

Cluster ohne interstitielle Atome ist<sup>[7]</sup>. Die vier Osmiumatome des zentralen Tetraeders im Cluster (in Abb. 1b schraffiert) weisen die höchste Metallatom-Konnektivität auf; die mittlere Bindungslänge von 2.678(8) Å kommt dem Atomabstand in elementarem Osmium mit 2.6754 Å<sup>[12]</sup> sehr nahe.

Die Symmetrie des Clusterkerns von **2** stimmt mit derjenigen der Ligandenhülle überein, in der alle 40 CO-Liganden terminal sind und drei unterschiedliche chemische Umgebungen haben<sup>[9]</sup> (Abb. 2). Die Koordination von CO an der



Abb. 2. Raumerfüllendes Modell von **2** mit einer Monoschicht CO-Liganden auf der Oberfläche des Clusterkerns.

Clusteroberfläche ist der von chemisorbiertem CO an der (111)-Oberfläche von Metallen mit kubisch dichtester Packung ähnlich.

Vergleicht man erste cyclovoltammetrische Untersuchungen des Clusters **2**<sup>[13]</sup> mit denen bisher untersuchter kleinerer Cluster<sup>[14]</sup>, zeigt **2** eine deutlich ausgeprägtere Elektrochemie, was eine bei größeren Metallpartikeln zunehmende Anzahl zugänglicher Oxidationsstufen widerspiegelt.

### Experimentelles

**2**: In ein 180 mL-Bombenrohr wurde eine Suspension von 1 g **1** [15] in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gefüllt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abgezogen und dabei der Feststoff gleichmäßig über die innere Rohroberfläche verteilt. Danach wurde das Rohr bei 10<sup>-3</sup> Torr abgeschmolzen und das Edukt **1** bei 300 °C 70 h pyrolysiert. Das gebildete schwarz-braune Pulver war anfänglich in Aceton wenig löslich, ging aber bei 20 h Erhitzen unter Rückfluß in einer Mischung aus 100 mL Aceton und 30 mL Methanol in Gegenwart von 1.2 g [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]Cl nahezu vollständig in Lösung. Die tiefbraune Lösung wurde filtriert (etwa 100 mg Unlösliches) und das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet. Überschüssiges [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]Cl wurde durch Extraktion mit Methanol entfernt, der Rückstand in 25 mL Aceton aufgenommen und durch Dünnschicht-Chromatographie (Silicagel) mit Aceton/Hexan 60/40 als Eluens getrennt. Die neutralen, niedrigkernigen Cluster wurden kurz hinter der Lösungsmittelfront eluiert (*R<sub>f</sub>* = 0.9, ca. 100 mg Os<sub>4</sub>/Os<sub>5</sub>-Clusterverbindungen); ihnen folgten als Hauptfraktionen [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>36</sub>] (*R<sub>f</sub>* = 0.65, braun, 73 mg (7%)), [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>[Os<sub>4</sub>(CO)<sub>24</sub>] (*R<sub>f</sub>* = 0.60, rot, 350 mg (29%)) und [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>[Os<sub>20</sub>(CO)<sub>40</sub>] **2** (*R<sub>f</sub>* = 0.4, grünbraun, 200 mg (20%)). Nebenfraktionen ergaben zusammen mit Substanzresten auf der Basislinie etwa 100 mg. Das (nBu<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>-Salz von **2** wurde durch Kationenaustausch mit (nBu<sub>4</sub>P)Cl erhalten und durch langsames Eindampfen seiner Lösung in Aceton/Methanol (2/1) kristallisiert.

Eingegangen am 21. September 1990 [Z 4197]

- [1] a) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91; b) G. Ertl in B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger (Hrsg.): *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 575.
- [2] a) J. M. Thomas, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1517; b) R. F. Marzke, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 19 (1979) 43; c) D. C. Johnson, R. E. Benfield, P. P. Edwards, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *Nature (London)* 314 (1985) 231.
- [3] a) M. R. Hoare, P. Pal, *Nature (London) Phys. Sci.* 236 (1972) 35; b) *Adv. Phys.* 24 (1975) 645; c) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 51; d) P. Fayet, M. J. McGlinchey, L. H. Wöste, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1733; e) G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51; f) P. J. Bailey, *Dissertation*, Universität Cambridge 1990.

