

## SPIROCYCLISCHE VANADIUM(IV)-SILYLAMIDE

K. WIEGEL und H. BÜRGER \*

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, Braunschweig und Anorganische Chemie, FB 9, Gesamthochschule, Wuppertal, (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. September 1976)

### Summary

The spirocyclic vanadium(IV) silylamides  $V[(NMe-SiMe_2)_2Y]_2$  ( $Y = NMe$  and  $CH_2$ ) have been prepared by the reaction of  $VCl_4$  with  $Y(SiMe_2-NMeLi)_2$  and were characterized by analysis and IR spectra. The magnetic moment  $\mu_B$  has been determined by magnetic and ESR measurements to be 1.70 BM; the spin-orbit coupling parameter  $\lambda$ , is  $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ . The electronic spectra have been analyzed for a ligand field of  $D_{2d}$  symmetry, and anisotropic  $g$  values and  $^{51}V$  coupling constants have been obtained from low temperature ESR spectra.  $^1H$  and  $^{29}Si$  NMR signals show the usual broadening of paramagnetic compounds.

### Zusammenfassung

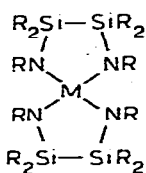
Die spirocyclischen Vanadium(IV)-Silylamide  $V[(NMe-SiMe_2)_2Y]_2$  ( $Y = NMe$  und  $CH_2$ ) wurden durch Reaktion von  $VCl_4$  mit  $Y(SiMe_2-NMeLi)_2$  dargestellt und durch Analysen sowie IR-Spektren charakterisiert. Aus magnetochemischen und ESR-Untersuchungen ergibt sich  $\mu_B$  1.70 BM; der Spin-Bahn-Kopplungsparameter  $\lambda$  beträgt ca.  $150\text{ cm}^{-1}$ . Die Elektronenspektren wurden für ein  $D_{2d}$ -Ligandenfeld analysiert; aus Tieftemperatur-ESR-Spektren wurden anisotrope  $g$ -Werte und  $^{51}V$ -Kopplungskonstanten bestimmt.  $^1H$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Spektren zeigen die für paramagnetische Verbindungen übliche Verbreiterung.

### Einführung

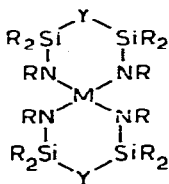
Vorabgegangene Arbeiten hatten gezeigt, dass Bis(silylamino)-Verbindungen der Typen  $HNRSiMe_2SiMe_2RNH$  [1] und  $(HNRSiMe_2)_2Y$  ( $Y = O, NMe, CH_2$ ) [2–4] geeignete zweizählige Chelat-Liganden darstellen, mit deren Hilfe neuartige mono- und spirocyclische Verbindungen von Haupt-, im besonderen aber auch Nebengruppenelementen dargestellt werden können.

Beim Element  $M = Ti$  konnten wir zeigen, dass die silacyclischen Spirane A

und B (R hier und in folgenden Methyl) recht beständig sind [5,4] und ent-



(A)

(R = CH<sub>3</sub>)

(B)

(B1) Y = O;

(B2) Y = NCH<sub>3</sub>;(B3) Y = CH<sub>2</sub>

sprechende carbocyclische Verbindungen wie Ti[(NR—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und Ti-[(NCR<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [6] in ihrer thermischen Beständigkeit weit übertreffen.

Ein Vergleich von Ti[(NCR<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit dem wesentlich beständigeren Ti[(NSiR<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zeigt dabei, dass sterische Gründe hierfür nicht alleine verantwortlich sein können, sondern dass offensichtlich vom Si induzierte elektronische Effekte eine wesentliche Rolle spielen.

