

Journal of Organometallic Chemistry, 381 (1990) 173–181
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20410

Verbindungen des Germaniums und Zinns

V *. Reaktionsweisen sterisch überladener Stannane

Manfred Weidenbruch *, Karen Schäfers

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11, D-2900 Oldenburg
(Bundesrepublik Deutschland)*

Karl Peters und Hans Georg von Schnering

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, D-7000 Stuttgart 80
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 7. September 1989)

Abstract

Treatment of di-*t*-butyldichlorostannane with sterically congested aryllithium compounds gives di-*t*-butylchloro(mesityl)stannane (**2**) and di-*t*-butylchloro(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)stannane (**3**), both of which show restricted rotation about the Sn–C(Ar) bond at room temperature. Reductive chloride elimination from **2** yields the corresponding distannane, whereas a similar reaction of **3** only results in decomposition. Reaction of **3** with *t*-butyllithium by hydrogen abstraction from one of the *ortho*-*t*-butylmethyl groups gives the stannaindane derivative (**6**). The structures of **3** and **6** have been confirmed by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

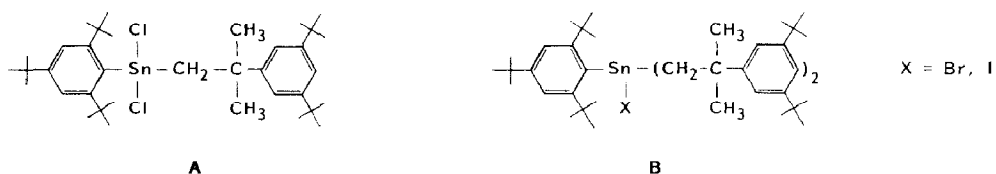
Die Umsetzungen von Di-*t*-butyldichlorostannan mit sterisch anspruchsvoll substituierten Aryllithium-Verbindungen ergeben Di-*t*-butylchlor(mesityl)stannan (**2**) und Di-*t*-butylchlor(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)stannan (**3**), die beide bei Raumtemperatur eine Einschränkung der freien Drehbarkeit um die Sn–C(Ar)-Bindung zeigen. Während die reduktive Chlorideliminierung aus **2** das entsprechende Distannan liefert, führt die gleiche Reaktion von **3** lediglich zu Zersetzungsprodukten. Weitere Einwirkung von *t*-Butyllithium auf **3** führt unter Wasserstoffabstraktion von einer der *ortho*-*t*-Butylmethylgruppen zum Stannaindan-Derivat **6**. Der Aufbau von **3** und **6** ist durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

* Mitteilung IV, siehe Ref. 1.

Einführung

In vorangegangenen Arbeiten [2,3] hatten wir versucht, durch Umsetzungen von Zinntetrahalogeniden mit 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium die entsprechenden Di-halogenbis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)stannane zu erhalten. Diese Moleküle sollten geeignete Ausgangsverbindungen zur Bildung stabiler Distannene sein, von denen bisher nur ein strukturell gesicherter Vertreter existiert [4].

Bei den Reaktionen der Aryllithium-Verbindung mit Zinntetrachlorid dominierte jedoch das Produkt **A** [2] mit einer umgelagerten Arylgruppe, während es beim Einsatz von Zinntetrabromid und -iodid fast unabhängig vom Verhältnis der Ausgangsprodukte zu den Trisubstitutionsprodukten **B** mit zwei umgelagerten

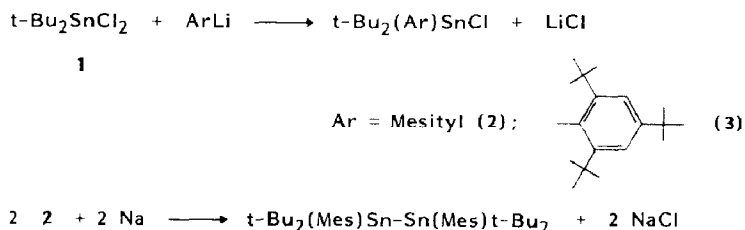


Arylgruppen kam. Über den Mechanismus der dabei ablaufenden Aryl/Alkyl-Isomerisierung ist bisher nichts bekannt. Ebenso wenig konnte geklärt werden, in welcher Reihenfolge Aryl- und umgelagerte Gruppen an das Zinn gebunden werden, da auch bei einem Unterschuss des Lithiumorganyls kein Monosubstitutionsprodukt zu erhalten war.

