

Cluster ohne interstitielle Atome ist^[7]. 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^[12] 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^[9] (Abb. 2). Die Koordination von CO an der

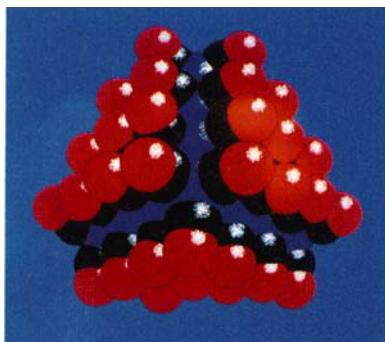


Abb. 2. Raumerfüllendes Modell von **2** mit einer Monoschicht CO-Liganden auf der Oberfläche des Clusterkerns.

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**^[13] mit denen bisher untersuchter kleinerer Cluster^[14], 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_2Cl_2 gefüllt. Das Lösungsmittel wurde bei verminderter Druck abgezogen und dabei der Feststoff gleichmäßig über die innere Rohroberfläche verteilt. Danach wurde das Rohr bei 10^{-3} 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 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}] \text{Cl}$ nahezu vollständig in Lösung. Die tiefbraune Lösung wurde filtriert (etwa 100 mg unlösliches) und das Filtrat bis zur Trockene eingeeignet. Überschüssiges $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}] \text{Cl}$ 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 ($R_f = 0.9$, ca. 100 mg Os_4/Os_5 -Clusterverbindungen); ihnen folgten als Hauptfraktionen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{16}]$ ($R_f = 0.65$, braun, 73 mg (7%)), $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]$ ($R_f = 0.60$, rot, 350 mg (29%)) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]$ **2** ($R_f = 0.4$, grünbraun, 200 mg (20%)). Nebenfraktionen ergaben zusammen mit Substanzresten auf der Basislinie etwa 100 mg. Das $(\text{nBu}_4\text{P})^{\oplus}$ -Salz von **2** wurde durch Kationenaustausch mit $(\text{nBu}_4\text{P})\text{Cl}$ erhalten und durch langsames Eindampfen seiner Lösung in Aceton/Methanol (2/1) kristallisiert.

Eingegangen am 21. September 1990 [Z 4197]

- [1] a) E. L. Muettterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91; b) G. Ertl in B. C. Gates, L. Guci, 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 + $(\text{nBu}_4\text{P})^{\oplus}$), ber. 5197, 5450 (Dianion + 2 × $(\text{nBu}_4\text{P})^{\oplus}$), ber. 5462.

[9] IR(CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2045 s, 2002 s, 1955 w; Banden für interstitiellen Kohlenstoff im Bereich 500 bis 800 cm⁻¹ wurden nicht beobachtet (beim $\text{Me}_4\text{N}^{\oplus}$ -Salz als CsI -Preßling). ¹³C-NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 295 K): δ = 158.0 (12 CO), 179.5 (4 CO), 179.8 (24 CO). Resonanzsignale für carbidoen Kohlenstoff im Bereich zwischen δ = 350 und 480 wurden nicht detektiert. Bis zu sechs paramagnetisch verschobene ¹³CO-Resonanzsignale können zwischen δ = 55 und 310 in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Probe auftreten.

[10] Kristallographische Daten für das $(\text{nBu}_4\text{P})^{\oplus}$ -Salz von **2**: Triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 14.094(5)$, $b = 16.539(8)$, $c = 22.650(9)$ Å, $\alpha = 105.93(1)$, $\beta = 101.78(1)$, $\gamma = 90.21(1)$ °, $M = 5443.2$, $V = 4960(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.645$ g cm⁻³, $F(000) = 4748$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 256.47$ cm⁻¹. 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, $5^{\circ} < 2\theta < 38^{\circ}$, $R = 0.072$, $R_w = 0.065$. 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. Minges, 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.

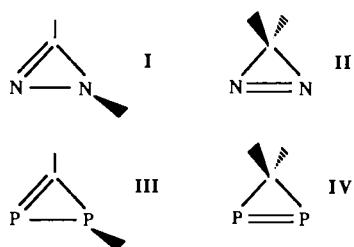
trans-1,2,4,5-Tetraphosphatricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan durch [2 + 2]-Cyclodimerisierung eines 3H-Diphosphiren **