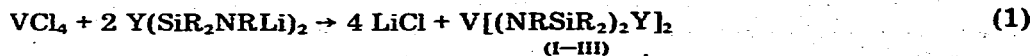
Eine Röntgenstrukturanalyse an A, M = Ti [5] legte dabei nahe, dass sowohl Si als auch Ti vergleichsweise kurze (173.3 und 190.5 pm) Bindungen zum N hin ausbilden. Es schien daher von besonderem Interesse, mit Hilfe einer geeigneten, M-empfindlichen Sonde der Frage nachzugehen, ob gegenüber den bekannten Dialkylamiden, etwa M(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, in der Elektronenverteilung Unterschiede feststellbar sind.

Solche Möglichkeiten schienen sich aufzutun, wenn wir anstelle M = Ti das Nachbarlement V wählten, das in Titan(IV)-analogen Vanadium(IV)-Verbindungen ein d<sup>1</sup>-System darstellt, somit charakteristische Elektronenanregungs- sowie ESR-Spektren ergibt und einer magnetochemischen Untersuchung zugänglich ist. Diese Untersuchungen sollten Informationen über den Aufenthaltsort des Elektrons, die Kovalenz der V—N-Bindung, das Ausmass der Verzerrung des VN<sub>4</sub>-Systems sowie im Vergleich mit analogen Titan(IV)-Verbindungen auch die Stärke der V—N-Bindungen zugänglich machen. Wir berichten im folgenden über unsere Ergebnisse.

## Darstellung

Die Reaktion von N-metallierten Aminen mit Vanadiumhalogeniden wurde bereits früher zur Synthese von Alkyl- und Silylamiden des Vanadiums eingesetzt; typische Beispiele sind V(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [7], V(O)(OCHR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [8] und V[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [9].

In analoger Weise wurde zur Synthese der Vanadium(IV)-Spirane B1—B3 (M = V) zu vorgelegtem dilithiierten Diamin Y(SiR<sub>2</sub>NRLi)<sub>2</sub> nach Gl. 1 VCl<sub>4</sub> zuge tropft.



(I—III)

(I) Y = O, (II) Y = NR, (III) Y = CH<sub>2</sub>

Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des  $VCl_4$  ist bei der Synthese besondere Sorgfalt geboten (s. Experimentelles); das  $VCl_4$  sollte frisch hergestellt sein, um auf seine Zerfallsprodukte  $VCl_3$  und  $Cl_2$  zurückgehende Reaktionsprodukte zu unterdrücken.

Nach üblichem Aufarbeiten erhält man die Verbindungen II und III durch Sublimation in grünen Kristallen mit befriedigenden Ausbeuten von 30–40%. Bei Versuchen zur Synthese von I fällt nach Abziehen des Lösungsmittels eine braune Flüssigkeit an, aus der durch Vakuumdestillation eine kleine Menge einer grünen Flüssigkeit gewonnen wird. Diese besitzt jedoch nach ihren Analysen (gef. N, 11.5; V, 8.6%) nicht die Zusammensetzung von I (ber. N, 13.0; V, 11.8%); Versuchen zu ihrer Reinigung war kein Erfolg beschieden. Offensichtlich verursacht das O-Atom des Chelatliganden Komplikationen, die vermutlich auf intermolekulare Redox-Reaktionen zurückgehen.

### Eigenschaften

Tabelle 1 gibt die physikalischen Eigenschaften von II und III wieder. Beide Verbindungen sind auf Grund ihrer Flüchtigkeit, ihrer Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln sowie nach kryoskopischen Molekulargewichtbestimmungen in Benzol monomer. Aus der Schmelze kristallisieren sie bei Raumtemperatur in langen, wohl ausgeprägten, jedoch weichen Kristallen. Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zersetzen II und III spontan unter Braunfärbung.

### IR-Spektren

Bei Anregung mit  $Kr^+$  647.1 nm konnten auch bei geringer Laser-Leistung keine Raman-Spektren erhalten werden. Die IR-Spektren von II und III sind erwartungsgemäss jenen der analogen Ti- [4] und Zr-Verbindungen [10] sehr ähnlich; Tabelle 2 stellt wichtige Skelett- und charakteristische Ligandenschwingungen zusammen. Vollständige Frequenzlisten s. Experimentelles.

