

**Spirane mit Germanium im spiralen Zentrum und mit Silicium, Kohlenstoff und Stickstoff als Gerüstatomen**

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,  
145. Mitt.<sup>1</sup>

Von

**Ulrich Wannagat und Reinhard Seifert<sup>2</sup>**

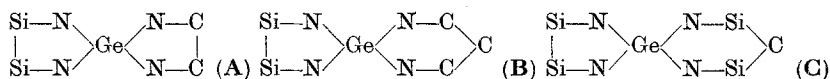
Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 3. Juni 1977)

*Spiranes With Germanium in the Spiral Center and With Silicon,  
Carbon and Nitrogen in the Framework*

Synthesis of the spirane, systems **A**, **B**, and **C** was achieved for the first time via reactions 1–3 (scheme 1). Properties, analytical and structural data of the new compounds are given (tables 1–4).

In Fortführung unserer Untersuchungen über Spirane, die Germanium als spirales Zentrum enthalten<sup>1, 3, 4</sup>, gelang es uns, die drei neuen Ringsysteme **A**, **B** und **C** aufzubauen und in einigen Vertretern zu charakterisieren:

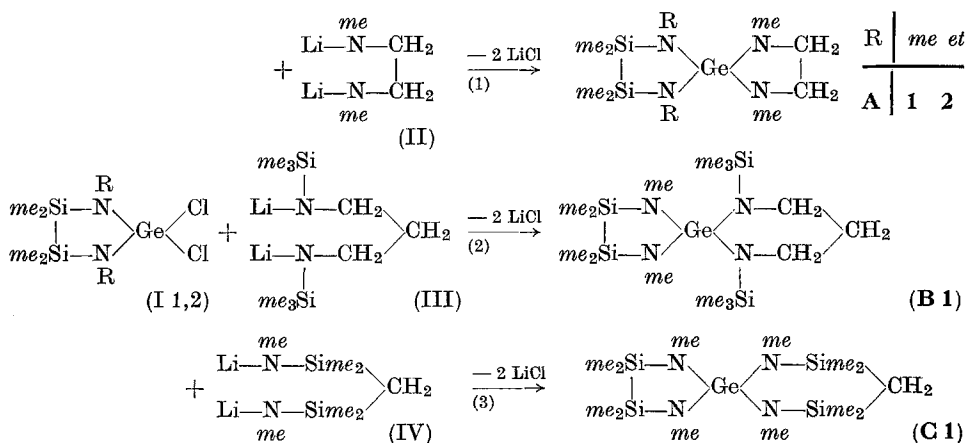


Man geht von Derivaten des 2,2-Dichlor-1,3-diaza-4,5-disila-2-germolidins (I)\* aus und setzt diese mit den zweifach metallierten Derivaten des 1,2-Bis(methylamino)-äthans (II), des 1,3-Bis(trimethylsilylamino)-propans (III) und des Bis(methylamino-dimethylsilyl)-methans (IV) um (Schema 1).

Die neuen Verbindungen entstehen dabei mit den für gezielte Kondensationen zwischen  $\alpha, \omega$ -difunktionellen Bausteinen<sup>5</sup> erwarteten Ausbeuten von 30–45%, bis auf **B 1** (17%), bei dessen Darstellung erhebliche Mengen polymerer Produkte angefallen waren.

\* In der Lit.<sup>6</sup> als 5,5-Dichlor-cyclo-1-germa-3,4-disila-2,5-diazan bezeichnet.

Schema 1. Zur Darstellung der Verbindungen **A 1** bis **C 1**  
(*me* = Methyl, *et* = Ethyl, *bu* = Butyl)



Sie sind niedrig-schmelzende, farblos-kristalline Feststoffe (Schmp. **A 1**: 32, **A 2**: 26, **B 1**: 28, **C 1**: 29 °C), lassen sich im Feinvak. destillieren oder im Hochvak. sublimieren (Sdp. **A 2**: 81 °C/0,03, **B 1**: 122 °C/0,07 Torr; Sublimation bei **A 1**: 45 °C/0,0001, **C 1**: 70 °C/0,0001 Torr) und lösen sich sehr gut in inerten organischen Solventien, so daß Umkristallisationsversuche in der Regel erfolglos bleiben.

Tabelle 1. Molmassen und massenspektroskopische Daten von **A 1** bis **C 1**

Lfd. Nr.	Molmasse		Molpeak $M^{+b}$		Basispeak gef.
	ber.	gef. <sup>a</sup>	ber.	gef.	
<b>A 1</b>	333,12	341	334	334	173
<b>2</b>	361,18	353	362	362	201
<b>B 1</b>	463,46	460	464	464	290
<b>C 1</b>	435,41	438	436	436	262

<sup>a</sup> Kryoskopisch in Benzol.