- [4] M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30 (1986) 123.
- [5] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, G. Süss, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 179.
- [6] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2099.
- [7] E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 688.
- [8] Im Negativ-Ionen-FAB-Massenspektrum zeigen die Salze dianionischer Clusterverbindungen ein charakteristisches Peak-Muster: Dianion, Monoanion, (Dianion + Kation), selten auch (Dianion + 2 × Kation). Für **2** wurden – jeweils für die häufigsten Isotopomere – folgende Signale gefunden: *m/z* 2467 (Dianion, ber. 2464), 4937 (Monoanion, ber. 4929), 5186 ({Dianion + (nBu<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>}, ber. 5197), 5450 ({Dianion + 2 × (nBu<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>}, ber. 5462).
- [9] IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2045 s, 2002 s, 1955 w; Banden für interstitiellen Kohlenstoff im Bereich 500 bis 800 cm<sup>-1</sup> wurden nicht beobachtet (beim Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Salz als CsI-Preßling). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 295 K):  $\delta$  = 158.0 (12 CO), 179.5 (4 CO), 179.8 (24 CO). Resonanzsignale für carbidoide Kohlenstoff im Bereich zwischen  $\delta$  = 350 und 480 wurden nicht detektiert. Bis zu sechs paramagnetisch verschobene <sup>13</sup>CO-Resonanzsignale können zwischen  $\delta$  = 55 und 310 in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Probe auftreten.
- [10] Kristallographische Daten für das (nBu<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>-Salz von **2**: Triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *a* = 14.094(5), *b* = 16.539(8), *c* = 22.650(9) Å,  $\alpha$  = 105.93(1),  $\beta$  = 101.78(1),  $\gamma$  = 90.21(1)°, *M* = 5443.2, *V* = 4960(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 3.645 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 4748, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71069 Å,  $\mu$  = 256.47 cm<sup>-1</sup>. Strukturlösung durch direkte Methoden und Differenz-Fourier-Synthese, Verfeinerung mit der Block-Matrix-Methode; die Osmiumatome wurden anisotrop, die Carbonylliganden unabhängig später verfeinert. Die Kationen wurden nicht verfeinert. 6210 gemessene Reflexe (korrigiert für Absorption und Zersetzung), davon 2891 mit *F* > 3 $\sigma$ (*F*) beobachtet, 5° < 2 $\theta$  < 38°, *R* = 0.072, *R<sub>w</sub>* = 0.065. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) D. M. P. Mingos, Z. Lin, *Chem. Phys.* 137 (1989) 15; b) P. Fantucci, K. Koutecký in G. Benedek, T. P. Martin, G. Pacchioni (Hrsg.): *Elemental and Molecular Clusters*, Springer, Berlin 1988, S. 125; c) W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2141; d) M. L. Cohen, M. Y. Chou, W. D. Knight, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3141.
- [12] R. C. Weast (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics 70th Ed.*, CRC press, Boca Raton, FL, USA 1989/1990, S. F189.
- [13] A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W.-T. Wong, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] a) M. H. Barley, S. R. Drake, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1657; b) S. R. Drake, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. C. S. McQueen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1051.
- [15] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 407.

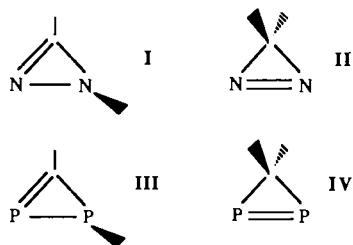
### **trans-1,2,4,5-Tetraphosphatricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan durch [2 + 2]-Cyclodimerisierung eines 3H-Diphosphirens \*\***