An der Zuordnung der  $MN_4$ -Schwingungen besteht kein Zweifel. Von den beiden  $MN_4$ -Streckschwingungen ist  $\nu_s$ , von der M-Masse unabhängig, während  $\nu_{as}$  bei gleichbleibender Kraftkonstante mit zunehmender M-Masse absinken sollte.

Aus dem Gang der Frequenzen kann geschlossen werden, dass die M–N-Bindungsfestigkeit in der Reihe  $M = Ti < Zr \leq V$  zunimmt; die Si–N-Bindung ist bei II und III ebenfalls fester als in den entsprechenden Ti-Verbindungen. Dieser Befund steht mit früheren spektroskopischen [11,8] und thermochemischen Untersuchungen [12] im Einklang.

Im Vergleich zu den entsprechenden Ti-Verbindungen [4] verdient jedoch

TABELLE 1  
PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Verbindung	Fp. (°C)	Kp. (°C/Torr)	Löslichkeit
II	44	82/10 <sup>-4</sup>	leicht löslich in Petroläther, Äther,
III	52	76/10 <sup>-4</sup>	Benzol, Toluol

TABELLE 2

WICHTIGE SCHWINGUNGSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON II, III UND ENTSPRECHENDEN TI- UND Zr-VERBINDUNGEN

B2, M = Ti [4]	II	B2, M = Zr [10]	B3, M = Ti [4]	III	B3, M = Zr [10]	Zuordnung
886	932	864	978	983	975	$\delta(\text{Si}_2\text{CH}_2)$
	903					$\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$
571	618		586		592	$\nu(\text{Ring})$
547	567	537	522		576	
521	540	488	500	528	483	$\nu_{\text{as}}(\text{MN}_4)$
453	462	457	467	483	469	$\nu_s(\text{MN}_4)$

die Tatsache Beachtung, dass  $\nu_s(\text{VN}_4)$  in II und III auch im IR beobachtet wird. Dieses Phänomen geht jedoch nicht auf eine Symmetrierniedrigung durch das freie  $d$ -Elektron zurück, da auch entsprechende Zr-Verbindungen [10] sich gleichartig verhalten.

Da die Gesamtsymmetrie in allen Verbindungen vom Typ B höchstens  $D_{2d}$  betragen kann, kann man annehmen, dass in " $\nu_s(\text{MN}_4)$ " die  $a_1$ - und  $b_2$ -Schwingungskomponenten zusammenfallen, während " $\nu_{\text{as}}(\text{MN}_4)$ " der  $e$ -Komponenten entspricht ( $D_{2d}$ :  $a_1$ , Ra;  $b_2$ , Ra, IR;  $e$ , Ra, IR); vgl. hierzu die Spektren analoger Spirononane [13]. Ob es, wie im  $\text{V}(\text{NR}_2)_4$ , durch das freie Elektron zu einer weiteren Symmetrierniedrigung kommt, die sich dort als Schulter von  $\nu_{\text{as}}(\text{VN}_4)$  ( $f_2$ ) bemerkbar macht [14], kann ohne Ra-Spektren nicht entschieden werden.

