

Notiz zur Synthese eines primären Germylamins, Triisopropylgermylamin

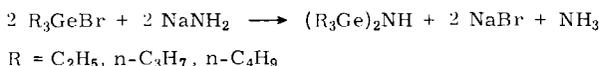
Hans-Jürgen Götze

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 1. Oktober 1974

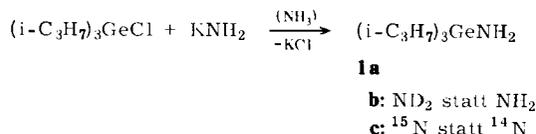
In einer früheren Mitteilung wurde über die erstmalige Darstellung eines primären Stannylamins R_3SnNH_2 ($R = t-C_4H_9$) durch Ammonolyse von Trialkylzinnverbindungen berichtet¹⁾. Entsprechende primäre Trialkylgermyl- oder Triarylgermylamine wurden in früheren Arbeiten entweder als Zwischenprodukte bei der Darstellung von sekundären und tertiären Germylaminen $(R_3Ge)_2NH$ bzw. $(R_3Ge)_3N$ gefordert²⁾ oder deren Existenz durch indirekte Nachweismethoden vermutet³⁾. Die Darstellung eines primären Germylamins R_3GeNH_2 in reiner Form und dessen eindeutige Charakterisierung durch chemische und physikalische Daten gelang unseres Wissens bisher nicht.

Die Umsetzung von Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylgermaniumbromid mit Natriumamid in Benzol führt stets zu den sekundären Germylaminen $(R_3Ge)_2NH$, die als farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten gewonnen werden können²⁾:



Eine Isolierung der hierbei als Zwischenprodukte angenommenen primären Germylamine R_3GeNH_2 gelang nicht, da offenbar in Analogie zu den entsprechenden Zinnverbindungen eine Kondensation der primären Germylamine unter NH_3 -Abspaltung zu den entsprechenden sekundären Germylaminen erfolgt⁴⁾.

In dieser Arbeit wird über die bereits bei Alkylstannylaminen erfolgreich angewandte Methode berichtet, durch Einführung sterisch hindernder Gruppen die Bildung primärer Germylamine zu erzwingen. Da die Darstellung des $(t-C_4H_9)_3GeCl$ wegen der zu großen sterischen Hinderung der *t*-Butylgruppen bisher nicht gelang, wurde stattdessen $(i-C_3H_7)_3GeCl$ in flüssigem NH_3 mit KNH_2 bei $+5^\circ C$ zur Reaktion gebracht, wobei 69% $(i-C_3H_7)_3GeNH_2$ erhalten wurden:



Im Gegensatz zur Ammonolysereaktion von $(t-C_4H_9)_3SnC_6H_5$, bei der die Reaktion ausschließlich zum primären Stannylamin $(t-C_4H_9)_3SnNH_2$ führt, konnte hierbei auch in geringem Maße das sekundäre Germylamin $[(i-C_3H_7)_3Ge]_2NH$ (**2**) gewonnen werden.

1) H.-J. Götze, *Angew. Chem.* **86**, 104 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 88 (1974).

2) A. Köster-Pflugmacher und A. Hirsch, *J. Organomet. Chem.* **12**, 349 (1968).

3) F. B. Smith und C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1418 (1952).

4) H.-J. Götze, *J. Organomet. Chem.* **47**, C 25 (1973).

Wegen des im Vergleich zum Zinn kleineren kovalenten Radius vom Germanium ($r_{\text{Ge}}/r_{\text{Sn}} = 0.87$) wird offenbar schon durch die Isopropylgruppe bei der Ammonolysereaktion von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$ die „sterische Schwelle“ der primären Aminbildung überschritten.

Für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an primären Germylaminen wurden auf analoge Weise Triisopropylgermyl-[D₂]amin (**1b**) mit KND_2 in ND_3 und Triisopropylgermyl-[¹⁵N]amin (**1c**) in $^{15}\text{NH}_3$ (52% ¹⁵N) dargestellt. Die Hydrolyseempfindlichkeit der primären Germylamine **1a–c** ist gegenüber der primärer Stannylamine merklich vermindert. Die Hydrolyse von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$ im feuchten N_2 -Strom führt zu $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeOH}$ neben wenig $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Ge}]_2\text{O}$. Die geringe Hydrolyseempfindlichkeit der primären Germylamine sowie die kurzweilige Verschiebung der NH_2 - und ND_2 -Valenzfrequenzen läßt im Gegensatz zum $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$ und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnND}_2$ bereits auf merkliche $d\pi\text{-}p\pi$ -Bindungsanteile an der Ge–N-Bindung schließen.