Von Edgar Niecke\*, Rainer Streubel und Martin Nieger

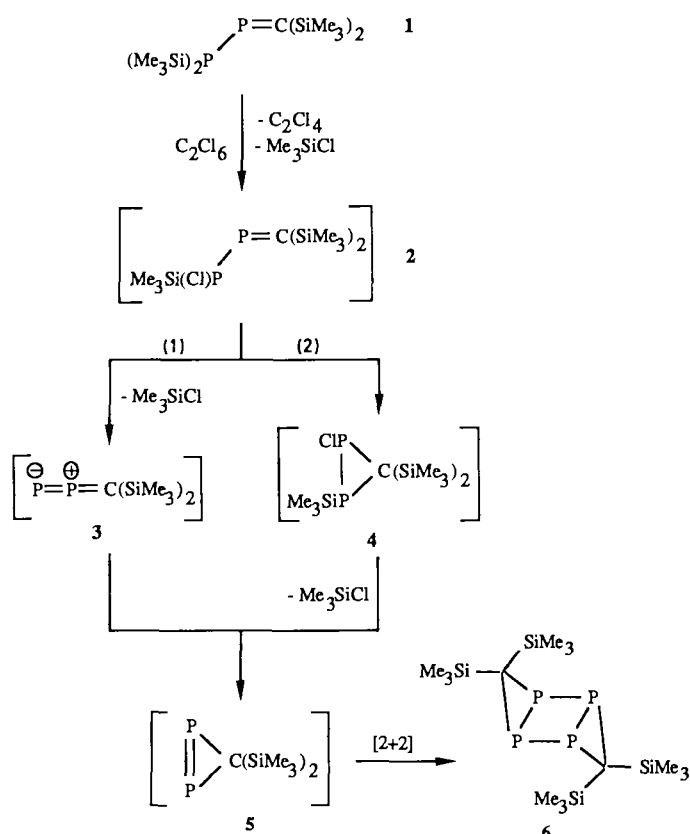
Diazirine existieren nur in der 3H-Form<sup>[1, 2]</sup> **II** und haben so als Quelle für elektrophile Carbene vielseitige Anwendung gefunden<sup>[2]</sup>. Von den homologen Phosphorverbindungen ist hingegen nur das **I** entsprechende 1H-Isomer **III** bekannt, das kürzlich durch Phosphandiyltransfer, ausgehend von einem Halogen(silyl)phosphan und einem Phosphaalkin, erhalten werden konnte<sup>[3]</sup>. Die Möglichkeit, in entsprechender Weise von einem  $\alpha$ -difunktionellen 1,2-Diphospha-2-propen (Halogen(silyl)phosphinomethylenphosphan) zu dem zu **III** isomeren 3H-Diphosphiren **IV** zu gelangen, war Anlaß zu unseren weiterführenden Untersuchungen auf diesem Gebiet.

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Streubel, Dr. M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Die Umsetzung des persilylierten 1,2-Diphospha-2-propens **1**<sup>[4]</sup> mit Hexachlorethan liefert bereits unter milden Bedingungen<sup>[5]</sup> unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan ein Produkt mit der analytischen Zusammensetzung des Diphosphirens **5**. Jedoch hat es die doppelte Molmasse. Die spektroskopischen Befunde weisen alle auf die Bildung des tricyclischen Systems **6**, eines Cyclodimers von **5**, hin.



Für die Bildung des Diphosphiren-Intermediats **5** sind prinzipiell zwei Wege in Betracht zu ziehen: 1) eine  $\alpha$ -Eliminierung von Chlortrimethylsilan aus der 1,2-Diphospha-2-propen-Zwischenstufe **2** zu **3**, dem Diphosphaanalogon eines Diazoalkans, mit anschließender cyclisierender Isomerisierung zu **5** – eine Isomerisierung wie sie von der Vinylcarben/Cyclopropen-Umlagerung her bekannt ist<sup>[6]</sup>; 2) eine unter Ringschluß verlaufende 1,2-Chlorverschiebung zum  $\beta$ -funktionellen Diphosphiran **4**, das unter Chlortrimethylsilanabspaltung **5** liefert. Dieser zweite Weg scheint aufgrund der kürzlich nachgewiesenen Diphospha-2-propen/Diphosphiran-Isomerisierung<sup>[7]</sup> ebenfalls sehr plausibel. Der Reaktionsschritt von **5** nach **6** ist für (*Z*)-konfigurierte Diphosphene typisch<sup>[8]</sup> und auch für Cyclopropen ein thermodynamisch günstiger Prozeß, der durch Katalysatoren initiiert werden kann<sup>[9]</sup>.

Die Konstitution von **6** ist durch Elementaranalyse, Massenspektrum<sup>[10]</sup>, die relative Hochfeldlage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = -87.6$ ) sowie das Auftreten von zwei Sätzen von Pseudo-Quintetts für die Trimethylsilylgruppen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>[11]</sup> gesichert. Die zu erwartende sterische Überladung des Moleküls in einer *syn*-Form mit zwei Silylgruppen in der „Flagpole“-Position, aber auch die aus einer derartigen Anordnung resultierende Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der Phosphorzentren legen für **6** die *anti*-Konformation nahe. Ihr Vorliegen konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> bewiesen werden (Abb. 1).