Zur Prüfung der letztgenannten Frage bot es sich an von einer Zinnverbindung auszugehen, deren sterische Gegebenheiten nur noch den Austausch eines Halogenatoms gegen die Aryl- bzw. die umgelagerte Gruppe zuließ.

Ergebnisse und Diskussion

Die dazu vorgenommenen Umsetzungen von Di-*t*-butyldichlorstannan (**1**) mit Mesityl- bzw. 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium ergaben in guten Ausbeuten die entsprechenden Aryldi-*t*-butylchlorstannane **2** und **3** (Schema 1). Beide Moleküle zeigen in den $^1\text{H-NMR}$ - und für **3** auch in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur erhebliche Hinderungen der Rotation um die Sn-C(Ar)-Bindungen. So treten bei **2** für die *ortho*-Methylprotonen bei 278 K zwei getrennte, breite Signale um 2.17 und 2.80 ppm auf, die bei etwa 300 K koaleszieren und bei 333 K fast in ein Mittelwertsignal übergehen. Daraus lässt sich $\Delta G_c^\ddagger \sim 58 \text{ kJ mol}^{-1}$ abschätzen. Noch ausgeprägter sind erwartungsgemäss die Sn-C(Ar)-Rotationshinderungen in **3**. So



4

Schema 1.

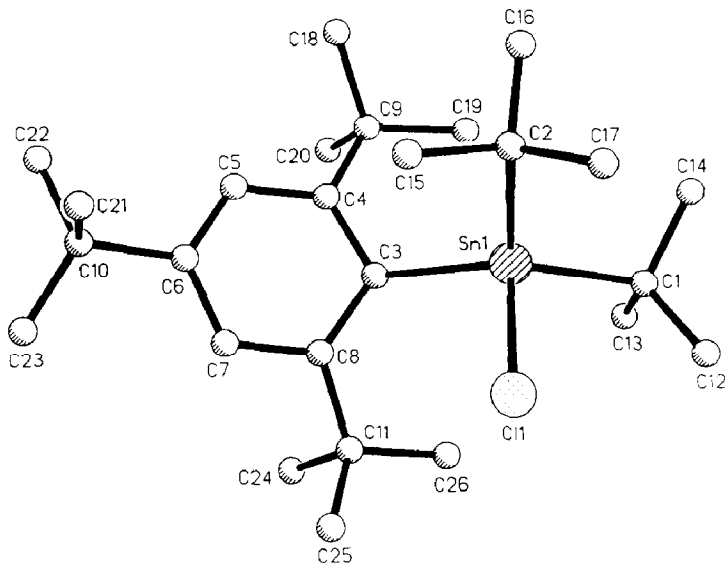


Fig. 1. Molekül von **3** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne Wasserstoffatome).

werden für die *ortho*-*t*-Butylprotonen bei 300 K zwei Singulets (1.31 und 1.65 ppm) beobachtet, die sich bei Temperaturerhöhung zwar verbreitern ohne jedoch zu koaleszieren. Im Gegensatz zu **2**, bei dem die aromatischen Protonen als Singulett erscheinen, treten in **3** diese Kerne als Dubletts bei 7.35 und 7.59 ppm auf, die bei Steigerung der Temperatur ohne Änderung ihrer Lage in breite Signale übergehen. Eine Abschätzung von ΔG_c^\ddagger ist im untersuchten Temperaturbereich daher nicht möglich.