#### Magnetochemische Messungen

II und III sind wie erwartet paramagnetisch. Sie wurden nach der Gouy-Methode bei den Temperaturen 97 K ( $\text{fl.O}_2$ ), 198 K ( $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ) und 294 K untersucht. Hierzu wurden II und III in ca. 18 cm lange Glasröhrchen eindestilliert und unter Variation der Feldstärke zwischen 2000 und 10 000 G unter Verwendung eines Bruker-Magneten B-E 10 C 8 in Kombination mit einer Mettler-Präzisionswaage vermessen. Zur Eichung diente  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ , dessen für 25°C angegebene Suszeptibilität auf 21°C umgerechnet wurde [15]. Die korrigierte Molsuszeptibilität  $\chi_M''$  berechnet sich aus der gemessenen Suszeptibilität  $\chi_M$  nach Abzug der Glaskorrektur nach Gl. 2.

$$\chi_M'' = \chi_M - \chi_{M(\text{dia})} - \chi_{M(\text{TUP})} \quad (2)$$

Der diamagnetische Anteil  $\chi_{M(\text{dia})}$  ergibt sich in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen nach der Pascalschen Inkrementmethode (Tabelle 3) [16].

Der Anteil des temperaturunabhängigen Paramagnetismus  $\chi_{M(\text{TUP})}$  ist für tetraedrische  $d^1$ -Systeme durch Gl. 3 gegeben [17,18]. Hierbei ist  $k$  ( $\leq 1$ ) ein Proportionalitätsfaktor, der nach [18] zu 0.8 angenommen wird;  $10 Dq$  ergeben sich aus den Elektronenspektren (nach der Schwerpunktmethode) zu  $\sim 16\,000 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\chi_{M(\text{TUP})} = \frac{4 N_L k^2 \mu_B^2}{10 Dq} \quad (3)$$

Tabelle 3 stellt die Messergebnisse, das nach  $\mu = 2.84[\chi_M''/(T - \theta)]^{1/2}$  berechnete magnetische Moment  $\mu$  und die Curie-Temperatur  $\theta$  zusammen.  $(1/\chi_M'')$  und  $T$  zeigen lineares Verhalten.

Die Erniedrigung von  $\mu_{eff}$  gegenüber dem spin-only-Wert von 1.73 BM geht auf Spin-Bahn-Kopplung zurück; II und III weisen als nahezu tetradrische  $d^1$ -Systeme  $E$ -Grundterme auf. Der Spin-Bahn-Beitrag ist klein und berechnet sich nach  $\mu = 1.73(1 - \alpha \cdot \lambda/10 Dq)$  [19]. Hier ist  $\alpha = 2$  für  $E$ -Grundterme,  $\lambda$  ist der Spin-Bahn-Kopplungsparameter (Tabelle 3). Andere Vanadium(IV)-Verbindungen weisen ähnliche Kopplungskonstanten  $\lambda$  auf; für das  $V^{4+}$ -Ion wurde ein Wert von  $250 \text{ cm}^{-1}$  gefunden [19]. Kovalente Bindungsanteile reduzieren jedoch die Spin-Bahn-Kopplung: sie beträgt im  $VCl_4$  ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$  [18], während  $V(NEt_2)_4$  mit  $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$  den Werten von II und III entspricht [20].

Die magnetischen Messungen stehen mit der angenommenen Struktur somit im Einklang und sprechen für eine ausgeprägte VN-Kovalenz.

### Elektronenspektren

Die Elektronenspektren von II und III bestehen, wie Fig. 1 zeigt, aus einer sehr intensiven Bande bei ca.  $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ , die ohne Zweifel auf einen CT-Übergang zurückgeht, sowie 2–3 Banden im Bereich von  $14\text{--}18\,000 \text{ cm}^{-1}$  mit molaren Extinktionskoeffizienten um 200, die ohne Zweifel auf  $dd$ -Übergänge zurückgehen. Tabelle 4 stellt die Messwerte zusammen und vergleicht sie mit  $V(NMe_2)_4$  und  $V(NEt_2)_4$  [21].

