

*Journal of Organometallic Chemistry*, 406 (1991) 303–308  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21447

## Chemie der schweren Carben-Analogen $R_2M$ , $M = Si, Ge, Sn$

### XV \*. Synthese neuer *Spiro*-Germanium-Verbindungen durch 1,4-Cycloaddition von cyclischem Diaminogermylen mit 1,3-Butadienen und Hetero-1,3-butadienen

G. Billeb \*\*, K. Bootz \*\*, W.P. Neumann \* und G. Steinhoff \*\*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, W-4600 Dortmund 50 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. September 1990)

#### Abstract

New 4-germa-*spiro*[3,4]oct-6-enes are formed under mild conditions by the cyclic diaminogermylene (1) [5] with 1,3-butadienes, 1-oxa- or 1-aza-1,3-butadienes, 1,2-diketones or 1,4-diaza-1,3-butadienes in high yields.

#### Zusammenfassung

Neue 4-Germa-*spiro*[3,4]oct-6-ene werden unter moderaten Reaktionsbedingungen aus dem cyclischen Diaminogermylen (1) [5] mit 1,3-Butadienen, 1-Oxa- bzw. 1-Aza-1,3-butadienen, 1,2-Diketonen und 1,4-Diaza-1,3-butadienen in hohen Ausbeuten gebildet.

#### Einleitung

Die Reaktionen von Butadienen bzw. Heterobutadienen mit freiem Singulett-Dimethylgermylen sind an zahlreichen Beispielen untersucht worden [1a,6]. Man erhält im allgemeinen die 1,4-Cycloaddukte oder Folgeprodukte einer—bisher nicht direkt nachgewiesen— 1,2-Cycloaddition. In Konkurrenz hierzu steht die sehr schnelle ( $k \approx 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) Polymerisation des Dimethylgermylens, sie unterbindet sicher manche möglichen, aber langsameren Cycloadditionen.

Zur Vermeidung dieser oft limitierenden Konkurrenzreaktion wird mit 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin (Veith's Germylen)  $\text{Ge}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$

\* Für XIII. und XIV. Mitt. siehe Lit. [1].

\*\* Teile der Dissertationen, siehe Lit. [2–4].

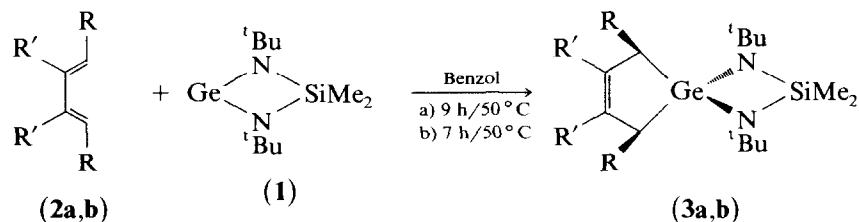
(1) [5] ein stabiles, in Lösung monomeres Germylen eingesetzt. Über dessen Verhalten bei Cycloadditionen ist bisher sehr wenig bekannt. Mit Alkyl-, Aryl- und Acyl-aziden entstehen interessante Bisspiro-tricyclo-heterodecane [7].

Dabei war auch die Frage zu klären, ob **1** sich gegenüber Dienen und Heterodienen als echtes Germylen verhält, also mit seinem Elektronenpaar am Ge reagiert, so wie z.B.  $\text{Me}_2\text{Ge}$ , oder ob andere Orbitalverhältnisse wirksam sind. So verhält sich **1** gegenüber Aziden eher als Lewis-Säure [7,8]. Bemerkenswert sei in diesem Zusammenhang auch, daß MO-Berechnungen für das analoge Diaminostannylene,  $\text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ , dessen HOMO nicht an das Sn, sondern an die N-Atome als einsame Elektronenpaare lokalisieren [9].

Daher berichten wir hier erstmals über Reaktionen des Diaminogermylens **1** mit 1,3-Butadienen und Hetero-1,3-butadienen.