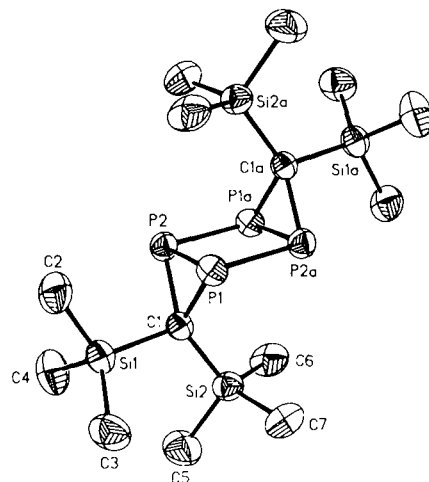


Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall; wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-P2 220.4(1), P1-P2a 224.5(1), P1-C1 187.1(3), P2-C1 187.3(3), C1-Si2 189.8(3), C1-Si1 192.4(3); P1-P2-P1 90.2(1), P2-P1-P2 89.8(1), P1-P2-C1 53.9(1), P2-P1-C1 54.0(1), P1-C1-P2 72.1(1), C1-P1-P2a 102.0(1), C1-P2-P1a 102.3(1), P2-C1-Si1 104.8(1), P2-C1-Si2 129.0(1), P1-C1-Si1 106.3(1), P1-C1-Si2 121.4(1); Interplanarwinkel zwischen den Ebenen P1-P2-P1a-P2a und P1-P2-C1 105°; Winkel zwischen der P1-P2-C1-Ebene und der C1-Si2-Bindung 135°.

Das Molekül hat im festen Zustand  $C_i$ -Symmetrie. Die Bindungssituation in den Diphosphiran-Ringen mit einem Interplanarwinkel von 105° bezüglich des planaren  $\text{P}_4$ -Gerüsts<sup>[13]</sup> ist der in entsprechend substituierten 1,2,3-Triphosphabicyclo[1.1.0]butanen<sup>[14]</sup> ähnlich. Signifikante Unterschiede zeigen hingegen die beiden P-P-Abstände (220.4(1) und 224.5(1) pm), von denen der längere die Herkunft des Cycloadduktes aus zwei Molekülen **5** andeutet. Bemerkenswert sind ebenfalls die gegenüber den P-C-Si<sub>exo</sub>-Winkeln (104.8(1) und 106.3(1)°) großen P-C-Si<sub>endo</sub>-Winkel (129.0(1) und 121.4(1)°). Daraus resultieren zwei deutliche unterschiedliche C1-Si-Abstände (192.4(3) und 189.8(3) pm).

Inwieweit diese Befunde im Sinne einer Polarisierung der Molekülstruktur in Richtung auf die Bildung eines Diphosphiranylium-Ions im Festkörper zu werten sind, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Gleiches gilt für die eventuell mögliche Komplexstabilisierung des 3*H*-Diphosphirens **5**.

Eingegangen am 14. August 1990 [Z 4134]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 114032-10-9; **6**, 130830-95-4;  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , 67-72-1.

[1] a) S. R. Paulsen, *Angew. Chem.* 72 (1960) 781; b) eine 1*H*-Diazirin wurde kürzlich als Zwischenstufe einer Nitrilimin/Diazoalkan-Umlagerung NMR-spektroskopisch angenommen: M. Granier, A. Bacciredo, H. Grützmaier, H. Pritzkow, G. Bertrand, *ibid.* 102 (1990) 671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 659.