*Zuordnung.* Die im tetraedrischen Ligandenfeld mit einem Energiebetrag von  $10 Dq$  getrennten  $e$ - und  $t_2$ -Niveaus spalten bei einer Verzerrung des Tetraeders, durch den Jahn-Teller-Effekt und möglicherweise zusätzlich durch die sterischen Gegebenheiten der Spiran-Geometrie (vgl. hierzu [5]) hervorgerufen, weiter auf, und zwar um Energiebeträge, die erheblich kleiner als  $10 Dq$  sind und die für den  $t_2$ -Zustand von  $V(NMe_2)_4$  und  $V(NEt_2)_4$ , in denen nur Jahn-Teller-Aufspaltung vorliegt, ca.  $4000 \text{ cm}^{-1}$  betragen. Die Termfolge ergibt sich nach:

$$\begin{array}{ll} t_2 & \rightarrow \begin{array}{l} e(d_{xz}, d_{yz}) \\ b_2(d_{xy}) \end{array} \\ e & \rightarrow \begin{array}{l} a_1(d_{z^2}) \\ b_1(d_{x^2-y^2}) \end{array} \\ T_d & D_{2d} \end{array}$$

Die anisotropen  $g$ -Werte der ESR-Spektren (vide infra) liefern mit  $g_1 > g_2$  Hinweise, dass das energieniedrigste Orbital vom  $b_1$ -Typ ist [20]. In Übereinstimmung mit den Spektren der nicht cyclischen Dialkylamide ergibt sich die in Tabelle 4 wiedergegebene Zuordnung. Hieraus errechnet sich eine Aufspaltung des  $t_2$ -Terms von  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

### ESR-Spektren

Die ESR-Spektren von II und III wurden an verdünnten benzolischen Lösungen bei Raumtemperatur sowie glasartig erstarrten Lösungen in Paraffin bei  $\sim 100 \text{ K}$  aufgenommen. II und III ergeben bei gleichen Temperaturen praktisch deckungsgleiche Spektren; Fig. 2 stellt das Raumtemperatur- und Tieftempera-

TABELLE 3

## ERGEBNISSE DER MAGNETISCHEN MESSUNGEN

Verbindung	T (K)	$\chi_g \times 10^6$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$\chi_M \times 10^6$ ( $\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$ )	$\chi_M(\text{dia}) \times 10^6$ ( $\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$ )	$\chi_M(\text{TuP}) \times 10^6$ ( $\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$ )	$\chi_M \times 10^6$ ( $\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ (BM)	$\theta^a$ (K)	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
II	294	2,03	928	-300	40	1188	1,70		
	198	3,25	1488	-300	40	1748	1,70	-8	140
III	97	6,94	3186	-300	40	3446	1,71		
	294	2,15	920	-280	40	1160	1,68		
	198	3,48	1489	-280	40	1729	1,69	-6	185
	97	7,43	3179	-280	40	3419	1,69		

 $a \theta$  = Curie-Temperatur.TABELLE 4  
ELEKTRONENSPEKTREN ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	CT-Übergang	$d_{xz}^2 - y^2 \rightarrow d_{yz}, d_{yz}(\text{eM})$	$d_{z^2} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}(\text{eM})$	$d_{xz}^2 - y^2 \rightarrow d_{xy}(\text{eM})$
II	25 300	17 150 (130)		13 800 (180)
III	25 000	17 700 (160)	16 500 (190)	14 300 (260)
V(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [21]	22 000	17 900		13 300
V(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [21] Raumtemp.	22 000	17 300 (270)		13 300
-77°C	22 000	18 700	16 600	13 300