3 gehört sicher zu den sterisch am stärksten überladenen Monostannanen. Um die aus den NMR-Daten abgeleitete Konstitution zu sichern aber auch um festzustellen, ob die raumerfüllenden Substituenten Einfluss auf die Bindungsparameter und auf die Konformation der Liganden haben, wurde **3** zusätzlich durch die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1, Tab. 1, Tab. 2) charakterisiert.

Diese macht deutlich, dass trotz der sperrigen *t*-Butylgruppen die Transarylierungsreaktion ohne Umlagerung verlaufen ist. Damit kann auch bei den Molekülen der Typen **A** und **B** mit aller gebotenen Vorsicht angenommen werden, dass im ersten Umsetzungsschritt eine normale Transarylierung abläuft, an die sich eine weitere Substitution der Halogenatome durch die Aryl/Alkyl-isomerisierten Gruppen anschließt.

Die Verbindung **3** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Trotz der sterisch anspruchsvollen Liganden zeigt sie in den Bindungsparametern keine Besonderheiten. Die Sn–C-Abstände sind mit 218 bis 222 pm zwar gegenüber dem Normalabstand verlängert, liegen jedoch innerhalb der Werte, die kürzlich an einer Reihe sterisch beanspruchter Oligostannane [5] ermittelt wurden. Lediglich der Sn–Cl-Abstand ist gegenüber den Werten in den isomeren Dichlorbis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)stannanen [2] deutlich gedehnt.

Versuche, diese Bindungsverlängerung zur Synthese eines sterisch extrem überladenen Distannans zu nutzen, blieben ohne Ergebnis. Während die reduktive Chloreliminierung aus **2** noch in geringer Ausbeute das Distannan **4** liefert (Schema

Tabelle 1. Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{\text{equiv.}}$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) beider Moleküle von **3**

Atom	x	z	y	U
Sn(1)	2076(1)	8929(1)	9598(1)	52(1)
Cl(1)	2506(1)	10314(1)	9439(1)	75(1)
C(1)	2462(3)	8845(3)	10836(2)	70(2)
C(2)	2759(2)	8269(3)	9126(3)	67(2)
C(3)	970(2)	8941(2)	8759(2)	50(2)
C(4)	714(2)	8196(3)	8325(2)	57(2)
C(5)	353(2)	8261(3)	7543(3)	69(2)
C(6)	219(2)	9026(3)	7173(3)	67(2)
C(7)	330(2)	9735(3)	7615(3)	66(2)
C(8)	674(2)	9712(3)	8405(2)	55(2)
C(9)	688(3)	7328(3)	8673(3)	74(2)
C(10)	-48(3)	9085(4)	6310(3)	92(3)
C(11)	587(2)	10501(3)	8823(3)	66(2)
C(12)	2978(3)	9570(4)	11187(3)	104(3)
C(13)	1870(3)	8905(4)	11112(3)	94(3)
C(14)	2835(3)	8001(3)	11081(3)	103(3)
C(15)	2495(3)	8533(4)	8300(3)	94(3)
C(16)	2763(3)	7307(3)	9166(3)	97(3)
C(17)	3527(3)	8577(3)	9553(3)	94(3)
C(18)	812(3)	6584(3)	8242(3)	108(3)
C(19)	1195(3)	7248(3)	9502(3)	87(3)
C(20)	-78(3)	7248(3)	8624(3)	113(4)
C(21)	571(4)	9142(7)	6137(4)	239(8)
C(22)	-419(5)	8347(5)	5907(3)	206(6)
C(23)	-481(6)	9818(6)	5986(4)	349(11)
C(24)	-232(3)	10586(3)	8593(3)	88(3)
C(25)	841(3)	11318(3)	8582(3)	87(3)
C(26)	931(3)	10433(3)	9686(3)	78(2)
Sn(2)	-3602(1)	8639(1)	3061(1)	54(1)
Cl(2)	-3865(1)	7155(1)	3128(1)	96(1)
C(27)	-4221(2)	8918(3)	1849(3)	67(2)
C(28)	-2461(3)	8359(4)	3384(3)	86(3)
C(29)	-3737(2)	9190(3)	4030(2)	61(2)
C(30)	-3246(2)	9820(3)	4452(3)	62(2)
C(31)	-2972(3)	9792(3)	5241(3)	80(3)
C(32)	-3169(3)	9199(3)	5636(3)	86(3)
C(33)	-3738(3)	8691(3)	5213(3)	90(3)
C(34)	-4060(3)	8701(3)	4424(3)	80(3)
C(35)	-3095(3)	10631(3)	4110(3)	72(2)
C(36)	-2796(5)	9125(4)	6500(3)	113(4)
C(37)	-4816(3)	8287(4)	4062(3)	105(3)
C(38)	-4418(3)	8102(4)	1427(3)	126(4)
C(39)	-4889(3)	9409(5)	1703(3)	142(4)
C(40)	-3782(3)	9421(5)	1551(3)	143(4)
C(41)	-2162(3)	8045(5)	4179(3)	155(4)
C(42)	-2009(3)	9085(4)	3358(5)	167(6)
C(43)	-2394(3)	7671(4)	2878(3)	129(4)
C(44)	-2318(3)	10930(3)	4495(3)	106(3)
C(45)	-3325(3)	10599(3)	3268(3)	84(3)
C(46)	-3562(3)	11311(3)	4242(3)	114(4)
C(47)	-2412(6)	8347(6)	6707(4)	319(12)
C(48)	-2343(6)	9827(6)	6878(4)	261(9)
C(49)	-3288(5)	9091(8)	6843(4)	288(11)
C(50)	-5267(3)	8750(5)	4411(4)	161(5)
C(51)	-4808(4)	7347(4)	4231(3)	146(5)
C(52)	-5195(3)	8431(4)	3212(3)	115(4)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) (mit Standardabweichungen) in Molekül 1 von **3**^a