In den flüssigen Aminen **1a–c** lassen sich ebenso wie bei den primären Stannylaminen Wasserstoffbrückenbindungen IR- und Ramanspektroskopisch nachweisen (Tab.).

Tab. IR- und Raman-Daten der primären Germylamine **1a** und **b** in cm^{-1}

	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$ (1a)		$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeND}_2$ (1b)	
	IR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\nu_{\text{as}} \text{NH}_2(\text{D}_2)$	3410 s	3413 ss (dp)	2542 ss	2545 ss (dp)
$\nu_{1s} \text{NH}_2(\text{D}_2)$	3345 s	3350 m (p)	2457 s	2457 m (p)
$\nu_{2s} \text{NH}_2(\text{D}_2)$	3315 ss (Sch)	3315 ss (p)	2430 ss (Sch)	2430 ss (p)
$\delta \text{NH}_2(\text{D}_2)$	1537 m	—	1141 m	—
$\nu_{\text{Ge-N}}$	643 m	649 s (p)	606 st	610 s (p)

^{a)} Gitterspektrometer Perkin-Elmer Mod. 325.

^{b)} Cary 82 (Varian) mit Argonionenlaser.

Experimenteller Teil

Triisopropylgermylamin (1a): Alle Arbeiten unter rigorosem Feuchtigkeits- und CO_2 -Ausschluß (Schutzgas Argon): 6.0 g (0.025 mol) $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$ ^{5,6)} in 40 ml wasserfreiem Diäthyläther werden in einer Zwischenkel-Druckapparatur¹⁾ mit 2.8 g (0.05 mol) KNH_2 in 20 ml flüssigem NH_3 bei $+5^\circ\text{C}$ unter häufigem Schütteln des Reaktionsgemisches umgesetzt. Nach beendeter Reaktion (ca. 24 h) wird vom ausgefallenen KCl abfiltriert, und NH_3 und Äther werden abgezogen. Durch Vakuumdestillation erhält man **1a** als farblose Flüssigkeit, Sdp. $35\text{--}37^\circ\text{C}/0.2$ Torr; Ausb. 3.8 g (69%). — Massenspektrum von **1a** (Auswahl): m/e (rel. Intensität) = 219 (0.8%), $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$; 203 (0.5), $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Ge}$; 176 (100), $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{GeNH}_2$; 161 (2.8), $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{GeH}$; 134 (21.5), $\text{C}_3\text{H}_7\text{GeHNH}_2$; 117 (5.9), $\text{C}_3\text{H}_7\text{Ge}$; 90 (27.4), GeNH_2 ; 74 (2.1), Ge. Die Fragmente sind hier nur für ⁷⁴Ge angegeben.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{GeN}$ (217.9) Ber. C 49.61 H 10.64 Ge 33.31 N 6.43

Gef. C 49.80 H 10.31 Ge 33.34 N 6.55

⁵⁾ H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 814 (1953).

⁶⁾ J. C. Mendelsohn, F. Métras, J. C. Lahournère und J. Valade, J. Organometal Chem. **12**, 327 (1968).

Neben dem Hauptprodukt **1a** konnte durch weitere Destillation auch Bis(triisopropylgermyl)amin (**2**) als farblose Flüssigkeit isoliert werden, Sdp. 117–120°C/0.2 Torr; Ausb. 1.3 g (24%).

$C_{18}H_{43}Ge_2N$ (418.7) Ber. C 51.64 H 10.35 N 3.35 Ge 34.67
Gef. C 51.73 H 10.27 N 3.41 Ge 34.59

(*i*- C_3H_7)₃GeND₂ (**1b**) ist analog mit KND₂ in ND₃ (99.7 Atom-% D) darstellbar: Sdp. 79–80°C/0.5 Torr.

(*i*- C_3H_7)₃Ge¹⁵NH₂ (**1c**) ist ebenfalls analog mit K¹⁵NH₂ in ¹⁵NH₃ (52 Atom-% ¹⁵N) darstellbar.

[398/74]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1975 -- Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), D-6940 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 – Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, D-6000 Frankfurt/Main 1, Großer Hirschgraben 17/21, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 540. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 58. – (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. -- Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.