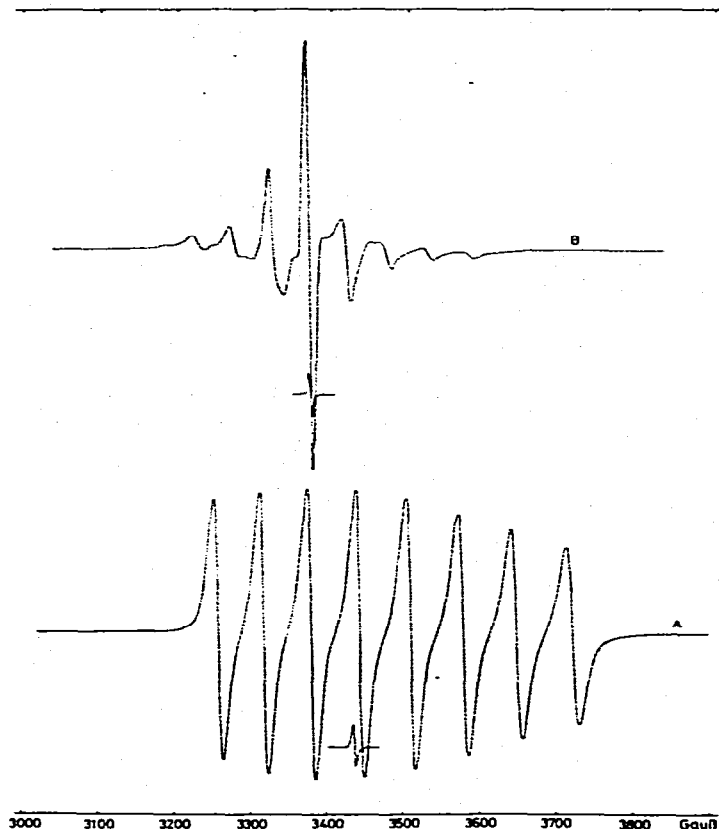


Fig. 1. ESR-Spektrum von II; A: 298 K; B:  $\sim 100$  K.

turspektrum von II dar. Allen Spektren ist die durch Kopplung mit dem Isotop  $^{51}\text{V}$  mit einem Kernspin von  $7/2$  hervorgerufene Hyperfeinaufspaltung in ein Oktett gemeinsam. Darüber hinausgehende Aufspaltungen mit anderen Kernen des Liganden konnten nicht beobachtet werden. Hieraus ist zu schliessen, dass das Elektron am V lokalisiert ist.

Tabelle 5 stellt die ESR-Parameter zusammen. Aus den mittleren  $g$ -Werten  $\bar{g} = 1.974$  errechnet sich in Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen ein magnetisches Moment von  $\mu = 1.70$  BM. Die ESR-Messungen bestätigen somit Werte der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten  $\lambda$  von ca.  $140 \text{ cm}^{-1}$ . Die mittleren Kopplungskonstanten  $A(^{51}\text{V})$  befinden sich mit ca.  $60 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit  $\text{V}(\text{NEt}_2)_4$  [20].

Die Tieftemperaturspektren bestehen aus 2 um  $g_1 - g_1$  verschobenen Achtlinienspektren, jeweils mit  $A_1$  bzw.  $A_1$  aufgespalten. Dieses Verhalten ist typisch für Moleküle mit axialer Symmetrie und wurde auch bei den Vanadium(IV)-Dialkylamiden beobachtet. Während sich  $g_1$  und  $A_1$  den Spektren direkt ent-