Sn–Cl	242.5(2)	Sn–C(1)	220.4(5)
Sn–C(2)	221.7(6)	Sn–C(3)	218.1(3)
C(1)–Sn–Cl	101.9(1)	C(2)–Sn–Cl	92.9(1)
C(1)–Sn–C(2)	114.6(2)	C(3)–Sn–Cl	102.5(1)
C(1)–Sn–C(3)	127.9(2)	C(2)–Sn–C(3)	109.4(2)

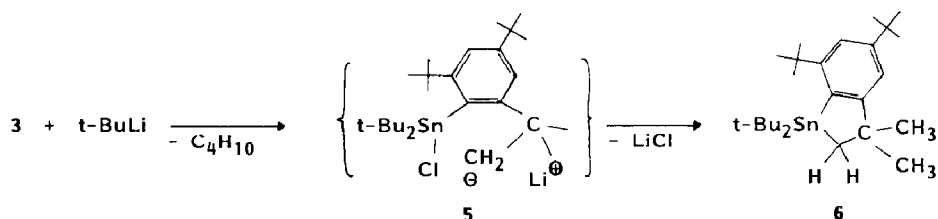
^a Da Molekül 2 geometrisch ähnlich ist, wird auf eine gesonderte Molekülzeichnung ebenso wie auf die Angabe von Bindungsparametern verzichtet.

1), führten die im weiten Temperaturbereich vorgenommenen Enthaloxygenierungen von **3** mit Natrium oder Naphthalin/Lithium entweder zu keiner Reaktion oder aber zur Bildung von Zersetzungsprodukten. So ist bei höherer Temperatur die Abscheidung von Zinn zu beobachten. Bei tieferen Temperaturen resultieren hingegen dunkelrote oder rotbraune Lösungen, aus denen weder ein Distannan isolierbar ist, noch ESR-spektroskopisch Stannyradikale nachgewiesen werden können. Die bei Luftzutritt erfolgende Bildung von Hexa-*t*-butylcyclotristannoxan zeigt an, dass neben der Chlorabspaltung auch Ligandenübertragungsreaktionen ablaufen müssen.