### Reaktionen mit 1,3-Dienen

Durch Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadienen **2** erhält man Germacyclopenten-derivate **3**. So reagiert **1** mit 2,3-Dimethylbutadien glatt bei  $50^\circ\text{C}$  in 9 h zur erwarteten, überraschend stabilen *Spiro*-Verbindung **3a**. Sie ist z.B. an der Luft auch nach mehreren Stunden nicht sichtbar verändert.



(a: R = H, R' = Me; b: R = COOMe, R' = H)

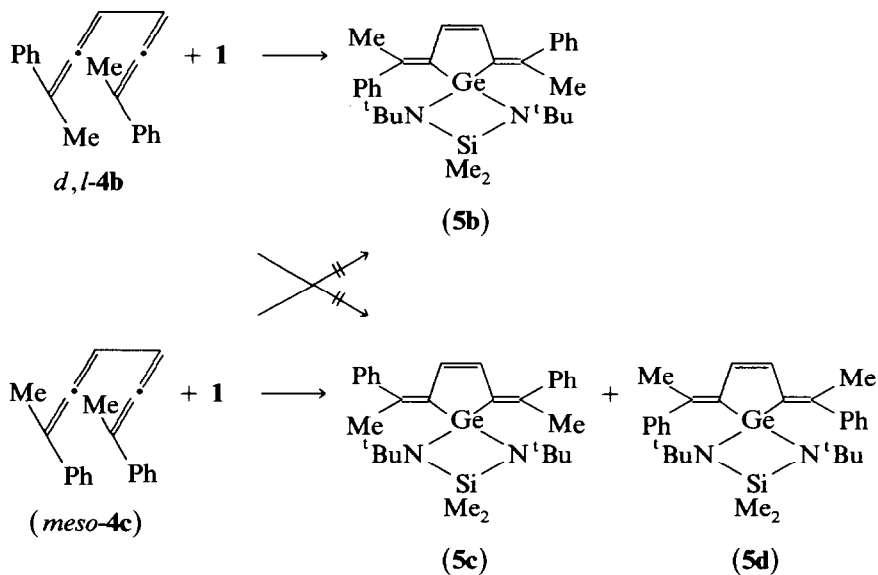
Das konjugierte Dien 2,7-Dimethyl-octa-2,3,5,6-tetraen **4a**, ein Diallylen, gibt das analysenreine, einwandfrei durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR und MS identifizierte, zu **5b** analoge Diisopropylidenderivat **5a**.

Im Falle des Muconsäure-esters **2b**, der schon bei  $25^\circ\text{C}$  reagiert, erhält man ausschließlich das energetisch ungünstigere *syn*-Produkt **3b**, was auf einen konzertierten Mechanismus der Cycloaddition und auf den Singulett-Charakter des Diaminogermylens schließen läßt.

Der exakte chemische Beweis dafür wird durch die Reaktion mit der *d,l*- bzw. *meso*-Form des 2,7-Diphenyl-octa-2,3,5,6-tetraens **4b** bzw. **4c** [1a,10] geliefert. Man erhält in beiden Fällen ausschließlich die Produkte **5b** bzw. **5c** + **5d** aus einem disrotatorischen Ringschluß.

Der sechsfache Überschuß von **5c** im Verhältnis zu **5d** ist darauf zurückzuführen, daß **1** von der sterisch weniger gehinderten Seite, nämlich von der Seite der Methylgruppen, angreift.

Gegenüber den genannten Dienen **2a-c**, **4a-c** verhält sich also **1** ganz analog wie  $\text{Me}_2\text{Ge}$ , demnach als echtes Germylen und schweres Carben-Analoges im Singulett-Zustand. Als Mechanismus der Cycloaddition darf daher eine konzertierte, thermisch erlaubte [4 + 2] pericyclische, cheletrope Reaktion angenommen werden. Die rasche Reaktion des elektronenarmen Dien-Systems des Muconsäure-esters **2b** spricht dabei für ein nucleophiles Verhalten von **1**.