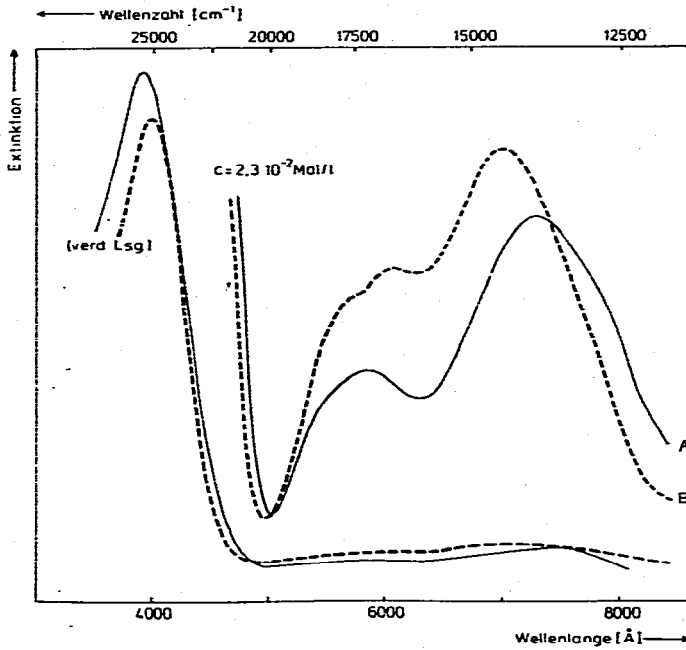


Fig. 2. Elektronenanregungsspektren: A (durchgezogene Linie): II; B (gestrichelte Linie): III.

nehmen lassen, können  $g_{\parallel}$  und  $A_{\parallel}$  z.B. nach

$$3\bar{g} = g_{\parallel} + 2g_{\perp}$$

und

$$3\bar{A} = A_{\parallel} + 2A_{\perp}$$

berechnet werden (Tabelle 5).

### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von II und III sind auf Grund des Paramagnetismus breit und unstrukturiert, bei Temperaturerhöhung von 25 auf 68°C nimmt die

TABELLE 5  
ESR-DATEN<sup>a</sup>

Verbindung	Lgm.	T (K)	$\bar{g}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\bar{A}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$
II	Benzol	293	1.974			61		
	Paraffin	~100		1.986	1.950		45	93
III	Benzol	293	1.973			59		
	Paraffin	~100		1.984	1.951		44	89
V(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [21]	Hexan	293	1.976			60		
	Hexan	100		1.985	1.951		28	124

<sup>a</sup> A in  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



Halbwertsbreite des Hauptsignals von ca. 100 auf ca. 50 Hz (bei 60 MHz) ab; die relative Lage der Signale zueinander verschiebt sich dabei geringfügig. Bei 25° C liegen die beobachteten Signale (Halbwertsbreite in Hz/angenäherte Intensität in Klammern) bei folgenden  $\tau$ -Werten:

II 7.8 (40/3), 9.6 (100/20), 11.4 (20/1)

III 10.1(120/15), 11.3 (20/1)

Bei der Untersuchung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums durch Marsmann [22] zeigte nur III ein breites Signal bei +3.69 ppm (gegen TMS); die Signale der entsprechenden Ti- und Zr-Verbindungen sind dagegen scharf und liegen bei +3.14 und -0.20 ppm [22].

### Experimentelles

Wegen der Oxidationsempfindlichkeit müssen alle Versuche unter  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{N}_2$  durchgeführt werden. Der Petroläther (40/60) wird über festem KOH destilliert, über Molekularsieb und Na-Draht getrocknet und mit trockenem Stickstoff gesättigt.

#### *Tetradecamethyl-2,4,8,10-tetrasila-1,3,5,7,9,11-hexaza-6-vanadapiro[5.5]-undecan (II)*

28.8 g (0.14 Mol)  $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{NMeH})_2$  [3], gelöst in 200 ml Petroläther, werden mit Hilfe von 96.1 g (0.30 Mol) einer 20%igen Lösung von  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Hexan metalliert. Nach kurzem Erwärmen und Zugabe von Petroläther bis zu einem Volumen von 700 ml werden 15.5 g (0.07 Mol) frisch vorbereitetes  $\text{VCl}_4$  [23] in 250 ml Petroläther langsam zugeotropft, man hält die Temperatur unterhalb 20° C. Dann wird kurz erwärmt,  $\text{LiCl}$  unter  $\text{N}_2$  abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei  $10^{-4}$  Torr destilliert. Ausbeute 11.5 g (36%) II, das bei Raumtemperatur zu langen grünen Nadeln erstarrt.