Einwirkung von *t*-Butyllithium, das sowohl als Transalkylierungsmittel als auch zur M–M-Bindungsknüpfung [6] dienen kann, auf **3** führte ebenfalls nicht zu dem entsprechenden Distannan. Isoliert wird vielmehr das Stannaindan-Derivat **6** (Schema 2), dessen Aufbau durch die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 2, Tab. 3, Tab. 4) gesichert ist.

Die Moleküle von **6** zeigen eine Fehlordnung im Kristall, die sich durch ein Splitting der Zinnatome mit den Besetzungsdichten Sn(1) 0.746 und Sn(2) 0.254 auflösen lässt. In Fig. 2 sind beide Positionen der Zinnatome wiedergegeben. Alle Kohlenstoffatome sind dem Zinnatom (1) zugeordnet. Die entsprechenden Lagen der Kohlenstoffatome, die Sn(2) zuzuordnen wären, sind so schwach besetzt, dass sie nicht verfeinert werden konnten.

Die Bildung des Stannaindan-Derivats **6** macht deutlich, dass wohl aus sterischen Gründen kein Angriff des Lithiumorganyls an der Sn–Cl-Bindung erfolgt. Im ersten Reaktionsschritt scheint vielmehr unter Ablösung eines aciden H-Atoms von einer der *ortho*-*t*-Butylgruppen das Intermediat **5** gebildet zu werden, das unter Lithiumchlorid-Abspaltung den Cyclus **6** ergibt. Eine ähnliche intramolekulare Cyclisierung wurde bei der Umsetzung von Fluortris(2,6-dimethylphenyl)silan mit Isopropyllithium beobachtet, aus der ein Silacyclobuten-Derivat isoliert wurde [7].



Schema 2.

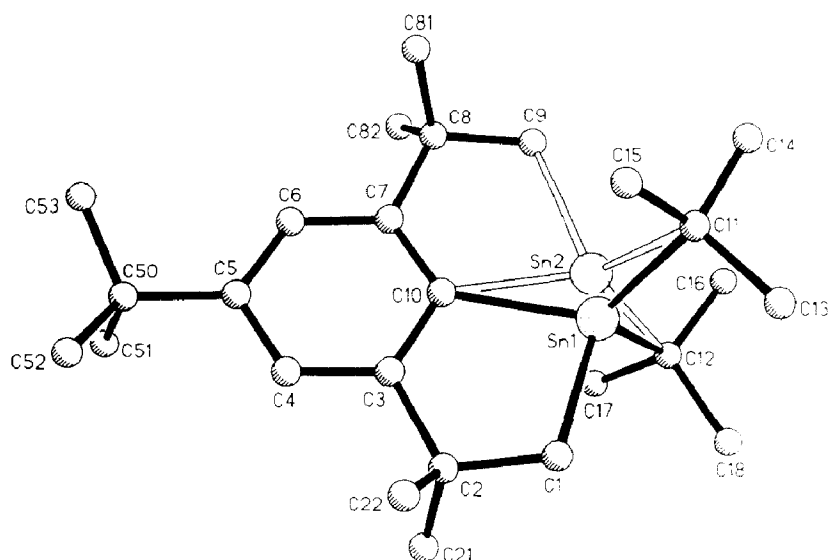


Fig. 2. Molekül von **6** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 3 und Tab. 4 (ohne Wasserstoffatome). Sn(1) und Sn(2) bezeichnen die verschiedenen Positionen der fehlgeordneten Zinnatome, siehe hierzu Text.