Von Edgar Niecke*, Rainer Streubel und Martin Nieger

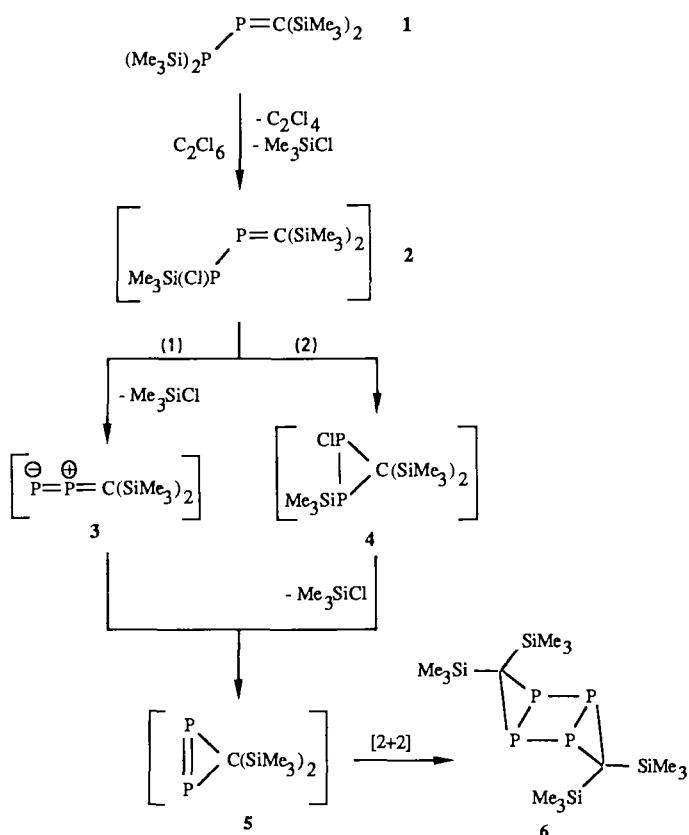
Diazirine existieren nur in der 3H-Form^[1, 2] **II** und haben so als Quelle für elektrophile Carbene vielseitige Anwendung gefunden^[2]. Von den homologen Phosphorverbindungen ist hingegen nur das **I** entsprechende 1H-Isomer **III** bekannt, das kürzlich durch Phosphandiyltransfer, ausgehend von einem Halogen(silyl)phosphan und einem Phosphaalkin, erhalten werden konnte^[3]. Die Möglichkeit, in entsprechender Weise von einem α -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-Diphosphaphiran-2-propens **1**^[4] mit Hexachlorethan liefert bereits unter milden Bedingungen^[5] unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan ein Produkt mit der analytischen Zusammensetzung des Diphosphiren **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 α -Eliminierung von Chlortrimethylsilan aus der 1,2-Diphosphaphiran-Zwischenstufe **2** zu **3**, dem Diphosphaphiranalogon eines Diazoalkans, mit anschließender cyclisierender Isomerisierung zu **5** – eine Isomerisierung wie sie von der Vinylcarben/Cyclopropen-Umlagerung her bekannt ist^[6]; 2) eine unter Ringschluß verlaufende 1,2-Chlorverschiebung zum β -funktionellen Diphosphiran **4**, das unter Chlortrimethylsilanabspaltung **5** liefert. Dieser zweite Weg scheint aufgrund der kürzlich nachgewiesenen Diphosphaphiran-Diphosphiran-Isomerisierung^[7] ebenfalls sehr plausibel. Der Reaktionsschritt von **5** nach **6** ist für (*Z*)-konfigurierte Diphosphene typisch^[8] und auch für Cyclopropen ein thermodynamisch günstiger Prozeß, der durch Katalysatoren initiiert werden kann^[9].

Die Konstitution von **6** ist durch Elementaranalyse, Massenspektrum^[10], die relative Hochfeldlage des ${}^3\text{P}$ -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^[11] 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^[1,2] bewiesen werden (Abb. 1).

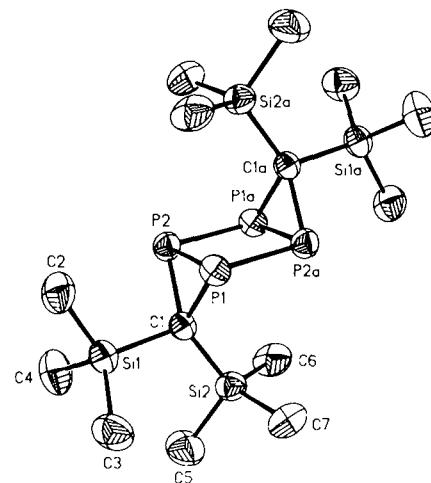


Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall; wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-P2 220.4(1), P1-P2a 224.5(1), P1-C1 187.1(3), P2-C1 187.3(3), C1-Si2 189.8(3), C1-Si1 192.4(3); P1-P2-P1 90.2(1), P2-P1-P2 89.8(1), P1-P2-C1 53.9(1), P2-P1-C1 54.0(1), P1-C1-P2 72.1(1), C1-P1-P2a 102.0(1), 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 P_4 -Gefüsts^[13] ist der in entsprechend substituierten 1,2,3-Triphosphabicyclo[1.1.0]butanen^[14] ähnlich. Signifikante Unterschiede 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_{exo}-Winkeln (104.8(1) und 106.3(1) $^\circ$) großen P-C-Si_{endo}-Winkel (129.0(1) und 121.4(1) $^\circ$). 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*-Diphosphiren **5**.