Analysen: Gef.: C, 36.3; H, 9.4; N, 18.2; V, 11.0; Mol.-Gew. (kryoskopisch in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 455.  $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Si}_4\text{V}$  ber.: C, 36.73; H, 9.25; N, 18.36; V, 11.13%; Mol.-Gew., 457.82. IR: 1252s, 1195w, 1155m, 1037s(br), 932s, 903s, 820vs, 776s, 677w, 651w, 618vw, 567w(sh), 540m, 462w, 380m, 340vw, 280vw, 233m  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Dodecamethyl-2,4,8,10-tetrasila-1,5,7,11-tetraza-6-vanada-spiro[5.5]-undecan (III)*

Analog II, aus 22.8 g (0.12 Mol)  $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_2$  [4], 0.25 Mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  und 11.6 g (0.06 Mol)  $\text{VCl}_4$ . Ausbeute 9.8 g (38%) grüne Nadeln.

Analysen: Gef. C, 39.1; H, 9.3; N, 13.0; V, 11.8; Mol.-Gew. (kryoskopisch in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 423.  $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}_4\text{V}$  ber.: C, 39.31; H, 9.42; N, 13.10; V, 11.92%. Mol.-Gew., 427.79. IR: 1250s, 1155m, 1056s, 983w, 834s, 795vs, 744m, 678m-w, 528m-w, 483w, 378w, 348w-m, 292w, 253w, 227m-w  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Analysen

Vgl. Ref. [4]; V gravimetrisch als  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### Spektren

IR,  $^1\text{H}$ -NMR vgl. Ref. [4]. Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-Gerät

B-ER 414s (X-Band 100 kHz Feldmodulation; Doppelresonator B-ER 400 X-DR, Feldregleinheit B-H 11s) aufgenommen. Die Messungen wurden in Benzol bei Raumtemperatur bzw. Paraffin (Tieftemperatur) an ca.  $10^{-3}$  molaren Lösungen durchgeführt. Als Referenz diente *N,N*-Diphenyl-*N'*-pikrylhydrazyl.

Die Elektronenspektren wurden im Bereich von 4000–8000 Å mit einem Beckman Spektrophotometer ACTA III registriert; Lösungsmittel Benzol, 1 mm Quarzküvette.

### Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für ein Stipendium an K.W. sowie für Sachmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Spektrographen. Herrn Prof. H.C. Marsmann, Paderborn, danken wir für die Mitteilung über die  $^{29}\text{Si}$ -Spektren. Die Farbenfabriken Bayer AG unterstützten unsere Untersuchungen durch grosszügige Chemikalienspenden.

### Literatur

- 1 M. Schlingmann und U. Wannagat, *Chem. Z.*, 98 (1974) 458.
- 2 H.J. Wismar und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, 104 (1973) 1465.
- 3 U. Wannagat und R. Braun, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1910; U. Wannagat und F. Rabet, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 155.
- 4 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 157.
- 5 H. Bürger, K. Wiegel, U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 301.
- 6 U. Dämmgen und H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 7 I.M. Thomas, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 1386.
- 8 H. Bürger, O. Smrekar und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 292.
- 9 E.C. Alyea, D.C. Bradley und R.G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1580.
- 10 K. Wiegel und H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 11 D.C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15 (1972) 259; D.C. Bradley und M.H. Gitlitz, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 980.
- 12 M.F. Lappert, D.S. Patil und J.B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 830.
- 13 H. Bürger, M. Schlingmann und G. Pawelke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 121.
- 14 D.C. Bradley und M.H. Chisholm, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 2741.
- 15 N.F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3147.
- 16 P.W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, 1956.
- 17 B.N. Figgis, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 1553.
- 18 R.J.H. Clark und D.J. Machin, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4430.
- 19 A. Weiss und H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- 20 C.E. Holloway, F.E. Mabbs und W.R. Smail, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 2980.
- 21 E.C. Alyea und D.C. Bradley, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 2330.
- 22 H.C. Marsmann, unveröffentlicht.
- 23 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag Stuttgart, 1962, Bd. 2, S. 1099.