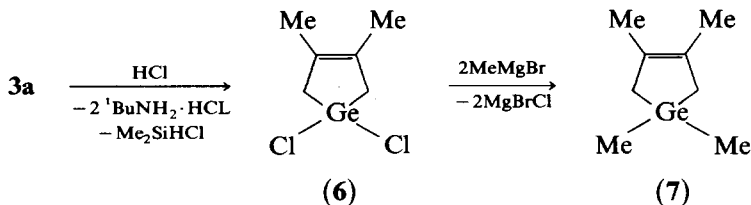


(5c : 5d = 6 : 1)

Überraschend war danach für uns das Verhalten von **1** gegenüber 1,4- und 2,3-Diphenyl-butadien. Letzteres ist ein sehr guter Fänger für  $Me_2Ge$ . Wir konnten jedoch keinerlei Cycloaddukte **3** nachweisen, vielmehr wird **1** schon bei 25°C zersetzt, und das Dien polymerisiert. Größerer Dienüberschuß beschleunigt dies, z.B. bei 3 Mol 1,4-Diphenyl-butadien pro Mol **1** auf 1 h.  $tBuBr$  fing keine Ge-Radikale ab, lieferte aber viel Isobutan. Mit 2,3-Diphenyl-butadien fanden wir keine Polymere, wohl aber einen Abbau von **1** schon nach Minuten.

Hier verhält sich **1** jedenfalls nicht germylen-konform. Sein eingangs erwähnter ambivalenter Charakter, möglicherweise als Lewis-Säure, tritt hervor. Zur Klärung sind weitere Versuche und auch die Kenntnis der HOMO-LUMO-Beziehungen nötig.

Die Aminoreste der Germa-Spiro-Verbindungen **3,5** lassen sich z.B. durch Halogenwasserstoff in Benzol abspalten, und man erhält ein Dichlorgermacyclopenten-derivat, das durch  $MeMgBr$  in die entsprechende Dialkylverbindung, das formale Additionsprodukt des Dimethylgermylens, überführt werden kann, z.B.:



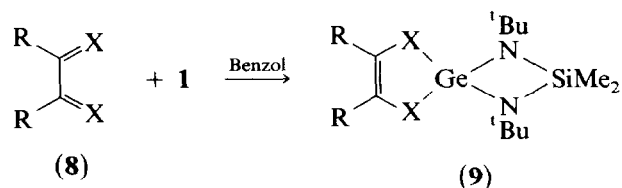
Ganz analog lassen sich auch die Addukte **5a-d** derivatisieren. Eine direkte Umsetzung der Diamino- zur Dimethylverbindung, analog wie bei den entsprechenden Stannyilverbindungen [1a], war nicht möglich.

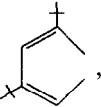
Das teilweise unterschiedliche Verhalten von **1** und  $Me_2Ge$  trat oben bereits hervor. Es wird weiterhin belegt durch Inertheit von **1** gegenüber Styrol und

$\alpha$ -Methylstyrol ( $\text{Me}_2\text{Ge}$  bildet hier glatt 3,4-Diphenyl-germa-cyclopentane [1a]) und Alkine wie Tolan, Phenylacetylen,  ${}^t\text{BuC}\equiv\text{CCN}$ , 1-Hexin ( $\text{Me}_2\text{Ge}$  bildet hier eine Vielzahl von Germa-heterocyclen [1a]).

*Trans*-Stilben und Allene  $\text{HC}=\text{C}=\text{CHR}$ ,  $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$ ,  ${}^t\text{Bu}$ ,  $\text{CN}$ , blieben ebenfalls, wie mit  $\text{Me}_2\text{Ge}$ , unverändert, sowie auch die Alkine  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}$  und  $(\text{MeOCH}_2)_2\text{C}_2$ . Das gilt für Umsetzungen bei 25 und 75 °C sowie unter Belichtung. Es folgt, daß **1** in seiner Reaktivität häufig von  $\text{Me}_2\text{Ge}$  übertroffen wird.