Eingegangen am 14. August 1990 [Z 4134]

CAS-Registry-Nummern:

1, 114032-10-9; **6**, 130830-95-4; C_2Cl_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. Grützmacher, 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 Carbone)* 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 röhrt 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%) orangefarbenes Produkt. $F_p = 143\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$.
- [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 ($M^+ - \text{Me}_2$, 2), 367 ($M^+ - \text{SiMe}_3$, 2), 221 ($M^+ / 2 + \text{H}_2$, 4), 73 (SiMe_3^+ , 100).
- [11] $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.10$ (m_c , 18 H, $J_{\text{eff}} = 0.9$ Hz; SiMe_3), 0.64 (m_c , 18 H, $J_{\text{eff}} < 0.2$ Hz; SiMe_3), $-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.2$ (m_c , $J_{\text{eff}} = 3.7$ Hz; SiC_3), 7.2 (m_c , $J_{\text{eff}} = 2.4$ Hz; 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 ($0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm); Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 651.6(1)$, $b = 1151.5(2)$, $c = 1695.1(3)$ pm, $\beta = 97.00(1)$; $V = 1.262 \text{ nm}^3$; $Z = 2$; $\theta_{\text{ber.}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.48 \text{ mm}^{-1}$; 2213 symmetrieeinabhängige 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 P_4 -Gerüst liegt auch im [2 + 2]-Cyclodimer eines 1,2-Dihydro-1-azatrichosphats 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 $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{N}(\text{SiBu}_2\text{Me})^{**}$

Von Nils Wiberg* und Sham-Kumar Vasish†

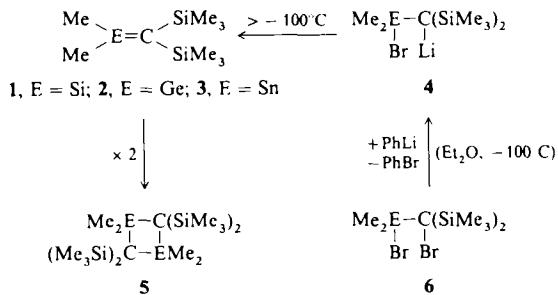
Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

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

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.

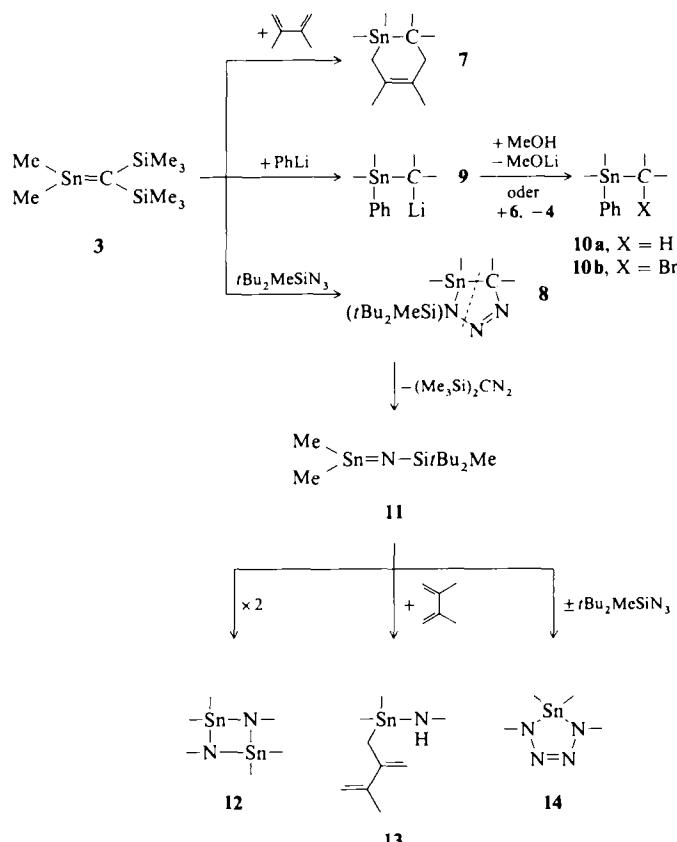
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Prof. Dr. S.-K. Vasish†
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] 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 Abspaltreaktionen der ungesättigten Verbindung nachgewiesen werden: Gibt man PhLi in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien (DMB) oder Azido-di-*tert*-butylmethyilsilan 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 Abspaltreagens 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^[4]. 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-, SiMe₃- und SiMe₂BU₂-Gruppen an Sn, C und N wurden der Übersichtlichkeit halber zum Teil weggelassen).