Tabelle 3

Ortsparemeter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{\text{equiv.}}$ ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **6**^a

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	12612(2)	66(1)	2735(2)	52(1)
Sn(2)	12129(8)	54(2)	2440(5)	56(2)
C(1)	13825(7)	388(10)	4112(12)	165(8)
C(2)	13540(5)	845(5)	5234(8)	67(3)
C(3)	12562(4)	1135(4)	4996(7)	53(2)
C(4)	12304(5)	1669(4)	5883(7)	57(3)
C(5)	11442(5)	1956(4)	5782(7)	55(3)
C(6)	10836(5)	1688(4)	4741(7)	60(3)
C(7)	11068(5)	1156(4)	3812(7)	55(3)
C(8)	10321(5)	923(6)	2704(8)	76(3)
C(9)	10525(8)	303(11)	1849(16)	216(10)
C(10)	11945(4)	866(4)	3932(7)	52(2)
C(11)	12891(6)	459(5)	761(8)	73(3)
C(12)	12318(7)	-1198(5)	2810(10)	82(4)
C(13)	13843(7)	119(7)	666(12)	113(5)
C(14)	12237(8)	171(7)	-423(9)	103(5)
C(15)	12943(7)	1356(5)	802(9)	87(4)
C(16)	11757(10)	-1537(6)	1625(11)	135(6)
C(17)	11859(7)	-1371(6)	4071(10)	97(4)
C(18)	13260(9)	-1576(7)	3039(16)	161(8)
C(21)	13662(8)	371(11)	6433(12)	190(9)
C(22)	14153(7)	1509(8)	5344(21)	212(11)
C(50)	11158(6)	2538(5)	6793(9)	71(3)
C(51)	10827(11)	2093(7)	7906(12)	157(8)
C(52)	11917(8)	3048(7)	7311(13)	149(7)
C(53)	10435(9)	3065(7)	6204(12)	150(7)
C(81)	10104(14)	1581(9)	1855(17)	271(12)
C(82)	9523(8)	682(14)	3203(14)	235(12)

^a Das Zinnatom ist fehlgeordnet. Besetzungsdichten: Sn(1) 0.746(8); Sn(2) 0.254(8).

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) (mit Standardabweichungen) von **6**

Sn(1)–C(1)	225.0(12)	Sn(1)–C(10)	217.9(8)
Sn(1)–C(11)	221.6(9)	Sn(1)–C(12)	223.8(9)
C(1)–Sn(1)–C(10)	84.0(4)	C(10)–Sn(1)–C(11)	117.9(3)
C(1)–Sn(1)–C(11)	104.9(4)	C(10)–Sn(1)–C(12)	119.6(4)
C(11)–Sn(1)–C(12)	113.2(3)	C(1)–Sn(1)–C(12)	112.0(5)

Tabelle 5

Kristall- und Messdaten von **3** und **6**

	3	6
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₇ ClSn	C ₂₆ H ₄₆ Sn
Molare Masse (g mol ⁻¹)	513.81	477.35
<i>a</i> (pm)	2043.6(6)	1523.2(4)
<i>b</i> (pm)	1579.6(6)	1732.6(4)
<i>c</i> (pm)	1938.7(6)	1020.5(2)
β ($^{\circ}$)	114.06(2)	97.01(2)
<i>V</i> ($\times 10^6$ pm ³)	5714(4)	2673(1)
<i>Z</i>	8	4
<i>d</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.194	1.202
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Diffraktometer	Nicolet R3m/V	Nicolet R3m/V
Mo- <i>K</i> _{α} -Strahlung	71.069 $^{\circ}$	71.069 $^{\circ}$
Monochromator	Graphit	Graphit
Kristallgrösse (mm)	0.5 \times 0.5 \times 1.2	0.45 \times 0.7 \times 0.4
Datensammlung	Wyckoff-scan	Wyckoff-scan
2 θ _{max} ($^{\circ}$)	50	50
Unabhängige Reflexe	10119	4729
Beobachtet ($F > 3\sigma(F)$)	8555	4266
Parameter/ <i>F</i> _o -Verhältnis	0.059	0.060
Lösungsmethode		
SHELXTL PLUS ^{a,b}	Direktes Verfahren	Direktes Verfahren
<i>R</i> (<i>R</i> _w)	0.039 (0.036)	0.067 (0.066)

^a Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop verfeinert. ^b Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54088, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. ¹H-NMR und ¹³C-NMR (in C₆D₆): Bruker AM 300. Massenspektren: Varian-MAT 212. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, D-5250 Engelskirchen, aus.