<sup>b</sup> Jeweils Hauptisotop.

Die Strukturbeweise für die angegebenen Formeln wurden durch Elementaranalysen, Molmassenbestimmungen (Tab. 1), Protonenresonanzspektren (Tab. 2) und Schwingungsspektren (Tab. 3) erbracht. Alle Angaben sind widerspruchsfrei. Im Massenspektrum (Tab. 2) treten als Basispeaks die folgenden Fragmente auf: **A 1**:  $m/e$  173

(*meNSime<sub>3</sub>Sime<sub>2</sub>Nme* minus H), **A 2**: *m/e* 201 (*etNSime<sub>2</sub>Sime<sub>2</sub>Net* minus H), **B 1**: *m/e* 290 = Ge[N(Sime<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, **C 1**: *m/e* 262 = Ge(NmeSime<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **A 1** bis **C 1** (Lösungsmittel und innerer Standard Benzol, chemische Verschiebungen in  $\tau$  [ppm], relative Intensitäten in Klammern,  $J_{\text{HCH}}$  7,0  $\pm$  0,2 Hz)

Lfd. Nr.	NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N	NCH <sub>2</sub> C	NCH <sub>3</sub>	CCH <sub>2</sub> C	CCH <sub>3</sub>	SiCH <sub>3</sub>	SiCH <sub>2</sub> Si
<b>A 1</b>	6,88 S (4)		7,23 (6) 7,36 (6)			9,68 (12)	
<b>2</b>	6,96 S $\Sigma$ (8)	6,96 Q	7,28 (6)		8,83 T (6)	9,66 (12)	
<b>B 1</b>		6,76 T (4)	7,24 (6)	8,36 Q (2)		9,61 (18) 9,56 (12)	
<b>C 1</b>			7,41 (12) 7,43			9,68 (24) 9,71	10,13 (2)

Tabelle 3. Schwingungsspektren der Verbindungen **A 2**, **B 1** und **C 1** (IR: Verreibungen in Paraffinöl; Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>)

**A 2**: IR 1350 w, 1334 m, 1300 w, 1242 s, 1230 w, 1210 m, 1158 vs, 1118 s, 1102 s, 1067 s, 1023 s, 950 s, 909 m, 877 vs, 822 m, 804 s, 780 s, 770 s, 754 s, 678 w, 650 w, 579 m, 542 w, 415 w, 395 w, 360 w, 315 w.

**B 1**: IR 1247 s, 1178 w, 1106 s, 1086 s, 1042 w, 1030 w, 972 w, 920 s, 892 s, 836 vs, 778 w, 754 m, 680 w, 648 w, 546 m, 512 w, 447 w, 336 w, 322 w.

**C 1**: IR/Ra  $\nu$  CH —/2955 (33), 2895 (75), 2802 (45);  $\delta$  HCH 1400 w, 1353 w/1430 (45), 1406 (35);  $\delta_s$  SiCH<sub>3</sub> 1249 vs/1252 (29);  $\rho$  NCH<sub>3</sub> 1182 s, 1110 s/—;  $\nu$  CN 1092 vs, 1058 vs/—;  $\nu_{\text{as}}$  SiCSi 1037 s/—; IR 977 w;  $\nu$  SiN,  $\nu_{\text{as}}$  CSiC,  $\rho$  SiCH<sub>3</sub> 912 s, 838 vs, 788 vs, 755 s/852 (27), 812 (27), 792 (27), 760 (36);  $\nu_s$  CSiC 678 m/676 (60); IR 646 m;  $\nu$  Ring 597 w/598 (37);  $\nu_{\text{as}}$  NGeN 519 s, 508 s/—;  $\nu_s$  NGeN —/478 (60);  $\nu$  SiSi 406 w/410 (100); Deformation 370 w/372 (80).

Die Schwingungsspektren (Tab. 3) lassen sich der komplizierten Ringgerüste wegen schlecht ausdeuten. Erkennbar sind in allen jeweils starke Banden für  $\delta_s$  SiCH<sub>3</sub> um 1250,  $\rho$  NCH<sub>3</sub> um 1180 und 1110,  $\nu$  CN um 1090,  $\nu_{\text{as}}$  GeN<sub>2</sub> um 545 und 515,  $\nu$  SiSi um 400 [cm<sup>-1</sup>]; somit in Einklang mit den betreffenden Strukturen.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für Sachbeihilfen, der Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen.

