-zinnhydroxyd*^{3b)}.

5.0 g des rohen *Hydroxyds* wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Äther, 100 ccm Benzol und 50 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die organische Schicht lieferte nach Aufarbeitung und zweimaliger Umkristallisation des Rohprodukts (aus n-Propanol bzw. Essigester/absol. Äthanol) 2.6 g VII (50.4% d. Th., ber. auf Hydroxyd) vom Schmp. 156°. Aus n-Butanol lange, dünne, schiefwinklig begrenzte Prismen.



Mit Silbernitrat in Aceton dichte, weiße Trübung.

Bis-[biphenyl-(2)]-zinn dibromid erhielt man aus *Tetrakis-[biphenyl-(2)]-zinn*^{3a)} und trockenem Bromwasserstoff in Chloroform, wie früher^{3a)} für VIII beschrieben. Aus n-Butanol flache Prismen mit schiefen Endflächen, Schmp. 172.5—173°. Ausb. 66.8% d. Th.

C₂₄H₁₈Br₂Sn (584.9) Ber. C 49.28 H 3.10 Gef. C 49.09 H 3.02

Die Substanz gibt mit Silbernitrat in Aceton eine flockige Fällung von AgBr.

Bis-[biphenyl-(2)]-diphenyl-zinn: Eine Lösung von 12.0 g *Diphenylzindichlorid* (35 mMol) in 100 ccm Äther wurde im Verlaufe von 1 Stde. mit 130 ccm einer 0.577 m *Biphenyl-(2)-lithium-Lösung*^{3a)} (75 mMol) versetzt und die resultierende blaßgelbe Suspension noch 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Hydrolyse mit Wasser. Nach Aufarbeiten 13.9 g (68.8% d. Th.) vom Schmp. 147—148°. Die reine Verbindung kristallisiert aus n-Butanol in farblosen, meist sternförmig zu Büscheln verwachsenen Prismen; Schmp. 149.5°.

C₃₆H₂₈Sn (579.3) Ber. C 74.64 H 4.87 Gef. C 74.66 H 4.69

Bis-[biphenyl-(2)]-dibenzyl-zinn wurde analog vorstehender Verbindung aus 5.0 g *Bis-[biphenyl-(2)]-zinn dibromid* mit überschüss. *Benzylmagnesiumchlorid* in Äther/Benzol erhalten. 3.1 g (59.7% d. Th.) farblose, derbe, unregelmäßig ausgebildete Prismen; Schmp. 142—143° (aus Isooctan).

C₃₈H₃₂Sn (607.4) Ber. C 75.15 H 5.31 Gef. C 75.10 H 5.30

Tris-[biphenyl-(2)]-phenyl-zinn wurde aus 3.3 g *Tris-[biphenyl-(2)]-zinnbromid*^{3a)} (5 mMol) in 30 ccm Benzol und überschüss. *Phenyllithium-Lösung* durch 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur gewonnen. Ausb. 2.5 g (76.1% d. Th.). Aus n-Propanol farblose Nadeln und Prismen, oft zu Büscheln verwachsen. Schmp. 171.5—172.5°.

C₄₂H₃₂Sn (655.4) Ber. C 76.97 H 4.92 Gef. C 76.96 H 4.76

Tris-[biphenyl-(2)]-p-tolyl-zinn erhielt man analog vorstehender Verbindung aus 3.3 g *Tris-[biphenyl-(2)]-zinnbromid* (5 mMol) und überschüss. *p-Tolyl-lithium-Lösung*. Ausb. 2.5 g (74.5% d. Th.). Aus n-Butanol farblose, derbe Rhomboeder. Schmp. 174.5°.

C₄₃H₃₄Sn (669.4) Ber. C 77.15 H 5.12 Gef. C 77.06 H 5.08