Di-t-butylchlor(mesityl)stannan (2)

Zu einer Suspension von ca. 60 mmol Mesityllithium, das aus 11.9 g (60 mmol) 1-Brom-2,4,6-trimethylbenzol und 72 mmol n-Butyllithium in Hexan gebildet worden war, in 80 ml Toluol wurden bei 10 $^{\circ}$ C langsam 9.0 g (30 mmol) **1** in 40 ml

Petrolether 40–60 °C getropft und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt und nachfolgend 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abtrennen des Salzes und der Lösungsmittel wurden durch fraktionierende Destillation im Vakuum 7.0 g (67% Ausbeute) **2** als farbloses Öl isoliert, Kp. 128 °C/0.05 mbar. ¹H-NMR (300 K): δ 1.32 (s, 18H) (³J(¹¹⁹SnH) 84 Hz; ³J(¹¹⁷SnH) 80 Hz), 2.08 (s, 3H, *p*-CH₃), 6.72 (s, 2H) (⁴J(SnH) 17 Hz), die *o*-CH₃-Gruppen wurden bei 278 K beobachtet: 2.17 (s, breit), 2.80 (s, breit). ¹³C-NMR: δ 20.92 (C_p), 27.37 (C_p, breit), 30.69 (C_p), 37.07 (C_q), 129.49 (C(3,5), breit), 130.16 (C(3,5), breit), 137.64, 138.91, ~147 (C(2,6), sehr breit). MS (CI, Isobutan): *m/z* 353 (*M*⁺ – Cl, 100%).

Di-t-butylchlor(2,4,6-tri-t-butylphenyl)stannan (3)

Zu einer Suspension aus ca. 60 mmol 2,4,6-Tri-t-butylphenyllithium, das aus 20.0 g (61.5 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-t-butylbenzol und 80 mmol n-Butyllithium in Hexan gebildet worden war, und 150 ml Petrolether 40–60 °C wurden bei –78 °C 15 g (50 mmol) **1** in 45 ml Petrolether 40–60 °C getropft. Das Gemisch wurde 0.5 h bei –78 °C und nach dem Auftauen 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abtrennen des Salzes wurde das gelbgefärbte Filtrat eingeeengt und bei –25 °C zu Kristallisation gebracht. Umkristallisation aus Petrolether 40–60 °C ergab 13 g (52%) gelbe, rautenförmige Kristalle von **3**, Fp. 86–93 °C. ¹H-NMR (300 K): δ 1.26 (s, 9H, *p*-C₄H₉), 1.31 (s, 9H, *o*-C₄H₉), 1.34 (s, 18H) (³J(¹¹⁹SnH) 85.8 Hz; ³J(¹¹⁷SnH) 82.1 Hz), 1.65 (s, 9H, *o*-C₄H₉), 7.35 (d, 1H) (⁴J(¹¹⁹SnH) 21.1 Hz), 7.59 (d, 1H) (⁴J(HH) 2.05 Hz; ⁴J(¹¹⁹SnH) 14.9 Hz). ¹³C-NMR: δ 31.32 (C_p), 31.89 (C_p), 32.69 (C_p), 33.19 (C_p), 34.49 (C_q), 37.83 (C_q), 39.46 (C_q), 41.40 (C_q), 119.95 (C(3,5)) (³J(¹¹⁹Sn¹³C) 52.8 Hz), 123.83 (C(3,5)) (³J(¹¹⁹Sn¹³C) 45.0 Hz), 130.59 (C(1)), 150.44 (C(4)), 157.98 (C(2,6)), 162.01 (C(2,6)). MS (CI, NH₃) *m/z* 479 (*M*⁺ – Cl, 100%). Gef.: C, 60.90; H, 9.03; Cl, 6.80. C₂₆H₄₇ClSn (513.81) ber.: C, 60.78; H, 9.22; Cl, 6.90%.