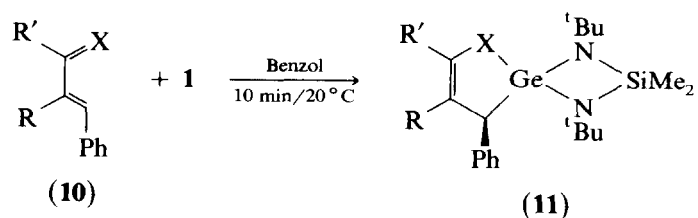
Dagegen lassen sich 5,8-Dioxa-1,3-diaza- bzw. 1,3,5,8-Tetraaza-2-sila-4-germa-*spiro*[3,4]-octene (**9**) leicht durch Umsetzung von **1** mit 1,2-Diketonen bzw. 1,4-Diazabutadienen **8** darstellen, z.B.:



(a:  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ , 6 h/70 °C; b:  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{R}-\text{R} =$  , 30 min/20 °C; c:  $\text{X} = \text{N}{}^t\text{Bu}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , 30 min/20 °C; d:  $\text{X} = \text{NpTolyl}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; 30 min/20 °C)

Die Reaktionen verlaufen unter moderaten Bedingungen quantitativ, oftmals bereits bei Raumtemperatur.

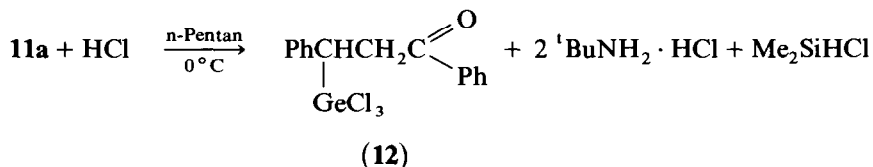
Als weitere Heterobutadiene werden 1-Oxa- und 1-Aza-1,3-butadiene **10** (Vinylketone bzw. -aldehyde und Vinylimine) mit **1** umgesetzt. Auch hier erhält man bei Raumtemperatur spontan und quantitativ die entsprechenden 1,4-Cycloaddukte, 5-Oxa-1,3-diaza- bzw. 1,3,5-Triaza-2-sila-4-germa[3,4]-okt-6-ene **11**, z.B.:



(a:  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ ; b:  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; c:  $\text{X} = \text{NPh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; d:  $\text{X} = \text{NPh}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ )

Die Auswahl der Heterodiene wird anscheinend nur durch sterische Faktoren eingeschränkt. So lassen sich z.B. 3,3-Diphenylpropenal oder 1,3,3-Triphenylpropenon nicht zur Reaktion bringen. Ebenso wird durch Donorsubstituenten (z.B. im Zimtaldehydphenylhydrazon) die Reaktivität des Heterodiens zu sehr herabgesetzt.

Versetzt man z.B. **11a** mit Halogenwasserstoff, werden alle Germanium-Heteroatom-Bindungen gespalten, wobei ein  $\beta$ -Trihalogengermylketon **12** resultiert:



Trihalogengermyl-Verbindungen wurden u.a. zur Darstellung von Germatranen verwendet [11].

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Schweißargon in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Über die instrumentelle Analytik siehe Lit. [1b].

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.0 ml (1.09 g, 4 mmol) **1** [5] und 3.8 mmol des Diens (Heterodiens) werden in 10 ml Benzol gelöst und, falls erforderlich, auf 50 °C zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann aus n-Pentan umkristallisiert werden. Die Produkte sind einwandfrei durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS und CH-Analyse charakterisiert. Einige ausgewählte Analysendaten sind hier aufgeführt:

**3a**: Aus 1.46 g (5.35 mmol) **1** und 1.08 g (13.1 mmol) **2a** in 50 ml Chlorbenzol nach 20 h bei 50 °C. Ausbeute 1.6 g (84%). <sup>1</sup>H-NMR (PhCl): 0.40 (s, 6 H, SiMe); 1.17 (s, 18 H, <sup>1</sup>Bu); 1.80 (s, 10 H, CH, =C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 6.8 (SiMe); 29.7 (CH); 32.7 (=C-CH); 34.5 (<sup>1</sup>Bu); 50.8 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 127 (=C-CH). Elementaranalyse: Gef.: C, 54.0; H, 9.7; N, 7.7. C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>SiGe ber.: C, 54.1; H, 9.7; N, 7.9%.