- [2] Übersichten: a) M. Regitz: *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977; b) C. Wentrup, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl; Carbene und Carbine)* 4th Ed.
- [3] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1673.
- [4] K. Dunker, *Dissertation*, Universität Bonn 1986.
- [5] *Arbeitsvorschrift: 6*: Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.2 g (3.2 mmol) **1** in 2.5 mL Toluol tropft man langsam eine Lösung von 0.8 g (3.2 mmol) Hexachlorethan in 2.5 mL Toluol. Man rührt 2 h bei 0 °C und 4 h bei 35 °C und zieht anschließend die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab. Das verbleibende ölige Rohprodukt, das zu 95 % aus **6** besteht, wird in wenig *n*-Pentan aufgenommen und bei – 80 °C kristallisiert. Ausbeute 0.23 g (32 %) orangerotes Produkt. Fp = 143–145 °C.
- [6] Übersichten: a) W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr (Hrsg.): *Pericyclic Reactions, Vol. 1*, Academic Press, New York 1977, S. 126; b) B. Halton, M. G. Banwell in Z. Zappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropenyl Group*, Wiley, New York 1987, S. 1231.
- [7] R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1245; R. Streubel, *Dissertation*, Universität Bonn 1990.
- [8] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem.* 101 (1989) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 215.
- [9] P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* 135 (1987) 88.
- [10] MS (70 eV): *m/z* 440 ( $M^+$ , 15 %), 425 ( $M^+ - \text{Me}$ , 2), 367 ( $M^+ - \text{SiMe}_3$ , 2), 221 ( $M^+/2 + \text{H}$ , 4), 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 100).
- [11]  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.10 ( $\text{m}_\text{c}$ , 18 H,  $J_{\text{eff}}$  = 0.9 Hz;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.64 ( $\text{m}_\text{c}$ , 18 H,  $J_{\text{eff}}$  = < 0.2 Hz;  $\text{SiMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$  [ $^1\text{H}$ ]-NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.2 ( $\text{m}_\text{c}$ ,  $J_{\text{eff}}$  = 3.7 Hz;  $\text{SiC}_3$ ), 7.2 ( $\text{m}_\text{c}$ ,  $J_{\text{eff}}$  = 2.4 Hz;  $\text{SiC}_3$ ); die Signale der Ring-C-Atome konnten nicht identifiziert werden.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **6** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_4\text{P}_4$ ):  $M_r$  = 440.7; gelbe Kristalle (0.3 × 0.3 × 0.4 mm); Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a$  = 651.6(1),  $b$  = 1151.5(2),  $c$  = 1695.1(3) pm,  $\beta$  = 97.00(1);  $V$  = 1.262 nm<sup>3</sup>;  $Z$  = 2;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.16 g cm<sup>–3</sup>;  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 0.48 mm<sup>–1</sup>; 2213 symmetrieunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}}$  = 50°), davon 1837 mit  $F > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (100 Parameter) verwendet; P-, Si- und C-Atome anisotrop, H-Atome (durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert;  $R$  = 0.040 ( $R_w$  = 0.044,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54796, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Ein planares  $\text{P}_4$ -Gerüst liegt auch im [2 + 2]-Cyclodimer eines 1,2-Dihydro-1-azatriphosphats vor: E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1250.
- [14] a) R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 957; b) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 945.

## Ungesättigte Zinnverbindungen: Erzeugung und Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{N}(\text{Si}^i\text{Bu}_2\text{Me})^{**}$

Von Nils Wiberg\* und Sham-Kumar Vasisht

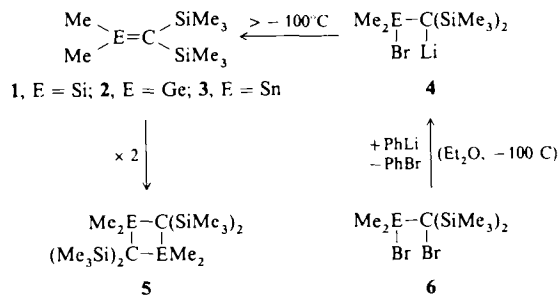
Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

Der vor mehreren Jahren von uns gefundene einfache Zugang zum thermolabilen Silaethen **1**<sup>[1]</sup> und Germaethen **2**<sup>[2]</sup> regte dazu an, in entsprechender Weise durch „thermische Salzeliminierung“ das Stannaethen **3** als weiteres Beispiel einer ungesättigten Zinnverbindung herzustellen (das erste Stannaethen wurde durch A. Berndt et al. synthetisiert<sup>[3]</sup>).