### Experimenteller Teil

#### *1,2,2,3,3,4,6,9-Octa-methyl-1,4,6,9-tetraza-2,3-disila-5-germa-spiro[4,4]nonan (A 1)* (Rk. 1)

13,7 g 15proz. Butyllithiumlösung in n-Hexan tropfen zu 1,4 g (0,016 Mol) N,N'-Dimethyläthylendiamin (V) in 250 ml Petroläther (PA, 40/60 °C). 1stdg. Erwärmen unter Rückfluß führt zu einer grünlich gefärbten Suspension von II. Hierzu gibt man bei 20 °C tropfenweise 5 g (0,016 Mol) Hexamethyl-1,1-dichlor-cyclo-1-germa-3,4-disila-2,5-diazan (I 1)<sup>6</sup>, in 50 ml PÄ/THF (4:1) gelöst, rührt 3 Stdn. weiter, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und reinigt das Rohprodukt durch Hochvakuumsublimation bei 45 °C und 10<sup>-4</sup> Torr. Ausb. 2,2 g (42%) A 1.

C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>GeN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>. Ber. C 36,06, H 8,47, N 16,82, Si 16,86.  
Gef. C 36,5, H 8,5, N 16,1, Si 17,2.

#### *1,4-Diäthyl-2,2,3,3,6,9-hexamethyl-1,4,6,9-tetraza-2,3-disila-5-germaspiro[4,4]nonan (A 2)*

Analog zu A 1 aus 2,3 g V, 22,2 g Butyllithiumlösung und 9 g (0,026 Mol) I 2<sup>6</sup>. Das Rohprodukt läßt sich im Feinvak. durch frakt. Dest. reinigen. Ausb. 3,8 g (40%) A 2.

C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>GeN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>. Ber. C 39,91, H 8,93, N 15,51, Si 20,10.  
Gef. C 39,8, H 8,9, N 14,9, Si 20,0.

#### *1,2,2,3,3,4-Hexamethyl-6,10-bis(trimethylsilyl)-1,4,6,10-tetraza-2,3-disila-5-germa-spiro[4,5]decan (B 1)* (Rk. 2)

Analog zu A 1 aus 5,9 g (0,027 Mol) 1,3-Bis(trimethylsilylamino)-propan<sup>7</sup>, 23 g Butyllithiumlösung und 8,5 g (0,027 Mol) I 1 in 100 ml PÄ/THF (5:1). Zweimalige frakt. Dest. des Rohprodukts über eine 15-em-Vigreux-Kolonne bei 122 °C/0,07 Torr führt zu 2,1 g (17%) B 1.

C<sub>15</sub>H<sub>42</sub>GeN<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>. Ber. C 38,87, H 9,13, N 12,09, Si 24,24.  
Gef. C 38,3, H 9,3, N 12,2, Si 23,5.

#### *1,2,2,3,3,4,6,7,7,9,9,10-Dodecamethyl-1,4,6,10-tetraza-2,3,7,9-tetrasila-5-germa-spiro[4,5]decan (C 1)* (Rk. 3)

Analog zu A 1 aus 4,8 g (0,025 Mol) Bis(methylamino-dimethylsilyl)-methan<sup>8</sup>, 21,3 g Butyllithiumlösung und 8 g (0,025 Mol) I 1 in 100 ml PÄ/THF (5:1). Durch Vakuumdestillation des Rohprodukts gegen einen Kühlfinger fallen 3,5 g (32%) C 1 an.

C<sub>13</sub>H<sub>38</sub>GeN<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>. Ber. C 35,86, H 8,80, N 12,87, Si 25,80.  
Gef. C 35,8, H 8,8, N 12,8, Si 25,8.

### Literatur

- <sup>1</sup> 144. Mitt.: U. Wannagat, R. Seifert und M. Schlingmann, Z. Naturforsch. **32 b**, 869 (1977).
- <sup>2</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation R. Seifert, Techn. Univ. Braunschweig 1977.
- <sup>3</sup> M. Schlingmann und U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. **419**, 115 (1976).

- <sup>4</sup> R. Seifert und U. Wannagat, *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck, SiN 143).  
<sup>5</sup> U. Wannagat, *Chemiker-Ztg.* **97**, 105 (1973).  
<sup>6</sup> U. Wannagat, R. Seifert und M. Schlingmann, *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck, SiN 142).  
<sup>7</sup> U. Dämmgen und H. Bürger, *Z. anorg. allg. Chem.* **429**, 173 (1977).  
<sup>8</sup> H. Bürger und K. Wiegel, *Z. anorg. allg. Chem.* **419**, 157 (1976).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. U. Wannagat  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
D-3300 Braunschweig  
Bundesrepublik Deutschland*