**3b**: Aus 0.67 g **1** und 417 mg (je 2.45 mmol) **2b** in 20 ml Benzol nach 7 h bei 25 °C. Nach Einengen und Fällern mit Ether schwach gelbliche Kristalle, Ausbeute 600 mg (55%); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.36 (s, 6 H, SiMe); 1.05, 1.16 (s, je 9 H, <sup>1</sup>Bu); 3.05 (d, 2 H, C=C-CH); 3.46 (s, 6 H, O-Me); 6.40 (d, 2 H, =C-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.9 (SiMe); 34.2, 34.4 (<sup>1</sup>Bu, Me); 41.2 (CH); 49.9, 51.3 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 51.5 (O-Me); 128.2 (=C-H); 171.7 (COO). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.8; H, 7.3; N, 5.8. C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiGe ber.: C, 48.8; H, 7.7; N, 6.3%.

**5a**: Exotherm entsteht der farblose Niederschlag. Es wird nach 1 h eingengt und mit wenig Benzol gewaschen. Ausbeute 270 mg (48%) <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.46 (s, 6 H, SiMe); 1.17 (s, 18 H, Bu); 1.75, 2.18 (jeweils s, 6 H, =C-CH<sub>3</sub>); 6.67 (s, 2 H, =C-CH). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 6.7 (SiMe); 20.9, 25.9 (=C-CH<sub>3</sub>); 34.1 (<sup>1</sup>Bu, Me); 51.0 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 130.8 (=C); 134.9, 141.1 (C=C). MS (150 °C, 70 eV) *m/e* 408 (27%, M<sup>+</sup>), 393 (100%, M<sup>+</sup> - Me), 336 (4%, M<sup>+</sup> - N<sup>1</sup>Bu), 259 (20%, **1** - Me), 203 (10%, **1** - N<sup>1</sup>Bu), 189 (12%, 203 - Me) 146 (19%, GeN<sup>1</sup>Bu), 114 (16%, SiMeN<sup>1</sup>Bu), 73 (17%, N<sup>1</sup>Bu), 57 (14%, <sup>1</sup>Bu); Elementaranalyse: Gef.: C, 59.6; H, 10.2; N, 6.8. C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>SiGe ber.: C, 59.0; H, 9.4; N, 6.9%.

**5b**: Nach 1 h Zutropfen von **1** in Ether, Einengen bei 40 °C/0.01 Torr und Aufnehmen in Pentan fällt wenig Zersetzungsprodukt, dann **5b**. Ausbeute 2.9 g (85%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.0, 0.33 (s, je 3 H, SiMe); 1.05 (s, 18 H, <sup>1</sup>Bu); 2.31, 2.46 (s, je 3 H, =C-Me); 6.35, 6.43 (s, je 1 H, =CH); 7.2-7.4 (m, 10 H, Ph-H).

**5c + 5d**: Ausbeute 175 mg (83%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) **5c**: 0.43 (s, 3 H, SiMe); 1.20 (s, 9 H, <sup>1</sup>Bu); 2.52 (s, 3 H, =CMe); 6.47 (s, 1 H, =CH); 7.2-7.33 (m, 5 H, Ph-H). **5d**:

– 0.31 (s, 3 H, SiMe); 0.58 (s, 9 H, <sup>1</sup>Bu); 2.32 (s, 3 H, =C–Me); 7.2–7.33 (m, 5 H, Ph–H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) **5c**: 6.36 (SiMe); 24.97 (=C–Me); 33.92 (<sup>1</sup>Bu); 50.87 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 126.81, 127.99, 133.21 (Ph, =CH); 136.74 (Ph); 143.17, 144.09 (C=C). **5d**: 4.03 (SiMe); 23.83 (=C–Me); 33.72 (<sup>1</sup>Bu); 47.66 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 126.72, 126.81, 128.12, 128.62 (Ph, =CH); 136.74 (Ph<sub>q</sub>); 144.09, 144.81 (C=C).

**6**: im Reaktionsgemisch: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 0.33–0.44 (breit SiMe); 1.33 (breit N<sup>1</sup>Bu); 1.75 (s, –CH, =C–Me).