1,1,2,2-Tetra-t-butyl-1,2-dimesityldistannan (4)

1.4 g (61 mmol) Natrium wurden in 40 ml Toluol suspendiert und hierzu eine Lösung von 11.0 g (28.4 mmol) **2** in wenig Toluol getropft. Das Gemisch wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt, gebildetes Natriumchlorid abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und bei –25 °C zur Kristallisation gebracht. Mehrfaches Umkristallisieren aus Petrolether 40–60 °C lieferte 1.0 g (10%) farblose Kristalle von **4**, Fp. 184 °C. ¹H-NMR: δ 1.49 (s, 36H) (³J(¹¹⁹SnH) 64.7 Hz; ³J(¹¹⁷SnH) 62.3 Hz), 2.08 (s, 6H), 2.31 (s, 12H), 6.65 (s, 4H). ¹³C-NMR: δ 20.73 (C_p), 27.76 (C_p), 33.27 (C_p), 34.92 (C_q), 127.68 (C(3,5)) (³J(SnC) ~ 25 Hz), 136.55, 143.79, 146.98. MS (CI, Isobutan): *m/z* 647 (*M*⁺ – C₄H₉, 28%), 585 (*M*⁺ – C₉H₁₁, 100). Raman: ν(SnSn) 105 cm⁻¹. Gef.: C, 58.12; H, 8.21. C₃₄H₅₈Sn₂ (704.22) ber.: C, 57.99; H, 8.30%.

1,1,5,7-Tetra-t-butyl-3,3-dimethyl-1-stannaindan (6)

Zu einer Lösung von 6.40 g (12.5 mmol) **3** in 50 ml Petrolether 40–60 °C wurden bei 0 °C ca. 24 mmol t-Butyllithium in n-Pentan getropft und das Gemisch 1 h bei 0 °C und anschliessend 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids und Abdestillieren aller leichtflüchtigen Produkte im Vakuum resultierten 7 g orangefarbenes Rohprodukt, dessen fraktionierende Destillation zunächst 1,3,5-Tri-t-butylbenzol und bei 160 °C/0.1 mbar leicht verunreinigtes **6** als farblosen Feststoff lieferte. Wegen der beginnenden Abscheidung von Zinn im

Destillationskolben konnte die Destillation nicht beendet werden. Die weitere Reinigung erfolgte deshalb durch präparative GC, die reines **6** ergab, Fp. 116 °C. Ausbeute ca. 20%. ¹H-NMR: δ 1.09 (s, 2H), (²J(^{119/117}SnH) 32 Hz), 1.28 (s, 18H) (³J(¹¹⁹SnH) 66.3 Hz; ³J(¹¹⁷SnH) 63.7 Hz), 1.32 (s, 9H), 1.46 (s, 9H), 1.52 (s, 6H), 7.52 (d, 1H), 7.63 (d, 1H) (⁴J(HH) 1.8 Hz; ⁴J(¹¹⁹SnH) 17.45 Hz). ¹³C-NMR: δ 23.82 (CH₂), 29.78 (C_q), 31.60 (C_p), 32.08 (C_p), 32.94 (C_p), 34.92 (C_q), 36.66 (C_p), 43.24 (C_q), 120.43, 121.61, 132.07, 150.99, 163.03. MS (CI, Isobutan): *m/z* 479 (MH⁺, 100%). Gef.: C, 65.38; H, 9.82. C₂₆H₄₆Sn (477.34) ber.: C, 65.42; H, 9.71 %.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Holze, Oldenburg, gilt unser Dank für das Ramanspektrum von **4**.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 198.
- 2 M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 171.
- 3 M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters und H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 570 (1989) 75.
- 4 D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, T. Feldberg, A. Haaland und B.E.R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2387.
- 5 H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald und G. Weidenbrück, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 265.
- 6 S. Masamune, H. Tobita und S. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6524.
- 7 E.W. Turnblom, R.J. Boettcher und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1766.