Tatsächlich läßt sich **3** ähnlich wie **1** und **2** gemäß Schema 1 über die Vorstufe **4** ( $\text{E} = \text{Sn}$ ) bei tiefen Temperaturen als kurzlebige, zu **5** ( $\text{E} = \text{Sn}$ ) dimerisierende Reaktionszwischenstufe erzeugen, wenn man zur Lösung der Dibromverbindung **6** ( $\text{E} = \text{Sn}$ ) in Diethylether bei – 100 °C eine Lösung von Phenyllithium tropft.

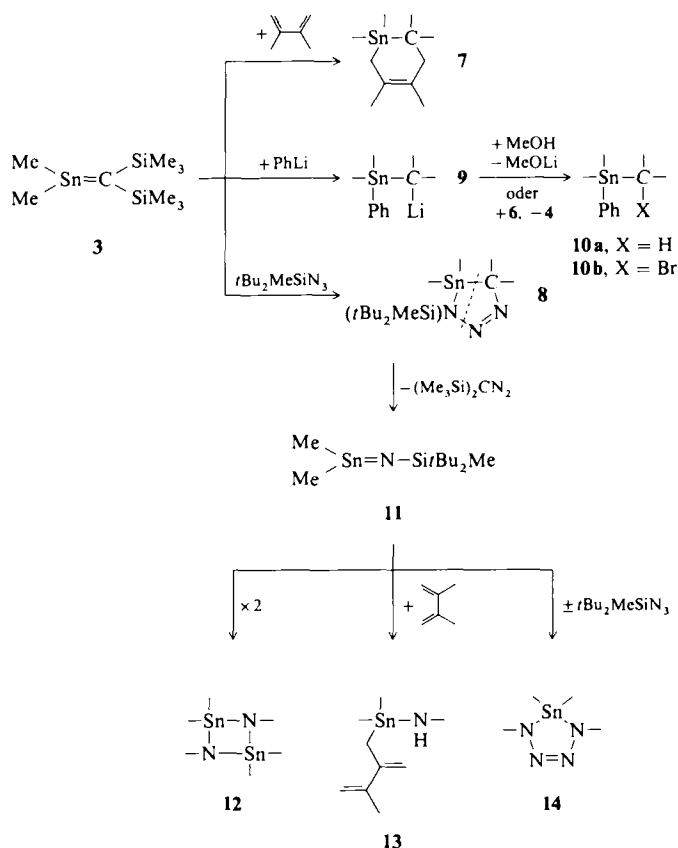
[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Prof. Dr. S.-K. Vasisht  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[\*\*] Ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 37. Mitteilung. – 36. Mitteilung: N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* 124 (1991), Nr. 1.



Schema 1. Erzeugung der Sila-, Germa- und Stannaethene **1–3**.

Die intermediäre Existenz des Stannaethens **3** konnte durch Abfangreaktionen der ungesättigten Verbindung nachgewiesen werden: Gibt man PhLi in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien (DMB) oder Azido-di-*tert*-butylmethylsilan zu einer Lösung von **6** ( $\text{E} = \text{Sn}$ ) in Ether, so bildet sich das [2 + 4]-Cycloaddukt **7** bzw. das [2 + 3]-Cycloaddukt **8** des Stannaethens **3** (Schema 2). Hierbei ist das Silylazid wie schon bei **1** und **2** ein besseres Abfangreagens als DMB. Dies belegen folgende Beobachtungen: 1. Selbst bei 20fachem Überschuß an DMB entsteht neben **7** das Dimer **5**, während die [2 + 3]-Cycloaddition mit dem Azid quantitativ ist<sup>[4]</sup>. 2. Beim Zutropfen von PhLi zur Lösung von **6** ( $\text{E} = \text{Sn}$ ) bildet sich mit und ohne DMB (jedoch nicht in Gegenwart von  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ ) zusätzlich das Additionsprodukt **9** (Schema 2) aus PhLi und **3**. Dies bedeutet zugleich, daß **4** (Schema 1) offensichtlich bereits bei – 100 °C langsam in das – durch PhLi abfangbare – Stannaethen **3** zerfällt (**9** wurde nach Protolyse in Form von **10a** und nach Bromierung in Form von **10b** identifiziert).



Schema 2. Erzeugung des Stannanimins **11** sowie Reaktionen von **3** und **11** (die Me-,  $\text{SiMe}_2$ - und  $\text{SiMe}^i\text{Bu}_2$ -Gruppen an Sn, C und N wurden der Übersichtlichkeit halber zum Teil weggelassen).