**7**: Das Reaktionsgemisch mit **6** wird durch einen Ar-Strom von HCl-Gas befreit und bei 10 °C grignardiert. Ausbeute nach üblicher Aufarbeitung 65 mg (55%); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 0.3 (s, 6 H, GeMe); 1.5 (s, 4 H, –CH<sub>2</sub>–); 1.7 (s, 6 H, =C–Me).

**9a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.38 (s, 6 H, SiMe); 1.27 (s, 18 H, <sup>1</sup>Bu); 7.77 (m, 10 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.43 (SiMe); 34.15 (<sup>1</sup>Bu); 51.27 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 127.09, 127.66, 128.00 (CH); 134.39, 136.48 (C<sub>q</sub>).

**9c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.03 (s, 6 H, SiMe); 1.21 (s, 18 H, <sup>1</sup>Bu); 1.44 (s, 18 H, <sup>1</sup>Bu), 5.87 (s, 2 H, =CH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.18 (SiMe); 30.77, 34.66 (<sup>1</sup>Bu); 51.17, 53.65 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 109.34 (=CH).

**11a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.33, 0.40 je (s, 3 H, SiMe); 0.70, 1.25 je (s, 9 H, <sup>1</sup>Bu); 3.97 (d, 1 H, GeCH, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz); 5.67 (d, 1 H, =CH); 7.0–8.0 (m, 10 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.38, 5.79 (SiMe); 33.75, 33.79 (<sup>1</sup>Bu); 39.70 (GeCH); 50.09, 51.11 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 96.17 (=CH); 125.24–128.52 (CH); 135.70, 140.22, 158.00 (C<sub>q</sub>).

**11c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.33, 0.40 je (s, 3 H, SiMe); 0.47, 1.10 je (s, 9 H, <sup>1</sup>Bu); 3.80 (m, 1 H, GeCH); 5.10 (m, 1 H, =CH), 7.05–7.50 (m, 11 H, Ph und =CH–N). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.63, 5.90 (SiMe); 33.36, 34.36 (<sup>1</sup>Bu); 38.76 (GeCH); 49.99, 51.24 (<sup>1</sup>Bu<sub>q</sub>); 100.70 (=CH); 116.86–128.81 (CH), 136.84 (=CHN), 140.78, 146.37 (C<sub>q</sub>).

**12**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.90 (m, 2 H, CH); 4.23 (m, 1 H, CH); 7.30–8.25 (m, 10 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 39.22 (CH<sub>3</sub>); 50.01 (CH); 128.15–134.07 (CH); 135.47, 135.62 (C<sub>q</sub>); 196.22 (C=O).

## Dank

Die Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Literatur

- 1 (a) XIV. Mitt.: W.P. Neumann, Chem. Rev., im Druck; (b) XIII. Mitt.: G. Billeb, H. Brauer, S. Maslov und W.P. Neumann, J. Organomet. Chem., 373 (1989) 11.
- 2 G. Billeb, Dr. rer. nat. Dissertation Universität Dortmund, 1990.
- 3 K. Bootz, Dr. rer. nat. Dissertation Universität Dortmund, 1989.
- 4 G. Steinhoff, Dr. rer. nat. Dissertation Universität Dortmund, 1987.
- 5 (a) M. Veith und M. Grosser, Z. Naturforsch. B., 37 (1982) 1375; (b) Übersicht: M. Veith, Angew. Chem., 99 (1987) 1.
- 6 E. Michels und W.P. Neumann, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 2455; W.P. Neumann, H. Sakurai, G. Billeb, H. Brauer, J. Köcher und S. Viebahn, Angew. Chem., 101 (1989) 1074.
- 7 W.P. Neumann und R.C. Obloh, Bull. Soc. Chim. Belg., European Section, im Druck.
- 8 Zusammenfassend diskutiert bei Lit. 5b.
- 9 C. Glidewell, Chem. Scr., 27 (1987) 437.
- 10 M. Schriewer und W.P. Neumann, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 897.
- 11 E. Lukevics, L. Ignatovich, N. Porsirova und S. Germane, Appl. Organomet. Chem., (1988) 115.